

Проф. Г. Остз.

# УЧЕБНИКЪ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.

---

ПЕРЕВОДЪ СЪ 6-го НѢМЕЦКАГО ИЗДАНИЯ  
ПОДЪ РЕДАКЦІЕЙ  
ПРОФ. В. Θ. Тимовеева.

---

2-е ИЗДАНИЕ.

---

Сѣлъ технологіи сѣльскохозяйственныхъ продуктовъ переработанъ  
проф. И. А. Красускимъ.

Сѣ 277 рисунками и 6 таблицами.

---

МОСКВА.  
Изданіе М. и С. Сабашниковыхъ.  
1911.

**Харьковъ.**



Типографія фирмы „Адольфъ Дарре“, Московская улица, № 1

1911.



## *Отъ Редакціи.*

Въ предлагаемомъ 2-мъ изданіи русскаго перевода учебника химической технологіи Оста, выдержавшаго въ Германіи уже 6 изданій, сдѣланъ по прежнему нѣкоторыя отступленія отъ подлинника, а именно: опущены нѣкоторыя детальныя (главнымъ образомъ,—статистическія) свѣдѣнія, имѣющія спеціальный интересъ для Германской промышленности, и, наоборотъ, помѣщены нѣкоторыя данныя для Россіи, а также приведена русская техническая литература; затѣмъ отдѣлъ технологи сельско-хозяйственныхъ продуктовъ въ извѣстной степени дополненъ и измѣненъ проф. Харьковскаго Технологическаго Института А. Крисускимъ (съ сохраненіемъ, впрочемъ, плана изложенія и по возможности размѣровъ отдѣльныхъ частей подлинника). Разница въ числѣ таблицъ:—въ нѣмецкомъ изданіи 10, а въ русскомъ 6—кажущаяся, такъ какъ недостающія 4 таблицы помѣщены въ текстѣ русскаго изданія.

Для удобства пользованія добавленъ еще именной указатель, котораго нѣтъ въ нѣмецкомъ подлинникѣ.

# ОГЛАВЛЕНІЕ.

|                                                                                                                                                                                                                                         | Стр |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введеніе . . . . .                                                                                                                                                                                                                      | 1   |
| Теплота . . . . .                                                                                                                                                                                                                       | 5   |
| Теплопроизводительная способность—6. Температура—8. Твердое топливо—11. Приборы для сжиганія топлива—15. Жидкое топливо—22. Газовое отопленіе—22. Воздушный или генераторный газъ—23. Водяной газъ—26. Смѣшанный газъ—28. Кислородъ—30. |     |
| Производство холода . . . . .                                                                                                                                                                                                           | 32  |
| Технологія воды. . . . .                                                                                                                                                                                                                | 37  |
| Вода для питья—37. Вода для паровыхъ котловъ—39. Вода для другихъ техническихъ цѣлей—42. Сточныя воды фабрикъ и городовъ—42.                                                                                                            |     |
| Сѣрная кислота. . . . .                                                                                                                                                                                                                 | 46  |
| Камерный процессъ—47. Теорія камернаго процесса—53. Контактный способъ—58. Сѣра—64.                                                                                                                                                     |     |
| Поваренная соль . . . . .                                                                                                                                                                                                               | 65  |
| Сода, сульфатъ и соляная кислота . . . . .                                                                                                                                                                                              | 71  |
| Сульфатъ—73. Соляная кислота—75. Сода по Леблану—79. Ёдкій натръ—83. Содовые остатки—85. Амміачная сода—87. Натрій—95.                                                                                                                  |     |
| Соли калия . . . . .                                                                                                                                                                                                                    | 97  |
| Хлористый калий—100. Сѣрнокислый калий—105. Побочные продукты—106. Бромъ—107. Поташъ—108. Зола водорослей. Йодъ—112. Хромовокислые калий и натрій—113. Бура—114. Соединенія барія—115.                                                  |     |
| Хлоръ, хлорная известь и хлорноватокислыя соли . . . . .                                                                                                                                                                                | 117 |
| Способъ Вельдона—118. Способъ Дикона—122.                                                                                                                                                                                               |     |
| Электролизъ хлористыхъ щелочей . . . . .                                                                                                                                                                                                | 125 |
| Хлоръ и ёдкое кали—128. Электролитическіе бѣлильные щелока—133. Хлорноватокислыя соли калия и натрія—133.                                                                                                                               |     |
| Соединенія азота . . . . .                                                                                                                                                                                                              | 136 |
| Азотнокислыя соли—136. Азотная кислота—139. Амміакъ—143. Цианистыя соединенія—147. Азотистая известь—152.                                                                                                                               |     |
| Искусственныя удобрения . . . . .                                                                                                                                                                                                       | 153 |
| Суперфосфаты—155. Шлаки Томаса—159. Азотное, калийное и смѣшанное удобренія—161. Костяная мука—163.                                                                                                                                     |     |
| Соединенія глинозема . . . . .                                                                                                                                                                                                          | 16  |
| Сѣрнокислый алюминій и квасцы—165. Алюминій—169. Ультрамаринъ—171.                                                                                                                                                                      |     |
| Взрывчатыя вещества . . . . .                                                                                                                                                                                                           | 176 |
| Гремучая ртуть—179. Обыкновенный порохъ—180. Нитроглицеринъ—182. Динамитъ—184. Пироксилинъ—186. Пикриновая кислота—189. Безопасныя взрывчатыя вещества—190. Бездымный порохъ—191. Спички и фосфоръ—195.                                 |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Известь и цементъ . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>166</b> |
| Жженая известь—197. Воздушные цементы—202. Гидравлическіе цементы—203. Портландскій цементъ—204. Романскій цементъ—213. Песчано-известковый кирпичъ—215. Гипсъ—216. Растворимое стекло—218.                                                                                                                |            |
| <b>Стекло . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>220</b> |
| Обыкновенное бѣлое известковое стекло—222. Художественное стекло, хрусталь, свинцовое стекло—235. Стекла для физическихъ инструментовъ—236. Непрозрачное, безцвѣтное стекло—238. Цвѣтное стекло—239. Стекланные зеркала—243.                                                                               |            |
| <b>Глиняныя издѣлія . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>244</b> |
| Глина—246. Печи для обжиганія глиняныхъ издѣлій—252. Фарфоръ—256. Каменный товаръ—262. Фаянсъ—263. Огнеупорные матеріалы—266.                                                                                                                                                                              |            |
| <b>Газовое освѣщеніе . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>268</b> |
| Сухая перегонка—269. Сырой свѣтильный газъ—271. Очистка газа—273. Собираніе газа и проводка его—277. Примѣненіе газа. Горѣлки—277. Карбурированный свѣтильный газъ—280. Ацетиленъ—282. Ауэровскій калильный свѣтъ—284.                                                                                     |            |
| <b>Коксъ . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                     | <b>287</b> |
| <b>Каменноугольная смола . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                     | <b>291</b> |
| <b>Нефть . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                     | <b>297</b> |
| Керосинъ—300. Бензинъ—302. Нефтяные остатки. Смазочныя масла—303. Парафинъ—306. Земляной воскъ—310. Асфальтъ—310.                                                                                                                                                                                          |            |
| <b>Сухая перегонка дерева . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>311</b> |
| <b>Жиры . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>319</b> |
| Добываніе жировъ—321. Животные жиры—325. Растительные жиры и масла—326. Воски—328. Высыхающія масла. Олифа и лаки—329. Молоко и масло—331. Искусственное масло, маргаринъ—335. Изслѣдованіе жировъ—336. Мыло—338. Стеаринъ и свѣчи—342. Глицеринъ—348.                                                     |            |
| <b>Углеводы . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>351</b> |
| <b>Свеклосахарное производство . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>358</b> |
| Сахарная свекла—359. Добываніе сока—362. Очищеніе диффузионнаго сока—366. Сгущеніе сока—374. Переработка утфеля—379. Рафинированіе сахара—382. Извлеченіе сахара изъ патоки—384. Сахаръ изъ сахарнаго тростника—389.                                                                                       |            |
| <b>Крахмалъ и виноградный сахаръ . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                             | <b>392</b> |
| Картофельный крахмалъ—394. Пшеничный крахмалъ—397. Рисовый крахмалъ—399. Виноградный сахаръ—400. Инвертный сахаръ—402. Сахаринъ—403. Декстрины—403.                                                                                                                                                        |            |
| <b>Клѣтчатка, целлюлоза . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>404</b> |
| Искусственный шелкъ—409.                                                                                                                                                                                                                                                                                   |            |
| <b>Технологія броженія . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                       | <b>411</b> |
| Энзимы—411. Броженіе—413. Дрожжи—414. Бактеріи—417. Плѣсневые грибы—419.                                                                                                                                                                                                                                   |            |
| <b>Вино . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>419</b> |
| <b>Пиво . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>426</b> |
| Приготовленіе солода—426. Приготовленіе сусла—431. Броженіе—436.                                                                                                                                                                                                                                           |            |
| <b>Спиртъ . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>439</b> |
| Сырые матеріалы и фабrikаты—441. Алкоголометрия—442. Картофельное и хлѣбное винокуреніе—443. Патоchnoe винокуреніе—448. Прессованныя дрожжи—449. Отгонка спирта—450. Очистка сырого спирта—454. Уксусная кислота изъ спирта—457. Молочная кислота—458.                                                     |            |
| <b>Красящія вещества . . . . .</b>                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>460</b> |
| Минеральныя краски—461. Естественныя органическіе красители—466. Искусственные органическіе красители изъ каменноугольной смолы—468. Производныя трифенилметана—471. Азо-красители—478. Антраценовыя красители—485. Индиго—488. Сѣрнистые красители—491. Красители, принадлежащіе къ разнымъ группамъ—492. |            |

## VII

|                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Крашеніе и печатаніе тканей.</b> . . . . .                                                                                                                                                                                           | 494 |
| Волокна—494. Бѣленіе—496. Крашеніе—498. Основные красители—501. Кислотные красители—503. Субстантивные красители для хлопка—503. Протравные красители—504. Красители, образуемые на волокнахъ—508. Печатаніе тканей—511. Аппретура—516. |     |
| Чернила . . . . .                                                                                                                                                                                                                       | 517 |
| <b>Дубленіе</b> . . . . .                                                                                                                                                                                                               | 519 |
| Дубленіе дубильными кислотами—520. Выдѣлка замши—524. Дубленіе минеральными солями—525. Дубленіе хромомъ—525.                                                                                                                           |     |
| Клей . . . . .                                                                                                                                                                                                                          | 526 |
| <b>Металлургія</b> . . . . .                                                                                                                                                                                                            | 530 |
| Желѣзо—530. Мѣдь—553. Свинецъ—565. Серебро—571. Золото—584. Платина—592. Ртуть—594. Олово—597. Цинкъ—600. Никель—604. Висмутъ—608. Сурьма—609. Мышьякъ—610.                                                                             |     |
| Именной указатель. . . . .                                                                                                                                                                                                              | 613 |
| Предметный указатель. . . . .                                                                                                                                                                                                           | 617 |

---

# О П Е Ч А Т К И.

| Страница | Строка       | Напечатано:      | Должно быть:           |
|----------|--------------|------------------|------------------------|
| 3        | 28 сверху    | дымныхъ          | дымовыхъ               |
| 11       | 23 „         | Splagnum         | Sphagnum               |
| 84       | 11 снизу     | машинкахъ        | машинахъ               |
| 50       | 23 сверху    | 6—4              | 6—4%                   |
| 61       | 1 снизу      | къ 400—900°      | въ 400—900°            |
| 72       | 20 „         | Шансъ            | Ченсъ                  |
| 75       | 31 сверху    | сульфитной       | сульфатной             |
| 102      | 6 „          | Таблица IV       | Таблица III            |
| 140      | 4 снизу      | обращенія        | обращеніи              |
| 143      | 5 „          | печкахъ          | топкахъ                |
| 148      | 6 сверху     | ціана            | ціанистаго калия       |
| 179      | 1 „          | кремеръ          | крешеръ                |
| 287      | 17 „         | Длинтгласъ       | Флинтгласъ             |
| 356      | 2 „          | глюкозу          | глюказу                |
| 404      | 18 снизу     | целлобиаза       | целлобіоза.            |
| 412      | 2 „          | пентазу сосода   | пентазу солода         |
| „        | „ „          | ладъ             | лабъ                   |
| 414      | 19 „         | Гоппеейлеръ      | Гоппезейлеръ           |
| 483      | 27 „         | бриллиантовый    | брильянтовый           |
| 492      | 12 сверху    | Нитропигменты    | Нитроокрасители        |
| 500      | 21—22 сверху | гидратъ алюминія | гидратъ окиси алюминія |
| 507      | 3 снизу      | феноловые        | фенольные              |

# Введение.

---

Предметъ технологіи составляетъ изученіе различныхъ производствъ; эта наука знакомитъ насъ съ переработкой сырыхъ матеріаловъ, доставляемыхъ намъ природой, въ продукты непосредственнаго потребления, т. е. въ товары.

Переработка дерева на утварь, свинца на трубы, растительныхъ волоконъ на ткани и бумагу—суть производства, входящія въ область *механической технологіи*, такъ какъ при этомъ происходитъ только измѣненіе внѣшняго вида сырого матеріала, совершающееся согласно законамъ физики и механики. Превращеніе же поваренной соли въ соду, свинца въ свинцовыя бѣлила, крахмала въ сахаръ и спиртъ суть производства, относящіяся къ *химической технологіи*, такъ какъ употребляемые при этомъ матеріалы подвергаются химическимъ измѣненіямъ согласно законамъ химіи.

Провести строго опредѣленную границу между механической и химической технологіей невозможно: производства химической технологіи нуждаются сплошь и рядомъ въ чисто механическихъ операціяхъ. Отдѣльное изложеніе механическихъ и химическихъ производствъ, тѣсно связанныхъ между собой на практикѣ, имѣетъ цѣлью только облегчить какъ изложеніе, такъ и изученіе технологіи. Добываніе сахара изъ сахарной свеклы или изъ сахарнаго тростника въ главныхъ своихъ чертахъ состоитъ изъ механическихъ операцій, такъ какъ конечный продуктъ, сахаръ, находится уже готовымъ въ самомъ растеніи; но для очистки сахарнаго сока требуется такъ много вспомогательныхъ химическихъ процессовъ, что эта отрасль промышленности разсматривается въ химической технологіи. Производство стекла, если рѣчь идетъ только о полученіи, окраскѣ или обезцвѣчиваніи его,—химическій процессъ; дальнѣйшая же обработка—дутье, отливка и шлифовка—относится собственно уже къ механической технологіи.

Химическая технологія, въ современномъ ея смыслѣ, существуетъ всего около 100 лѣтъ. Въ предыдущія столѣтія химическіе процессы производствъ имѣли чисто эмпирическій характеръ; они были выработаны путемъ многолѣтняго опыта (подобные эмпирическіе приемы можно встрѣтить и въ настоящее время въ кожевенномъ производствѣ, въ цементномъ дѣлѣ и въ бродильной технологіи). Но химія, какъ наука, все болѣе и болѣе проникаетъ на фабрики и заводы и уже дала блестящіе результаты преимущественно въ производствѣ красокъ и въ технологіи взрывчатыхъ веществъ. Не менѣе важными для химической технологіи являются усовершенствованія въ устройствѣ аппаратовъ и машинъ: производство сѣрной кислоты составило важную отрасль промышленности лишь послѣ того, какъ появились свинцовыя камеры; то же самое значеніе для винокуренія имѣло появленіе дефлегмаціонныхъ колоннъ. Химическій процессъ, лежащій въ основѣ производства соды по способу Сольвея, весьма простъ и былъ давно извѣстенъ; но практическое примѣненіе онъ получилъ только послѣ того, какъ Сольвеемъ были выработаны подходящіе аппараты. Новѣйшіе выпарные и перегонные аппараты, центробѣжки, кольцевыя печи,

газовые топки, шамотовые издѣлія, а также высокоусовершенствованныя паровыя машины способствовали развитію химической технологіи не менѣе, чѣмъ успѣхи чистой химіи.

Рѣдко случается, чтобы годный къ употребленію продуктъ изготовлялся на фабрикѣ изъ сырыхъ естественныхъ матеріаловъ при помощи одного только процесса. Какъ и въ механическихъ производствахъ, такъ и въ химической технологіи существуетъ цѣлый рядъ производствъ для получения сырыхъ и промежуточныхъ продуктовъ, которые на другихъ заводахъ подвергаются переработкѣ съ другими сырыми и промежуточными веществами и тогда только даютъ окончательные продукты.

Прилагаемая таблица даетъ схематическое изображеніе взаимной связи важнѣйшихъ химическихъ производствъ. Вверху таблицы находятся сырые (исходные) матеріалы, органическаго и неорганическаго происхожденія, внизу—помѣщены главнѣйшіе конечные продукты; первый и второй горизонтальные ряды содержатъ въ себѣ промежуточные продукты, получаемые непосредственно изъ сырыхъ матеріаловъ и служащіе для полученія конечныхъ фабрикатовъ. Трое изъ нихъ: коксъ, сѣрная кислота и известь—составляютъ основу всей химической промышленности. Многіе изъ промежуточныхъ продуктовъ примѣняются на практикѣ отчасти въ качествѣ конечныхъ продуктовъ.

Чѣмъ полнѣе и съ большей пользой перерабатываются данные сырые матеріалы и чѣмъ болѣе получается изъ нихъ годныхъ на практикѣ продуктовъ, тѣмъ выше—въ теоретическомъ отношеніи—стоитъ данная отрасль промышленности, которая въ идеалѣ должна изготовлять только главные и побочные продукты и совсѣмъ не давать отбросовъ. Весьма совершенно въ этомъ отношеніи производство соды по способу Леблана. Въ то время, какъ сперва изъ сырыхъ матеріаловъ—поваренной соли, сѣрной кислоты, извести и угля—получали одну соду, потомъ научились конденсировать соляную кислоту, ставшую такимъ образомъ однимъ изъ основныхъ продуктовъ этой промышленности, а въ настоящее время стало возможнымъ регенерированіе (и притомъ съ пользой) сѣры (изъ сѣрной кислоты) и даже извести. При полученіи же соды по способу Сольвея еще не удалось достигнуть утилизаціи хлора, содержащагося въ поваренной соли. При производствѣ свѣтильнаго газа утилизируютъ кромѣ послѣдняго еще и коксъ, амміачную воду, деготь и очистительную массу,—такъ что въ сущности отбросовъ здѣсь не получается. Не находившій себѣ прежде примѣненія, а только ухудшавшій достоинства желѣзной руды, фосфоръ сталъ теперь въ видѣ фосфорной кислоты томазовскихъ шлаковъ (весьма цѣнное удобреніе) въ рядъ полезныхъ веществъ.

Между тѣмъ надо замѣтить, что полная переработка побочныхъ продуктовъ часто является невыгодной операціей, въ особенности тамъ, гдѣ промышленность еще мало развита. Такъ, въ Баку пропадаютъ нѣкоторыя составныя части нефти въ виду высокихъ провозныхъ тарифовъ; равнымъ образомъ въ лѣсахъ Россіи и Швеціи пережигается много дерева исключительно съ цѣлью полученія изъ золы—поташа. Даже въ мѣстностяхъ съ высоко стоящей промышленностью выбрасываются вонъ колчеданные огарки, выпускаются въ рѣки массы хлористаго магнезія, а въ воздухъ—тысячи центнеровъ сѣры въ видѣ сѣрнистаго газа. Точно такъ же производство амміачной соды можетъ быть разсматриваемо какъ болѣе совершенное, чѣмъ производство соды по Леблану, такъ какъ при немъ хотя и затрачивается въ избыткѣ дешевая поваренная соль, но зато дѣлается сбереженіе на болѣе дорогомъ углѣ и потому добычаніе соды обходится дешевле.

Въ каждой отрасли промышленности экономическая точка зрѣнія является руководящей и потому химическая технологія связана въ извѣстной степени съ политической экономіей. Продукты должны имѣть себѣ сбытъ, на нихъ долженъ быть спросъ и они должны предлагаться по соотвѣтствующимъ рыночнымъ цѣнамъ. Измѣненія въ спросѣ производить

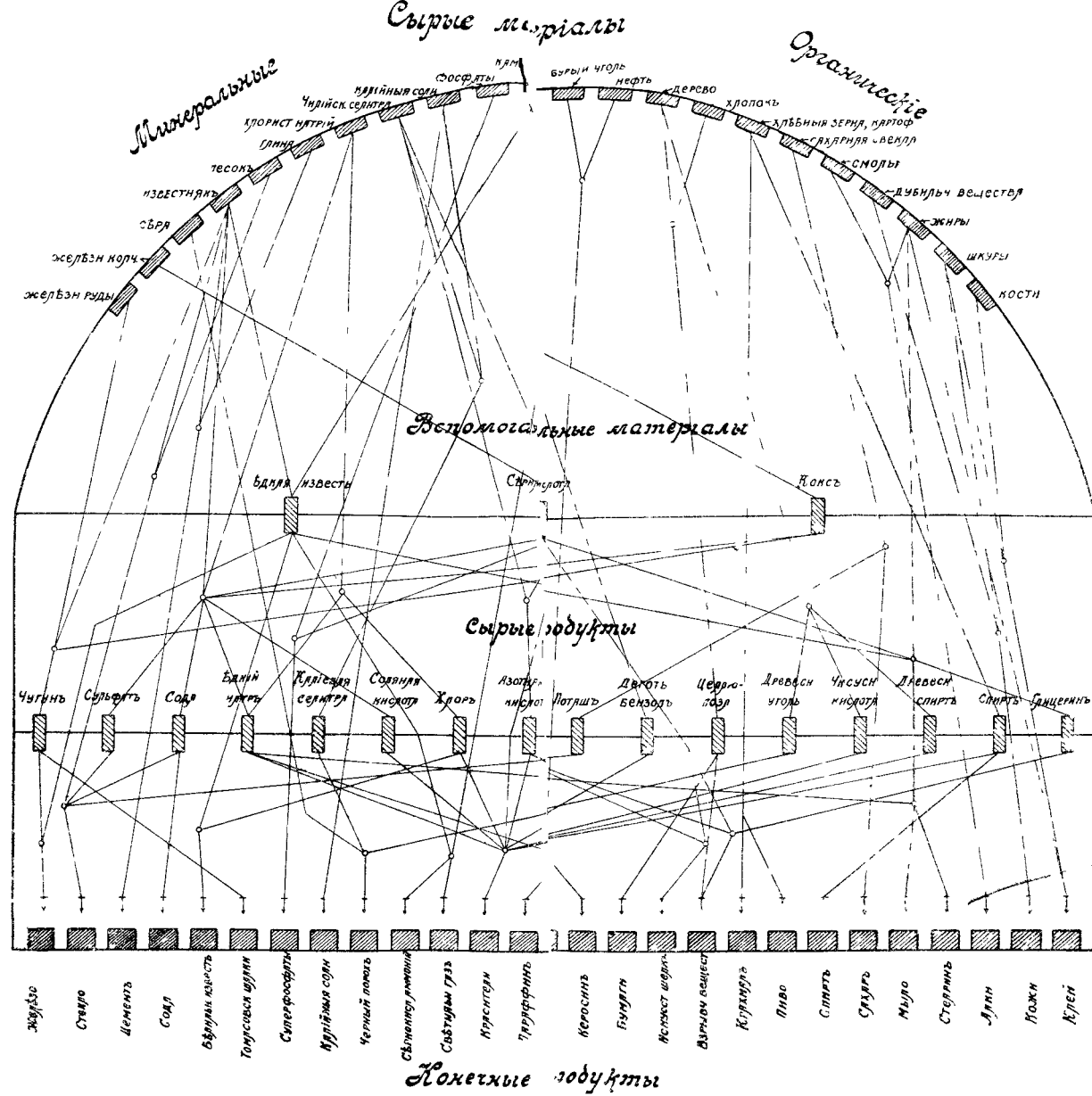


Рис. 1.



значительныя измѣненія въ самомъ производствѣ: примѣненіе томасовскихъ шлаковъ для цѣлей удобренія, рѣдкихъ металловъ—для калильнаго освѣщенія, нитроклѣтчатки—для бездымнаго пороха—сразу придало серьезное рыночное значеніе указаннымъ выше матеріаламъ, и фабрикантъ, который 10 лѣтъ тому назадъ поставлялъ селитру для обыкновеннаго пороха, изготовляетъ теперь азотную кислоту для бездымнаго пороха. Вызванное требованіями гигиены конденсированіе газовъ изъ обжигаемыхъ металлургическихъ печей повело за собой необычайное пониженіе цѣны на сѣрную кислоту, а эта послѣдняя вызвала возникновеніе многихъ новыхъ производствъ. Техника находится въ постоянномъ поступательномъ движеніи; если она часто пользовалась для своихъ цѣлей успѣхами естествознанія, то, съ другой стороны, не менѣе часто разрѣшеніе нѣкоторыхъ техническихъ вопросовъ вело къ новымъ открытіямъ въ области естествознанія. Современные промышленныя государства вырабатываютъ массу продуктовъ главнымъ образомъ для цѣлей вывоза (Германія, напр., вывозитъ химическихъ продуктовъ на сумму около 1000 мил. марокъ), который поддерживается соответственными таможенными законами и тарифами. При помощи высокихъ ввозныхъ пошлинъ таможенная политика старается затруднить ввозъ иностранныхъ товаровъ (за исключеніемъ сырыхъ продуктовъ), съ цѣлью способствовать интересамъ отечественной промышленности (но не интересамъ потребителей), и, наоборотъ, благоприятствуетъ вывозу продуктовъ, при помощи торговыхъ договоровъ, а также устанавливая вывозныя преміи, какъ это раньше имѣло мѣсто для сахара. Перебѣна тарифовъ или таможенныхъ войны съ сосѣдними государствами могутъ поставить цѣлыя отрасли промышленности въ затруднительное положеніе. Внутреннія пошлины (акцизы) на спиртъ не позволяютъ въ Германіи развиваться винокурению изъ свекловицы, тогда какъ во Франціи изъ нея выкуривается громадное количество спирта. Такой фактъ является слѣдствіемъ различной высоты налоговъ на спиртъ, существующихъ въ этихъ двухъ государствахъ.

Государственное законодательство налагаетъ извѣстныя стѣсненія на промышленность, ограничивая женскій и дѣтскій трудъ, налагая обязанность заботиться о престарѣлыхъ и увѣчныхъ рабочихъ, укорачивая рабочій день и проч. Общественная гигиена требуетъ обезвреживанія всякихъ отбросовъ и дымныхъ газовъ. Что касается послѣдняго вопроса, то „Alkali act“, законъ, изданный въ Англіи въ 1863 г., составляетъ своего рода эпоху въ исторіи развитія химической промышленности.

Нерѣдко фабрикантъ побуждается, вслѣдствіе особыхъ вкусовъ покупателей, производить нерациональныя операціи, какъ, напр., въ такихъ случаяхъ, когда рафинированной поваренной соли предпочитается крупно-зернистая соль, крахмалъ въ палочкахъ—крахмалу въ порошокъ и т. д.; фактомъ же, еще болѣе заслуживающимъ сожалѣнія, является, напр., необходимость, вызванная акцизными требованіями, искусственно загрязнять зловонными веществами чистый спиртъ, если онъ предназначенъ для цѣлей нагреванія.

Система химической технологіи. Распредѣленіе всей совокупности производствъ химической технологіи въ извѣстную систему нельзя произвести на основаніи одного какого-либо принципа, положимъ химическаго, какъ это имѣетъ мѣсто въ чистой химіи, или чисто экономическаго и т. д. При этомъ распредѣленіи приходится руководствоваться отчасти назначеніемъ самихъ фабрикатовъ, отчасти общностью подвергаемаго переработкѣ сырого матеріала, отчасти же сходствомъ химическихъ процессовъ. Отдѣльныя химическія производства часто не имѣютъ практически никакой связи между собой: металлургія, производство красокъ и окраска тканей, сельскохозяйственные производства, керамика—представляютъ совершенно самостоятельныя отрасли, изученіе которыхъ въ высшихъ школахъ чаще всего происходитъ отдѣльно другъ отъ друга.

Въ данномъ учебникѣ весь матеріалъ распредѣленъ на слѣдующіе отдѣлы:

Технологія теплоты; горючіе матеріалы. Производство холода.

Технологія воды.

Сѣрная кислота. Сѣра.

Поваренная соль.

Сода. Сульфаты и соляная кислота.

Калийныя соли.

Хлоръ, бѣлильная известь. Электролизъ.

Соединенія азота: селитра, амміакъ, ціанъ.

Искусственныя удобренія.

Соединенія глинозема; ультрамаринъ.

Взрывчатые вещества.

Цементы.

Стекло. Глиняныя издѣлія.  
 Газовое освѣщеніе; коксъ; деготь.  
 Нефть; парафинъ; сухая перегонка дерева.  
 Жиры и жирныя масла.  
 Сахарное производство; крахмалъ; клѣтчатка.  
 Бродильныя производства: вино, пиво, спиртъ.  
 Красящія вещества; крашеніе, бѣленіе и печатаніе тканей.  
 Кожевенное производство; клей.  
 Металлургія.

*Литература.* Изъ большихъ руководствъ и учебниковъ, излагающихъ всѣ отрасли химической технологіи, можно указать на Knapp'a (устарѣль), Wagner-Fischer'a, Dammer'a, Muspratt-Stohmann'a (энциклопедія), Witt'a (Die chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginn des 20 Jahrhunderts), Rauter'a (Die Betriebsmittel der chemischen Technik). Изложеніе техно-химическихъ методовъ изслѣдованія находится въ капитальномъ сочиненіи Böckmann-Lunge. Jahresbericht'y Wagner-Fischer'a и R. Meyer'a содержатъ отчеты о работахъ по химической технологіи, появляющихся въ теченіе каждаго года. Журналы по химической технологіи: Zeitschrift für angewandte Chemie, Chemikerzeitung, Chemische Industrie, Chemische Zeitschrift. Адресная книга составлена Wenzel'емъ. Болѣе обстоятельно собрана и изложена техническая литература въ специальныхъ трудахъ по отдѣльнымъ отраслямъ химической технологіи, которые приводятся далѣе въ началѣ каждой главы.

Въ общемъ должно замѣтить, что литература по химической технологіи находится въ нѣсколько худшемъ положеніи, чѣмъ научная химическая литература, такъ какъ весьма многіе техническіе приемы представляютъ собой фабричныя секреты и потому не публикуются во всеобщее свѣдѣніе.

Лит.: *F. Fischer*, Technologie der Brennstoffe, 1896, 1901. *Muspratt*, Encyclopädie, Artikel: Heizstoffe, 1893. *Ledebur*, Die Gasfeuerungen für metallurgische Zwecke, 1891.—*Haier*, Dampfkesselfeuerungen, 1899.—*Schmatolla*, Gaserzeuger und Gasfeuerungen, 1902.—*Haber*, Thermodynamik technischer Gasreactionen, 1905.

*К. Блазеръ*, Теплота въ заводскомъ дѣлѣ, Рига 1905.—*Н. А. Бунге*, Курсъ химической технологии. Вода, топливо и отопление. Освѣщеніе. 2 изд. 1905 г.—*Н. Любавинъ*, Техническая химія, т. 1. 1897.—*Д. Менделѣевъ*, Основы фабрично-заводской промышленности.

Въ современной промышленности теплота является главнымъ источникомъ для полученія *движущей силы*; она получается при сжиганіи ископаемыхъ углей, колоссальныя залежи которыхъ, образовавшіяся въ отдаленныя времена, представляютъ неисчерпаемый запасъ трансформированной солнечной энергіи; крупныя промышленныя центры обыкновенно расположены именно вблизи мѣсторожденій каменнаго угля. Менѣе важное значеніе для промышленности имѣетъ сила вѣтра (мельницы, парусное судоходство) и сила движущейся воды. Послѣдняя, впрочемъ, при трансформированіи ея въ электрическую энергію можетъ быть передаваема на значительныя разстоянія—обстоятельство, которое, вѣроятно, будетъ имѣть большое значеніе для начавшагося столѣтія и, можетъ быть, вызоветъ перемѣщеніе прежнихъ промышленныхъ центровъ въ новыя мѣста. Кромѣ того, теплота въ химической промышленности является весьма важнымъ факторомъ, служащимъ для проявленія въ тѣхъ или другихъ случаяхъ силъ химическаго сродства, напр. для обжиганія извести.

Теплоту получаютъ помощью *топлива*, т. е. горючихъ веществъ, которые, сгорая (соединяясь съ кислородомъ), развиваютъ „теплоту горѣнія“. Виды топлива слѣдующіе:

а) *Твердое топливо*. Природное: дерево, торфъ, бурые и каменные угли; искусственное: коксъ и древесный уголь.

б) *Жидкое топливо*. Нефть, бензинъ, спиртъ.

в) *Газообразное топливо*. Природныя газы, выдѣляющіеся изъ земли, и искусственныя: колонниковый газъ, воздушный (генераторный) газъ, водяной газъ, смѣшанный газъ и свѣтильный газъ.

На ряду съ этимъ топливомъ, содержащимъ большія или меньшія количества углерода, примѣняются какъ топливо въ болѣе рѣдкихъ случаяхъ:

1) *Сѣра* (въ Сициліи) для выплавки сѣры изъ горныхъ породъ; сѣра изъ пиритовъ для обжиганія самихъ пиритовъ при производствѣ сѣрной кислоты.

2) *Кремній, марганецъ и фосфоръ* при бессемерованіи; благодаря теплотѣ, развивающейся при ихъ сгораніи, желѣзо плавится.

3) Теплота горѣнія *алюминія* служить для полученія высокихъ температуръ: для свариванія желѣза и т. д. (см. стр. 10).

4) Теплота, развивающаяся при *гашеніи извести*, примѣняется, напр., при дефекаціи сахарныхъ соковъ; 1 кгр. СаО, соединясь съ водой въ Са(ОН)<sub>2</sub>, развиваетъ 277 Калорій.

5) Для очень высокихъ температуръ примѣняютъ *электричество* въ видѣ вольтовой дуги, или же вставляютъ плохіе проводники, которые превращаютъ электрическую энергію въ тепловую.

## Теплопроизводительная способность и температура.

Тепловой эффектъ топлива измѣряется либо количествомъ развивающагося тепла, выраженнымъ въ *калоріяхъ*, т. е. измѣряется *теплопроизводительная способность*, или же интенсивностью тепла, выражаемой въ градусахъ Цельсія, т. е. измѣряется *температура*.

### А. Теплопроизводительная способность.

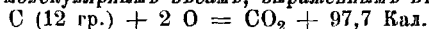
Количество теплоты измѣряется калоріями; *калорія* (Кал.) или единица теплоты есть то количество тепла, которое способно повысить температуру одного килограмма воды съ  $0^{\circ}$  до  $1^{\circ}$  Ц.; ея механический тепловой эквивалентъ равенъ 424 килограммо-метра, ея электрический эквивалентъ=4170 вольт-амперовъ.

Теплопроизводительная способность главныхъ видовъ топлива слѣдующая:

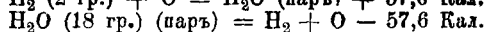
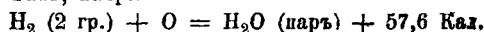
|                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1 кгр. углерода, въ видѣ чистаго древеснаго угля, даетъ . . .                     | 8,140 Кал. |
| 1 " сѣры, ромбической, при сгораніи въ сѣрнистую кислоту . . .                    | 2,220 "    |
| 1 " водорода, при сгораніи въ жидкую воду . . . . .                               | 34,200 "   |
| 1 " " " " " водяной паръ . . . . .                                                | 28,800 "   |
| 1 , древеснаго угля, при сгораніи въ окись углерода . . .                         | 2,440 "    |
| 1 " окиси углерода, при сгораніи въ углекислоту . . . . .                         | 2,440 "    |
| 1 " болотнаго газа, $\text{CH}_4$ , сгорая въ углекислоту и жидкую воду . . . . . | 13,350 "   |
| 1 " этилена, $\text{C}_2\text{H}_4$ , сгорая въ углекислоту и жидкую воду .       | 12,000 "   |

Фавръ и Зильберманъ, давшіе въ началѣ 50-хъ годовъ прошлаго столѣтія рядъ тщательныхъ опредѣленій теплотъ горѣнія многихъ веществъ, нашли, что теплота горѣнія аморфнаго углерода=8,080 Кал.; по вѣсѣмъ вѣроятіямъ число, найденное Бертелло и Бунте =8,140 Кал., ближе къ истинѣ, чѣмъ предыдущее. 1 кгр. графита даетъ только 7,900 Кал., алмаза—7,860 Кал.; аллотропическія видоизмѣненія элементовъ обладаютъ такимъ образомъ различной теплотой горѣнія. Моноклиническая сѣра при переходѣ въ ромбическую развиваетъ количество тепла, равное разности теплотъ горѣнія обоихъ видоизмѣненій; такое же явленіе имѣетъ мѣсто для желтаго и краснаго фосфора. При сгораніи 1 кгр. водорода въ жидкую воду выдѣляется болѣе тепла, чѣмъ при сгораніи въ паръ той же, что и вода, температуры. Въ послѣднемъ случаѣ расходуется тепло на испареніе воды, а именно: для превращенія 1 кгр. воды при  $0^{\circ}$  въ паръ при  $0^{\circ}$  требуется 606,5 Кал.; для испаренія 9 кгр. воды, получающейся при сгораніи 1 кгр. водорода, требуется около 5,400 Кал., такъ что  $34,200 - 5,400 = 28,800$  Кал.

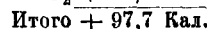
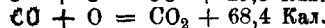
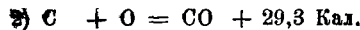
Тепловые эффекты, выражаемые при помощи термохимическихъ формулъ, относятъ всегда къ атомнымъ или молекулярнымъ вѣсамъ, выраженнымъ въ граммахъ, напр.:



Уже Лавуазье и Лавлазъ высказали законъ, по которому количество тепла, которое выдѣляется при сгораніи углерода въ углекислоту или водорода въ воду, совершенно таково, какъ и количество тепла, потребное для разложенія этихъ веществъ на первоначальныя составныя ихъ части. Такъ, напр.:



Кромѣ того законъ постоянства суммъ тепла (Гессъ, 1840) учитъ, что количество тепла, развивающагося при какой-нибудь химической реакціи, остается неизмѣннымъ, независимо отъ того, какъ протечетъ реакція—сразу, или будетъ раздѣлена на произвольное число фазъ; такъ, напр.:



Тепловые эффекты при химическихъ реакціяхъ представляютъ разность между содержаніемъ энергіи реагирующихъ веществъ и продуктовъ реакціи; неизвѣстное до сихъ поръ содержаніе энергіи въ элементахъ для простоты принимается равнымъ 0.

Термохимія представляетъ собой научное основаніе экономической стороны химическихъ процессовъ; въ особенности она важна въ области такихъ вопросовъ, какъ производство тепла, электрохимическіе процессы, работа взрывчатыхъ веществъ и ученіе о питаніи.

При помощи вышеприведенныхъ, добытыхъ путемъ опыта, чиселъ можно точно подсчитать *теплопроизводительную способность* такого топлива, химическій составъ котораго извѣстенъ, напр., газообразнаго топлива. 1 кгр. водяного газа (идеальнаго), состоящаго изъ равныхъ объемовъ окиси углерода и водорода, т. е. изъ  $\frac{1}{15}$  кгр. Н и  $\frac{14}{15}$  кгр. СО по вѣсу, обладаетъ слѣдующей теплопроизводительностью:

$$\frac{1}{15} \times 28,800 = 1,920 \text{ Кал.}$$

$$\frac{14}{15} \times 2,440 = 2,277 \text{ "}$$

1 кгр. водяного газа даетъ 4,197 Кал.

Для твердаго же и жидкаго топлива подсчетъ возможно произвести только приблизительно, такъ какъ намъ неизвѣстны точно отдѣльныя составныя части топлива. Теплопроизводительную способность каменнаго угля находить приближенно помощью формулы (измѣненной) Дюлонга:

Теплопроизводительная способность =

$$= 81,4 C + 288 (H - \frac{1}{8} O) + 22,2 S - 6 W,$$

гдѣ  $W$  выражаетъ въ процентахъ гигроскопическую воду,  $C$  — углеродъ,  $H$  — водородъ,  $O$  — кислородъ и  $S$  — сѣру. Подобная формула не вполне точна, такъ какъ мы не знаемъ, каковы ближайшія составныя части угля: она ведетъ расчетъ на теплоту горѣнія элементовъ, между тѣмъ въ углѣ находятся химическія соединения. Точно такъ же въ нее введена теплота горѣнія газообразнаго водорода, тогда какъ  $H$  въ углѣ находится въ твердомъ состояніи. Весьма существенное значеніе въ формулѣ имѣетъ членъ  $\frac{1}{8} O$ : онъ правильно указываетъ, что  $C$  и  $H$  въ углѣ уже отчасти окислены соотвѣтственно содержанию кислорода, но, съ другой стороны, неправильно считать, что весь кислородъ находится въ соединеніи только съ водородомъ,  $H - \frac{1}{8} O$ . Теплота испаренія воды, образующейся при реакціи введена въ расчетъ въ числѣ 288 (вмѣсто 342).

Несмотря на эти неточности, вычисленіе теплоты горѣнія по формулѣ Дюлонга даетъ для каменныхъ углей ошибку до  $\pm 3\%$  въ сравненіи съ найденной опытнымъ путемъ величиной, для богатыхъ же кислородомъ бурыхъ углей, торфа и дерева эта формула не пригодна.

Примѣръ. Каменный уголь Рурскаго бассейна слѣдующаго состава:

|               |                 |
|---------------|-----------------|
| $C = 80,97\%$ | $S = 0,41\%$    |
| $H = 5,05\%$  | $H_2O = 1,52\%$ |
| $O = 8,00\%$  | $Зола = 2,78\%$ |
| $N = 1,27\%$  | Итого 100,00    |

по формулѣ Дюлонга обладаетъ теплопроизводительной способностью =

$$= 81,4 (80,97) + 288 (4,05) + 22,2 (0,41) - 6 (1,52) = 7757 \text{ Кал.}$$

Примѣняется также и сокращенная формула: теплопроизводительная способность =  $81 C + 290 (H - \frac{1}{8} O) + 25 S - 6 W$ . Если расчетъ ведется на образование жидкой воды, то тогда берутъ формулу  $.81,4 C + 342 (H - \frac{1}{8} O) + 25 S$ .

Точныя опредѣленія теплопроизводительной способности производятся въ калориметрахъ — водяномъ калориметрѣ Фавра и Зильбермана или болѣе удобнымъ способомъ въ калориметрической бомбѣ Бертело-Малера.

Бомба Бертело-Малера представлена на рис. 2. Сожиганіе точно отвѣшеннаго (1—2 гр.) количества угля производится въ толстостѣнномъ стальномъ, внутри эмалированномъ, сосудѣ (бомбѣ)  $B$ , который наполняется кислородомъ подъ давленіемъ 15—25 атм. Герметическое закрываніе крышки сосуда  $B$  достигается помощью свинцоваго кольца  $L$ . Уголь  $K$ , спрессованный въ плитку, заключаетъ внутри себя платиновую проволочку и воспламеняется электрическимъ токомъ, пропущеннымъ черезъ проволоку, раскаливающуюся при этомъ. Сгораніе происходитъ моментально и доходитъ до конца (подъ атмосфернымъ давленіемъ сгораніе не полно). Теплота, развивающаяся при сгораніи угля, передается окружающей бомбу водѣ въ мѣдныхъ стаканѣ  $A$  и по приращенію температуры воды вычисляется теплота горѣнія въ калоріяхъ. Часть тепла поглощается металлическими частями калориметра, поэтому это количество (перечисленное на воду) необходимо заранѣе опредѣлить приливаніемъ воды или сожиганіемъ вещества съ опредѣленной, точно установленной теплотой горѣнія (сахаръ). Наружный сосудъ  $H$  предупреждаетъ излученіе тепла,  $r$  — мѣшалка (она изображена схематически),  $t$  — термометръ.

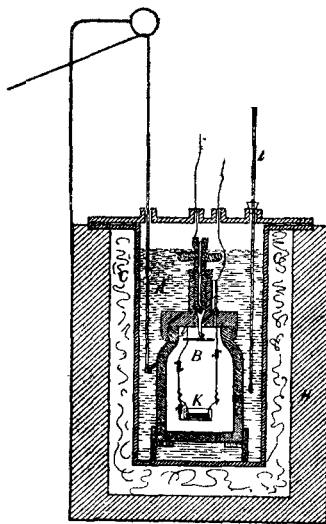


Рис. 2.

Для технических целей теплопроизводительная способность вычисляется всегда на паровобразную воду, почему следует определить сконденсировавшуюся в калориметр воду и вычесть теплоту испарения ее из найденного числа. Практически вполне достаточно принять, что в каменном угле 4,7% Н дает 45% H<sub>2</sub>O и на один килограмм угля вычитать из теплоты горения  $0,45 \times 600 = 270$  Кал. Для определения теплопроизводительной способности газов инженер Гуго Юнкерс предложил особый весьма удобный водяной калориметр, в котором сжигается определенный объем газа и теплота горения его при этом передается водѣ калориметра.

### В. Температура.

Температура измѣряется градусами Цельсія. Въ нѣкоторыхъ производствахъ, напр., при плавленіи тугоплавкихъ металловъ, при обжиганіи фарфора и въ стеклянномъ производствѣ, полученіе возможно высокихъ температуръ важнѣе, чѣмъ полученіе наибольшаго количества тепла изъ даннаго топлива.

Данное количество тепла (выраженное въ калоріяхъ) способно нагрѣть разныя тѣла до весьма различныхъ температуръ: 1 Калорія нагрѣваетъ 1 килограммъ воды на 1°, 1 килогр. Нг—на 30°, 1 килогр. желѣза на 9°, такъ какъ *теплоемкости* или удѣльныя теплоты веществъ весьма разнообразны. Если положить теплоемкость воды = 1, теплоемкость ртути будетъ = 0,032, желѣза 0,113, чугуна 0,119, мѣди 0,093, древеснаго угля 0,241, льда 0,480 и т. д. Теплоемкости наиболѣе часто встрѣчающихся газовъ въ промежуткѣ отъ 0° до 200° слѣдующія.

|                                | При постоянн.<br>давленіи. | При постоянн.<br>объемѣ. |
|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Кислородъ . . . . .            | 0,218                      | 0,154                    |
| Азотъ . . . . .                | 0,244                      | 0,173                    |
| Воздухъ . . . . .              | 0,238                      | 0,169                    |
| Водородъ . . . . .             | 3,410                      | 2,420                    |
| Окись углерода . . . . .       | 0,243                      | 0,174                    |
| Углекислота (при 0°) . . . . . | 0,195                      | 0,141                    |
| (при 200°) . . . . .           | 0,239                      | 0,170                    |
| Болотный газъ . . . . .        | 0,593                      | 0,450                    |
| Водяной паръ . . . . .         | 0,480                      | 0,375                    |

Теплоемкости тѣлъ измѣняются вмѣстѣ съ температурой; при повышеніи температуры теплоемкости О, N и Н возрастаютъ незначительно, теплоемкости же углекислоты и водяного пара сильно возрастаютъ, а именно: при 2000° онѣ увеличиваются больше, чѣмъ въ два раза. Точныя величины теплоемкостей при высокихъ температурахъ, развивающихся при горѣніи, до сихъ поръ не опредѣлены. При сжиганіи на открытомъ воздухѣ надо пользоваться числами теплоемкостей при постоянномъ давленіи, при сжиганіи же въ закрытомъ пространствѣ (въ бомбѣ) — числами при постоянномъ объемѣ.

Развивающаяся при горении топлива температура может быть определена, как частное от деления количества полученного тепла на теплоемкость продуктов горения. 1 кгр. водорода, сгорая, развивает 28,800 Кал., которые идут на нагревание 9 кгр. водяного пара, а потому температура гремучаго газа

будет  $\frac{28,800}{9 \times 0,96} = 3335^\circ \text{Ц.}$ , если принять, что теплоемкость водяного пара при

этой температурѣ  $= 0,96$ . При сжиганіи 1 кгр. углерода въ чистомъ кислородѣ теоретически должна получиться температура въ  $4640^{\circ}$  Ц. (если принять за теплоемкость уголекислоты при этой температурѣ число 0,478), а именно: 1 кгр.

С даеть  $3\frac{2}{3}$  кгр.  $\text{CO}_2$ , выделяя 8,140 Кал.;  $t = \frac{8,140}{3\frac{2}{3} \times 0,478} = 4640^\circ$ .

Въ случаѣ горѣнія 1 кгр. С въ обыкновенномъ воздухѣ, выделяющаяся теплота

въ 8,140 Кал. нагрѣваетъ кромѣ  $3\frac{1}{2}$  кгр.  $\text{CO}_2$  еще и 8,82 кгр. N, а потому

$$t = \frac{8140}{3\frac{1}{2} \times 0,478 + 8,82 \times 0,244} = 2090^\circ.$$

При горѣніи въ воздухѣ температура гораздо ниже, чѣмъ при горѣніи въ кислородѣ; это зависитъ отъ того, что на нагрѣваніе азота воздуха расходуется много тепла; этотъ эффектъ становится еще меньшимъ, если горѣніе происходитъ при избыточномъ притока воздуха.

Вычисленные теоретически температуры далеко не достигаются на дѣлѣ по слѣдующимъ причинамъ:

1) Большое количество тепла теряется благодаря теплопроводности приборовъ и лучеиспусканію.

2) Теплоемкости газовъ углекислоты и водяного пара при высокихъ температурахъ гораздо больше, чѣмъ указанныя выше.

3) При высокихъ температурахъ имѣетъ мѣсто явленіе *диссоціаціи*.

Реакція  $\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  есть обратимая реакція; при  $1200^\circ$  начинается разложеніе отдѣльныхъ молекулъ воды на элементы и возрастаетъ съ повышеніемъ температуры, такъ что при высокой температурѣ часть водорода остается не сгорѣвшей. То же самое имѣетъ мѣсто и для углекислоты, которая распадается на окись углерода и кислородъ:  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$ . При температурахъ обыкновенныхъ топокъ (до  $1700^\circ$ ) диссоціація  $\text{CO}_2$ , а также и  $\text{H}_2\text{O}$  мала.

Степень диссоціаціи опредѣляется особымъ факторомъ К, измѣняющимся съ температурой; всѣ же реакціи подчиняются закону дѣйствія массъ, по которому степень химическаго превращенія пропорціональна числу реагирующихъ молекулъ. Для реакціи  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$  имѣетъ мѣсто уравненіе  $\frac{\text{C}^2(\text{CO}_2) \cdot \text{C}(\text{O}_2)}{\text{C}^2(\text{CO})} = \text{K}$ , гдѣ С есть концентрація, т. е. число содержащихся въ 1 куб. м. газообразныхъ молекулъ (граммомолекулъ), а К—константа реакціи, зависящая отъ температуры. По Нернсту степень диссоціаціи углекислоты и паровъ воды достигаетъ при температурахъ 1500 и  $2000^\circ$  и при различныхъ парціальныхъ давленіяхъ слѣдующихъ размѣровъ (въ процентахъ):

| t     | $\text{CO}_2$ |        |          | $\text{H}_2\text{O}$ |        |          |
|-------|---------------|--------|----------|----------------------|--------|----------|
|       | 10 атм.       | 1 атм. | 0,1 атм. | 10 атм.              | 1 атм. | 0,1 атм. |
| 1500° | 0,25%         | 0,7%   | 1,3%     | 0,1%                 | 0,2%   | 0,5%     |
| 2000° | 2,7 %         | 5,2%   | 9,5%     | 0,8%                 | 1,7%   | 3,2%     |

Съ уменьшеніемъ давленія диссоціація возрастаетъ, съ увеличеніемъ его падаетъ; избытокъ кислорода понижаетъ ее; углекислота диссоциируетъ легче, чѣмъ водяной паръ.

Когда желаютъ получить высокую температуру, то выбираютъ плотное топливо съ большой теплопроизводительной способностью—бѣдные кислородомъ каменные угли или металлургическій коксъ—и сжигаютъ его въ струѣ воздуха, нагнетаемаго съ извѣстной силой; при этомъ получается наибольшее количество тепла въ небольшомъ пространствѣ и въ весьма короткое время (домны). Если вдуваемый воздухъ подвергается предварительному нагрѣванію, то температура становится еще болѣе высокой. Весьма важно избѣгать излишняго избытка воздуха, а также большого содержанія влаги въ топливѣ, такъ какъ это вліяетъ понижающимъ образомъ на температуру. Газовое отопленіе, при которомъ какъ газъ, такъ и воздухъ подвергаются предварительному нагрѣванію, даетъ весьма высокія температуры, въ особенности свѣтильный и водяной газы. Сжиганіе топлива въ чистомъ кислородѣ вмѣсто воздуха примѣняется только въ гремучемъ газѣ. Хорошій матеріалъ для печей, уменьшающій потерю тепла отъ теплопроводности и излученія тепла, является также весьма важнымъ факторомъ при полученіи высокихъ температуръ. Наивысшая

температура, достигаемая въ доменных печахъ, считается въ  $1800^{\circ}$ — $2000^{\circ}$ , но вообще слѣдуетъ замѣнить, что всѣ измѣренія температуры выше точки плавления плагинъ ( $1770^{\circ}$ ) не отличаются точностью.

Наивысшія температуры получаютъ при помощи *электрической вольтовой дуги*. Электрическія плавильныя печи представляютъ собой или графитовые тигли, или вообще ящики, футерованные изнутри углемъ, черезъ сѣнки которыхъ могутъ быть вставляемы два подвижныхъ угольныхъ электрода. Въ такихъ печахъ можно плавить такіе тугоплавкіе металлы, какъ платина, изго-товляя алюминій и карбидъ кальція, плавить и даже испаряя извѣстъ, крем-некислоту и углеродъ. Полагають, что температура въ такихъ печахъ можетъ превышать  $3000^{\circ}$ .

По способу Гольдшмидта для получения высокихъ температуръ въ неболь-шомъ пространствѣ используется громадная теплота горѣнія *алюминия*, а именно: смѣсь порошка алюминія и желѣза, называемая «гермитомъ», при зажи-гании реагируетъ по уравненію  $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 185 \text{ Кал.}$ , при чемъ на 54 грамма алюминія развивается 185 Кал. или на 1 килограммъ термита съ 25% алюминія—850 Кал.

Изъ всѣхъ металловъ алюминій обладаетъ самой высокой теплотой горѣнія—7000 Кал. (за нимъ идетъ магній съ 6000 Кал.) при горѣнии термита выделяется теплота, составля-ющая разность теплотъ горѣнія эквивалентныхъ количествъ алюминія и желѣза, и получа-ется очень высокая температура, вследствие того, что теплоемкости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Fe очень невелики и что развивающееся тепло не уносится газами, какъ это имѣетъ мѣсто при горѣнии угля. Термитъ применяется для соединенія трамвайныхъ рельсовъ, для спаиванія отдѣльных частей и т. д.; въ видѣ побочнаго продукта получается при этомъ кристалли-ческий глиноземъ, твердый корундъ (смотри глиняныя издѣлія). Способъ Гольдшмидта даетъ также очень хорошие результаты при получении такихъ тугоплавкихъ металловъ, какъ хромъ и марганецъ.

*Пирометрия.* (Дитт · Bechstein, Instrumente zur Messung der Temperaturen etc 1906). Для измѣренія высокихъ температуръ употребляются пирометры. Точны только воздушные пирометры, баллоны которыхъ наполнены воздухомъ (N, H), объемы этихъ сосудовъ измѣ-няются пропорционально температурѣ и давленію. Плавкость материала (платина, кварцевое стекло), изъ котораго сдѣланы баллоны пирометровъ, допускаетъ употребленіе ихъ при температурахъ не болѣе какъ въ  $1600$ — $1900^{\circ}$ . *Электрическіе пирометры* Ле-Шателье (Keiser и Schmidt) заключаютъ въ себѣ термо электрическую пару изъ платины и сплава платины съ родіемъ; въ немъ измѣряется измѣненіе силы тока этого элемента. Пирометръ Ле-Шагетъ испытанъ до температуры  $1600^{\circ}$ . *Оптическіе пирометры* опредѣляютъ тем-пературу по силѣ свѣга каленія, или по длинѣ спектра, или по интенсивности излученія для лучей съ опредѣленной длиной волны при помощи спектрофотометра (Wanner) — *Калори-пирометры*: кусокъ металла (платины, мѣди) вносятъ щипцами въ пламя, темпера-туру котораго хотятъ измѣрить, а затѣмъ опускаютъ въ водяной калориметръ. Измѣривъ приращеніе температуры воды и зная коэффициентъ теплоемкости металла, можно вычислить температуру пламени — Въ качествѣ *металлическихъ пирометровъ* служатъ небольшіе ку-сочки чистыхъ металловъ или сплавовъ съ опредѣленной температурой плавленія, напр.: Ag— $960^{\circ}$ , Au— $1065^{\circ}$ , Pt— $1775^{\circ}$  ( $1744^{\circ}$ )

Въ керамикѣ, стеклянномъ и цементномъ производствахъ обыкновенно примѣняются *конусы (кегли) Зегера* (Королевскій фарфоровый заводъ въ Берлинѣ), которые состоятъ изъ смѣси глины съ другими веществами съ опредѣленными температурами начала раз-мягченія (спеканія); №А 1—36 начинаютъ размягчаться (спекаться) при температурахъ  $1150^{\circ}$ — $1830^{\circ}$ , вторая серия конусовъ 01—022 соотвѣтствуетъ температурамъ  $1130^{\circ}$ — $590^{\circ}$  (подробности въ главѣ о глиняныхъ издѣліяхъ)

Температура темнокраснаго каленія лежитъ при  $600$ — $700^{\circ}$ , желтаго при  $1000^{\circ}$ — $1100^{\circ}$ , бѣлаго—при  $1300^{\circ}$ — $1400^{\circ}$ .



## Т О П Л И В О.

### А. Твердое топливо.

*Дерево.* Элементарный составъ вполне сухого дерева, приблизительно, одинаковъ: 50% С, 6% Н, 42% О, 1% N и около 1% золы. Главныя составныя части дерева суть целлюлоза  $C_6H_{10}O_5$  и лигнинъ (см. целлюлоза). Свежее (зеленое) дерево содержитъ 30—50% воды, высушенное же на воздухѣ содержитъ 20—25%. Удельный вѣсъ буковаго дерева = 0,77, сосноваго — 0,47; 1 кубич. метръ дерева, плотно уложеннаго, вѣситъ отъ 300 до 500 кгр. (18—30 пудовъ). Велѣдствіе большаго содержанія кислорода теплопроизводительная способность не велика, а именно: 1 кгр. дерева, высушеннаго на воздухѣ, развиваетъ при горѣніи около 3000 Кал. Температура горѣнія также не высока. Но зато дерево обладаетъ хорошей „горючестью“, т. е. легко воспламеняется, и „пламенностью“, т. е. горитъ длиннымъ пламенемъ. По причинѣ высокой цѣны дерево употребляется въ значительныхъ количествахъ какъ топливо лишь въ лѣсныхъ, съ плохими путями сообщения, мѣстностяхъ, а также въ тѣхъ случаяхъ, когда необходимо примѣненіе чистаго топлива, какъ напр. въ стеклодѣліи и въ фарфоровомъ производствѣ. Большія количества дерева перерабатываются на древесный уголь, представляющій болѣе плотное топливо (см. сухая перегонка).

*Торфъ* есть продуктъ измѣненія болотныхъ растений. Луговые торфяники (Niederungsmoore) образуются въ рѣчныхъ низменностяхъ и стоячихъ водахъ на богатыхъ известью почвахъ изъ травы, тростника, луговыхъ растений и хвоста; моховые торфяники (Hochmoore) состоятъ главнымъ образомъ изъ торфяниковыхъ мховъ (Sphagnum), которые развиваются въ мѣстахъ, не имѣющихъ стока для воды, въ водахъ, бѣдныхъ питательными солями; по мѣрѣ отмиранія нижнихъ слоевъ торфяниковые мхи растутъ въ высоту, поднимая путемъ впитыванія воду гораздо выше горизонтальнаго уровня воды и образуя мощные торфяники въ 5—10 метровъ толщины и состоящіе изъ чистаго, бѣднаго золой торфа. Смотря по степени измѣненія, различаютъ рыхлый, свѣтлый „дерновыи“ торфъ и плотный, темный „смолистый“ торфъ. Въ Германіи имѣется до 500 кв. миль торфяныхъ болотъ, изъ нихъ до 400— въ Сѣверной Германіи.

Торфъ вырѣзываютъ лопатами или выламываютъ паровыми плугами и сушатъ на воздухѣ; выработка „прессованнаго“ торфа большей частью дорога. Часто въ отдѣльныхъ мѣстностяхъ нѣтъ разсчета вырабатывать торфъ изъ болотъ, такъ что превращеніе болотъ въ кулѣтурныя земли можетъ идти только медленнымъ путемъ.

Велѣдствіе малой теплопроизводительной способности (1 килограммъ высушеннаго на воздухѣ торфа даетъ 3000—4000 Кал.) и своей малой плотности торфъ, какъ топливо, имѣетъ только мѣстное значеніе; точно такъ же использованіе его на мѣстѣ для центральныхъ силовыхъ инсталляцій (торфяной газъ, электрическая энергія, карбидъ кальція) не получило еще на практикѣ осуществленія. Значительныя количества его примѣняются какъ торфяная масса или мелочь для стойла, отхожихъ мѣстъ и для другихъ дезинфекціонныхъ цѣлей.

*Бурые и каменные угли* суть продукты постепеннаго измѣненія болотныхъ и наземныхъ растений, произраставшихъ въ отдаленныя эпохи; процессъ ихъ образованія вполне походитъ на тотъ, по которому въ настоящее время образуется торфъ. *Бурые угли* третичной форманціи произошли главнымъ образомъ изъ низшихъ болотныхъ растений, соотвѣствующихъ современнымъ торфяниковымъ мхамъ, а также изъ отдѣльныхъ древесныхъ стволовъ (хвой-

ныхъ, пальмъ, рѣже лиственныхъ деревьевъ), которые пышно развивались въ болотистыхъ мѣстностяхъ при субтропическомъ климатѣ (какъ напримѣръ теперь во Флоридѣ) и затѣмъ, погребенные подъ слоемъ земли, подвергались соотвѣтствующему измѣненію. У бурыхъ углей часто можно наблюдать ясно сохранившуюся структуру древесныхъ стволовъ.

Болѣе древняго происхожденія *каменные угли* каменноугольной формации показываютъ признаки гораздо болѣе развившагося разложения первоначальныхъ растений; они также происходятъ главнымъ образомъ изъ болотной растительности, но, вмѣстѣ съ тѣмъ, матеріаломъ для образованія ихъ являлись и морскія водоросли, скопленія которыхъ подвергались постепенно разрушенію благодаря дѣятельности бактерий и при періодическихъ поднятіяхъ и опусканіяхъ уровня моря образовали мощные, до 15 метровъ толщиной, слои, съ прослойками песку и глины. Въ нихъ уже нельзя замѣтить и признаковъ структуры, послужившей для нихъ матеріаломъ растительности.

Во всѣхъ этихъ случаяхъ измѣненіе (обугливаніе, минерализація) состоитъ въ обогащеніи вещества углеродомъ и обѣднѣніи кислородомъ, при чемъ выделяются ( $\text{CH}_4$ ),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и т. д. Рудничныи газъ каменноугольныхъ коней показываетъ, что этотъ процессъ продолжается и понынѣ. Факторы, вызывающіе образованіе каменнаго угля, это — вода, недостатокъ воздуха, бактерий, большіе промежутки времени и давленіе слоевъ земли, но не температура. Искусственно не удалось получить каменный уголь изъ растений. Конечнымъ продуктомъ этого процесса является наиболѣе богатый углеродомъ (большей частью встрѣчающійся въ силурійской и девонской формацияхъ) *антрацитовый уголь* и еще болѣе древній кристаллическій *графитъ*, находящійся въ первичныхъ сланцахъ и гнейсахъ.

Ходъ этого процесса обогащенія углеродомъ можно видѣть изъ таблицы, представляющей средній элементарный составъ различныхъ видовъ твердаго топлива (при расчетѣ этого состава исключены вода и зола):

|                      | Дерево.    | Торфъ.       | Бурый уголь.    | Камен. уголь. | Антрацитъ.   |
|----------------------|------------|--------------|-----------------|---------------|--------------|
| С                    | 50%        | 55—65%       | 65—75%          | 75—90%        | 94%          |
| Н                    | 6%         | 5,5—7%       | 5—6%            | 4,5—5,5%      | 2—3%         |
| О                    | 43%        | 30—40%       | 20—30%          | 5—18%         | 2—3%         |
| N                    | 1%         | 1—2%         | 1—2%            | 0,5—1,5%      | 0,1—0,5%     |
| Теплопроизв. способ. | 3,000 Кал. | 3—4,000 Кал. | 4,500—5000 Кал. | 6—8,000 Кал.  | 7—9,000 Кал. |

*Бурый уголь.* Значительныя залежи бурыхъ углей находятся въ Богеміи (Рудныя горы) и въ Германіи: въ Кёльнской бухтѣ (до 100 м. толщины), въ Саксоніи (Цейтсъ-Мейзельвицъ, Вейсенфельзъ, Нахтерштедтъ-Фрозе, Биттерфельдъ), въ Лаузицѣ (Зенфтенбергъ). Залежи эти большей частью представляютъ отдѣльные пласты; часто они расположены у самой поверхности земли, что упрощаетъ ихъ выработку. Въ Россіи находятся многочисленныя залежи бурого угля, напримѣръ, въ губерніяхъ: Кіевской, Херсонской и Волынской, но онѣ мало разрабатываются.

Цвѣтъ бурого угля — отъ бурого до темно-бурого; онъ даетъ бурую черту и растворяется въ водѣ съ бурой окраской (отличіе отъ каменнаго угля). Онъ весьма богатъ смолистыми летучими составными частями, содержитъ азотъ, довольно много золы, а именно гипса и колчедана. Нѣмецкій бурый уголь большей частью землястъ, богатъ водою (40—60%) и золой, такъ что теплопроизводительная способность его часто едва достигаетъ 2,500 Кал., вслѣдствіе чего перевозка его на далекія разстоянія оказывается невыгодной. При отопляваніи имъ обыкновенно употребляютъ топки со ступенчатой рѣшеткой. Въ настоящее время весьма часто изъ него изготовляютъ брикеты (см. далѣе). Богемскій бурый уголь даетъ большіе куски, довольно твердъ, бѣденъ золой, воды содержитъ 20—25%. Теплопроизводительная способность его 4,500—5,000 Кал.

Весьма ценный, богатый смолистыми составными частями, находящийся в Саксонии, сорт бурого угля называется „дегтярным“ углем (Schwelkohle); из него добывают парафин. Смолистым углем (Pechkohle) называется более древняго происхождения бурый уголь, стоящий близко к каменному углю; он почти черного цвета, весьма плотен, имеет раковистый излом и часто легко поддается полировке. „Лигнит“ или волокнистый бурый уголь—позднейшаго происхождения и обладает ясно выраженной древесной структурой.

*Каменный уголь* есть наиболее важный вид топлива. Большие залежи его находятся в Германии, Англии, Северной Америке и Китае (еще почти не разрабатываются). В Германии Рурский бассейн, обладающий 100 пластами угля, доставляет около 60% всего вырабатываемого угля. Верхняя Силезия, с обособленными, мощностью до 14 метров, пластами, доставляет около 22,5, Саарская область 9%, Нижняя Силезия и Цвикау по 4%. Добывание угля производится при помощи взрывов пластов; для устранения взрывов рудничного газа и угольной пыли применяют предохранительные лампочки, безопасные взрывчатые вещества, а также поливают водой шахтенные ходы.

В России существует несколько каменноугольных бассейнов. 1) Западный (польский, Домбровский) бассейн имеет весьма ограниченное протяжение. Мощность пластов доходит до 5 сажен; уголь относится к числу слабо спекающихся. 2) Северный или подмосковный бассейн занимает громадное пространство (22,000 кв. в.), но мощность пластов в большинстве случаев очень мала. Уголь содержит много воды и золы и горит длинным пламенем; годится для отопления, нагревания паровиков, для добывания светильного газа и для puddlinговых печей. 3) Восточный (Уральский) бассейн представляет практический интерес в месторождениях, расположенных по западному склону Урала (Луневское месторождение). Уголь не спекающийся и качеством выше подмосковного угля по меньшему содержанию воды и золы. 4) Южный или Донецкий бассейн (самые важные месторождения в России) занимает площадь около 40,000 кв. верст. Мощность пластов вообще незначительная (в среднем 0,8—1,1 метра, максимум—2,2 метра), но зато здесь можно встретить все сорта углей от неспекающихся пламенных углей до антрацита. Приводим здесь главные группы месторождений каменного угля: а) *Грушевская группа* (з. войска Донского). Антрациты (прекрасных свойств), в которых содержание углевода доходит до 98%. 2) *Каменная группа* (з. войска Донского по северному Донцу). Верхние пласты содержат богатые углеродом кузнечные угли, нижние—полуантрацитовые угли и антрациты. 3) *Успенская* и 4) *Голубовская* (в Славяносербском уезде Екатеринославской губ.) группы содержат: первая—чистые, сильно спекающиеся (коксовые) угли, вторая—менее спекающиеся. 5) *Лисичанская* (Бахмутский уезд) группа довольно богата пластами слабо спекающихся углей, годных для паровиков, puddlinгования и газового производства. 6) *Никитовская* (Бахмутский уезд). Группа состоит из 7 главных пластов, содержащих сильно спекающиеся угли. Большой частью уголь добывается в виде мелочи и содержит много (до 20%) золы; поэтому коксование обыкновенно ведется с предварительной промывкой угля. 7) Группа рѣки Кальмуса содержит сильно спекающиеся угли, часто сопровождаемые железными рудами. 8) Группа отдельных месторождений по рѣкам казенному Торпу и Быку имеет второстепенное значение (пламенные угли). В не Европейской России можно указать на *Тквибульское* месторождение около г. Кутаиса, громадный *Кузнецкий* бассейн (мощные пласты превосходного угля) в Алтайском горном округе, ряд месторождений в восточной Сибири, на Сахалине, в Туркестанском округе и в Киргизских степях.

Цвет каменного угля всегда черный, черта его—черного или чернобурого цвета; большей частью он легко раскалывается, вследствие слоистости; иногда он волокнист и обладает большим или меньшим блеском (блестящие и матовые угли). Состав его (без золы) колеблется между следующими числами: 73—93% С, 6—4% Н, 20—3% О, 0,2—2% N; кроме того он содержит до 10% и более золы и 1—4% воды. Зола каменного угля, большей частью наноснаго происхождения, отличается от древесной золы преобладанием сернистых солей, силикатов и железного колчедана; последний встречается отчасти в виде желваков, но чаще в виде тонких, как лист бумаги, прослоек между пластами угля. Каменный уголь всегда содержит в себе газы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , N и др.; при обработке водой, спиртом, эфиром и щелочами не дает ничего в раствор, Каменный уголь не есть мертвый мине-

ралъ: онъ „дышитъ“ на воздухѣ и постепенно теряетъ въ вѣсъ. Въ большихъ кучахъ угля при высокой лѣтней температурѣ и въ особенности въ присутствіи влаги онъ можетъ нагрѣться до того, что происходитъ самовоспламенение изнутри наружу; содержаніе въ немъ сѣрнистаго желѣза способствуетъ этому воспламененію, а разстиланіе угля тонкимъ слоемъ, наоборотъ, препятствуетъ послѣднему. Даже выработанные пласты иногда подвергаются самовозгоранію.

Свойства и примѣненіе каменныхъ углей очень разнообразны; знаніе элементарнаго состава даетъ въ этомъ отношеніи мало указаній; болѣе цѣнные данныя представляютъ собой пробы на образование кокса. Коксованіемъ, т. е. прокаливаніемъ безъ доступа воздуха, можно опредѣлить количество и качество выделяющихся газовъ и остающагося кокса.

Въ виду громаднаго разнообразія каменныхъ углей является весьма желательной рациональная ихъ классификація. Наиболѣе общепринята классификація на 5 группъ, предложенная Грюнеромъ, въ основаніе которой положены слѣдующіе признаки: удѣльный вѣсъ, содержаніе углерода, отношеніе содержанія  $O + N$  къ содержанію  $H$ , выходъ кокса и свойства послѣдняго. Точныхъ границъ между этими группами, впрочемъ, провести нельзя.

| Угли                         | Уд. в.   | %     | $\frac{O + N}{H}$ | Выходъ кокса | Свойства кокса                         |
|------------------------------|----------|-------|-------------------|--------------|----------------------------------------|
| Сухіе пламенные              | 1,25     | 75—80 | 4—3               | 50—60        | Неспекающ. и сохр. форму угля.         |
| Жирные пламенные или газовые | 1,30     | 80—85 | 3—2               | 60—68        | Слегка спекающ., порошок. сложеніе.    |
| Жирные кузнечные             | 1,30     | 84—89 | 2—1               | 68—74        | Спек. въ видѣ мелочи въ плотную массу. |
| Коксовые . . . .             | 1,3—1,35 | 88—91 | 1,1—1             | 74—82        | Спекается въ плотн. массу              |
| Тощіе антрацитовые           | 1,35—1,4 | 90—93 | 1                 | 82—90        | Едва спекается, часто поршковатый.     |

Тощіе угли, иначе называемые углями съ короткимъ пламенемъ, при коксованіи развиваютъ мало газовъ и горятъ короткимъ пламенемъ; они большей частью бѣдны  $H$  и  $O$ , коксъ ихъ неспекающійся (имѣетъ видъ песчанаго порошка), почему ихъ называютъ также „песочными“ углями. Они не пригодны для полученія газа и кокса, хороши какъ топливо, когда не требуется длинное пламя; не дымятъ и не даютъ копоти и воспламеняются труднѣе, чѣмъ другіе сорта углей. Наиболѣе характерными и цѣнными тощими углями являются *антрацитовые* угли, которыми Германія бѣдна, Англія же (а въ особенности Сѣверная Америка) имѣетъ громадныя запасы ихъ; они служатъ между прочимъ для приготовленія водяного газа и для отопленія комнатъ (печами съ медленнымъ горѣніемъ—à combustion lente).

Коксовые угли почти всѣ ломки и легко растираются въ порошокъ. При нагрѣваніи выделяютъ мало летучихъ продуктовъ, воспламеняются трудно и горятъ короткимъ пламенемъ. Коксъ плотный, твердый. Разновидности этой группы, болѣе близкія къ тощимъ углямъ обладаютъ меньшей спекаемостью, которая еще болѣе уменьшается при лежаніи на воздухѣ, а потому ихъ слѣдуетъ коксовать скорѣе по выходѣ изъ копи.

Жирные кузнечные угли даютъ сильно спекающійся коксъ, почему ихъ называютъ также спекающимися углями. Они даютъ газъ съ сильно свѣтящимся пламенемъ, но не въ большомъ количествѣ. Они весьма пригодны для добыванія кокса, также для кузнечнаго дѣла и болѣе богатые газомъ сорта идутъ на производство свѣтильнаго газа. Несмотря на ихъ высокую теплопроизводительную способность, они мало пригодны для отопленія, такъ какъ сильно коптятъ. Рурская область очень богата жирными углями.

Газовые угли—очень цѣнные угли, которые даютъ много газа и въ особенности пригодны для свѣтильно-газового производства. Коксъ ихъ болѣе или менѣе спекшійся, такъ что ихъ можно примѣнять и какъ коксовые угли.

Сухіе пламенные угли даютъ до 40% газа и оставляютъ небольшое количество кокса, спекшагося или не спекшагося. Они горятъ длиннымъ, довольно коптящимъ пламенемъ и употребляются для пламенныхъ печей и для полученія свѣтильнаго газа.

Изъ особыхъ сортовъ угля слѣдуетъ указать на англійскій канельскій уголь, въ настоящее время уже выработанный, матоваго блеска и раковистаго излома; это—необыкновенно богатый газомъ жирный уголь; далѣе—„масляные“ угли и „смолистые сланцы“, которые при прокалываніи даютъ много масла. Эти три сорта, вѣроятно, морского происхожденія.

Каменный уголь идетъ въ продажу въ томъ видѣ, какъ его добыли, или сортированный по величинѣ кусковъ, наприм. „орѣшникъ“, или же освобожденный отъ пустой породы

мокрой обработкой. Теплопроизводительная способность = 6000—8000 Кал. и болѣе; для органических же составных частей угля, не считая золы, она доходит до 9000 Кал. Зола, болѣею частью 5—7<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, можетъ сильно понижать использование теплопроизводительной способности угля, въ особенности, если она даетъ шлакъ 1 тонна угля въ Рурской области стоитъ 8—12 марокъ, въ Берлинѣ вдвое болѣе. Постепенно входить въ обычай покупать уголь на основаніи данныхъ анализа (зола, теплопроизводительная способность, сѣра).

**Брикеты** (каменноугольные кирпичи). Получающаяся при добычѣ и сортировани каменнаго угля каменноугольная мелочь имѣетъ въ такомъ видѣ плохой сбытъ, поэтому ее перерабатываютъ или на коксъ, или на брикеты. Чтобы получить изъ угольной мелочи прочные брикеты, ее перемѣшиваютъ съ 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> такого связывающаго (цементирующаго) вещества, какъ каменноугольная смола, затѣмъ спрессовываютъ подъ сильнымъ давленіемъ въ формахъ. Такъ какъ брикеты занимаютъ мало мѣста и могутъ быть складываемы въ большія кучи, не подвергаясь самовоспламененію, то ихъ охотно примѣняютъ для отопленія на пароходахъ и локомотивахъ. Прочные брикеты изъ нѣмецкихъ бурыхъ углей получаютъ только послѣ удаленія изъ нихъ нѣкотораго количества воды, но безъ помощи связующихъ веществъ. Буроугольную мелочь, по отдѣленіи отъ нея кусковъ, сушатъ въ паровыхъ тарелочныхъ печахъ на круглыхъ съ двойными стѣнками, прогреваемыхъ паромъ, плитахъ, снабженныхъ мѣшалками, или же въ трубчатыхъ аппаратахъ Шульца, представляющихъ вращающіеся, наклонно лежащіе, цилиндры съ внутренними трубками, сушка продолжается, пока содержаніе воды въ угляхъ не достигнетъ 15—18<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, затѣмъ прессуютъ въ прочныхъ стальныхъ формахъ Экстеровскаго пресса подъ давленіемъ 1000—1500 атмосферъ (съ охлажденіемъ водой) при температурѣ въ 75°, при этомъ смола бурога угля цементируетъ всю массу въ прочные брикеты. Брикеты, спрессованные изъ невысушеннаго угля, легко крошатся; впрочемъ, и вполне высушенные брикеты также мало прочны. Буроугольными брикетами весьма охотно пользуются для комнатнаго отопленія въ виду возможности болѣе опятно производить топку помѣщеній. Теплопроизводительная способность ихъ доходитъ до 5000 Кал. Недавно стали формовать въ брикеты высушиваніемъ и спрессованіемъ также и древесныя опилки.

**Статистика.** Добыча каменнаго и бурога угля составляла:

|                                   | Въ 1905-мъ году      | Въ 1875-мъ году      |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| Въ Соединенныхъ Штатахъ . . . . . | 350 мил. тоннъ       | 48 мил. тоннъ        |
| „ Англи . . . . .                 | 236 „ „              | 134 „ „              |
| „ Германіи . . . . .              | 174 „ „              | 48 „ „               |
| „ Австро-Венгрии . . . . .        | 40 „ „               | 13 „ „               |
| „ Франціи . . . . .               | 30 „ „               | 17 „ „               |
| „ Бельгіи . . . . .               | 23 „ „               | 15 „ „               |
| „ Россіи . . . . .                | 19 „ „               | —                    |
| На всемъ земномъ шарѣ . . . . .   | около 950 мил. тоннъ | около 290 мил. тоннъ |

Добыча угля въ Соединенныхъ Штатахъ состоитъ на  $\frac{1}{4}$  изъ антрацитовыхъ углей, въ Австро-Венгрии на  $\frac{2}{3}$  изъ бурыхъ углей. Въ Германіи въ 1905-мъ году выработано 121 мил. тоннъ (по 8,66 марки) каменнаго угля и 53 мил. тоннъ бурога угля (по 2,3 марки) въ общей суммѣ на 1170 мил. марокъ (цѣна на мѣстѣ). Потреблено въ Германіи въ 1905-мъ году 113 мил. тоннъ каменнаго угля (1,9 тонны на человѣка), изъ нихъ на коксъ пошло 25 мил. тоннъ, на свѣтильный газъ 5 мил. тоннъ; вывезено угля 18 мил. тоннъ, ввезено 9,4 мил. тоннъ, кромѣ того вывозъ кокса превысилъ ввозъ на 2 мил. тоннъ. Бурога угля ввезено 8 мил. тоннъ преимущественно изъ Богеміи. Городъ Берлинъ потребилъ въ 1903-мъ году 1,9 мил. тоннъ каменнаго и 1 мил. тоннъ бурога угля. Въ 1903-мъ году въ Германіи изготовлено 2 мил. тоннъ каменноугольныхъ, а въ 1905 мѣ году—13 мил. тоннъ буроугольныхъ брикетовъ.

## Приборы для сжиганія топлива.

Производство тепла и его утилизація совершается въ печахъ, которыя раздѣляются на:

1. *Печи безъ рѣшетки*, въ которыхъ топливо смѣшивается съ нагрѣваемымъ веществомъ; сюда относятся *шахтенныя* печи для металлургическихъ цѣлей, какъ напримѣръ, доменные печи; многія печи для обжиганія извести, кольцевыя печи, вращающіяся печи. Во многихъ изъ этихъ случаевъ имѣется въ виду также и химическое дѣйствіе топлива, какъ напримѣръ, восстановительное дѣйствіе его въ домнахъ на руды.

2. *Печи съ колосниковой рѣшеткой*: а) *пламенные печи* — горизонтальныя и вертикальныя: нагрѣваемое гѣло приходитъ здѣсь въ соприкосновеніе только съ горящими газами, которые проносятся или въ горизонтальномъ направленіи,

или въ вертикальномъ (сверху внизъ или обратно); сюда относятся пудлинговыя печи, содоплавильныя, известьобжигательныя, печи для обжиганія глиняныхъ издѣлій, фарфора и т. д.; в) *печи съ отдѣльнымъ нагревательнымъ помещеніемъ*: печи для нагреванія ретортъ, котловъ, муфтелей разныхъ типовъ; въ этихъ печахъ нагреваемое тѣло помѣщается въ сосудъ; сюда же относятся топки паровыхъ котловъ.

На рис. 3 и 4 (по Ледебуру) изображена горизонтальная пламенная печь, а именно пудлинговая печь, въ которой происходитъ передѣлка чугуна на ковкое желѣзо; пламя, охватывающее лежащій въ печи матеріалъ, не только нагреваетъ его, но и выжигаетъ изъ него углеродъ при помощи содержащагося въ пламени избытка кислорода. Печь состоитъ изъ топки съ колосниковой рѣшеткой—*A*, дверцы для загрузки топлива—*d*, зольника—*e*, порога—*f*, пода—*B*, рабочаго отверстія—*k* и дымового хода—*C*; вся печь выложена внутри огнеупорнымъ кирпичемъ; сводъ—*g* слегка выпуклый.

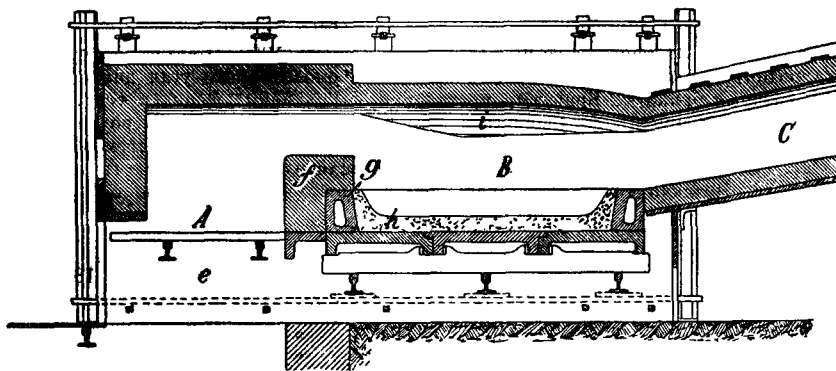


Рис. 3.

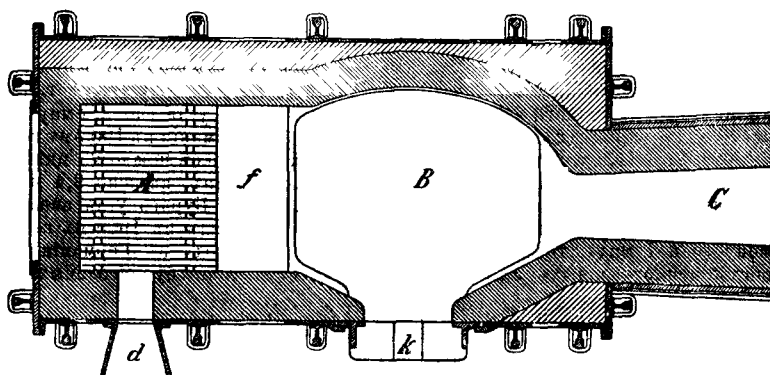


Рис. 4.

*Плоская рѣшетка* представляетъ собою рѣшетчатую поверхность, составленную изъ желѣзныхъ брусевъ (колосниковъ), на которой горитъ слой топлива. Небольшія рѣшетки дѣлаютъ цѣльными, большія—составляютъ изъ ряда параллельно положенныхъ чугунныхъ (рѣже желѣзныхъ) брусевъ, *колосниковъ*, которые какъ то показано на рисункѣ, лежатъ своими концами на двухъ подпорахъ. Необходимый для горѣнія воздухъ поступаетъ снизу черезъ зольникъ и затѣмъ проходитъ черезъ слой угля; дверки открываются только на время засыпки топлива. Производительность колосниковой рѣшетки зависитъ главнымъ образомъ отъ величины „площади прозоровъ“, т. е. отверстій въ рѣшеткѣ; въ рѣшеткахъ съ параллельно поставленными колосниками (для каменнаго угля) площадь прозоровъ должна равняться  $\frac{1}{3}$  общей поверхности рѣшетки; при другихъ, наприм., многоугольныхъ формахъ колосниковъ, она можетъ быть немного болѣе; но такіе колосники трудно очищаются отъ шлаковъ.

Поступающие съ рѣшетки горячіе газы проходятъ надъ *порогомъ*, сдѣланнымъ изъ огнеупорныхъ кирпичей и отдѣляющимъ рѣшетку отъ пода; благодаря сѣуженію поперечнаго сѣченія у порога горячіе газы хорошо перемѣшиваются съ воздухомъ, подобно тому, какъ это достигается въ ламповыхъ стеклахъ сѣуженіемъ послѣднихъ. Печной *подъ* состоитъ изъ толстыхъ чугунныхъ плитъ и полаго чугунаго кольца, покоящихся на желѣзныхъ перекладинахъ; снизу имѣется свободный доступъ воздуха, благодаря чему подъ охлаждается и меньше подвергается изнашиванію; черезъ полость кольца протекаетъ вода. Съ внутренней стороны подъ футеруется глинистой огнеупорной, содержащей окись желѣза, массой. Газы, проходя надъ подомъ, отдаютъ свою теплоту нагреваемому веществу и кромѣ того вызываютъ въ послѣднемъ или восстановительные, или окислительные процессы, смотря по тому, что имѣется въ избыткѣ—горючіе газы или воздухъ. Пространство надъ подомъ должно быть достаточно широкимъ, дабы достигалось „свободное развитие пламени“, т. е. полное сгораніе.

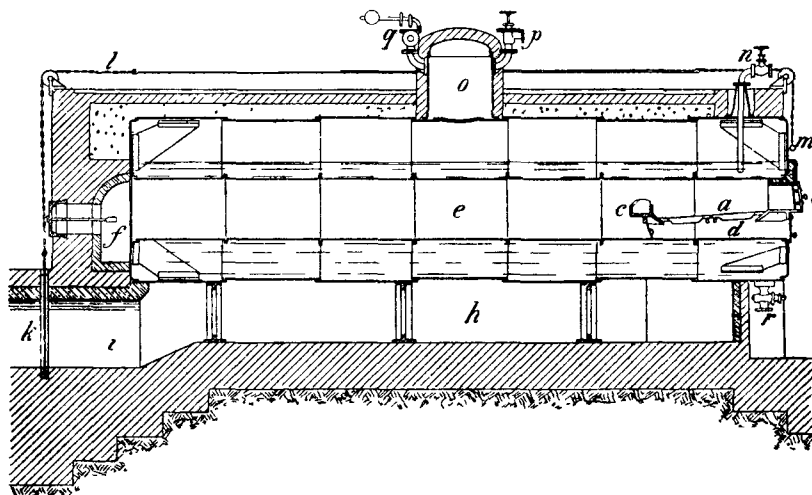


Рис. 5.

Газообразные продукты горѣнія, состоящіе изъ  $\text{CO}_2$ , N, остаточнаго кислорода и паровъ воды, поступаютъ по дымовому ходу въ *дымовую трубу*; такъ какъ въ разсматриваемой нами пудлинговой печи теплота используется весьма плохо, то эти газы сперва проводятся подъ паровые котлы, а затѣмъ уже поступаютъ въ дымовую трубу. Назначеніе послѣдней всасывать необходимый для горѣнія воздухъ и протягивать горячіе газы черезъ всю печь; кромѣ того она служитъ для вывода дыма и вредныхъ газовъ ( $\text{SO}_2$ ) въ высшіе слои атмосферы. Всасывающее дѣйствіе трубы (тяги) обусловливается теплотой дымовыхъ газовъ, которые, расширившись, производятъ тягу; сила тяги возрастаетъ пропорционально корню квадратному изъ разности температуръ наружнаго воздуха и газовъ, находящихся въ трубѣ, и пропорционально корню квадратному изъ высоты трубы. Тягѣ оказываетъ противоѣйствіе значительное треніе газовъ о стѣнки дымоходовъ и кромѣ того—слой каменнаго угля, лежащаго на колосникахъ; мелкій уголь, насыпанный толстымъ слоемъ на колосники, можетъ сильно уменьшить тягу. Въ случаѣ отсутствія тяги или въ дымовую трубу вводятъ трубу парового эксгаустора, или же вдуваютъ струю воздуха снизу изъ-подъ колосниковъ. Для точнаго регулированія скорости тяги и притока воздуха служитъ *заслонка* (дымовой клапанъ) въ дымовомъ каналѣ, а главнымъ образомъ задвижная дверка, закрывающая зольникъ.

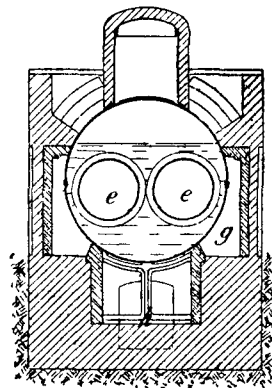


Рис. 6.

Въ высокой степени важными для всякаго производства являются *топки паровыхъ котловъ*, смотря по тому, гдѣ находится топка—снизу котла, передъ котломъ или внутри его,—различаютъ топки нижнія, переднія и внутреннія. Внутренняя топка встрѣчается у весьма распространенныхъ на практикѣ одно- и двутопочныхъ котловъ, которые представляютъ собой цилиндрическіе, лежащіе, склепанные изъ котельнаго желѣза, котлы; внутри ихъ находится одна или двѣ цилиндрическія трубы, окруженныя водою, а по этимъ трубамъ пламя проходитъ изъ топки въ дымовую трубу.

На рис. 5 и 6 изображены продольный и поперечный разрыв котла с двумя жаровыми трубами (с внутренней топкой). Как самый котел, так и обр пролетные жаровые трубы склепаны из отдѣльных колец; склепываніе производится различнымъ образомъ, какъ это видно изъ рис. 5. Самый котелъ устанавливается на кирпичной кладкѣ и на желѣзныхъ подпорахъ такъ, чтобы какъ снизу, такъ и съ боковъ оставались огневые ходы; сверху же его обкладываютъ изолирующей (отъ потери теплоты) массой. Въ передней части каждой изъ жаровыхъ трубъ *e* находится плоская колосниковая рѣшетка *a* и порогъ *c*; *b*—топочная дверца и *d*—зольникъ. Пламя, образующееся на рѣшеткѣ, проходитъ надъ порогомъ въ жаровыя трубы, въ *f* поворачиваетъ назадъ черезъ боковые ходы *g*, достигаетъ затѣмъ *h* и выходитъ въ дымовой каналъ *i*. Чтобы достигнуть наиболѣе полной передачи тепла газовъ стѣнкамъ котла и, слѣдовательно, содержащейся въ немъ водѣ, необходимо соразмѣрять величину *нагрѣвательной поверхности* съ величиной поперечнаго разрыва дымоходовъ, площадью прозоровъ и съ качествомъ потребляемаго угля. Газы должны оставлять дымоходы съ температурой не выше 200—250°; такая температура достаточна для установки должной тяги въ дымовой трубѣ. Регулированіе тяги производится при помощи дымовой заслонки *k*, прикрѣпленной къ цѣпи *lm*. Самый низкій

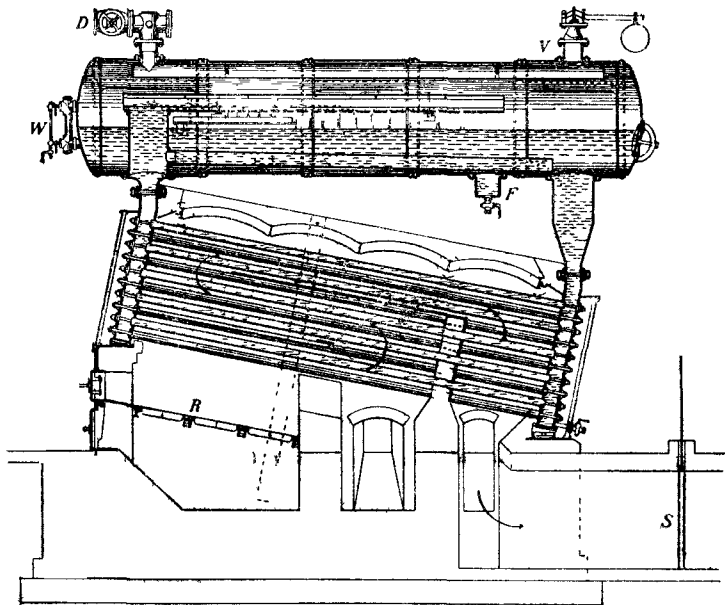


Рис. 7.

допускаемый уровень воды въ котлѣ долженъ быть выше *огневой линіи*, т. е. наивысшей черты, охватываемой пламенемъ или горячими газами; указателемъ уровня служить *водомерная трубка* на передней части котла; тамъ же помѣщается *манометръ* для измѣренія давленія пара. *Питательный насосъ*, работающій противъ внутренняго давленія въ котлѣ, доставляетъ необходимую воду черезъ вентиль *n*; *продувной кранъ* *r* служитъ для частаго выпуска остаточнаго содержимаго котла. Въ паровомъ колпакѣ *O*, собирающемъ образующійся паръ, имѣется предохранительный клапанъ—*g*, запираемый пружиной или грузомъ; клапанъ этотъ открывается автоматически, когда внутреннее давленіе пара перейдетъ извѣстные предѣлы. Для предупрежденія слишкомъ высокаго подъема температуры въ котлѣ примѣняется другого рода предохранительная мѣра при помощи легкоплавкаго сплава металловъ, которымъ запаиваются небольшія отверстія въ крышкѣ котла. Паръ выходитъ изъ котла черезъ паровой вентиль *p* и поступаетъ въ паропроводныя трубки, покрытыя изолирующей (отъ охлажденія) оболочкой (кизельгуръ и т. под.).

Для полученія пара высокаго давленія въ 10—14 атмосферъ, служатъ *водотрубные котлы*, въ которыхъ пламя обогрѣваетъ гораздо большую *нагрѣвательную поверхность* и благодаря этому паръ получается въ нихъ быстрѣе, чѣмъ въ цилиндрическихъ котлахъ. Комбинацію обоихъ описанныхъ типовъ представляетъ котелъ Штейнмюллера (рис. 7). Вода для питанія котла поступаетъ черезъ питательный клапанъ (не изображенный на рисункѣ) въ верхній котелъ, стекаетъ по вертикальнымъ трубамъ въ нижній трубчатый котелъ—рядъ *кипятильных* трубокъ, выходящихъ съ обѣихъ сторонъ въ водяныя камеры,—и поднимается слѣва наверхъ; вслѣдствіе наклоннаго положенія трубъ достигается усиленная



циркуляція води, а потому и быстрое поступленіе вверхъ пузырьковъ пара. Въ верхнемъ котлѣ паръ отдѣляется отъ воды и поступаетъ въ сухомъ видѣ къ паровому вентилу D. Нагрѣваніе нижняго котла производится топкой R: котель этотъ устанавливается такъ, что пламя, встрѣчая порогъ и отклоняющіе щиты, движется сначала вправо, а затѣмъ зигзагообразно обвиваетъ кипятильныя трубки (въ направленіи, показанномъ стрѣлками). Образующія накипь вещества отсѣдають главнымъ образомъ въ верхнемъ котлѣ въ особомъ собирателѣ осадка F; но правильнѣе очищать воду передъ ея поступленіемъ въ котель.

Цѣль, преслѣдуемая при устройствѣ каждаго нагрѣвательнаго прибора, заключается въ возможно полной утилизациі теплопроизводительности топлива: при *твердомъ* топливѣ эта цѣль достигается далеко не вполнѣ. Куски угля нельзя хорошо смѣшать съ воздухомъ, потребнымъ для ихъ сжиганія; кромѣ того количества воздуха, потребнаго для углей въ различные періоды горѣнія ихъ, весьма различно. Изъ двухъ возможныхъ золъ—неполнаго сгоранія въ СО или, наоборотъ, избытка воздуха—обыкновенно избирають послѣднее, какъ менѣе значительное, и употребляютъ для горѣнія количество воздуха, приближительно вдвое большее противъ вычисленнаго; этотъ избыточный воздухъ, проходя черезъ топку, нагрѣвается и затѣмъ уноситъ значительную часть калорій въ дымовую трубу, не использованными для цѣлей нагрѣванія.

Хорошія топки не должны также давать густого дыма. Дымъ (копотъ) состоитъ изъ тонкихъ хлопьевъ углерода, перемѣшанныхъ съ парами дегтя и легкой золой; онъ образуется изъ углеводородовъ, получающихся при сухой перегонкѣ угля, вслѣдствіе неполнаго сгоранія ихъ; чѣмъ богаче газами (продуктами сухой перегонки) угли и чѣмъ богаче углеродомъ углеводородныя составныя части этихъ газовъ, тѣмъ легче и обильнѣе образуется дымъ. Топчіе угли, антрацитъ и коксъ не дымятъ. Такое образование дыма имѣетъ мѣсто не только при недостаткѣ воздуха, но еще въ большей степени при слишкомъ низкой температурѣ. При новой загрузкѣ свѣжаго топлива наступаетъ немедленно сухая перегонка послѣдняго; развивающіеся въ громадномъ количествѣ горючіе газы сгорають не вполнѣ, отчасти вслѣдствіе недостатка въ воздухѣ, главнымъ же образомъ, вслѣдствіе сильнаго пониженія температуры—и труба дымитъ. Притокъ холоднаго воздуха черезъ открытую дверку топки нисколько не помогаетъ; лишь послѣ того какъ печь снова нагрѣлась, труба перестаетъ усиленно дымить. Чтобы избѣжать сильнаго дымообразования, топятъ тощимъ углемъ; кромѣ того дѣлають загрузку топлива на колосниковую рѣшетку непрерывной, а также прогревають воздухъ, поступающій въ топку. Впрочемъ, потеря въ теплопроизводительности топлива благодаря образованію копоти не особенно велика.

Забрасываніе топлива на *плоскую рѣшетку* должно производиться возможно чаще и равномернѣе, небольшими количествами угля въ кускахъ небольшой величины. Лучшее всего въ этомъ отношеніи является непрерывная засыпка угля съ помощью механическихъ приспособленій, подвижныхъ цѣпныхъ рѣшетокъ, сотрясающихся колосниковъ или особыхъ приспособленій для непрерывнаго разбрасыванія углей порѣшеткѣ (Леахъ, Мюнкенеръ).

Для подогреванія воздуха, часть его проводятъ въ заднюю часть топки черезъ полые колосники (Кадди) или черезъ нагрѣтыя стѣнки топки (Вильсмання). Хотя всѣ эти приспособленія и примѣняются на практикѣ, но всѣ они болѣе сложны, менѣе производительны, чаще требуютъ исправленій и труднѣе очищаются отъ шлаковъ, чѣмъ открытая плоская рѣшетка.

Непрерывная засыпка углей идетъ проще и даетъ хорошіе результаты при употребленіи *ступенчатыхъ* и вообще *наклонныхъ* рѣшетокъ. Ступенчатая или лѣстничная рѣшетка (рис. 8)

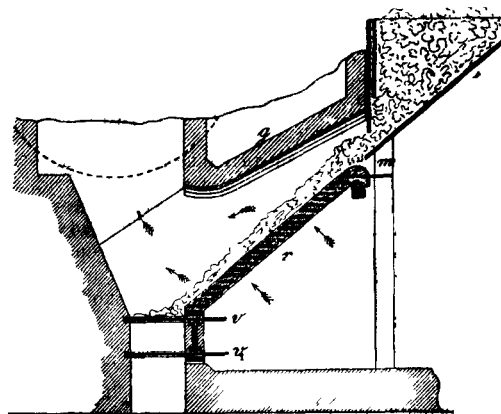


Рис. 8.

состоять из плоских колосников  $r$ , расположенных друг над другом в видѣ лѣстницы; изъ воронки  $t$  съ заслонкою  $s$  угли постоянно скатываются внизъ (при чемъ они должны быть въ кускахъ одинаковой величины и не спекаться); по временамъ необходимо кочергой проталкивать угли въ  $m$  и между колосниками. Внизу эта рѣшетка заканчивается двойной задвижной рѣшеткой  $v$  и  $v_1$ , которая облегчаетъ удаление золы, не вводя избытка воздуха; воздухъ, такимъ образомъ, вынужденъ проходить исключительно черезъ ступенчатые колосники. Эта топка часто употребляется для тощихъ углей, въ особенности же для нѣмецкихъ землистыхъ бурыхъ углей; для внутреннихъ топокъ она слишкомъ объемиста. Другіе типы удобныхъ, но сложныхъ наклонныхъ рѣшетокъ съ остроумными приспособленіями для сжиганія топлива имѣютъ топки Тен-Бринка, Доннелена, Шомбурга, Каріо и т. д.

При отопленіи угольной пылью, угли въ распыленномъ видѣ дуютъ подѣ котель или вообще въ топку; рѣшетка является въ этомъ случаѣ излишней. Неудобство этой системы заключается въ затратѣ на превращеніе угля въ сухую пыль; крупные кусочки сгораютъ не вполне и засоряютъ дымовые ходы; тонкая же пыль горитъ какъ мазутъ.

*Полезное дѣйствіе котельной топки* опредѣляется количествомъ пара, образующагося при сжиганіи въ топкѣ 1 кгр. угля. Такъ какъ для превращенія 1 кгр. воды въ паръ подѣ давленіемъ нѣсколькихъ атмосферъ <sup>1)</sup> въ среднемъ требуется 600—650 Кал., то 1 кгр. хорошаго угля, съ теплопроизводительной способностью въ 7500 Кал., можетъ превратить въ паръ 11,5—12,5 кгр. воды. На практикѣ же въ большинствѣ случаевъ утилизируется только 70% теоретическаго полезнаго дѣйствія угля; 30%, а иногда и 50%, составляютъ потерю. Большую часть этой потери составляетъ то тепло, которое уносится съ дымомъ въ трубу; небольшую часть потери составляютъ несгорѣвшіе газы (CO), сажа и тепло, уходящее съ золой; наконецъ, значительное количество тепла теряется черезъ лучеиспусканіе и теплопроводность.

Въ случаѣ идеальнаго горѣнія чистый углеродъ долженъ дать газообразный продуктъ, состоящій изъ 79 объемн. % N и 21 объемн. % CO<sub>2</sub>, такъ какъ изъ кислорода воздуха образуется тотъ же самый объемъ углекислоты. Если затрачивается двойное, противъ теоріи, количество воздуха, то топочные газы состоятъ изъ 79 об. % N, 10,5 об. % CO<sub>2</sub> и 10,5 об. % O. При топкѣ коксомъ и тощими углями кислородъ и углекислота вмѣстѣ составляютъ около 21 об. %, при большинствѣ же прочихъ углей около 19—20 об. %, конечно, если дымъ не содержитъ не сгорѣвшей окиси углерода. По содержанію углекислоты и по температурѣ выходящихъ изъ трубы дымовыхъ газовъ можно съ достаточной для практики точностью подсчитать потерю тепла. Для точнаго же подсчета требуется полный анализъ дымовыхъ газовъ.

Если, напр., при отопленіи коксомъ эти газы содержатъ 10 об. % CO<sub>2</sub>, 11 об. % O и 79 об. % N или на 100 гр. CO<sub>2</sub>—80 гр. O и 503 гр. N <sup>2)</sup>, то на 1 кгр. сгорѣшаго кокса (съ содержаніемъ C=92%) въ трубу поступаетъ: 3,37 кгр. CO<sub>2</sub>, 2,69 кгр. O и 16,90 кгр. N. Если температура газовъ при этомъ = 200° Ц. (т. е. на 200° выше, чѣмъ температура вводимаго въ топку воздуха), то потери въ теплѣ равна:

| Теплоемкость              |   |      |   |      |            |
|---------------------------|---|------|---|------|------------|
| 3,27 кгр. CO <sub>2</sub> | × | 0,24 | × | 200° | = 162 Кал. |
| 2,69 " O                  | × | 0,22 | × | 200° | = 118 "    |
| 16,90 " N                 | × | 0,25 | × | 200° | = 845 "    |
| Итого . . . 1115 Кал.     |   |      |   |      |            |

Если теплопроизводительная способность угля = 7500 Кал., то эта потеря 1115 Кал. составляетъ 15%; такая потеря въ большинствѣ случаевъ необходима для поддержанія тяги. Если газы выходятъ изъ трубы съ температурой = 300°, то потеря въ теплѣ уже будетъ = 22,5%. Съ пониженіемъ содержанія CO<sub>2</sub> до 5%, т. е. при сжиганіи топлива съ четвернымъ количествомъ вычисленнаго воздуха, потери для температуры въ 200° составляетъ 29,2%, а для 300°—43,8% общей теплопроизводительности кокса. Эти числа приблизительно пригодны и для каменныхъ углей, но только сумма CO<sub>2</sub>+O падаетъ съ 20 до 19 об. %, такъ какъ часть кислорода сгораетъ съ водородомъ угля въ воду.

<sup>1)</sup> По Реньо 1 кгр. воды при 0° для превращенія въ паръ температуры  $t^0$  требуетъ затраты  $605,5 + 0,305t$  калорій. Вода при давленіи равномъ 1 атмосферѣ сверхъ атмосфернаго давленія (1 нов. атмосфера = давленію 1 кгр. на 1 квадр. см.) имѣетъ температуру 119,6° Ц, при 2 атм. — 132,8°, при 3 атм. — 142,8°, при 4 атм. — 151,0°, при 5 атм. — 158,0° и при 10 атм. — 183,0° Ц.

<sup>2)</sup> При 0° и 760 мм. Hg давленія 1 литръ N вѣситъ = 0,09 гр., 1 л. O = 1,429 гр., 1 л. N = 1 л. CO = 1,25 гр., 1 л. CO<sub>2</sub> = 1,965 гр., 1 л. SO<sub>2</sub> = 2,90 гр. 100 л. воздуха содержатъ ровно 21 л. O и 79 л. N(+Ar); 100 гр. воздуха = 23,1 гр. O и 76,9 гр. N(+Ar).

Примѣры изъ практики:

|                                            | Опытъ 1.          | Опытъ 2.      |
|--------------------------------------------|-------------------|---------------|
|                                            | Орѣшный уголь.    | Орѣшный уголь |
| Сортъ угля . . . . .                       | Верхне-Силезскій. | изъ Острау.   |
| Теплопроизводительная способность          | 6784 Кал.         | 7100 Кал.     |
| Содерж. въ дымовыхъ газахъ $\text{CO}_2$ . | 8,4 об. %         | 4,8 об. %     |
| Температура дым. газовъ . . . . .          | 240° Ц.           | 340° Ц.       |
| Употреблен. воздухъ . . . . .              | 1 : 2,09          | 1 : 3,5       |
| На 1 кгр. угля испаряется воды .           | 7,3 кгр.          | 6,6 кгр.      |
| Полезный эффектъ . . . . .                 | 70,3%             | 49,5%         |
| Потери:                                    |                   |               |
| 1) тепло дымовыхъ газовъ . . . . .         | 18,7%             | 41,8%         |
| 2) $\text{CO}$ и сажа . . . . .            | 0,1 "             | 0 "           |
| 3) въ зольникѣ . . . . .                   | 1,0 "             | 2,7 "         |
| 4) теплопров. и лучеисп. (по разности)     | 9,9 "             | 6,0 "         |
| Сумма потерь . . . . .                     | = 29,7%           | 50,5%         |

Первый примѣръ представляетъ работу средней хорошей топки, второй—очень плохой. Если при топкѣ работаютъ хорошіе опытные источники и дѣлаются опредѣленія содержанія углекислоты и температуры, то значительныя потери тепла, несомнѣнно, могутъ быть устранены. Для автоматическаго опредѣленія и записыванія содержанія углекислоты въ газахъ конструированы различные сложные аппараты, какъ напр. „Адосъ“.

### *Вредъ, причиняемый дымомъ.*

Лит.: *Schröder und Reuss*, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, 1883; *Haselhoff und Lindau*, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, 1903.

По мѣрѣ развитія промышленности и городовъ все болѣе усиливаются жалобы на поврежденія, причиняемыя копотью и кислыми составными частями дымовыхъ газовъ. Копоть непріятна тѣмъ, что она затемняетъ атмосферу и пачкаетъ всякіе предметы: другого прямого вреда человѣку и животнымъ она не причиняетъ. Такихъ топокъ, которыя выпускали бы газы безъ копоти (дымосжигательныя) и имѣли бы всеобщее примѣненіе, не существуетъ (см. стр. 19). Главный вредъ, причиняемый дымомъ, зависитъ отъ кислыхъ составныхъ частей его—невидимой газообразной сѣрнистой кислоты, которая даже при большомъ разбавленіи составляетъ сильный ядъ для растений (но не для людей), и остальныхъ кислотъ—сѣрной, соляной, плавиковой, которыя сгущаются въ воздухѣ съ парами воды въ туманъ и на небольшой окружности дѣйствуютъ весьма разрушительно. Листья деревьевъ покрываются пятнами, иглы сосенъ бурѣютъ на концахъ и затѣмъ опадаютъ; постепенно растительность вполне погибаетъ и прежде всего болѣе чувствительныя хвойныя деревья (сосны); при болѣе слабомъ разбавленіи растительность постепенно также ухудшается. Такое поврежденіе растительности наблюдается въ окрестности металлургическихъ заводовъ, кислотныхъ, удобрительныхъ, ультрамариновыхъ и другихъ химическихъ заводовъ, если ихъ дымовые газы не въ достаточной степени освобождаются отъ кислотъ; то же наблюдается часто и вблизи большихъ угольныхъ топокъ. Существуетъ, впрочемъ, много другихъ причинъ, вызывающихъ аналогичныя заболѣванія растительности.

Въ Англіи гдѣ впервые сильно почувствовали поврежденія, причиняемыя дымомъ, „щелочные законы“ (Alkali act 1863-го и 1881-го года) установили законный максимальный предѣлъ содержанія кислотъ въ газахъ, выпускаемыхъ заводами сѣрной и соляной кислотъ и другими химическими заводами, а именно: для  $\text{SO}_2$ —9,154 гр., а для  $\text{HCl}$ —0,458 гр. въ 1 куб. метрѣ.

Въ Германіи химическимъ заводамъ при разрѣшеніи ихъ даются особыя предписанія относительно выпускаемыхъ ими газовъ, составленные въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ примѣнительно къ мѣстнымъ условіямъ. Каменный уголь съ содержаніемъ 1% летучей сѣры при нормальномъ сжиганіи въ двойномъ (противу теоретическаго) объемѣ воздуха даетъ дымовой газъ съ содержаніемъ 0,04 об. %  $\text{SO}_2$ —1,5 гр.  $\text{SO}_2$  въ 1 куб. метрѣ. Вообще говоря, такой газъ не вреденъ, но онъ можетъ причинить поврежденія, если выдѣляется въ громаднхъ количествахъ, или изъ низкихъ дымовыхъ трубъ, или въ гористой мѣстности. Угли, содержащіе болѣе 3% летучей сѣры, не должны въ сущности идти для отопленія.

Для опредѣленія содержанія сѣрнистой и сѣрной кислотъ въ дымовыхъ газахъ изъ дымового хода медленно высасываютъ около 50-ти литровъ газа, заставляя проходить его черезъ наполненную титрованнымъ растворомъ соды трубку съ 10 шариками и въ одной половинѣ жидкости опредѣляютъ  $\text{SO}_2$  титрованіемъ, а въ другой—общее содержаніе  $\text{SO}_3$  въсовымъ путемъ. Присутствіе кислотъ въ атмосферѣ узнаютъ по анализу древесныхъ листьевъ, а еще лучше—иголь; если анализъ показываетъ замѣтно увеличенное, сравнительно съ нормальнымъ, содержаніе въ нихъ S, Cl, F, то этимъ доказано присутствіе этихъ веществъ въ атмосферѣ. Или же улавливаютъ кислоты сѣры, вывѣсивая смоченную баритовымъ растворомъ хлопчато-бумажную ткань, но при этомъ надо принимать во вниманіе, что даже во вполнѣ свободныхъ отъ дыма мѣстностяхъ въ воздухѣ находятся небольшія количества сѣрнистыхъ соединений, вѣроятно, въ видѣ сульфатовъ.

## В. Жидкое топливо.

Съ тѣхъ поръ, какъ при переработкѣ Бакинской нефти стали получать въ видѣ отброса около 50% высококипящихъ составныхъ частей (нефтяные остатки—„мазуть“), ихъ начали примѣнять въ большомъ количествѣ для отопленія въ юго-восточной Россіи вплоть до Москвы. Пароходы на Каспійскомъ морѣ и на Волгѣ, желѣзныя дороги и многія фабрики въ южной Россіи и приволжскихъ губерніяхъ топятъ мазутомъ.

Американская лима—нефть—даетъ при перегонкѣ аналогичные высококипящіе остатки, которые примѣняются для отопленія; для этой цѣли употребляются также многіе сорта сырой нефти, какъ напр. остиндской и техасской. Отопленіе жидкимъ топливомъ въ особенности важно для мореходства; русскія, англійскія и германскія военныя и торговые суда имѣютъ при каменноугольныхъ топкахъ одновременно приспособленія для нефтяного отопленія. Въ Германіи мѣстные источники жидкаго топлива пока не значительны.

Мазуть или нефть доставляется въ топку въ распыленномъ видѣ при помощи пульверизатора (*форсушки*), который состоитъ изъ двухъ вставленныхъ одна въ другую трубокъ; по внутренней трубкѣ протекаетъ нефть, по наружной же проходитъ струя пара или сжатого воздуха, распыляющая жидкое топливо, напр., подъ дномъ парового котла; впускъ воздуха регулируется задвижной дверкой. Такое устройство топки даетъ возможность сжигать жидкое топливо безъ рѣшетки и при минимальномъ избыткѣ воздуха, при чемъ копоти совершенно не образуется; въ этомъ отношеніи такое отопленіе напоминаетъ газовое отопленіе. Нефтяное отопленіе является болѣе производительнымъ, чѣмъ каменноугольное, такъ какъ и теплопроизводительная способность нефти велика (10,000 — 11,000 Кал.) и объемъ ея меньше; кромѣ того оно не даетъ золы и требуетъ меньшаго персонала истопниковъ. Для военныхъ судовъ отопленіе нефтью, впрочемъ, опасно въ пожарномъ отношеніи, тогда какъ склады угля усиливаютъ броневую защиту.

Бензинъ, составляющій самую легко летучую часть нефти и обладающій теплопроизводительной способностью въ 10,500 Кал., служитъ источникомъ энергіи для разныхъ двигателей; въ автомобильномъ дѣлѣ пользуются исключительно бензиномъ.

Спиртъ (теплопроизв. способность—8,500 Кал.) представляетъ собой также жидкое топливо, но вслѣдствіе дороговизны примѣненіе его весьма ограничено; онъ употребляется для данной цѣли только въ домашнемъ хозяйствѣ, въ особенности потому, что при горѣніи не даетъ копоти.

## С. Газообразное топливо. Газовое отопленіе.

Газовое отопленіе гораздо совершеннѣе отопленія твердымъ топливомъ. Газы легко смѣшиваются съ воздухомъ, благодаря чему а) послѣдній можно брать для полнаго сжиганія газовъ въ самомъ маломъ избыткѣ ( $1\frac{1}{4}$  теоретическаго количества) и этимъ уменьшить потерю тепла, уносимаго дымовыми

газами. Далѣе при газовомъ отопленіи могутъ быть легко устраиваемы „соби-  
ратели тепла“—регенераторы, которые б) задерживаютъ теплоту отходящихъ  
дымовыхъ газовъ и возвращаютъ ее обратно въ топочное пространство  
и в) даютъ возможность получать болѣе высокую температуру, нагревая вхо-  
дящій въ топку воздухъ. Наконецъ, газовое отопленіе г) позволяетъ болѣе  
равномѣрно обогревать сложные приборы, д) даетъ болѣе чистое, свободное  
отъ копоти и золы, пламя, которое е) легко можетъ быть сдѣлано по желанію  
возстановительнымъ или окислительнымъ.

Вездѣ, гдѣ требуется высокая температура—стеклоплавильныя печи, газо-  
выя реторты, печи Сименса-Мартена, цинковыя печи, керамическія,—въ  
настоящее время преобладаетъ газовое отопленіе; но нельзя думать, что газовое  
отопленіе постепенно всюду вытѣснитъ отопленіе углемъ, такъ какъ оно тре-  
буетъ сложнаго устройства и для нѣкоторыхъ цѣлей, какъ напр. для нагре-  
ванія паровыхъ котловъ, оно слишкомъ дорого.

### Воздушный газъ.

Впервые для техническаго примѣненія газа съ цѣлью отопленія послужилъ *колошниковый* газъ доменныхъ печей, состоящій въ среднемъ изъ 64 об. % N, 12 об. % CO<sub>2</sub> и 24 об. % CO. Раньше этотъ газъ сгоралъ безъ всякой пользы, выдѣляясь изъ колошника; съ 1836-го же года его начали примѣнять для нагреванія пламенныхъ печей и паровыхъ котловъ; не малый толчекъ этому далъ обнародованный въ 1838-мъ году Бунзеномъ анализъ колошниковаго газа. Въ настоящее время этотъ газъ примѣняется всюду для нагреванія вду-  
ваемого черезъ фурмы въ домну воздуха паровыхъ котловъ, а также идетъ на газовые двигатели, приводящіе въ движеніе воздухоплавныя машины. Опыты съ колошниковыми газами привели Бишофа въ Магдешпрунгѣ въ 1838-мъ году къ полученію *воздушнаго* или *генераторнаго* газа въ особыхъ „генераторахъ“; путемъ неполнаго сжиганія углей онъ получилъ горючій газъ, состоящій, главнымъ образомъ, изъ окиси углерода и азота; послѣ изобрѣтенныхъ братьями Сименсами регенераторовъ въ концѣ 50-хъ годовъ воздушный газъ быстро сталъ завоевывать себѣ мѣсто въ практикѣ. Для отопленія воздушнымъ газомъ, какъ и для всякаго газоваго отопленія, требуется два отдѣльныхъ аппарата—1) газопроизводитель или „генераторъ“ и 2) печь или топочное пространство; въ большинствѣ случаевъ къ нимъ присоединяютъ еще и третій аппаратъ—„соби-  
ратель тепла“ или регенераторъ. Въ генераторѣ происходитъ образова-  
ніе окиси углерода путемъ неполнаго сжиганія высокаго слоя угля при по-  
мощи подходящаго снизу „первичнаго воздуха“; выдѣляющійся изъ генератора  
горючій генераторный газъ поступаетъ въ топочное пространство, гдѣ онъ  
сжигается въ углекислоту притекающимъ сюда вторичнымъ воздухомъ и гдѣ  
происходитъ использованіе тепла для той или другой цѣли. Отсюда сгорѣвшіе  
(дымовые) газы проходятъ далѣе черезъ собиратели тепла, регенераторы или  
рекуператоры, въ которыхъ они отдаютъ свое тепло притекающимъ въ печь  
газамъ, генераторному газу и вторичному воздуху, подогревая ихъ и, наконецъ,  
охлажденные, удаляются черезъ дымовую трубу.

Получающійся при сжиганіи кокса въ недостаточномъ количествѣ воз-  
духа генераторный газъ въ идеальномъ случаѣ состоитъ изъ 34,4% CO и  
65,6% N (по вѣсу или объему). Воздухъ содержитъ 20,8 об. % O на 79,2% N;  
20,8 объема O дадутъ 41,6 об. CO на 79,2 об. N или 34,4% на 65,6%. Объ-  
емные вѣса азота и окиси углерода одинаковы.

Для сгорания въ генераторѣ углерода въ окись углерода, а не въ угле-  
кислоту, необходимо, чтобы слой угля былъ достаточно высокъ и достаточно  
раскаленъ. Въ томъ мѣстѣ генератора, гдѣ входитъ воздухъ, сначала образуется  
углекислота [только при бѣломъ каленіи образуется еще немного окиси угле-

рода вследствие начинающейся диссоциации углекислоты (стр. 9)]; углекислота, поднимаясь вверх (после того как весь свободный кислород израсходован), проходит через слой угля с температурой в  $1000^{\circ}$  и выше и немедленно целиком восстанавливается в окись углерода, поглощая при этом 39 Кал.:  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} - 39 \text{ Кал.}$  На практикѣ, если имѣть слой угля в 1 метрѣ высоты с температурой в нижней части в  $1000^{\circ}$ , то даже при сильномъ токъ воздуха получается воздушный газъ, не содержащій углекислоты; если же температура быстро падаетъ, какъ это имѣетъ мѣсто при сжиганіи богатыхъ водой бурыхъ углей, то в газѣ появляется углекислота; то же происходитъ и при достаточно нагрѣтомъ, но слишкомъ низкомъ слой угля, когда часть кислорода, какъ это и имѣетъ мѣсто в обыкновенныхъ топкахъ с колосниковыми рѣшетками, проходитъ безъ измѣненія черезъ слой углей и затѣмъ сжигаетъ образовавшуюся окись углерода в углекислоту. На практикѣ генераторный газъ содержитъ всегда нѣсколько процентовъ углекислоты; но это количество не должно превышать  $5\%$ , такъ какъ с содержаніемъ углекислоты возрастаетъ и содержаніе азота.

Для полученія генераторнаго газа рѣдко берутъ коксъ; обыкновенно для этого идутъ болѣе дешевые сорта топлива: каменные и бурые угли, торфѣ, которые сначала претерпѣваютъ в генераторѣ процессъ сухой перегонки с выдѣленіемъ водорода, метана,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и т. д., а затѣмъ уже идетъ сгораніе угля в  $\text{CO}$  (газованіе). Только изъ кокса получается чистый воздушный газъ, изъ остального же топлива получается смѣсь воздушнаго газа с газами сухой перегонки, какъ напр.

#### Воздушный газъ

|                 | Изъ кокса     |         | Изъ каменнаго угля |
|-----------------|---------------|---------|--------------------|
| CO              | 25,7 об. $\%$ | } 26,4% | 23,7 об. $\%$      |
| H               | 0,7 " "       |         | 6,5 " "            |
| CH <sub>4</sub> | —             |         | 1,9 " "            |
| CO <sub>2</sub> | 4 " "         |         | 5,8 " "            |
| O               | 0,6 " "       |         | —                  |
| N               | 69,0 " "      |         | 62,6 " "           |
|                 | 100           |         | 100,0              |

Указанный выше газъ изъ кокса с 26,4 об.  $\%$  горючихъ составныхъ частей имѣетъ теплопроизводительную способность 785 Кал. на 1 куб. метрѣ; для газа же изъ каменнаго угля с 32,1 об.  $\%$  горючихъ газовъ она равна 1070 Кал. на 1 куб. м. 1 килограммъ кокса даетъ около 6 куб. м. газа = 4710 Кал., а 1 кгр. каменнаго угля около 4,5 куб. м. = 4815 Кал.

Принципальный недостатокъ газоваго отопленія — это потеря тепла в генераторѣ; при сжиганіи 1 кгр. углерода с 8140 Кал. теплопроизводительной способности в окись углерода выдѣляется теплота в размѣрѣ 2440 Кал. =  $30\%$ . Для утилизаціи этого тепла ставятъ генераторъ какъ можно ближе къ топочному пространству, чтобы генераторный газъ, нагрѣтый этими 2440 Калориями, перенесъ это тепло в нагрѣвательную камеру по возможности цѣликомъ безъ потери. Если требуется устройство длинныхъ газовыхъ ходовъ, в которыхъ воздушный газъ неизбежно охлаждается, то стараются вести генераторъ „холоднымъ ходомъ“, примѣняя для этого не подвергавшееся коксованію сырое топливо или же вдувая водяной паръ. При удаленіи газовъ (летучихъ веществъ) изъ такого сырого топлива происходитъ поглощеніе тепла, которое в скрытомъ состояніи поступаетъ с продуктами сухой перегонки в топочное пространство и затѣмъ при сжиганіи послѣднихъ выдѣляется вновь в свободномъ состояніи. Такой же переносъ *скрытаго тепла* получается при вдуваніи водянаго пара подъ колосниковой рѣшеткой, такъ какъ при этомъ образуется водяной

газъ (см. ниже) съ поглощеніемъ тепла и, слѣдовательно, съ охлажденіемъ. Но при слишкомъ холодномъ ходѣ начинаетъ возрастать содержаніе углекислоты въ газѣ. Газованіе бурыхъ углей, богатыхъ водой, лучше всего производить въ очень высокыхъ генераторахъ съ нижнимъ вдуваніемъ воздуха.

На рис. 9 изображенъ генераторъ для каменнаго угля. Вертикальная шахта *a* изъ шамотной кладки, одѣтой желѣзнымъ кожухомъ, наполнена углемъ вплоть до плоской рѣшетки *l*.

Цилиндрическая шахта внизу нѣсколько суживается съ цѣлью заставить угли плотно прилегать къ стѣнкамъ шахты и не давать пропуска  $\text{CO}_2$  или  $\text{O}$ . Свѣжее топливо вводится черезъ желѣзную воронку, снабженную двойнымъ запоромъ въ видѣ крышки *h* и конуса *g*, что позволяетъ вводить свѣжее топливо въ генераторъ, не выпуская изъ него газа наружу. Удаленіе шлаковъ производится черезъ *cd*. Поставленное снизу дутье приводитъ первичный воздухъ черезъ трубу *o* подъ колосники; черезъ трубу *p* можно также вдувать воздухъ струей пара высокаго давленія, при чемъ, конечно, на ряду съ воздушнымъ газомъ образуется и водяной газъ (см. ниже). Образовавшийся газъ поступаетъ черезъ каналъ *e* въ главный каналъ *m*. Тарелочный вентиль *l* служитъ для разобщенія генератора отъ главного газоваго канала въ случаяхъ перерыва производства; *ss* и *n* отверстія для шурованія.

При очень горячемъ ходѣ является удобнымъ генераторъ Лигеля, въ которомъ вмѣсто колосниковой рѣшетки устроены шамотовыя щели, черезъ которыя могутъ стекать расплавленные шлаки.

Генераторъ со ступенчатой рѣшеткой (рис. 10) служитъ обыкновенно для превращенія въ газъ плоскихъ и порошковыхъ сортовъ бурого угля и торфа (бр. Сименсы). Топливо скатывается внизъ по плитѣ *d* къ ступенчатымъ колосникамъ *f*, которые заканчиваются внизу небольшою плоскою рѣшеткой; газъ выдѣляется черезъ трубу *e*. Весьма часто нѣсколько генераторовъ питаютъ одну печь.

Генераторный газъ идетъ затѣмъ по длиннымъ или короткимъ каналамъ въ топочное пространство, куда также приводится по второму каналу „вторичный воздухъ“. Для болѣе тщательнаго перемѣшиванія газа съ воздухомъ входныя отверстія обоихъ каналовъ помѣщаются въ известномъ относительномъ положеніи, такъ чтобы происходило полное сгораніе газа. Въ виду стремленія газовъ восходить вверхъ, печи обыкновенно помѣщаютъ нѣсколько выше, чѣмъ генераторъ.

Прежде чѣмъ топочные газы поступили въ дымовую трубу, отъ нихъ отнимаютъ тепло для предварительнаго нагрѣванія вторичнаго воздуха, а также и генераторнаго газа. Благодаря этому, во-первыхъ, достигается большая экономія топлива и, во-вторыхъ, въ печи получается болѣе высокая температура. Сименовскіе собиратели тепла (регенераторы) состоятъ изъ четырехъ, попарно соединенныхъ, камеръ, заполненныхъ внутри огнеупорными кирпичами въ видѣ рѣшетки (рис. 11). Раскаленные продукты горѣнія, выходящіе изъ изображенной на рисункѣ сталеплавильной печи, прежде чѣмъ перейти въ дымовую трубу, проходятъ черезъ камеры 3 и 4 и отдаютъ свою теплоту кирпичамъ; черезъ нѣкоторое время эти газы направляютъ во вторую пару камеръ (1 и 2), передъ этимъ охладившуюся, тогда какъ черезъ нагрѣтые (3 и 4) камеры начинаютъ проходить генераторный газъ и снаружи вторичный воздухъ, которые, нагрѣваясь, поступаютъ затѣмъ въ печь; такимъ образомъ обѣ пары камеръ работаютъ попеременно. Газопроводные каналы, соединяющіе между собой генераторъ, регенераторы, топочное пространство и трубу, такъ располо-

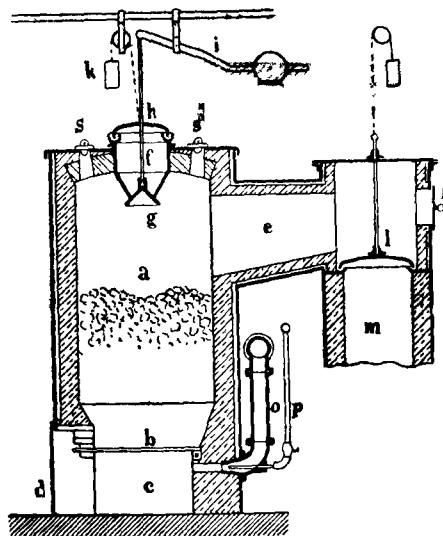


Рис. 9.

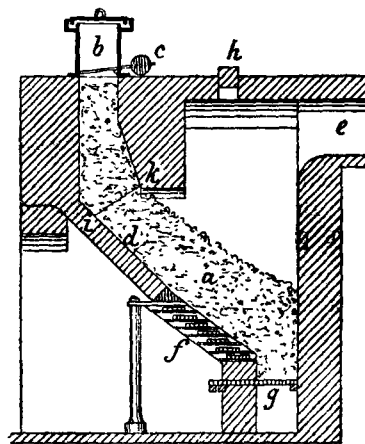


Рис. 10.

жены, чтобы, переставляя два клапана  $w$  и  $w_1$  (рис. 12) или лучше вентиль съ водянымъ запоромъ, можно было попеременно направлять газы въ каналы  $g$  и  $l$  или  $g_1$  и  $l_1$ . Эти регенераторы имѣютъ тотъ недостатокъ, что кирпичныя рѣшетки съ теченіемъ времени засоряются золой и дегтемъ и что желѣзные клапаны не переносятъ слишкомъ горячаго газа; поэтому они болѣе удобны при генераторахъ съ холоднымъ ходомъ и длинными газовыми каналами.

Рис. 11.

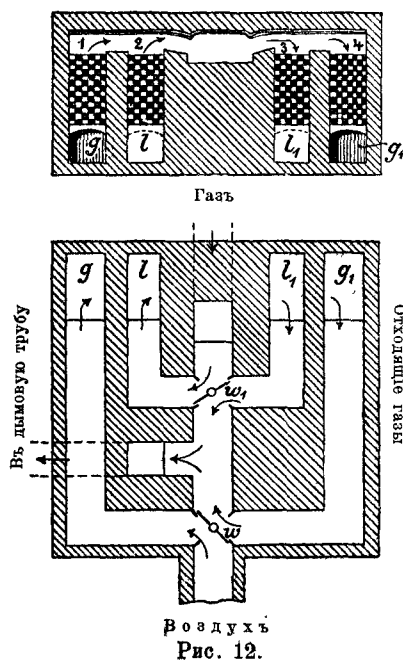


Рис. 12.

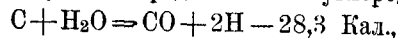
Если генераторъ имѣетъ горячій ходъ, то цѣлесообразнѣе примѣнять вмѣсто 4 камеръ 2-хъ камерные воздухонагрѣватели, такъ называемые *регенераторы*, системъ Понсара, Незе и др. Отходящіе горячіе газы печи пропускаютъ черезъ систему тонкостѣнныхъ, но непроницаемыхъ для газа шамотовыхъ трубокъ, стѣнкамъ которыхъ передается тепло газовъ. Входящій въ печь вторичный воздухъ проходитъ съ наружной стороны около этихъ трубокъ и такимъ образомъ подвергается непрямому нагрѣванію. Предварительное же нагрѣваніе (въ сущности горячаго) генераторнаго газа въ данномъ случаѣ не примѣняется. По этой системѣ всѣ три тока газовъ идутъ всегда, не мѣняя своего направленія, такъ что клапаны, перемѣняющіе направленіе, являются излишними. Такая система топокъ примѣняется вообще на газовыхъ заводахъ, для варки стекла въ ваннахъ и потому будетъ подробнѣе описана въ соответствующемъ мѣстѣ.

### Водяной газъ.

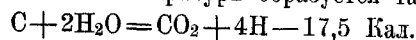
Водяной газъ, смѣсь окиси углерода съ водородомъ, получается при дѣйствіи водяного пара на раскаленный уголь. Въ практику онъ введенъ впервые (и сначала только для освѣщенія), начиная съ 1875 г., американцемъ Лове. Въ Соединенныхъ Штатахъ на ряду съ залежами хорошихъ газовыхъ углей находятся большія залежи антрацита, а также богатые

нефтяныя мѣсторожденія; изъ антрацита получаютъ водяной газъ, безцвѣтное пламя котораго дѣлаютъ свѣтящимся, карбюрируя газъ нефтяными остатками (см. свѣтильный газъ).

Водяной паръ и углеродъ при  $1000^\circ$  и выше реагируютъ съ образованіемъ равнаго числа молекулъ водорода и окиси углерода



тогда какъ при болѣе низкой температурѣ образуется также и углекислота



Оба процесса совершаются съ значительнымъ поглощеніемъ тепла. Смѣсь газовъ, получающаяся по первому уравненію, представляетъ собою идеальный водяной газъ, состоящій изъ

$$\left. \begin{array}{l} 50 \text{ об. } \% \text{ H} \\ 50 \text{ об. } \% \text{ CO} \end{array} \right\} = \begin{array}{l} 6,67\% \text{ по вѣсу H} \\ 93,33\% \text{ " " " CO} \end{array}$$

Въ дѣйствительности же въ немъ всегда находится нѣкоторое количество углекислоты и азота.

Водяной газъ получается въ генераторахъ, загружаемыхъ антрацитомъ или коксомъ; сначала топливо нагрѣвается до блага каленія вдуваніемъ воздуха—„горячее дутье“, при чемъ выдѣляется генераторный газъ ( $CO + N$ ); переставивъ затѣмъ вентиль, пускаютъ на уголь струю водяного пара, при чемъ образуется водяной газъ—„холодное дутье“. Угли при этомъ, благодаря затратѣ тепла, сильно охлаждаются и черезъ нѣкоторое время должны быть



вновь раскалены вдуваніемъ воздуха; такимъ образомъ работа ведется попере-  
мѣнно. Водяной и генераторный газъ собираютъ отдѣльно.

Рис. 13 (по Лангеру) представляетъ аппаратъ для получения водяного газа по системѣ  
Бласса (Шульцъ и Кнаудтъ въ Эссенѣ). Коксъ или антрацитовый уголь загружаютъ въ

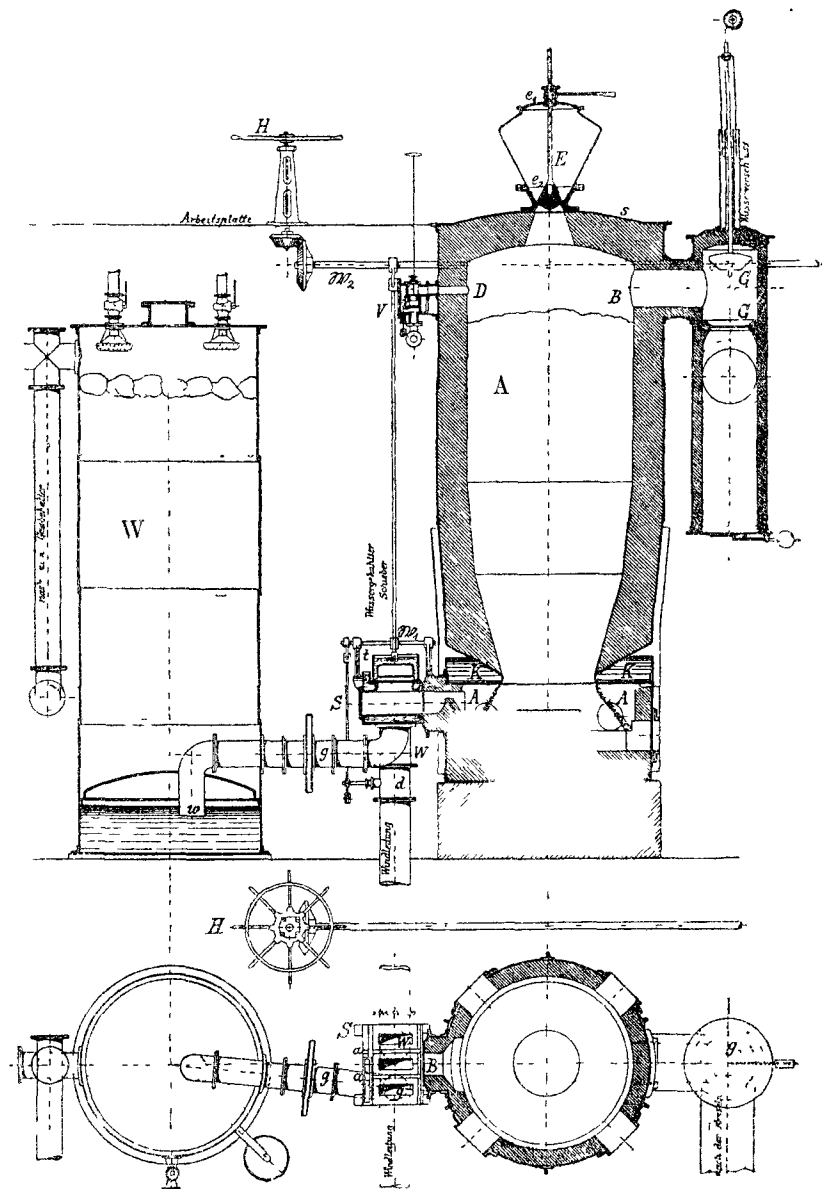


Рис. 13.

железный генераторъ *A*, футерованный огнеупорнымъ камнемъ: емкость его 10 куб. метровъ. Воздухъ вдувается снизу черезъ вентиль *W*, генераторный же газъ уходитъ черезъ вентиль *G*; когда достигнуто бѣлое каленіе, то затворяютъ оба вентиля и клапанъ при *d* и вдуваютъ паръ черезъ фурму *D*, при чемъ вентиль *d* открыть для выхода образующагося водяного газа. Такъ какъ послѣдній выходитъ очень горячимъ, то вентиль охлаждаютъ водой.

Холодное дутье продолжается 5 минутъ, горячее—10 минутъ. Перестановка всѣхъ вентиляей производится сразу, вращая вправо или влево ручное колесо *Н. Е*—воронка для загрузки, *К*—кольцевая труба для охлажденія (водой), на которой съ внутренней стороны скопляются шлаки, удаляемые затѣмъ черезъ четыре отверстія; выпускъ шлаковъ производится каждыя 2—6 часовъ. Водяной газъ, выдѣляющійся черезъ *g*, охлаждается въ скрубберѣ *W*, наполненномъ коксомъ и въ который вбрызгивается вода, затѣмъ проходитъ черезъ конденсаторы и очиститель, наполненный опилками, гдѣ освобождается отъ жидкихъ и твердыхъ примѣсей (напр., отъ  $\text{SiO}_2$  изъ  $\text{SiH}_4$ ), и, наконецъ, собирается въ газометрѣ. Получаемый при этомъ воздушный газъ служитъ для нагреванія котловъ.

Составъ водяного газа въ различные моменты холодного дутья слѣдующій:

|                                         | H                                | CO <sub>2</sub>                  | CO                              | CH <sub>4</sub>                 | N                               |
|-----------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Черезъ 1 минуту . . .                   | 44,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 45,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 1,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 1,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 7,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| " 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> " . . . | 48,9 "                           | 44,6 "                           | 3,0 "                           | 0,4 "                           | 3,1 "                           |
| " 4 " . . .                             | 51,4 "                           | 40,9 "                           | 5,6 "                           | 0,2 "                           | 1,9 "                           |

При переводѣ угля въ водяной газъ, часть теплопроизводительной способности угля будетъ заключаться въ водяномъ газѣ, часть въ воздушномъ. Изъ одного килограмма кокса съ 7,500 Кал. теплопроизводительной способности получается приблизительно 1 куб. метръ водяного газа и 4 куб. метра воздушнаго газа; первый при сжиганіи даетъ 2800 Кал., второй  $4 \times 850 = 3400$  Кал., а всего 6200 Кал., изъ 7500 Кал. кокса, т. е. 83<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Часть потери (около 400 Кал.) идетъ на испареніе введеннаго водяного пара. Если воздушный газъ употребить на нагреваніе регенератора, въ которомъ подогревать водяной паръ, то выходъ болѣе цѣннаго водяного газа нѣсколько повышается.

Значительно большія количества водяного газа до 2 куб. метровъ на 1 килогр. кокса получаютъ Делльвикъ-Флейшеръ, ведя горячее дутье такъ, что образуется углекислота, а не окись углерода. Если продувать черезъ не высокій слой кокса воздухъ подъ сильнымъ давленіемъ, т. е. съ большою скоростью, черезъ центральную стоячую трубу, снабженную многими отверстіями, то кислородъ проникаетъ до самыхъ верхнихъ слоевъ кокса, даже при высокой температурѣ послѣднихъ, и поэтому сжигаетъ уголь главнымъ образомъ въ углекислоту. При такой постановкѣ процесса во время горячаго дутья потребляется значительно меньшая часть кокса и соответственно этому возрастаетъ выходъ водяного газа. Получающійся при этомъ воздушный газъ, содержащій 75 об. <sup>0</sup>/<sub>0</sub> N, 15 об. <sup>0</sup>/<sub>0</sub> CO<sub>2</sub> и всего 10 об. <sup>0</sup>/<sub>0</sub> CO, является уже непригоднымъ матеріаломъ и выпускается прямо въ воздухъ.

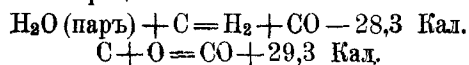
Водяной газъ слишкомъ дорогъ для обыкновеннаго отопленія, но его все-таки примѣняютъ для полученія очень высокихъ температуръ: пламя его болѣе горячо, чѣмъ пламя свѣтильнаго газа. Въ пламени водяного газа, которое гораздо меньше, чѣмъ пламя свѣтильнаго газа, взятаго при одинаковомъ давленіи (ибо продукты его горѣнія занимаютъ меньшій объемъ), можно легко расплавить платиновую проволоку. Поэтому чистый водяной газъ употребляется въ случаѣ полученія высокихъ температуръ, для свариванія желѣзныхъ листовъ (Фицнеръ, Лаурагютте), для плавленія тугоплавкихъ металловъ, а также въ печахъ Сименса-Мартена.

Въ особенности широко онъ примѣняется для цѣлей освѣщенія въ Соединенныхъ Штатахъ, а также и въ Европѣ, при чемъ его обогащаютъ, карбуррируютъ маслами съ большимъ содержаніемъ углерода или горячимъ путемъ (нефтью или парафиновыми маслами) или холоднымъ бензоломъ. (См. далѣе газовое освѣщеніе).

#### Смѣшанный, Доусоновскій газъ.

Гораздо чаще мы встрѣчаемся съ примѣненіями смѣшаннаго или Доусоновскаго (по имени Доусона) газа, который представляетъ собою смѣсь водяного и воздушнаго (генераторнаго) газа. При полученіи его ведутся одновременно тѣ оба процесса, которые при производствѣ водяного газа ведутся отдѣльно; благодаря этому самое производство значительно упрощается.

Въ генераторѣ, загруженный коксомъ или антрацитомъ, пропускаютъ одновременно паръ и воздухъ, притомъ въ такомъ соотношеніи, чтобы термическіе эффекты обоихъ процессовъ



не только уравнивались, но и покрывали потерю тепла вследствие лучеиспускания и теплопроводности. Чѣмъ выше держится температура въ генераторѣ, тѣмъ менѣе газъ содержитъ углекислоты и тѣмъ болѣе его теплопроизводительная способность. Практически  $\frac{3}{5}$ — $\frac{2}{3}$  углерода переходятъ въ воздушный газъ,  $\frac{2}{5}$ — $\frac{1}{3}$  въ водяной.

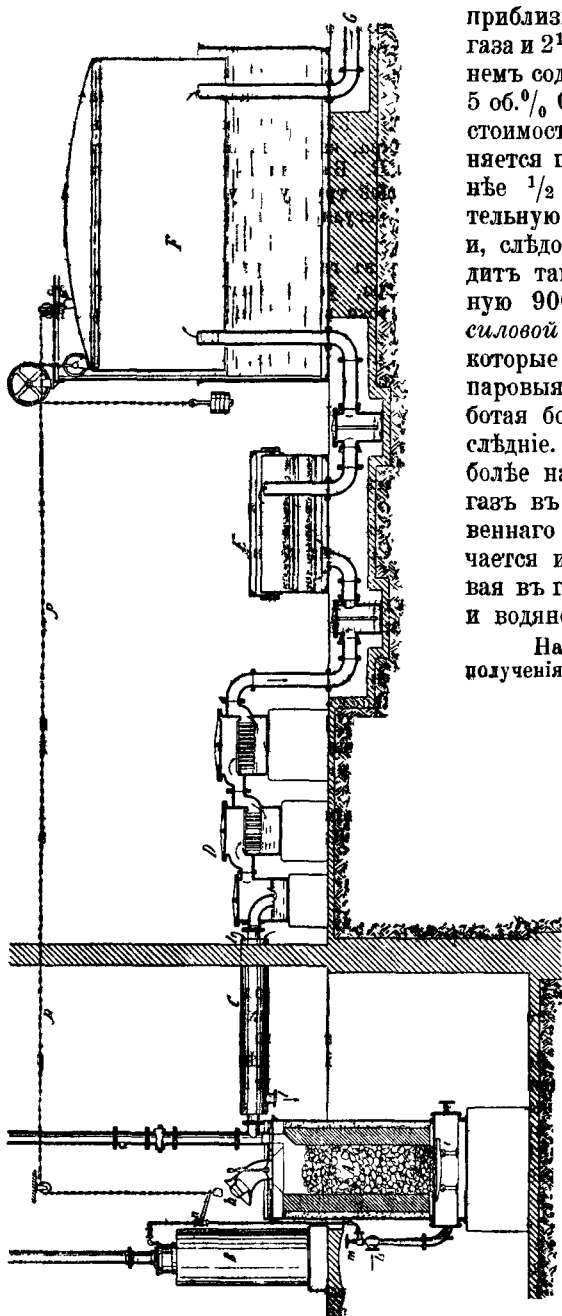


Рис. 14.

Смѣшанный газъ изъ кокса состоитъ приблизительно изъ 1 об. водяного газа и  $2\frac{1}{2}$  об. воздушного газа и въ среднемъ содержитъ 15 об. % Н, 30 об. % СО, 5 об. % СО<sub>2</sub> и 50 об. % N. 1 куб. метръ, стоимость производства котораго равняется приблизительно 1 пфенигу (менѣе  $\frac{1}{2}$  коп.), имѣетъ теплопроизводительную способность въ 1300 Кал. и, слѣдовательно, значительно превосходить таковую для воздушного газа, равную 900 Кал. Его примѣняютъ какъ *силовой газъ* для газовыхъ двигателей, которые во многихъ случаяхъ замѣнили паровыя машины и паровые котлы, работая болѣе рентабельно, чѣмъ эти послѣдніе. Смѣшанный газъ все болѣе и болѣе начинаетъ вытѣснять воздушный газъ въ примѣненіяхъ его для обыкновеннаго отопленія и обыкновенно получается изъ некоксуемыхъ углей, вдвывая въ генераторъ на ряду съ воздухомъ и водяной паръ.

На рис. 14 изображенъ приборъ для полученія смѣшаннаго газа по системѣ Бр.

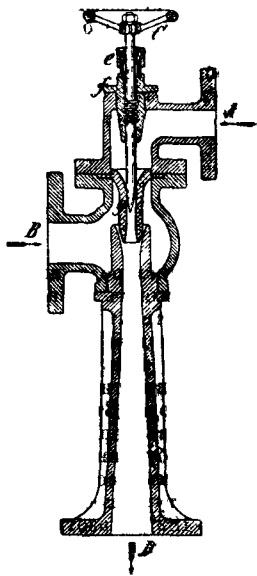


Рис. 15.

Кёртингъ. Желѣзный генераторъ *A*, выложенный внутри шамотовыми кирпичами, загружается коксомъ или антрацитомъ черезъ воронку *h*. Смѣсь воздуха и водяного пара вдувается паровымъ инжекторомъ *m* подъ рѣшетку *i*; регулируя паровой вентиль, можно легко установить такое соотношеніе между воздухомъ и паромъ, чтобы генераторъ постоянно оставался довольно горячимъ. Если не имѣется парового котла, то паръ получается изъ особаго котла *B*. Воздухъ, прежде чѣмъ войти въ генераторъ, подвергается предварительному нагреванію выходящимъ изъ прибора горячимъ газомъ въ нагреватель *C* по пути  $l_1$ ,  $l_2$  до  $l_3$ . Смѣшанный газъ изъ *C* (при нагреваніи высокая вытяжная труба открыта) поступаетъ въ промыватель *D*, наполненный водой, проходитъ сухой очиститель *E*, на сбѣчатыхъ полкахъ котораго лежатъ опилки, и входитъ въ газометръ *F*, откуда по трубѣ *G* онъ можетъ быть направленъ къ мѣсту потребления. Когда газометръ наполнится, то цѣпная передача *o*, *p*, *n* автоматически запираетъ паровой кранъ *n* и образованіе газа останавливается.

На рис. 15 изображенъ *паровой инжекторъ* Бр. Кёртингъ, который весьма часто примѣняется для передвиженія газовъ при помощи пара, какъ для всасыванія, такъ и для нагнетанія. Паръ поступаетъ въ *A*, воздухъ въ *B*. Благодаря трубчатой насадкѣ *g*, паръ входитъ въ середину струи воздуха, наполняющей трубку, и уноситъ ее по направленію къ *D*. При помощи винтового клапана *C* можно регулировать притокъ пара, а слѣдовательно, и скорость струи воздуха.

Вмѣсто того, чтобы собирать смѣшанный газъ въ газометръ (газгольдеръ, сборникъ для газа) и затѣмъ проводить его оттуда къ двигателю, устраиваютъ генераторъ съ просасываніемъ газа (*Sauggasgenerator*). Для введенія тока воздуха и водяного пара не ставятъ инжектора, нагнетающаго эту смѣсь въ генераторъ (*Druckgas*), но при помощи насоса газовога двигателя просасываютъ ее черезъ генераторъ (*Sauggas*), такъ что газгольдеръ является излишнимъ и все устройство оказывается проще.

Такой „насосный“ газъ требуетъ тщательной очистки и лучше всего получается изъ антрацитовыхъ углей или кокса.

Обыкновенный *светильный газъ*, получаемый изъ каменнаго угля, примѣняется какъ топливо въ лабораторіяхъ, въ домашнемъ обиходѣ, для газомоторовъ, для металлургическихъ цѣлей и т. д. Его сравнительно легко имѣть въ распоряженіи, благодаря широкому распространенію газовыхъ заводовъ. Теплопроизводительная способность его довольно значительна: 5,000—5,500 Кал. на 1 куб. метръ. Сравнительная дороговизна мѣшаетъ примѣненію его въ большихъ производствахъ.

*Естественный газъ*. Въ нефтяныхъ мѣсторожденіяхъ Сѣверной Америки и въ Баку изъ земли выдѣляются большія массы горючаго газа; онъ является спутниками нефти и состоитъ главнымъ образомъ изъ метана— $\text{CH}_4$ .

Начиная съ 1883 года въ Пенсильваніи стали примѣнять этотъ газъ для нагреванія въ жилищахъ и на фабрикахъ; источники его со временемъ истощаются, но, по мѣрѣ передвиженія нефтяной промышленности на Западъ, въ Огіо, Индіанѣ и т. д. открыли новые источники газа, такъ что общая добыча газа ежегодно еще возрастаетъ. Въ 1905-мъ году въ Соединенныхъ Штатахъ насчитывалось 17,000 дѣйствующихъ источниковъ газа, а въ 1902-мъ году добыто 20 миллиардовъ кубическихъ метровъ естественнаго газа, для проведенія котораго служила свѣтъ желѣзныхъ трубъ въ 45,000 километровъ. Теплопроизводительная способность 1 куб. метра этого газа—около 8,000 Кал. Для освѣщенія газъ этотъ не годится.

## Кислородъ.

Полученіе кислорода по такой цѣнѣ, которая бы позволяла примѣненіе его въ отопленіи, представляетъ пока не рѣшенную еще задачу. До сихъ поръ его получали въ небольшихъ количествахъ при помощи перекиси барія  $\text{BaO}_2$  по способу Л. и А. Бринъ; для этого черезъ наполненные окисью барія желѣзные трубы, помѣщенные въ печи, пропустили воздухъ, при чемъ *O* соединился съ окисью барія, а азотъ уходилъ наружу. При пониженіи давленія въ этихъ трубахъ высасывающимъ насосомъ, перекись барія выдѣляла обратно часть кислорода. Въ настоящее время этотъ способъ оставленъ. Многіе заводы, добывающіе кислородъ (въ Берлинѣ, Барменѣ, Парижѣ, Бирмингемѣ, Миланѣ), готовятъ дешевый кислородъ по способу Линде. Послѣдній сгущаетъ атмосферный воздухъ путемъ сжатія и охлажденія, при чемъ весьма остроумно пользуется расширеніемъ сжатого воздуха для пониженія температуры послѣдняго. Такъ какъ жидкій кислородъ при атмосферномъ давленіи кипитъ при  $-182^\circ$ , а азотъ уже при  $-195^\circ$ , то при испареніи ихъ смѣси сперва улетучивается главнымъ образомъ азотъ, а подлѣ конца почти чистый кислородъ. Путемъ фракціонированной перегонки удается выдѣлить оба газа въ чистомъ состояніи въ довольно значительныхъ количествахъ. Въ продажу кислородъ поступаетъ сжатымъ до 100 атмосферъ въ стальныхъ бутылкахъ (бомбахъ); вслѣдствіе дороговизны послѣднихъ его можно примѣнять только для специальныхъ цѣлей: въ медицинѣ, для спасательныхъ аппаратовъ и для

нѣкоторыхъ видовъ освѣщенія. Если одновременно требуется и водородъ для гремучаго газа (для пайки и свариванія), то оба газа готовятся для даннаго случая *электролитически*. Пламя гремучаго газа примѣняется преимущественно для аутогеннаго свариванія (паянія безъ припоя) желѣзныхъ листовъ, а также для проворачиванія дыръ въ толстыхъ плитахъ, которое производится съ помощью особой паяльной горѣлки, позволяющей смѣшиваніе *обоихъ газовъ* передъ сожженіемъ. Для такого свариванія требуется *возстановительное* пламя смѣси газовъ, въ которой на 1 об. кислорода приходится 4 об. водорода.

---

## Производство холода.

Литт.: *H. Lorenz, Neuere Kühlmaschinen, 1901.*

Въ техникѣ охлажденіе примѣняется: 1) для прекращенія или замедленія химическихъ и физиологическихъ процессовъ разложенія вещества: въ бродильной технологіи, а именно въ пивовареніи—для охлажденія бродящаго сусла и при выдержкѣ пива въ погребахъ, для консервированія питательныхъ веществъ какъ въ промышленности, такъ и въ домашнемъ обиходѣ (бойни, комнатные ледники), при морской перевозкѣ мяса, рыбы и т. д. Во всѣхъ этихъ случаяхъ роль холода состоитъ въ приостановкѣ развитія микроорганизмовъ, такъ какъ холодъ наравнѣ съ сухостью является превосходнымъ антисептикомъ; 2) для улучшенія условий химическаго взаимодействія: при выдѣленіи глауберовой соли изъ смѣси растворовъ сѣрнокислаго магнія и поваренной соли, при выдѣленіи парафина и стеарина изъ жидкихъ маселъ и т. д. и 3) для охлажденія воздуха въ театрахъ, больницахъ, залахъ засѣданій и т. д., а въ будущемъ, вѣроятно, и во всякихъ жилыхъ помѣщеніяхъ.

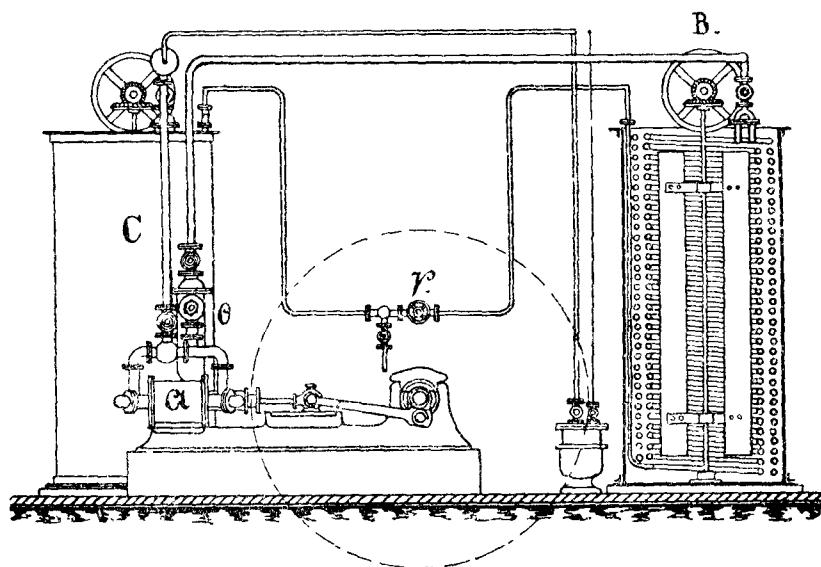
Въ прежнее время для охлажденія пользовались только льдомъ естественнаго происхожденія. Такъ какъ удовлетвореніе постоянно возрастающаго спроса на холодъ является въ данномъ случаѣ очень необезпеченнымъ (метеорологическія условія), то въ настоящее время приготовляютъ съ помощью холодильныхъ машинъ искусственный ледъ или же охлаждаютъ до  $-10^{\circ}$  и ниже соляные растворы и проводятъ ихъ по системамъ трубъ въ тѣ помѣщенія, погреба и т. д., въ которыхъ требуется установить низкую температуру. Такой способъ охлажденія помѣщеній при помощи соляныхъ растворовъ весьма распространенъ въ настоящее время, такъ какъ онъ выгоднѣе и опрятнѣе, чѣмъ охлажденіе при помощи льда. Иногда же прямо охлаждаютъ воздухъ, поступающій въ данное помѣщеніе.

### *Холодильныя машины, работающія сжатіемъ газовъ.*

Искусственный холодъ получается обыкновенно при помощи машинъ, работающих сжатіемъ газовъ; сжимаемые газы переходятъ въ жидкое состояніе вслѣдствіе большого давленія и охлажденія, а затѣмъ дѣйствіемъ разрѣжающаго насоса эти жидкости опять переводятся въ газообразное состояніе. Теплота, затрачиваемая на испареніе, отнимается у соляного раствора, циркулирующаго по трубамъ. Большинство изъ машинъ для производства холода употребляютъ безводный амміакъ—*амміачныя машины*, на примѣръ, машина Линде, другія же работаютъ съ безводной сѣрнистой кислотой или съ углекислотой, труднѣе подвергающейся сжиженію. Эфиръ, хлористый метилъ, окись метила и т. п. вещества—менѣе пригодны для этой цѣли: они и дороже, труднѣе испаряются и полезное дѣйствіе ихъ незначительно.

Рис. 16 изображает аммиачную машину Линде в горизонтальном и вертикальном разрывах (по сообщению Общества производствъ машинъ Линде для дѣланія льда въ Висбаденѣ). Насосъ (компрессоръ)—А, сгуститель (конденсаторъ)—В и испаритель (рефрижераторъ, образователь льда)—С вмѣстѣ съ трубами образуютъ замкнутую систему, въ которой аммиакъ совершаетъ опредѣленный круговоротъ. Насосъ сжимаетъ газъ въ конденсаторѣ, гдѣ

Вертикальный разрывъ.



Горизонтальный разрывъ.

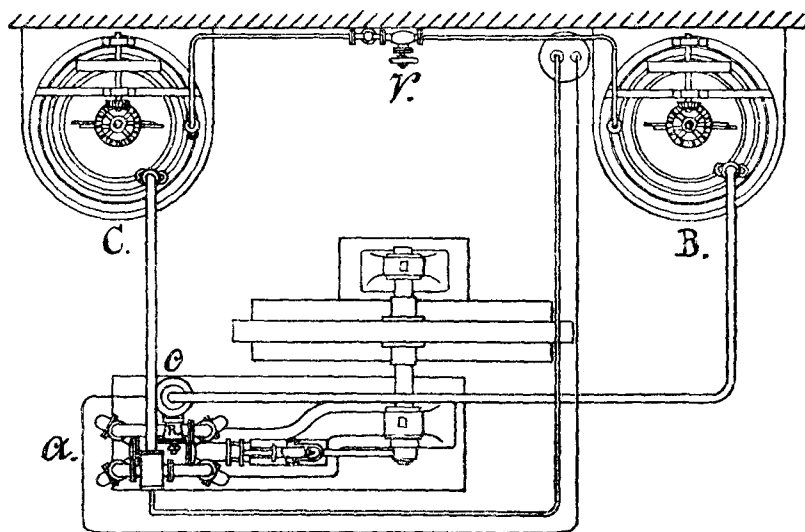


Рис. 16.

послѣдній переходитъ въ жидкость вслѣдствіе давленія и охлажденія водой; изъ конденсатора жидкій аммиакъ поступаетъ черезъ вентиль *V*, регулирующий количество протекающей жидкости, въ испаритель *C*, въ которомъ жидкость подѣ действиемъ разряжающаго насоса испаряется и производитъ холодъ. Въ сгустителѣ имѣетъ мѣсто гораздо большее давленіе, чѣмъ въ испарителѣ; разграничиваются эти области разныхъ давленій въ регуляторѣ. Въ данномъ случаѣ примѣняется насосъ двойного дѣйствія нагнетательный и разряжающій

съ 4 вентилями: при каждомъ ходѣ поршня онъ выкачиваетъ черезъ одинъ вентиль амміачный газъ и нагнетаетъ его черезъ другой вентиль въ конденсаторъ. Онъ приводится въ дѣйствіе паровой машиной, съ которой связанъ или прямо, или путемъ трансмиссіи.

Какъ конденсаторъ, такъ и рефрижераторъ состоятъ изъ одной или нѣсколькихъ желѣзныхъ спиральныхъ трубокъ, концы которыхъ соединены между собой безъ фланцевъ. Трубки конденсатора окружены охлаждающей ихъ водой, которая приводится въ движеніе мѣшалкой; все тепло сжатія и сжиженія передается этой водѣ. Въ рефрижераторѣ трубки помѣщены въ растворъ поваренной соли или хлористаго кальція, которые при этомъ охлаждаются до  $-10^{\circ}$ — $-20^{\circ}$ . Этотъ охлажденный, не подвергающійся замерзанію, соляной растворъ нагнетается насосомъ во вторую систему трубокъ (не показанную на рисункѣ), которая проведена по помѣщеніямъ, подлежащимъ охлажденію, и затѣмъ возвращается въ рефрижераторъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ (напримѣръ, въ пивовареніи), для охлаждения употребляется не соляной растворъ, а обыкновенная вода. Если же желаютъ получить при помощи машины искусственный ледъ, то спиральныя трубки рефрижератора помѣщаются въ четырехугольный ящикъ, наполненный солянымъ растворомъ, который при помощи мѣшалки поддерживается въ постоянномъ движеніи; въ этотъ соляной растворъ погружаютъ узкіе жестяные ящики съ водой, которая въ нихъ и замерзаетъ. Для отдѣленія кусковъ льда отъ стѣнокъ сосудовъ, послѣдніе погружаютъ на нѣсколько секундъ въ горячую воду. Погруженіе въ растворъ и обратное выниманіе жестяныхъ сосудовъ производятся при помощи подъемныхъ крановъ.

Пригодность какого-либо вещества для производства холода опредѣляется его точкой кипѣнія, теплотой испаренія и теплоемкостью въ жидкомъ состояніи; кромѣ того, конечно, это вещество не должно дѣйствовать разъѣдающимъ образомъ на металлы, изъ которыхъ сдѣлана машина. Безводная сѣрнистая кислота и углекислота не дѣйствуютъ на металлы;  $\text{NH}_3$  въ присутствіи кислорода весьма энергично дѣйствуетъ на мѣдь, но не на желѣзо, почему амміачныя машины и изготовляются исключительно изъ желѣза. Этиловый эфиръ  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  съ т. кип.  $+35^{\circ}$ , который первоначально былъ примѣненъ Карре для данной цѣли, имѣетъ слишкомъ высокую точку кипѣнія; упругость пара его при  $-10^{\circ}$  всего 0,15 атм. Упругости пара наиболѣе употребительныхъ производителей холода имѣютъ слѣдующія величины по опредѣленію Г. Лоренца:

Абсолютная упругость пара, кгр. на кв. сант. (атм.)

|                  | $\text{NH}_3$ | $\text{SO}_2$ | $\text{CO}_2$ |
|------------------|---------------|---------------|---------------|
| $-20^{\circ}$ Ц. | 1,90 кгр.     | 0,65 кгр.     | 20,3 кгр.     |
| $-10^{\circ}$ "  | 2,92 "        | 1,04 "        | 28,1 "        |
| $0^{\circ}$ "    | 4,35 "        | 1,58 "        | 35,4 "        |
| $+10$ "          | 6,27 "        | 2,34 "        | 45,7 "        |
| $+20$ "          | 8,79 "        | 3,35 "        | 58,1 "        |
| $+30$ "          | 12,01 "       | 4,67 "        | 73,1 "        |

Точки кипѣнія  $-32^{\circ}$   $-8^{\circ}$   $-78^{\circ}$   
(крит. темп.  $+31,4^{\circ}$ ).

Такимъ образомъ, амміачная машина при  $+20^{\circ}$  работает въ конденсаторѣ подъ 8,79 атм., при  $+30^{\circ}$  — подъ давленіемъ 12,01 атм., давленія же въ испарителѣ при  $-10^{\circ}$  и  $-20^{\circ}$  будутъ соответственно 2,92 атм. и 1,90 атм. Давленія въ машинкахъ, работающих сѣрнистой кислотой, значительно, меньше; при  $-20^{\circ}$  въ испарителѣ давленіе ниже атмосферы. Наоборотъ, въ машинахъ съ углекислотой давленія очень велики, но особыхъ техническихъ затрудненій они не вызываютъ.

Теплоты испаренія, также какъ и теплоемкости жидкостей, сильно измѣняются съ температурой. Если изъ теплоты испаренія, взятой при средней температурѣ испарителя, напримѣръ, при  $-10^{\circ}$ , вычесть то количество теплоты, которое было отнято у сгущенной жидкости конденсатора, имѣющаго, напримѣръ, температуру  $+20^{\circ}$ , при охлажденіи ея до температуры испарителя, напримѣръ  $-10^{\circ}$ , то разность эта и представитъ количество добытаго машиной холода. Если используемое машиной тепло перечислить съ 1-го килограмма на



1 куб. метръ пара при  $-10^{\circ}$ , то можно составить слѣдующую таблицу производительности холода, считая на 1 куб. метръ объема компрессора:

|                                                                                   | $\text{NH}_3$   | $\text{SO}_2$   | $\text{CO}_2$   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Теплота испаренія на 1 кгр. при $-10^{\circ}$                                     | 322,3 Кал.      | 93,4 Кал.       | 61,5 Кал.       |
| Теплота жидкости на 1 кгр. при охлажденіи съ $+20^{\circ}$ до $-10^{\circ}$ . . . | 27,5 Кал.       | 9,8 Кал.        | 17,8 Кал.       |
| Получается холода на 1 кгр. при $-10^{\circ}$                                     | 294,8 Кал.      | 83,6 Кал.       | 43,7 Кал.       |
| Вѣсь 1 куб. м. газа при $-10^{\circ}$ . . .                                       | 2,32 кгр.       | 3,04 кгр.       | 69,9 кгр.       |
|                                                                                   | (при 2,92 атм.) | (при 1,04 атм.) | (при 27,1 атм.) |
| Получается холода на 1 куб. м. при $-10^{\circ}$                                  | 683 Кал.        | 254 Кал.        | 3055 Кал.       |

Въ виду этого, при равной производительности холода, машины, работающія углекислотой, нуждаются въ самомъ меньшемъ компрессорѣ, а машины съ сѣрнистой кислотой—въ самомъ большемъ.

Въ машинѣ, работающей сжатіемъ, газъ совершаетъ „круговой процессъ“: послѣ ряда измѣненій давленія, объема и температуры газъ вновь возвращается къ первоначальному состоянію (рис. 17). Теплота, поглощаемая въ рефрижераторѣ  $Q_1$ , равна теплотѣ  $Q$ , выделяющейся въ конденсаторѣ и передаваемой водѣ холодильника, минусъ количество тепла  $Q_2$ , соотвѣтствующее работѣ сжатія, такъ что  $Q_1 = Q - Q_2$  или  $Q = Q_1 + Q_2$ . Въ то время какъ въ паровой машинѣ изъ тепла получается механическая работа, машина, работающая сжатіемъ газовъ, при чемъ теплота изъ приемника низкой температуры (испарителя) переносится въ приемникъ съ болѣе высокой температурой (конденсаторъ), требуетъ затраты механической работы, которая превращается въ теплоту. Эту работу  $Q_2$  долженъ производить компрессоръ и ея размѣрами прежде всего опредѣляется полезное дѣйствіе машины. Это полезное дѣйствіе тѣмъ выше и затрата работы  $Q_2$  тѣмъ менѣе, чѣмъ болѣе расходъ воды холодильника  $Q$ . Кромѣ того, требуется затрата работы на передвиженіе воды въ холодильникъ и на передвиженіе охлажденной жидкости (напр., въ погребахъ пивовареннаго завода); далѣе надо учесть потери отъ неплотнаго запиранія вентилей и т. д. Въ цѣломъ общая затрата работы мало разнится для трехъ указанныхъ типовъ машинъ; на 1 лошадиную силу добывается около 2000 отрицательныхъ калорій, что соотвѣтствуетъ 20 кгр. льда (теплота плавленія льда 79 Кал.).

#### Абсорбціонныя холодильныя машины.

Старѣйшей ледяной машиной можно считать амміачную абсорбціонную машину Ф. Карре, работающую съ крѣпкимъ воднымъ амміакомъ; въ настоящее время ее изготовляютъ въ значительно усовершенствованномъ видѣ Унионъ въ Галле (Vaas и Littmann) и Понтифексъ и Вюрцъ въ Лондонѣ. Водный амміакъ подвергается нагреванію и выделяющийся газъ сгущается въ жидкость подъ своимъ собственнымъ давленіемъ, при чемъ его, конечно, охлаждаютъ. Пары амміака затѣмъ поглощаются находящейся въ особомъ сосудѣ, охлажденной жидкостью (растворомъ хлористаго кальція), что, конечно, обуславливаетъ быстрое испареніе сгущеннаго амміака. Машина работаетъ непрерывно и безъ компрессора; затрата энергіи довольно благоприятна при высокой наружной температурѣ, какъ напр. подъ тропиками.

Въ вакуумной ледяной машинѣ Эд. Карре и Виндгаузена воду подвергаютъ испаренію, выкачивая пары ея насосомъ и одновременно поглощая ихъ крѣпкой сѣрной кислотой; при этомъ въ ледъ превращается около  $\frac{5}{8}$  воды. Получающуюся при этомъ разбавленную сѣрную кислоту можно вновь выпарить до  $60^{\circ}$  Боме, но это, конечно, весьма неудобно. Машина эта пригодна только для полученія льда, но и для этой цѣли она, какъ кажется, рѣдко примѣняется.

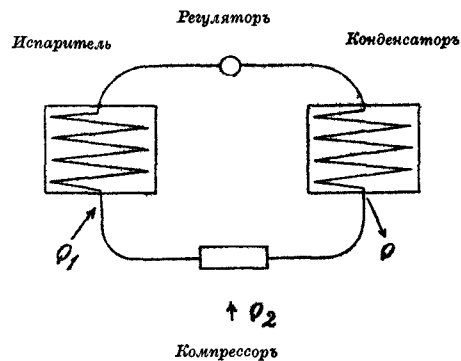


Рис. 17.

*Воздушныя холодильныя машины*

Виндгаузена и Белль-Колемана производятъ холодъ расширеніемъ сгущеннаго атмосфернаго воздуха. Если сжать воздухъ до трехъ атмосферъ, то онъ нагревается при этомъ болѣе, чѣмъ на  $100^{\circ}$ ; если же такой сгущенный воздухъ охладить водой, осушить его и дать въ другомъ цилиндрѣ расшириться до атмосфернаго давленія, такъ чтобы онъ при расширеніи производилъ работу, то онъ охладится болѣе чѣмъ на  $100^{\circ}$ . Сравнительно съ другими машинами, работающими сжатіемъ газовъ, она представляетъ то неудобство, что для полученія одинаковаго охлажденія, для нея требуется гораздо больший объемъ работающихъ цилиндровъ и потому она и не можетъ съ ними конкурировать.

---

## Технологія воды.

Литт.: *F. Fischer*, Das Wasser, 1902.—*Kröhnke*, Reinigung des Wassers, 1900.—*Gärtner*, Leitfaden der Hygiene, 1905.—*König*, Verunreinigung der Gewässer, 1899.—*Jurisch*, Verunreinigung der Gewässer, 1890.

Естественныя воды можно, смотря по содержанію въ нихъ плотнаго остатка и по происхожденію ихъ, раздѣлить на нѣсколько группъ: на метеорную воду, источниковую и колодезную воду, ручьевую и рѣчную воду, болотную и озерную воду, морскую воду. Метеорная вода представляетъ самую чистую изъ естественныхъ водъ; послѣ продолжительнаго дождя она часто почти химически чиста. Она содержитъ въ себѣ всегда кислородъ, азотъ и слѣды озона,—по большей части также слѣды азотной кислоты и азотнокислаго аммонія, сульфаты, NaCl, известковыя соли, силикаты, органическія вещества (пыль во взвѣшенномъ состояніи), а въ городахъ часто также свободныя сѣрнистую и сѣрную кислоту (1 литръ воды изъ долго лежавшаго снѣга въ Мюнхенѣ содержалъ 61 миллигр. кислоты).

Метеорная вода, просачиваясь черезъ почву, собирается надъ непроницаемыми для нея почвенными слоями въ видѣ грунтовыхъ водъ, уровень которыхъ повышается и падаетъ смотря по количеству метеорныхъ осадковъ. Если она выступаетъ гдѣ-нибудь на поверхность земли, то ее называютъ источниковой или ключевой водой (мелкіе и глубокіе колодцы). Эти воды богаты растворенными веществами: смотря по почвѣ, черезъ которую онѣ протекають, онѣ содержатъ NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, гипсъ и въ особенности двууглекислыя соли извести и магнезіи. Воды, богатые углекислотой, такъ называемыя „кислыя“,—особенно богаты двууглекислыми солями. Воды ручьевъ и рѣкъ менѣе богаты растворенными веществами, вслѣдствіе обдѣлѣнія углекислотой и осажденія ихъ составными частями рѣчного русла, а также вслѣдствіе разжиженія ихъ дождями; однако часто онѣ содержатъ много веществъ во взвѣшенномъ состояніи (глину). Воду съ большимъ содержаніемъ щелочныхъ земель называютъ „жесткой“, съ малымъ— „мягкой“, и содержаніе щелочныхъ земель въ водѣ выражають градусами жесткости; нѣмецкій градусъ жесткости равняется 1 миллигр. CaO или эквивалентному ему количеству MgO (0,71 mgr.) въ 100 к. с. воды.

### 1. Вода для питья.

Совершенно чистая вода для питья не годится, она имѣетъ непріятный привкусъ, который улучшается отъ небольшого количества солей. Содержаніе минеральныхъ веществъ въ хорошей питьевой водѣ можетъ колебаться внутри широкихъ предѣловъ и доходить до 600 миллиграммовъ въ литрѣ и болѣе. Такъ напр., въ литрѣ хорошей водопроводной воды нѣмецкихъ городовъ содержится:

|             | Плотный остатокъ | Потеря при прокаливаніи | CaO | MgO | Cl | SO <sub>3</sub> | N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Градусы жесткости | KMnO <sub>4</sub> въ mgr. |
|-------------|------------------|-------------------------|-----|-----|----|-----------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Вюрцбургъ . | 782              | 182                     | 227 | —   | 16 | 211             | 9,5                           | —                 | 1,1                       |
| Ганноверъ . | 580              | 102                     | 181 | 22  | 77 | 104             | 2,3                           | 21,2              | 1,7                       |
| Альтона .   | 324              | 98                      | 76  | —   | 66 | 57              | —                             | —                 | 14,6                      |
| Висбаденъ . | 82               | 14                      | 33  | —   | 7  | 4               | —                             | —                 | 1,6                       |

Содержаніе отдѣльных составныхъ частей въ водопроводной водѣ Ганновера (почвенныя воды изъ долины Лейна) слѣдующимъ образомъ мѣнялось при сухой и дождливой погодѣ:

|                | CaO      | MgO     | Cl      | Жесткость |
|----------------|----------|---------|---------|-----------|
| Май 1904 . . . | 171 mgr. | 23 mgr. | —       | 20,3°     |
| Іюнь " . . .   | 204 "    | 31 "    | 69 mgr. | 24,7°     |
| Мартъ 1906 . . | 149 "    | 20 "    | 37 "    | 17,7°     |
| Августъ " . .  | 170 "    | 23 "    | 64 "    | 20,2°     |

Хлоръ большей частью находится въ видѣ NaCl (KCl), сѣрная кислота въ видѣ  $\text{CaSO}_4$ ; обыкновенно изъ всѣхъ солей въ преобладающемъ количествѣ является двууглекислый кальцій, магnezія въ видѣ двууглекислой находится уже въ меньшемъ количествѣ (также въ видѣ сѣрнокислой и хлористой);  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ —по большей части находятся только слѣды. Соли въ количествѣ 250—400 mgr. на литръ, даже NaCl и  $\text{MgCl}_2$  не ощущаются на вкусъ. Щелочныя земли, обуславливающія жесткость воды, допустимы въ питьевой водѣ до 30°, даже до 50° жесткости; но такъ какъ питьевая вода употребляется и для другихъ цѣлей—для варки пищи, для стирки бѣлья, для заводскихъ цѣлей, то всегда слѣдуетъ предпочитать жесткой водѣ мягкую. Содержаніе желѣза нежелательно, такъ какъ выдѣляющійся  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  мутитъ воду; отъ небольшихъ количествъ желѣза освобождаются провѣтриваніемъ воды и фильтрованіемъ въ особыхъ приборахъ для удаленія желѣза изъ воды.

Рѣшающее значеніе для употребленія воды какъ питьевой имѣетъ содержаніе въ ней *органическихъ веществъ*, живыхъ бактерій и суспендированныхъ или растворенныхъ органическихъ веществъ. По воззрѣніямъ современной гігіены, тифъ, холера и другія связанныя съ бактеріями болѣзни распространяются преимущественно черезъ питьевую воду (холера въ Гамбургѣ 1892 года, тифъ въ Гельзенкирхенѣ 1901 года); нечистоты, выдѣленные однимъ больнымъ и попавшія въ источникъ или въ водопроводъ, могутъ заразить всю мѣстность. Питьевая вода должна быть вполне свободна отъ всякихъ патогенныхъ бактерій и вообще не должна содержать въ 1 куб. сант. болѣе 100—200 жизнеспособныхъ зародышей бактерій, хотя большинство ихъ и безвредно.

Лишенные жизни органическія вещества обыкновенно безвредны, но часто дѣлають противными вкусъ, запахъ и цвѣтъ воды. Такъ какъ они по большей части происходятъ изъ человѣческихъ и животныхъ экскрементовъ, то при замѣтномъ содержаніи ихъ въ водѣ послѣдняя не должна быть употребляема для питья, въ особенности, если еще доказана связь этой воды съ мѣстами, гдѣ находятся эти экскременты. Органическіе отбросы фабрикъ (см. ниже) или растительные остатки изъ болотъ, напр., вредны тѣмъ, что служатъ пищей для бактерій и подвергаются процессамъ гніенія съ выдѣленіемъ дурно пахнущихъ веществъ.

Открытіе присутствія живыхъ бактерій есть дѣло бактериологическаго изслѣдованія. Химикъ же опредѣляетъ органическія вещества по степени ихъ окисляемости титрованіемъ марганцовокислымъ калиемъ въ сѣрно-кисломъ растворѣ; хорошая питьевая вода требуетъ для обезцвѣчиванія не болѣе 2—5 mgr.  $\text{KMnO}_4$  на литръ воды. Азотнокислыя, азотистокислыя и амміачныя соли также органическаго происхожденія (если не происходятъ изъ атмосферы); обѣихъ послѣднихъ также должно быть не болѣе какъ слѣды, такъ какъ онѣ указываютъ на присутствіе подвергающихся еще разложенію азотистыхъ веществъ; азотнокислыя же соли допустимы и въ нѣсколько большихъ количествахъ, въ особенности, если доказано, что онѣ происходятъ изъ вполне свободныхъ отъ органическаго вещества азотнокислыхъ солей почвы. Большое количество хлористыхъ солей часто также указываетъ на близкое къ водѣ сосѣдство человѣческихъ экскрементовъ. Для полнаго сужденія о качествѣ питьевой воды необходимо, кромѣ химическаго анализа ея, изслѣдованіе близъ лежащей мѣстности.

Хорошая питьевая вода должна содержать растворенный кислородъ, притомъ въ большемъ отношеніи къ растворенному въ ней азоту, чѣмъ отношеніе, существующее между этими газами въ воздухѣ; органическія вещества поглощаютъ кислородъ. Далѣе, вода должна быть прохладна (7—11°) и вполне прозрачна.

Наилучшая питьевая вода имѣется въ горахъ, гдѣ она обильно насыщается воздухомъ въ небольшихъ, скатывающихся съ горъ, ручьяхъ и вполнѣ освобождается отъ органическихъ веществъ. Въ древности такія горныя воды часто проводились по акведукамъ на большія разстоянія. Современные города по большей части снабжаются грунтовой водой; если ее брать съ достаточной глубины и въ ненаселенномъ мѣстѣ, то она можетъ совсѣмъ не содержать бактерій, такъ какъ почвенные слои дѣйствуютъ наподобіе фильтровъ; для такой воды добавочное искусственное фильтрованіе излишне. Но во многихъ мѣстахъ съ недостаточнымъ количествомъ грунтовой воды приходится пользоваться рѣчной (Гамбургъ, Альтона, Магдебургъ, Бременъ); въ такомъ случаѣ необходима фильтрація, такъ какъ наши рѣки вообще надо считать „зараженными“. Для этого устраиваютъ большія фильтровальныя площади изъ булыжника и песка, которыя, покрываясь слоемъ тонкаго осадка изъ воды, даютъ прозрачную воду и, при фильтрованіи со скоростью не выше 100 миллим. въ часъ, доводятъ содержаніе бактерій въ 1 к. с. до 100—200 штукъ; высшаго результата при такой фильтраціи получить нельзя. Хуже всего вода изъ подпочвенныхъ слоевъ городской мѣстности: въ большинствѣ случаевъ она совершенно не пригодна для питья, если только ея не забираютъ при помощи трубъ съ очень большой глубины.

Снабженіе городовъ хорошей водой для питья и другихъ цѣлей въ связи съ устройствомъ канализаціи значительно оздоровило ихъ и почти подавило въ зародышѣ всякія эпидеміи. При этомъ важно не только качество воды, но и количество ея: въ день на человѣка ея должно приходиться до 150 литровъ, что даетъ возможность какъ въ маломъ, такъ и въ большомъ дѣлѣ поддерживать чистоту и быстро удалять изъ дома и города всякіе отбросы отхожихъ мѣстъ и кухни.

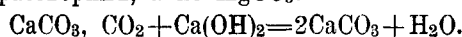
При очисткѣ небольшихъ количествъ воды для удаленія бактерій употребляютъ фильтры изъ кизельгура, асбеста, пористыхъ глиняныхъ пластинокъ (микромембраны), губчатого желѣза, угля и др.; въ особенности практичны и удобны фильтры Беркефельда изъ кизельгура (инфузорной земли), но рассчитывать на устраненіе ими бактерій можно только въ томъ случаѣ, если они подвергаются частой чисткѣ и стерилизаціи. Болѣе вѣрный пріемъ стерилизаціи воды—это продолжительное кипяченіе. Вещества, придающія водѣ запахъ и привкусъ, напр. въ дистиллированной водѣ на корабляхъ, удаляются при помощи угольныхъ фильтровъ. При прохожденіи по длиннымъ свинцовымъ трубамъ вода можетъ иногда растворять свинецъ, если она содержитъ кромѣ кислорода еще и свободную углекислоту и немного солей.

## 2. Вода для паровыхъ котловъ.

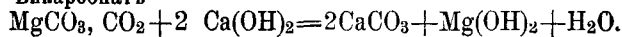
Хорошая вода для питанія паровыхъ котловъ не должна дѣйствовать химически на желѣзо и давать большую накипь. Котельное желѣзо разѣдается свободными кислотами, а также органическими гумусовыми кислотами, жирами (изъ которыхъ отщепляются кислоты), сероводородомъ и другими химическими веществами. Наибольшія поврежденія котлы испытываютъ отъ *ржавленія* на счетъ кислорода поступающей въ котель воды, чему весьма содѣйствуютъ контактнымъ образомъ всякія соли, включая и NaCl: только щелочныя вещества, какъ сода, бура, уменьшаютъ склонность желѣза къ ржавленію. Часто ржавчина выѣдаетъ строго очерченные дыры по отчасти не выясненнымъ причинамъ. Котлы морскихъ судовъ, питаемые морской водой, сильно страдаютъ отъ ржавленія, а потому для современныхъ сложныхъ трубчатыхъ котловъ на военныхъ и торговыхъ судахъ примѣняется теперь только перегнанная вода. При отсутствіи воздуха желѣзо при дѣйствіи на него воды уже при 100° начинаетъ медленно выдѣлять водородъ и покрывается защищающимъ его слоемъ закисъ-окиси желѣза; магnezіальныя соли способствуютъ этому процессу по обратимой реакціи:  $\text{MgSO}_4 + \text{FeO} \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{FeSO}_4$ , кальціевыя же соли затрудняютъ эту реакцію, осаждавая гидратъ окиси магнія:  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ .

Образование *котельной накипи* происходит на счет находящихся въ растворенномъ видѣ во всякой водѣ двууглекислыхъ солей извести и магнезіи, сѣрноокислой извести, а также силикатовъ, не считая всякихъ суспендированныхъ въ водѣ веществъ. Двууглекислыя соли кальція и магнезіи разлагаются, при нагрѣваніи воды до кипѣнія, на свободную уголекислоту и средній углекислый кальцій или основную углекислую магнезію и  $Mg(OH)_2$ , которыя сейчасъ же выпадаютъ въ осадокъ. Гипсъ, растворимый въ 500 частяхъ воды, выделяется постепенно при выкипаніи воды въ видѣ плотныхъ корокъ. Передача тепла при образованіи накипи значительно затрудняется, такъ что на испареніе воды требуются значительно большія количества угля; еще хуже поврежденія котельныхъ стѣнокъ путемъ прогоранія, при чемъ образуются вздутія и трещины и котелъ можетъ взорваться; не мало страдаетъ котелъ и при отбиваніи накипи. Поэтому всѣ жесткія воды должны быть предварительно очищаемы, въ особенности для современныхъ сложныхъ и трубчатыхъ котловъ.

Для борьбы съ образованіемъ накипи прибѣгаютъ къ *химической очисткѣ* воды путемъ прибавленія къ водѣ различныхъ реактивовъ передъ поступленіемъ ея въ котелъ, при чемъ образователи накипи переходятъ въ осадокъ. Наиболѣе подходящими реактивами обыкновенно являются *подкая известь* и *сода* или *подкѣй натръ*: на 1 молекулу двууглекислаго кальція надобна одна молекула, а для двууглекислаго магнезіи двѣ молекулы  $CaO$ , такъ какъ только  $Mg(OH)_2$  не растворимъ, а не  $MgCO_3$ .

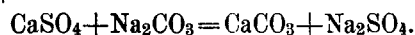


Бикарбонатъ



Свободная уголекислота въ водѣ также требуетъ соотвѣтственной прибавки  $Ca(OH)_2$ .

Для удаленія извести, содержащейся въ гипсѣ, прибавляютъ эквивалентное ей количество соды:



Легко растворимыя щелочноземельныя соли  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  также должны перейти въ осадокъ; соли магнезіи при повышенномъ давленіи реагируютъ съ углекислымъ кальціемъ изъ накипи и даютъ  $Mg(OH)_2$  и растворимую кальціевую соль. Химическая очистка воды должна основываться на предварительномъ анализѣ воды; обыкновенно достаточно опредѣлить общую жесткость, постоянную жесткость и содержаніе магнезіи.

Если воду прокипятить нѣкоторое время, то бикарбонаты, разлагаясь, выпадаютъ, а въ растворѣ остаются  $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgSO_4$  и  $MgCl_2$ , которые обуславливаютъ „постоянную“ жесткость  $H_p$ ; разность между общей и постоянной жесткостью—„временная“, жесткость  $H_t$  служить для вычисленія количества бикарбонатовъ. Для осажденія бикарбонатовъ требуется одна молекула  $CaO$ , для солей постоянной жесткости одна молекула  $Na_2CO_3$  и для магнезійныхъ солей еще одна молекула  $CaO$  для превращенія  $MgCO_3$  въ  $MgO$  и  $CaCO_3$ . Такимъ образомъ, для очистки 1-го литра воды требуется (*J. Pfeiffer, Z. angew. Chemie, 1902, стр. 198*):

мгр.  $CaO$ :  $10 H_t + 1,4 MgO$

мгр.  $Na_2CO_3$ :  $18,9 H_p$ ;

такъ какъ 1° жесткости = 10 мгр.  $CaO$ , 1 мгр.  $MgO$  эквивалентенъ 1,4 мгр.  $CaO$  и 18,9 мгр.  $Na_2CO_3$  эквивалентны 10 мгр.  $CaO$ .

Примѣръ: Въ водопроводной водѣ въ Ганноверѣ найдено: общая жесткость 21,2°, а именно 181 мгр.  $CaO$  и 22 мгр.  $MgO$ , соотвѣтствующія 212 мгр.  $CaO$  въ литрѣ; временная жесткость  $H_t = 15,2^\circ$ , постоянная жесткость  $H_p = 6^\circ$ ; общее количество магнезіи 22 мгр. въ литрѣ. Поэтому для очистки на 1 литрѣ воды надо взять

$CaO$  :  $152 + 31 = 183$  мгр.

$Na_2CO_3$  :  $18,9 \times 6,0 = 113$  мгр.

Ходъ анализа слѣдующій: 500 к. с. воды при кипяченіи титруютъ децинормальной  $HCl$  съ индикаторомъ ализариномъ; количество потраченной кислоты показываетъ количество бикарбонатовъ  $H_t$ . Средній растворъ при кипяченіи осаждаютъ избыткомъ титрован-

наго раствора соды и ёдкого натра; въ фильтратъ избытокъ щелочи оттитровываютъ кислотой съ метилоранжемъ; количество пошедшей на осаждение щелочи даетъ общую жесткость. Въ нейтрализованной водѣ можно опредѣлить объемнымъ анализомъ магнѣзію, осаждаѣя ее избыткомъ титрованной известковой воды. При точномъ вѣсовомъ анализѣ требуется еще опредѣленіе щелочей и углекислоты. Опредѣленіе жесткости титрованіемъ мыльнымъ растворомъ должно быть оставлено въ виду его неточности.

Такъ какъ ёдкая известь и сода, реагируя, даютъ углекислый кальцій и ёдкій натръ, то въ приведенномъ примѣрѣ можно вмѣсто 183 мгр.  $\text{CaO}$  и 113 мгр.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  съ такимъ же успѣхомъ взять 85,3 мгр.  $\text{NaOH} + 123$  ( $= 183 - 60$ ) мгр.  $\text{CaO}$ . Часто ёдкій натръ одинъ представляетъ прекрасный очистительный матеріалъ, а именно, когда въ водѣ содержатся эквивалентныя количества бикарбонатовъ и солей, дающихъ постоянную жесткость; если послѣднія преобладаютъ, то для очистки берутъ ёдкій натръ и соду. Избытокъ очищающихъ реактивовъ, въ особенности трудно растворимаго гидрата извести, несомнѣнно, вреденъ.

На холоду всѣ эти реакціи протекаютъ медленно, вслѣдствіе большаго разжиженія. Если очистка ведется холоднымъ способомъ, то слѣдуетъ оставить воду съ прибавленными реактивами на 24 часа при перемѣшиваніи; скорѣе идетъ осажденіе при нагреваніи. Въ лучшемъ случаѣ вода послѣ очистки имѣетъ около 20 жесткости, соответствующей растворимости въ водѣ  $\text{CaCO}_3$ . Очищенную воду испытываютъ шавелевокислымъ аммоніемъ и лакмусовой бумагой.

Для очистки воды въ большихъ размѣрахъ на желѣзныхъ, напримѣръ, дорогахъ пользуются двумя большими резервуарами; въ одномъ изъ нихъ происходитъ осажденіе и освѣтленіе, а во второй поступаетъ очищенная прозрачная вода. Далѣе, существуетъ цѣлый рядъ автоматически дѣйствующихъ аппаратовъ; одинъ изъ такихъ аппаратовъ Дерво-Рейсера изображенъ на рис. 18. Сырая неочищенная вода черезъ кранъ *A* втекаетъ въ ящикъ съ поплавкомъ *B* и отсюда черезъ *b*—въ широкую трубку *C* сосуда *G*, въ которомъ происходитъ осажденіе. Въ сосудѣ *D* находится растворъ соды, а въ *E* изготавляется известковое молоко. Растворъ соды проходитъ черезъ сосудъ *d* и сифонную трубку въ трубку *C*; притокъ его урегулированъ разъ навсегда при помощи поплавка *B*, соединеннаго при помощи цѣпи *g* съ выпускнымъ краномъ. Такъ какъ при непрерывной очисткѣ весьма трудно имѣть известковое молоко одинаковой крѣпости, то Дерво-Рейсеръ употребляетъ вмѣсто известковаго молока прозрачную насыщенную известковую воду, для приготовления которой служитъ конусообразный сосудъ *F*; 1 литръ этой воды при 15° содержитъ 1,32 гр.  $\text{CaO}$ . Известковое молоко поступаетъ черезъ кранъ *e* и воронку съ трубкой *f* въ сосудъ *F*, куда также снизу входитъ неочищенная вода изъ *B* черезъ среднюю трубку *c*, взмучивая при этомъ частицы извести; насыщенная известью вода, подымаясь вверхъ, освѣтляется и вливается черезъ трубку *d* въ *C*, тогда какъ нерастворимый осадокъ отъ времени до времени выпускаютъ черезъ трубку *l*.

Осадокъ, образующійся при очисткѣ воды реактивами, отсѣдается на дно сосуда *G* и можетъ быть удаленъ черезъ *hi*. Вода, постепенно подымаясь вверхъ, перетекаетъ черезъ широкую перепускную трубу на кварцовый фильтр *L* и, освѣтлившись здѣсь окончательно, выходитъ черезъ *M*. Чистка фильтра производится весьма просто: перестановкой крана съ тремя ходами *M* сырая вода пускается съ низу фильтра и одновременно вдувается воздухъ при помощи парового инжектора *Jm*; осѣвшій на кварцовыхъ зернахъ илъ взмучивается и удаляется черезъ *K*.

При помощи аппарата Дерво-Рейсера можно также легко отдѣлать смазочныя масла отъ конденсаціонныхъ водъ, которыя охотно примѣняютъ для питанія паровыхъ котловъ. Если же хотѣть только очистить конденсаціонную воду или вообще удалить только подвѣшенные вещества, то достаточно одного фильтра, въ родѣ описаннаго. При соответственномъ подогреваніи сырой воды, дѣйствіе описанныхъ очистительныхъ аппаратовъ еще болѣе улучшается.

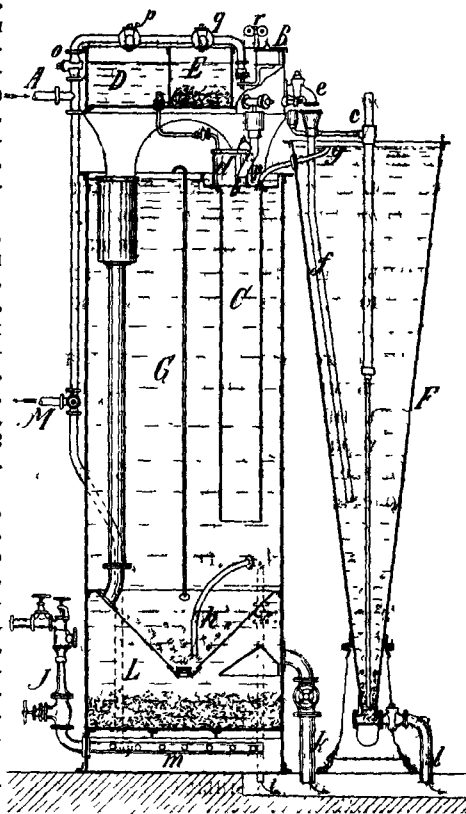


Рис. 18.

При производствѣ химической очистки воды необходимъ тщательный контроль, особенно когда составъ воды мѣняется; точно такъ же необходимо слѣдить, чтобы выпаренная въ котлѣ вода почаще выпускалась вонъ, такъ какъ она постепенно обогащается солями щелочныхъ металловъ и усиливаетъ ржавленіе желѣза.

### 3. Вода для другихъ техническихъ цѣлей.

Требованія, предъявляемыя различными отраслями промышленности къ водѣ, крайне разнообразны.

*Прачечныя* и всѣ промышленныя заведенія, въ которыхъ употребляется мыло, требуютъ мягкую воду, т. е. воду, которая не содержитъ въ себѣ всякихъ, въ томъ числѣ и легко растворимыхъ, солей щелочно-земельныхъ металловъ, потому что они осаждаютъ мыло и уничтожаютъ его дѣйствіе.

*Красильныя и ситцепечатныя* фабрики требуютъ отсутствія въ водѣ щелочныхъ земель и тяжелыхъ металловъ, особенно желѣза, а также кислотъ, такъ какъ эти вещества могутъ или измѣнить окраску тканей, или вызвать неравномѣрность окраски, вслѣдствіе образованія осадковъ.

*Бродильныя производства:* винокурни, пивоваренные заводы, а также и кожевенные заводы требуютъ отсутствія бактерий и вообще органическихъ веществъ, такъ какъ эти послѣднія, способствуя развитію постороннихъ микроорганизмовъ, вредно влияют какъ на прорастаніе, такъ и на самый процессъ броженія.

На *сахарныхъ заводахъ* для диффузіи нельзя примѣнять воды, которая содержитъ много солей, напр. гипса и поваренной соли; такъ какъ первый выкристаллизовывается вмѣстѣ съ сахаромъ, вторая же мѣшаетъ кристаллизациі сахара.

Болѣе подробно вопросъ этотъ будетъ затронутъ при соотвѣтственныхъ производствахъ.

### 4. Сточныя воды фабрикъ и городовъ.

Развитіе промышленности и городовъ сопровождается возрастающимъ загрязненіемъ открытых водовмѣстилищъ, вслѣдствіе чего такія воды могутъ стать совершенно непригодными для питья и домашнихъ надобностей, для рыбоводства, земледѣлія, питанія паровыхъ котловъ, прачечныхъ, кожевенныхъ заведеній, сахарныхъ заводовъ и для другихъ сельскохозяйственныхъ и промышленныхъ потребностей. Прежнее пользованіе рѣчной водой въ густонаселенныхъ промышленныхъ государствахъ стало невозможнымъ; фабрики и города принуждены удалять часть своихъ отбросовъ при помощи естественныхъ отводныхъ каналовъ—рѣкъ, но власти налагаютъ на нихъ обязанность по возможности очищать эти сточныя воды передъ спускомъ ихъ въ рѣки. Общихъ законовъ о правѣ пользованія водой въ Германіи еще не имѣется.

Минеральныя соли, напр. растворы поваренной соли изъ копей или хлористаго магнія изъ заводовъ калийныхъ солей, не причиняютъ вреда, если находятся въ водѣ въ сильномъ разбавленіи; если же содержаніе соли въ рѣкѣ, принимающей въ себя сточныя воды, достигаетъ до 2 гр. въ литрѣ, то такая вода окажется вредной какъ для растительности при долгомъ орошеніи ею, такъ и для всякихъ заводскихъ цѣлей. Рудничныя воды, содержащія часто желѣзо и свободную сѣрную кислоту, должны быть передъ спускомъ въ рѣку осаждены известью, нейтрализованы и стать совершенно прозрачными, ядовитыя вещества нельзя ни спускать въ рѣки, ни оставлять лежать на открытомъ воздухѣ; таковы напр. содержащіе мышьякъ остатки отъ фуксиноваго производства, которые должны быть подвергнуты особой переработкѣ.



Гораздо важнѣе для общественной гигиѣны очистка сточныхъ водъ, содержащихъ въ себѣ органическія вещества, каковыми являются сточныя воды сахарныхъ заводовъ, бумажныхъ фабрикъ, крахмальныхъ и кожевенныхъ заводовъ, боевъ, мочильныхъ льна, шерстяныхъ моекъ, красильныхъ, бѣлильных, клееваренныхъ и перерабатывающихъ сало и кости заводовъ, а также и городскія сточныя воды, состоящія изъ помоевъ, мочи и твердыхъ экскрементовъ, при канализаціи обыкновенно разбавленныхъ дождевой водой. Органическія вещества, частью во взвѣшенномъ состояннн, частью растворенныя, скоро начинаютъ гнить и бродить, порождая милліарды грибковъ и дѣлая воду зловонною и совершенно негодною. Происхожденіе этихъ веществъ не имѣетъ существеннаго значенія: вся суть въ ихъ количествѣ. Содержаніе ихъ опредѣляется нагрѣваніемъ воды съ двухромовокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой, при чемъ органическій углеродъ цѣликомъ окисляется въ  $\text{CO}_2$ ; послѣднюю улавливаютъ въ калиаппаратъ и взвѣшиваютъ.

Прямой спускъ органическихъ отбросовъ въ рѣку дозволителенъ только въ тѣхъ случаяхъ, если рѣка достаточна велика или имѣетъ быстрое паденіе: растворенный въ рѣчной водѣ и постоянно вновь ею поглощаемый кислородъ уничтожаетъ быстро органическія вещества при содѣйствіи грибковъ и водорослей путемъ окисленія (*самоочищеніе рѣкъ*—Петтенкоферъ). Для небольшихъ рѣкъ это недопустимо: необходимо, по крайней мѣрѣ, хотя бы удалить изъ грязной воды суспендированныя органическія вещества въ отстойныхъ бассейнахъ, иль которыхъ можетъ служить хорошимъ удобреніемъ (Ганноверъ).

Наилучшая очистка сточныхъ водъ, содержащихъ органическія вещества, производится при помощи полей *орошенія*. Большинство сахарныхъ и крахмальныхъ заводовъ, писчебумажныхъ фабрикъ, боевъ, а также нѣкоторые большіе города (Берлинъ, Бреславль, Данцигъ) ввели у себя систему очистки орошеніемъ. Когда органическія вещества вмѣстѣ съ водой проникаютъ черезъ слой почвы, то находящійся въ почвѣ кислородъ при содѣйствіи почвенныхъ бактерий окисляетъ эти вещества въ  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3$ , въ особенности въ присутствіи растительности, которая ассимилируетъ  $\text{CO}_2$  и выдѣляетъ кислородъ. Одновременно азотистыя соединенія, а также большая часть находящейся въ сточной водѣ фосфорной кислоты и калия используется какъ удобреніе и такимъ образомъ разрѣшается одна изъ старыхъ задачъ сельскаго хозяйства. Существеннымъ дефектомъ этой системы, впрочемъ, является необходимость отводить для нея большія площади земли, что часто бываетъ невозможно.

Сахарный заводъ, ежедневно перерабатывающій 3600 берковцевъ свеклы и выпускающій сточныхъ водъ около 3500 куб. м. изъ свекловичной мойки и 1000 куб. м. изъ диффузіи и прессовъ, нуждается для очистки этой воды въ оросительной площади около 55 десятинъ, лучше всего луговъ съ нѣкоторымъ уклономъ, раздѣленныхъ на участки, спланированныхъ и въ нѣкоторыхъ случаяхъ дренированныхъ. Отдѣльные участки подвергаются періодическому орошенію при помощи системы канавъ. Если почва обладаетъ хорошей проницаемостью и не очень залита, то органическія вещества окисляются почти до конца и такимъ образомъ уничтожаются, а потому стекающую съ полей воду можно безъ опасенія спускать въ первый появившійся небольшой ручей или рѣчку. Увеличеніе развитія растительности на такихъ участкахъ вполне покрываетъ расходы по содержанію полей. Если сточныя воды сильно загрязнены иломъ и обрывками свекольной стружки, то слѣдуетъ предварительно освѣтлять ихъ въ отстойникахъ, иногда даже съ прибавкой известкового молока и сѣрнокислаго алюминія ( $\text{FeSO}_4$  и т. д.), избѣгая, впрочемъ, избытка извести, которая вліяетъ на ходъ процессовъ на поляхъ орошенія.

Городъ Берлинъ имѣетъ оросительныя поля съ наиболѣе обширной поверхностью, чѣмъ гдѣ бы то ни было. Они раздѣлены на двѣнадцать „радиальныхъ системъ“, изъ которыхъ каждая представляетъ замкнутую систему каналовъ съ насосной станціей. Стекающія вмѣстѣ воды изъ канавовъ, дождевыя, кухонныя и фекальныя воды перекачиваются насосами по подземнымъ трубамъ на поля, иногда отстоящіе на много миль отъ Берлина. Площадь земли въ 14,000 гектаровъ (12,800 десятинъ), гораздо большая, чѣмъ площадь, занимаемая самимъ городомъ, должна переваривать отбросы города. Поля орошенія, засаженыя овощами, хлѣбами и плодовыми деревьями, подвергаются систематическому орошенію и на нихъ ведется правильное хозяйство. Хотя площадь оросительныхъ полей не

вполне достаточно для всей массы сточных вод, доставляемых Берлином (ежедневно на каждого жителя приходится 120 литров сточных вод), тем не менее благодаря им и город и его рѣки поддерживаются въ достаточной чистотѣ, а сборъ продуктовъ съ полей орошенія окупаетъ издержки по орошенію, но, конечно,—не колоссальныя затраты на устройство всей этой системы.

Въ послѣднее время поставленъ цѣлый рядъ опытовъ „бактеріологической“, или „біологической“, очистки сточныхъ водъ. Искусственный біологическій способъ очистки сточныхъ водъ есть погруженіе цочвенной фильтраціи и полей орошенія. Здѣсь, какъ и на поляхъ орошенія, очистка сточныхъ водъ основана на процессахъ, связанныхъ съ жизнедѣятельностью живыхъ организмовъ и, главнымъ образомъ, микроорганизмовъ. Разница между полями орошенія и искусственной біологической очисткой та, что при послѣдней окислительные процессы протекаютъ болѣе энергично и потому площадь, занимаемая ею приспособленіями, по сравненію съ полями орошенія, во много разъ (примѣрно въ 30—40 разъ) меньше.

Въ циклъ искусственнаго біологическаго способа очистки входятъ обыкновенно три главныя операціи: 1) подготовительная обработка сточныхъ водъ, 2) собственно біологическая очистка—біологическіе фильтры и 3) дополнительная фильтрація.

Подготовительная обработка сточныхъ водъ имѣетъ цѣлью облегчить работу біологическихъ фильтровъ и вмѣстѣ съ тѣмъ повысить степень самой очистки. Состоитъ она или только въ механическомъ улавливаніи взвѣшенныхъ веществъ изъ сточной воды, или же включаетъ и біологическій анаэробный (безкислородный) процессъ. Для достиженія первой цѣли пользуются рѣшетками, сѣтками, сѣточными аппаратами, а также отстойниками, при чемъ на біологическій фильтръ поступаетъ не загнившая сточная вода. Вторая цѣль достигается примѣненіемъ камеръ гніенія—„септикановъ“ (septic—tanc), въ которыхъ сточная вода, путемъ отстаиванія, освобождается отъ большей части взвѣшенныхъ веществъ и подвергается процессамъ гнилостнаго броженія. По вопросу о необходимости и важности процесса загниванія мнѣнія расходятся. Одни находятъ, что сложныя азотистыя органическія вещества, переходя при этомъ въ болѣе простыя, въ дальнѣйшемъ легче окисляются. Другіе же полагаютъ, что и болѣе сложныя азотистыя органическія соединенія могутъ съ успѣхомъ окисляться на біологическихъ фильтрахъ подобно тому, какъ это происходитъ на поляхъ орошенія.

Такъ или иначе предварительно обработанная сточная вода направляется затѣмъ на біологическіе фильтры. Въ качествѣ матеріала для біологическаго фильтра примѣняютъ или шлакъ, или каменный уголь, или коксъ, рѣже кирпичъ и нѣкоторыя другія пористыя тѣла. Біологическіе фильтры бываютъ или заливные (Füllverfahren), или капельные (Tropfverfahren). Для заливныхъ фильтровъ устраиваются резервуары (2—3), наполненные пористымъ матеріаломъ. Въ резервуары вода поступаетъ послѣдовательно и остается въ каждомъ изъ нихъ отъ 2 до 4 часовъ, послѣ чего каждому фильтру предоставляется отдыхъ: въ теченіе нѣсколькихъ часовъ она остается безъ воды, а затѣмъ вновь наполняется. При капельной системѣ устраивается башня въ 2½—3 метра высотой изъ пористаго матеріала. Для равномернаго распредѣленія воды по поверхности фильтра служатъ желоба или, лучше, автоматически дѣйствующіе оросители и распределители. Для успѣшной очистки необходимъ достаточный притокъ и обмѣнъ воздуха. Производительность окислительнаго фильтра при капельной системѣ качественно и количественно болѣе, чѣмъ при заливной системѣ. Какъ тотъ, такъ и другой способъ имѣетъ свои достоинства и недостатки. На біологическихъ фильтрахъ сточная вода подвергается окислительнымъ процессамъ, связаннымъ съ жизнедѣятельностью аэробовъ. Микробы или непосредственно разлагаютъ органическія вещества, или служатъ только переносителями кислорода, или же дѣйствуютъ косвенно, образуя ферменты, которые вызываютъ затѣмъ распадъ органическихъ соединений. По абсорбціонной теоріи, загрязняющія воду вещества задерживаются на фильтрующемъ матеріалѣ, а затѣмъ при доступѣ воздуха разлагаются живыми существами. Въ результатѣ окислительныхъ процессовъ органическія вещества минерализуются, т. е. даютъ воду, углекислоту, сѣрную, азотистую и азотную кислоты.

Дополнительная очистка состоитъ въ фильтраціи воды, прошедшей біологическій фильтръ, черезъ песокъ.

Очищенная біологическимъ способомъ вода теряетъ способность загнивать, по химическому составу и физическимъ свойствамъ она почти не отличается отъ воды, очищенной на поляхъ орошенія; въ бактеріологическомъ же отношеніи искусственный біологическій способъ уступаетъ полямъ орошенія.

Искусственный біологическій способъ примѣнимъ для очистки сточныхъ водъ, загрязненныхъ органическими веществами, и, главнымъ образомъ, для канализаціонныхъ водъ домашняго хозяйства; очистка же фабрично-заводскихъ сточныхъ водъ (сахарныхъ, крахмальныхъ, дрожжевыхъ, пивоваренныхъ, кожевенныхъ и нѣкоторыхъ другихъ) еще не вполне разработана и поэтому примѣняется рѣдко.

Стоимость устройства біологической станціи колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ, въ зависимости какъ отъ характера самихъ сооружений, такъ и отъ мѣстныхъ условий. Такъ, біологическая станція въ Царскомъ-Селѣ, рассчитанная на 40000 жителей

и 130000 ведеръ сточной воды въ сутки, стоитъ 400000 рублей. Біологическая станція Кіевского Политехническаго Института, разсчитанная на 10000 ведеръ, стоитъ 10000 рублей. Біологическая станція въ Вильмерсдорффъ, разсчитанная на 200000 жителей, стоитъ 660000 марокъ (сюда входитъ 360000 марокъ на трубопроводъ). Крімъ того, устройство насосной станціи обошлось въ 1400000 марокъ. Стоимость эксплуатаціи Вильмерсдорфской станціи—16000 марокъ въ годъ.

## Сѣрная кислота.

Литт.: *Lunge*, Handbuch der Sodaindustrie, 1904, т. I.—*Федотьевъ*, Производство сѣрной кислоты.

Сѣрная кислота, подобно извести, является однимъ изъ самыхъ важныхъ матеріаловъ для всей химической промышленности. Леблановская сода, сульфатъ, соляная кислота, сѣрникоислый глиноземъ, азотная кислота, красящіе и взрывчатые вещества, минеральные масла, въ особенности искусственныя удобрения (суперфосфаты и сѣрникоислый аммоній)—все для своего приготовления нуждаются въ сѣрной кислотѣ. Громадныя количества сѣрной кислоты не поступаютъ въ продажу, а на мѣстѣ расходуются и перерабатываются на дальнѣйшіе продукты.

Сѣрной кислоты (100%) производится въ

|                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| Англіи . . . . .               | свыше 1,000,000 тоннъ |
| Германіи . . . . .             | 950,000 "             |
| Соединенныхъ Штатахъ . . . . . | 900,000 "             |
| Франціи . . . . .              | 500,000 "             |
| Австро-Венгріи . . . . .       | 200,000 "             |
| Италіи . . . . .               | 200,000 "             |
| Бельгіи . . . . .              | 165,000 "             |
| Россіи . . . . .               | 125,000 "             |
| Японіи . . . . .               | 50,000 "              |

На всемъ земномъ шарѣ  $4\frac{1}{2}$  мил. тоннъ.

Въ 1878 году въ Европѣ было добыто около 1 мил. тоннъ сѣрной кислоты, въ томъ числѣ въ Англіи 600,000 т., а въ Германіи всего 112,000 т. Колоссальное увеличеніе производства сѣрной кислоты за послѣдніе 25 лѣтъ ясно указываетъ на общій подъемъ всей химической промышленности; подъемъ этотъ былъ вызванъ отчасти принужденіемъ металлургическихъ заводовъ къ конденсированію выделяющейся у нихъ сѣрнистой кислоты, которая раньше выпускалась на воздухъ; въ особенности же ему способствовалъ расцвѣтъ производства суперфосфатовъ, которое забираетъ для себя добрую половину всей добываемой сѣрной кислоты и болѣе чѣмъ покрываетъ паденіе спроса на нее со стороны заводовъ, добывающихъ сульфатъ и Леблановскую соду. Въ 1904 году на 75 заводахъ Германіи было добыто 780,000 т. 100% кислоты изъ пирита и 150,000 т. изъ цинковой обманки; до 20% она получена по контактному способу.—Стоимость 1 тонны кислоты въ 60—66° Боме въ оптовой продажѣ составляетъ 25—30 марокъ.

Исторія сѣрной кислоты распадается на 4 періода. Въ первомъ, начиная съ 8-го столѣтія (Геберъ), а можетъ-быть, и раньше вѣкомъ, вплоть до 15-го, ее получали прокаливаніемъ квасцовъ или желѣзнаго купороса; во второмъ, до 1800 года, ее стали готовить сжиганіемъ сѣры съ прибавкой селитры, для чего начиная съ 1746 года (впервые въ Бирмингемѣ) устраивали „свинцовыя камеры“. Открытіе Клеманомъ и Дезормомъ значенія введенія воздуха для производства знаменуетъ третій періодъ, протекающій въ 19-мъ столѣтіи; изобрѣтеніе Гей-Люссаковской башни (съ 1830), Гловеровской (съ 1860) и употребленіе пиритовъ вмѣсто сѣры какъ исходнаго матеріала (въ Германіи впервые въ Окерѣ въ 1859 году) положили основанія современному камерному способу. Съ 1900-го же года „контактный“ способъ ознаменовалъ начало 4-го періода.

Сѣрная кислота и теперь по большей части получается *камернымъ способомъ*; при этомъ сперва готовятъ „камерную“ кислоту 50—55° Вѣ., а изъ нея сгущеніемъ получаютъ 60 градусную (приблизительно) „гловерову кислоту“ и, наконецъ, „66-градусную“ кислоту слѣдующаго состава:

|                            | Градусы Боме (Вѣ) | Уд. вѣсъ  | Содерж. $H_2SO_4$ |
|----------------------------|-------------------|-----------|-------------------|
| Камерная кислота . . . . . | 50—55°            | 1,53—1,62 | 62—70%            |
| Гловерова „ . . . . .      | 58—62°            | 1,67—1,76 | 75—82 „           |
| 66-градусная „ . . . . .   | 66°               | 1,83—1,84 | 93—97 „           |

По *контактному* способу получается сѣрный ангидрид  $\text{SO}_2$  непосредственно изъ сѣрнистаго ангидрида и кислорода воздуха и притомъ настолько дешево, что является выгоднымъ готовить изъ этого ангидрида гидратъ сѣрной кислоты и даже 60-градусную кислоту. Контактный способъ поставилъ производство сѣрной кислоты на совершенно новую почву; тѣмъ не менѣе камерный способъ не потерялъ своего значенія; весьма можетъ быть, что онъ на долгое время останется преобладающимъ во всѣхъ тѣхъ производствахъ, которыя примѣняютъ 50-градусную (камерную) кислоту, т. е., главнымъ образомъ, въ производствѣ суперфосфатовъ и сѣрнокислаго аммонія.

Для опредѣленія удѣльнаго вѣса и содержанія сѣрной кислоты, а также другихъ кислотъ и растворовъ солей, въ Германіи по большей части употребляютъ еще ареометръ Боле (Bé), шкала котораго была первоначально установлена по 10%-му раствору поваренной соли. Этотъ растворъ соответствуетъ 10-му дѣленію шкалы, чистая вода нулевому дѣленію; промежутокъ между этими точками раздѣленъ на шкалѣ на 10 равныхъ частей и такія же части отложены дальше отъ 10-го дѣленія. Въ настоящее время эти приборы готовятся по разнымъ нормамъ и не особенно удовлетворительны. Въ Англіи приняты градусы Тведдла, которые  $= (\text{уд. вѣс} - 1) \times 200$ , напр. уд. вѣс 1,014  $= 2,8^\circ$  Тведдла. Давно уже стремятся къ тому, чтобы плотности всѣхъ жидкостей измѣрять только по удѣльному вѣсу, но до сихъ поръ ареометръ Боле такъ же мало удалось вытѣснить изъ практики, какъ и „талеръ“ и „центнеръ“.

### Камерный процессъ.

#### 1. Сырые матеріалы. Производство сѣрнистой кислоты.

Желѣзный колчеданъ (сѣрный колчеданъ, пиритъ,  $\text{FeS}_2$ ), правильной системы, съ содержаніемъ 53% сѣры (если не содержитъ никакихъ примѣсей), въ сравненіи съ другими сѣрнистыми металлами является наиболѣе богатымъ сѣрою. Въ Германіи въ области около Зигена (Вестфалія) и въ Силезіи находятся большія залежи этой руды; затѣмъ этой рудой богаты: Франція (Ліонъ), Ирландія, Бельгія, Россія, Соединенные Штаты, а особенно Пиренейскій полуостровъ. Въ Россіи мѣсторожденія колчедана находятся на Уралѣ въ Пермской губерніи, на Кавказѣ, въ Рязанской, Тульской, Новгородской губерніяхъ и въ Донецкомъ краѣ. Колчеданъ почти всегда содержитъ свинецъ, цинкъ, мышьякъ, селенъ, и таллій.

Зигенскій колчеданъ съ содержаніемъ сѣры около 45%, не заключаетъ мѣди, но богатъ цинкомъ, фрейбергскій содержитъ много мышьяка; испанскій и португальскій колчеданы, съ содержаніемъ сѣры отъ 46 до 49% и заключающіе мѣдь, считаются лучшими; ихъ неистощимыя залежи разрабатывались на мѣдь еще римлянами, но затѣмъ были заброшены и только послѣдніи десятилѣтія ихъ вывозятъ подъ названіемъ колчедановъ Рю-Тинто и Помаронъ. Они содержатъ 2—4% Cu и въ настоящее время на мѣстѣ добыванія подвергаются вывѣтриванію и выщелачиванію для извлеченія изъ нихъ мѣди; при этомъ сначала мѣдь переходитъ въ растворъ въ видѣ сѣрнокислой соли и куски колчедана распадаются на колчеданную мелочь съ содержаніемъ 0,1—0,4% Cu. Въ Англіи вся сѣрная кислота, а въ Германіи  $\frac{2}{3}$  всей кислоты получается изъ испанскихъ и португальскихъ колчедановъ. Въ Соединенныхъ Штатахъ и въ Англіи для полученія значительныхъ количествъ сѣрной кислоты употребляется еще и сѣра, какъ исходный матеріалъ.

Колчеданы обжигаются въ струѣ воздуха въ колчедано-обжигательныхъ, пиритныхъ печахъ, при чемъ улетучивается сѣрнистый ангидридъ съ небольшимъ количествомъ  $\text{SO}_3$ , а въ печи остаются „огарки“, состоящіе, главнымъ образомъ, изъ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Богатый сѣрой колчеданъ при горѣннѣ выдѣляетъ столько тепла, что по закиганіи онъ выгораетъ, обжигается до конца безъ участія посторонняго нагрѣванія.

*Печи для обжигания пирита.* Колчеданы размельчают, просеивают и обжигают куски величиной съ грецкий орѣхъ въ печахъ для кускового колчедана, а колчеданную мелочь въ особыхъ печахъ для мелочи. Первые представляютъ печи съ колосниковой рѣшеткой; по 10 или даже болѣе такихъ печей соединяются въ одну систему. Куски колчедана, загружаемые на рѣшетку *a* (рис. 19 и 20), состоящую изъ отдѣльных колосниковъ, сгораютъ

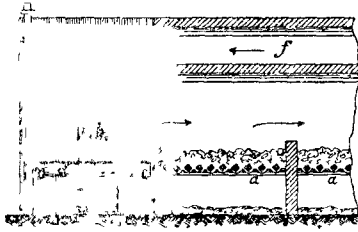


Рис. 19.

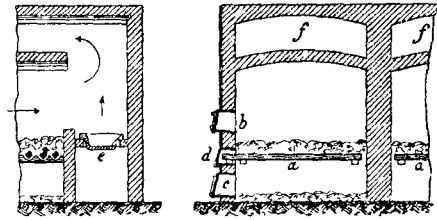


Рис. 20.

при постоянномъ притоцѣ воздуха снизу. Поворачивая отъ времени до времени на 45° колосники (имѣющіе квадратное сѣченіе) и ставя ихъ этимъ на ребро, заставляютъ огарки проваливаться въ зольникъ; затѣмъ черезъ рабочее отверстіе забрасываютъ новый слой колчедана, который загорается при соприкосновении съ раскаленными кусками обжигаемаго колчедана; газы изъ печей, находящихся между собой въ соединении, захватываютъ съ собой пары азотной кислоты, выделяющейся изъ *e*—свинцоваго или чугуннаго сосуда съ чилийской селитрой и сѣрной кислотой, и затѣмъ по находящемуся вверху каналу *f* направляются въ Гловерову башню. Лучше пускать готовую азотную кислоту въ Гловерову башню (см. ниже). Для правильнаго хода камернаго процесса весьма важно, чтобы въ печныхъ газахъ находился опредѣленный избытокъ воздуха; поэтому для регулированія притока воздуха устраиваются герметически закрывающіеся клапаны *c*.

Для колчеданной мелочи употребляется обыкновенно полочная печь Малетра, которая изображена на рис. 21 и 22 (по Лунге). Когда печь съ рѣшеткой *a* нагрѣта до

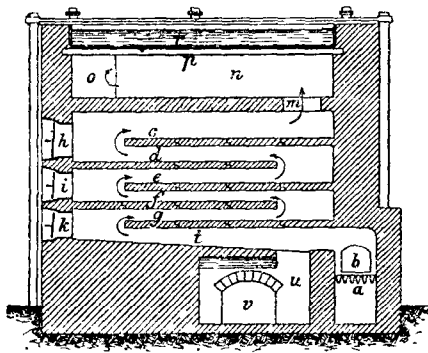


Рис. 21.

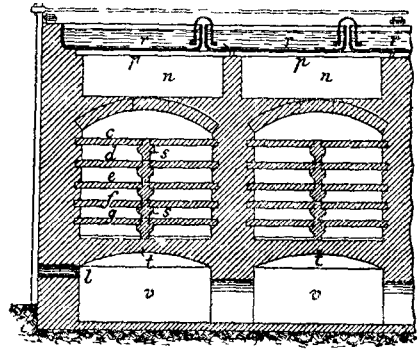


Рис. 22.

каленія, сообщеніе съ топкой закрывается и мелкій колчеданъ забрасываютъ черезъ рабочія отверстія *h*, *i*, *k*, на верхнюю шамотовую полку *c*, а оттуда постепенно его перегребаютъ внизъ по полкамъ *d*, *e*, *f*, *g* и вполнѣ обожженный удаляютъ черезъ *t* и *v*. Снизу черезъ *v* поступаетъ въ печь воздухъ, постепенно обогащается сѣрнистой кислотой, достигаетъ черезъ отверстіе *m* до канала *n* и затѣмъ черезъ *o* поступаетъ въ Гловерову башню, пройдя предварительно черезъ особую камеру для удерживанія увлекаемой газами пыли. На верхнемъ сводѣ печи часто помѣщаютъ свинцовыя сковороды *r*, на которыхъ выпариваніемъ сгущается камерная кислота.

Для уменьшенія ручной работы, послѣднее время, предлагаютъ обжигать въ механическихъ обжигательныхъ печахъ, какъ напр. печь Герресгофа, въ которой мелочь передвигается постепенно при помощи мѣшалокъ. Вслѣдствіе сильнаго образованія пыли при такихъ печахъ требуются обширныя камеры для улавливанія пыли.

Огарки содержатъ въ себѣ 1—2% сѣры и даже болѣе, если въ нихъ много свинца и цинка, затѣмъ Pb, Zn, As и т. д. и въ большинствѣ случаевъ непригодны для переработки на желѣзо. Изъ огарковъ испанскихъ и португальскихъ колчедановъ можно съ выгодой извлекать мѣдь, что впервые было испробовано на мѣдно-плавильномъ заводѣ Дюисбургѣ (см. далѣе при мѣди); въ этомъ случаѣ остается не содержащая Cu и S окись желѣза, которую всегда перерабатываютъ на желѣзо. Огарки германскихъ колчедановъ богаты цинкомъ даютъ при выплечиваніи сѣрноокислый цинкъ (Океръ), который идетъ на производство литопона или же электролитическаго цинка (Бруннеръ-Мондъ въ Англіи).

Тогда какъ колчеданы перерабатываются только на сѣрную кислоту, *цинковая обманка* (ZnS) — прирейнскихъ странъ и верхней Силезіи перерабатывается главнымъ образомъ на цинкъ и получение сѣрной кислоты составляетъ второстепенную задачу. Цинковые заводы въ Штодльбергѣ у Ахена даютъ обжигать свою руду на большіе заводы сѣрной кислоты и соды Общества Rhenania. Бѣдная сѣрой обманка (чистая — содержитъ 33% S, обыкновенно же всего около 20%) требуетъ для своего обжиганія притока вѣшняго тепла, поэтому пиритовыя печи для нея не годятся. Раньше ее обжигали въ пламенныхъ печахъ, при чемъ газообразные продукты обжиганія вслѣдствіе смѣшенія съ топочными газами содержали едва 1% по объему SO<sub>2</sub>; вслѣдствіе этого ихъ нельзя было перерабатывать въ свинцовыхъ камерахъ и приходилось выпускать въ воздухъ, что наносило большой вредъ окрестностямъ. Въ виду этого пришлось, не останавливаясь передъ большими затратами, выдѣлять сѣрнистую кислоту изъ топочныхъ газовъ, поглощая ее известковымъ молокомъ, и сдѣлать такимъ образомъ газы безвредными. Въ недавнее время заводу Rhenania вполне удалось использовать такую сѣрнистую кислоту для производства сѣрной кислоты, употребляя для обжиганія *муфельныя* печи.

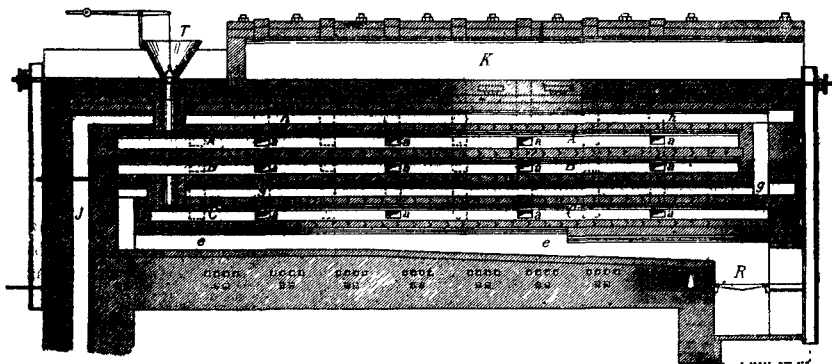


Рис. 23.

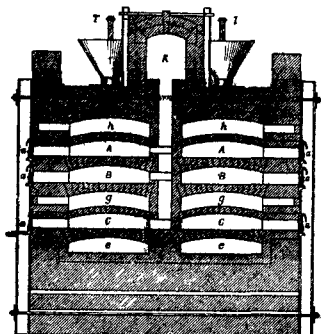


Рис. 24.

На рис. 23 и 24 изображены такіе обжигательныя печи, применяемыя въ Rhenania для цинковой обманки. Двѣ длинныя муфельныя печи по длинѣ раздѣлены между собой общей стѣной (рис. 24); каждая изъ нихъ состоитъ изъ трехъ, расположенныхъ одинъ надъ другимъ, муфельей А, В и С; въ нихъ, при послѣдовательномъ перегреваніи сверху внизъ черезъ рабочія дверцы *а а*, обжигается, забрасываемая черезъ воронку Т, цинковая руда; сверху, снизу и между муфелями проходятъ каналы *е, г, б* для топочныхъ газовъ; газы отъ толпки R черезъ каналы и черезъ J направляются въ дымовую трубу и нагреваютъ муфеля до температуры въ 700°—900°. Отверстіе для воздуха, необходимаго для обжиганія руды, находится на концѣ самаго нижняго

муффеля. Муффельные газы, не смѣшиваясь съ топочными, сначала проходятъ въ пыльную камеру К и оттуда поступаютъ въ Гловерову башню. Огарки, состоящіе изъ окиси цинка, отъ времени до времени выгребаются изъ печи для переработки на цинкъ; они не должны заключать въ себѣ сѣры, что безъ труда достигается при употребленіи описанныхъ печей.

При обжиганіи *мѣднаго колчедана*,  $\text{CuFeS}_2$  и свинцового блеска  $\text{PbS}$  возможно утилизировать только часть общаго количества сѣрнистой кислоты. Такія руды, по большей части въ смѣси съ обыкновеннымъ колчеданомъ и цинковой обманкой (какъ, напр., руды Раммельсберга въ Окерѣ) обжигаютъ въ шахтенныхъ печахъ, такъ называемыхъ „кильнахъ“; въ нихъ руда въ крупныхъ кускахъ загружается высокимъ слоемъ, обжигается на счетъ собственнаго тепла горѣнія и выдѣляетъ большую часть сѣры въ видѣ  $\text{SO}_2$  въ свинцовыя камеры; въ пиритныхъ печахъ эти руды не горятъ. Очень бѣдныя сѣрой, но богатые свинцомъ руды, а также и такіе промежуточные продукты, какъ свинцовый штейнъ, обжигаютъ на воздухѣ въ стойлахъ и кучахъ (см. мѣды).

Газы изъ обжигательныхъ печей по выходѣ изъ нихъ содержатъ (при обжиганіи хорошаго колчедана) 7—9% по объему сѣрнистой кислоты; цинковая обманка даетъ меньше  $\text{SO}_2$  (смотря по роду печи); чистая сѣра даетъ газъ съ содержаніемъ 10—11% окисловъ сѣры, при чемъ около 10% этого количества представляютъ собой сѣрный ангидридъ. Кромѣ того для совершенія камернаго процесса необходима примѣсь 10% по объему кислорода.

*Жидкая сѣрнистая кислота.* Газы изъ обжигательныхъ печей, слишкомъ бѣдные  $\text{SO}_2$  для переработки въ свинцовыхъ камерахъ (таковы, напримѣръ, газы при обжиганіи  $\text{ZnS}$  съ 6—4 по объему  $\text{SO}_2$ ), можно съ выгодой перерабатывать на безводную сѣрнистую кислоту по способу Гёниш-Шрёдера. Въ высокихъ, наполненныхъ коксомъ, свинцовыхъ башняхъ, сѣрнистую кислоту изъ печныхъ газовъ поглощаютъ водой до 0,1%; затѣмъ, кипяченіемъ воднаго раствора, выдѣляютъ чистую газообразную сѣрнистую кислоту, охлаждаютъ, высушиваютъ и сгущаютъ ее подъ давленіемъ (насосы изъ фосфорной бронзы, а также изъ желѣза). При практической постановкѣ этого способа весьма существеннымъ является использование теплоты горячей воды для предварительнаго нагреванія свѣжаго раствора  $\text{SO}_2$ . Сѣрнистый газъ, кипящій при  $-10^\circ$ , идетъ въ продажу въ желѣзныхъ цилиндрахъ или въ большихъ котлахъ и, благодаря своей дешевизнѣ (100 кгр. (6 пудовъ) стоитъ 8—10 марокъ), употребляется для разныхъ цѣлей, между прочимъ для бѣленія шерсти и для получения целлюлозы изъ дерева. Такъ какъ примѣненіе ея все-таки довольно ограничено, то болѣе подходящимъ является переводъ ея въ сѣрный ангидридъ по контактному способу.

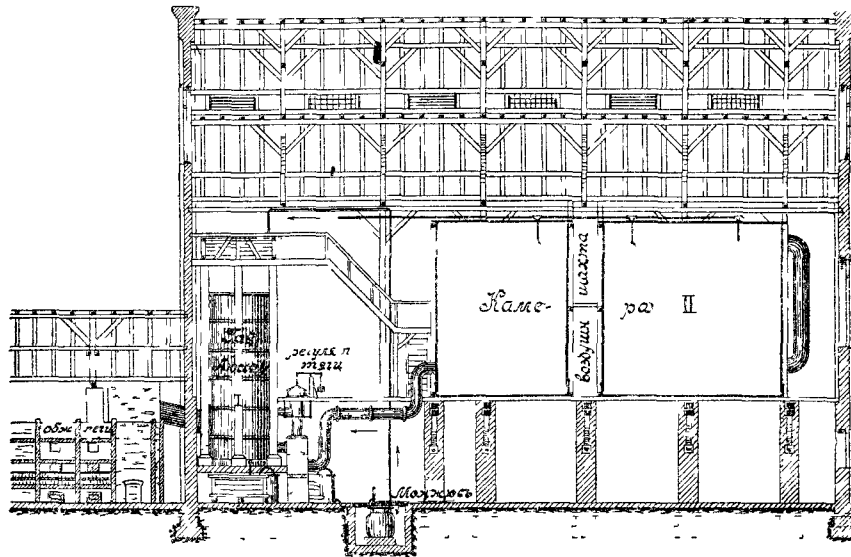
Весьма обширное примѣненіе имѣютъ *сѣрнистокислыя соли натрія и кальція*. Кислый сѣрнистокислый натрій въ концентрированномъ растворѣ употребляется, какъ „антислоръ“, т. е. для уничтоженія въ выбѣленныхъ хлоромъ матеріяхъ послѣднихъ остатковъ хлора; далѣе, соль эта употребляется для бѣленія шерсти и шелка, для консервирования, для ослѣвленія винныхъ бочекъ вмѣсто прямого окуриванія сѣрой. Растворъ кислаго сѣрнисто-кислаго кальція примѣняется въ большихъ количествахъ для полученія сульфитной целлюлозы. Фабричное полученіе этихъ солей состоитъ въ насыщеніи раствора соды чистой  $\text{SO}_2$ , или въ пропусканіи черезъ обливаемые водой куски известняка газовъ изъ пиритныхъ печей.

## 2. Камерный процессъ.

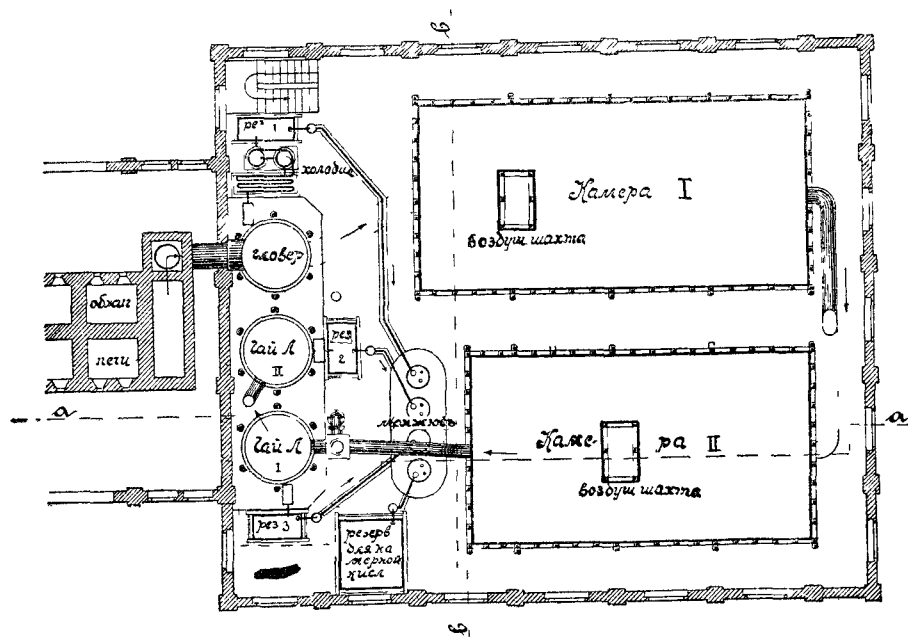
Послѣ того какъ газы изъ обжигательныхъ печей освободились отъ пыли и отъ части мышьяковой кислоты въ особыхъ каналахъ, предназначенныхъ для осѣданія уносящейся съ газами пыли, они поступаютъ съ температурой въ  $300^\circ$  (при обжиганіи пиритовъ; при цинковой обманкѣ температура ниже) въ *Гловерову башню*, а оттуда въ *свинцовыя камеры*, гдѣ сѣрнистая кислота превращается въ сѣрную въ  $50—55^\circ$  Вѣ (камерная кислота) на счетъ кислорода воздуха и водяного пара при помощи азотистой кислоты. Остаточные послѣ реакціи газы изъ свинцовыхъ камеръ поступаютъ далѣе въ *Гей-Люссакову башню*, въ которой азотистая кислота улавливается въ видѣ „нитрозы“, стекающею сверху внизъ, крѣпкой сѣрной кислотой. Какъ „нитроза“, такъ и „камерная кислота“ поступаютъ въ Гловерову башню, гдѣ первая теряетъ окислы азота, а вторая подвергается сгущенію. Такимъ образомъ азотистая кислота возвращается вновь въ камеры, а вся сѣрная кислота выходитъ



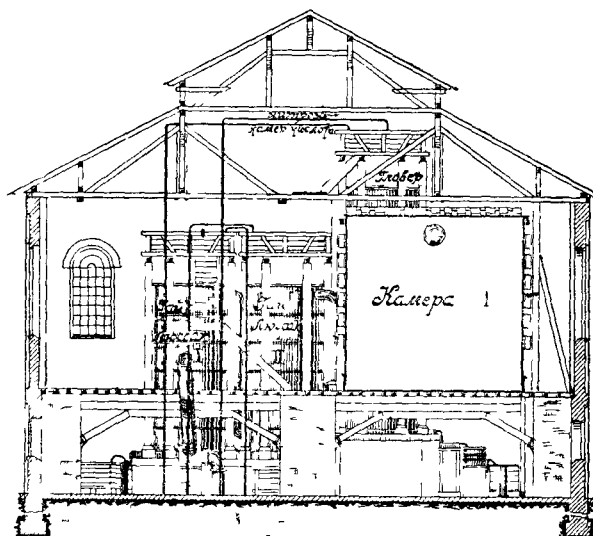
Продольный разрез по а—а



Планъ



Поперечный разрезъ по в—в

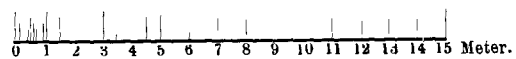


## Заводъ сѣрной кислоты

съ ежегоднымъ производствомъ 2500 т. кислоты въ 52 Вѣ

Гартмана въ Висбаденѣ

Масштабъ 1 300



изъ Gloverовой башни, достигнувъ крѣпости 58—62° Б. (Gloverова кислота). Потеря азотистой кислоты при производствѣ пополняется прибавленіемъ въ Gloverову башню азотной кислоты или разложениемъ селитры сѣрной кислотой въ особой печи.

Рис. 25 таблицы II представляетъ различныя части современнаго завода сѣрной кислоты, одну „систему“ въ продольномъ, поперечномъ и горизонтальномъ разрѣзѣ. Слева видны послѣднія отдѣленія обжигательныхъ печей, изъ которыхъ печные газы поступаютъ сначала въ Gloverову башню, затѣмъ въ свинцовыя камеры I и II и подъ конецъ въ обѣ Гей-Люссаковскія башни. Азотная кислота вводится черезъ Gloverову башню въ видѣ жидкой кислоты.

Свинцовыя камеры представляютъ собой большія помѣщенія емкостью въ 1000—2000 куб. метровъ и болѣе, съ свинцовыми стѣнами (мягкій, несодержащій сурьмы, свинецъ). Камеры эти сдѣланы изъ свинцовыхъ листовъ около 3-хъ миллиметровъ толщины, спаянныхъ между собою при помощи свинцоваго припоя пламенемъ гремучаго газа. Дно камеры представляетъ свинцовый плоскодонный ящикъ (тазъ) съ приподнятыми краями для пріема камерной кислоты; его устанавливаютъ на столбахъ, для того чтобы имѣть доступъ къ камерѣ снизу ея и чтобы облегчить доступъ наружнаго воздуха, охлаждающаго камеры. Крыша и боковыя стѣнки прикрѣплены къ деревянной клѣткѣ (*фонарь*) и образуютъ родъ четырехугольнаго колокола надъ дномъ, имѣющимъ видъ плоской чашки, такъ что камерная кислота, скопляющаяся на днѣ, образуетъ гидравлическій запоръ для этого колокола. На 1 куб. м. камернаго пространства въ 24 часа вырабатывается 6—10 кгр. камерной кислоты, тогда какъ раньше вырабатывалось только 4 кгр.; камеры выдерживаютъ работу въ теченіе 15—20 лѣтъ.

Каждая система заключаетъ 2—4 отдѣльныя камеры. Производительность системы повышается при большемъ числѣ камеръ, если общій объемъ остается одинъ и тотъ же, но вмѣстѣ съ тѣмъ увеличивается и стоимость оборудованія. На континентѣ обыкновенно все сооруженіе (камеры) помѣщается внутри деревяннаго сарая, въ Англіи же, вслѣдствіе умѣреннаго климата, камеры по большей части стоятъ на открытомъ воздухѣ, хотя это и не особенно благоприятно для процесса. Во всякомъ случаѣ онѣ должны быть всегда легко доступны со всѣхъ сторонъ для воздуха уже потому, что нуждаются въ охлажденіи. Широкія свинцовыя трубы соединяютъ отдѣльныя камеры между собой, а спереди также съ Gloverовой башней и сзади съ Гей-Люссаковой. Вставленные въ эти трубы стеклянныя окошки даютъ возможность слѣдить за окраской проходящихъ черезъ нихъ газовъ. Необходимая для процесса вода вводится въ камеры теперь уже не въ видѣ пара, но холодная, обращенная въ пыль распылителемъ жидкостей; вводится она черезъ крышу камеры. Кругомъ на боковыхъ стѣнкахъ камеръ ставятъ термометры, а внутри на стѣнкахъ укрѣпляютъ ящики, въ которыхъ собирается, стущающаяся на стѣнкахъ камеры, кислота и черезъ особое отверстіе выводится наружу въ сосудъ съ ареометромъ для наблюденія крѣпости кислоты. Собирающаяся на днѣ камеръ кислота время отъ времени при помощи сифоновъ перепускается въ свинцовый резервуаръ.

Для ускоренія камернаго процесса, Лунге и Рорманъ устроили свою „плитчатую башню“; это—шамотовая башня, одѣтая кожухомъ изъ свинцовыхъ листовъ и составленная изъ продырявленныхъ плитокъ правильной формы и горизонтально расположенныхъ; камерные газы поднимаются вверхъ по этой башнѣ, а навстрѣчу имъ сверху стекаетъ слабая кислота. Такія „плитчатыя башни“ или „реакціонныя башни“, поставленныя между двумя камерами, имѣютъ вслѣдствіе значительной конденсирующей поверхности гораздо большую производительность, чѣмъ равное имъ по объему камерное пространство, но онѣ не могутъ вполне замѣнить камеръ и кромѣ того онѣ затрудняютъ правильную тягу газовъ. Бургмейстеръ и Е. Гартманъ устраиваютъ (табл. II) въ камерахъ *охладители*—широкіе, сверху и снизу открытые свинцовые цилиндры, которые значительно увеличиваютъ поверхность камернаго пространства, а также и производительность камеръ (помѣщеніе внутри камеры свинцовыхъ листовъ неудобно, такъ какъ они вслѣдствіе недостаточнаго охлажденія скоро раздѣдаются). Т. Мейеръ устраиваетъ кольцеобразныя камеры, при чемъ заставлятъ газы входить въ тангенціальномъ направленіи, а выходитъ по серединѣ камеры: этимъ достигается болѣе полное перемѣшиваніе газовъ, кромѣ того онѣ помѣщаютъ въ свинцовыя камеры охлаждаемая водой свинцовыя трубы.

Гей-Люссакова башня представляетъ собой свинцовую, наполненную кусками плотнаго кокса башню, 2—3 метра въ діаметрѣ и 8—20 метровъ высоты; газы поступаютъ въ эту башню изъ послѣдней камеры по трубѣ снизу и промываются черезъ стекающую сверху сѣрную кислоту въ 60 Вѣ. (Gloverова кислота). Свинцовая крышка башни раздѣлена на большое число участковъ (напримѣръ на 24), по которымъ сѣрная кислота равномерно распределяется при помощи особыхъ приспособленій, напримѣръ Сегнерова колеса или снабженныхъ зазубренными краями свинцовыхъ или шамотовыхъ тарелокъ, и оттуда уже стекаетъ внутри башни. Поглощаемая азотистая кислота образуетъ съ сѣрной—*нитрозилсѣрную* кислоту (см. ниже), которая растворяется въ избыткѣ сѣрной кислоты, образуя „*нитрозу*“. Въ настоящее время, вслѣдствіе дороговизны азотной кислоты, для болѣе пол-

наго поглощенія окисловъ азота ставятъ рядомъ двѣ Гей-Люссаковыхъ башни одну за другой. Для болѣе легкаго ухода за ними ихъ ставятъ всегда рядомъ съ Гловерой башней.

Горячіе (около 300°) газы обжигательныхъ печей поступаютъ снизу въ *Гловерову башню* и промываются, подымаясь вверхъ и проходя черезъ стекающую сверху нитрозу

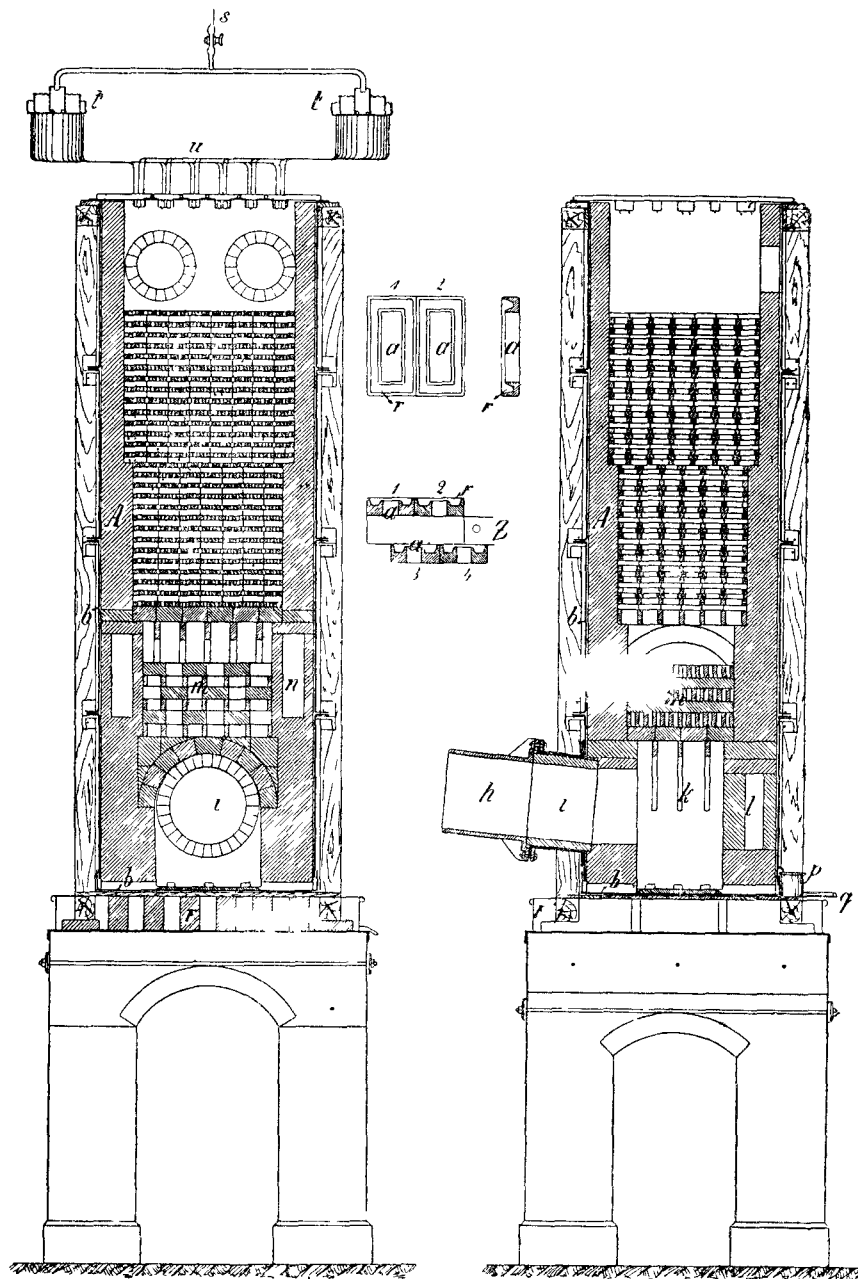


Рис. 26.

(поступающую изъ Гей-Люссаковской башни) и камерную кислоту Гловерова башня—также свинцовая башня, круглая или четырехугольная; она ниже и шире Гей Люссаковской башни. Внутреннія стѣнки ея выкладываются изъ огнеупорныхъ шамотовыхъ кирпичей, хорошо другъ къ другу пришифованныхъ и потому скрѣпляемыхъ безъ цемента. Внизу находится

горизонтальная шамотовая рѣшетка и затѣмъ вся внутренность башни выполнена шамотовымъ кирпичемъ, сложеннымъ въ видѣ рѣшетки; коксъ и свинецъ для наполненія башни непригодны, такъ какъ недостаточно устойчивы противъ дѣйствія горячей Гловеровой кислоты. Для наполненія башни годятся короткіе пустые гончарные цилиндры, наставленные одинъ надъ другимъ; они равномерно распределяютъ стекающую внизъ кислоту и не представляютъ значительнаго сопротивленія току поступающихъ снизу газовъ.

Гloverова башня по конструкціи Ниденфюръ-Рормана изображена на рис. 26 въ двухъ вертикальныхъ (разнящихся на 90°) разрѣзахъ. Внутри она заполнена по примѣру „плитчатой башни“ отдѣльными кирпичами 1, 2, 3, 4, снабженными каждый отверстиемъ *a* и желобомъ *r*, которые съ рядомъ промежуточныхъ кирпичей *Z* сложены въ горизонтальные ряды, такъ что кислота, стекающая внизъ черезъ отверстия *a*, сперва попадаетъ въ желоба *r* ближайшаго ряда, а затѣмъ изъ этого ряда черезъ *a* стекаетъ ниже. Горячіе газы изъ обжигательныхъ печей поступаютъ снизу черезъ *hi*, достигаютъ сначала особой камеры *m*, пройдя черезъ рѣшетчатый сводъ *k*; это помещеніе при помощи отверстій *n* можетъ быть легко очищено отъ засоряющаго его осадка; надъ *m* находится второй рѣшетчатый сводъ, надъ которымъ уже покоится вся внутренность башни. Вся башня, вмѣстѣ со стѣнами изъ шамотоваго кирпича *A*, одѣта свинцовымъ кожухомъ *b* и сверху орошается кислотой изъ сосудовъ *tt*; Gloverова кислота стекаетъ внизъ черезъ *pq*.

Для поддержанія правильнаго тока громадныхъ массъ газовъ при прохожденіи черезъ „систему“, что въ особенности затруднительно дѣлать, раньше служила только тяга трубы, поставленной на концѣ системы, и естественное стремленіе впередъ горячихъ газовъ изъ обжигательной печи. Въ настоящее время съ большимъ успѣхомъ примѣняютъ *вентиляторъ*, ставя его передъ первой камерой или между двумя Гей-Люссаковскими башнями; вентиляторъ этотъ съ крыльями, сдѣланъ изъ свинца (гартблея) или изъ шамота. На рис. 27 изображенъ *глиняный эксгаусторъ*, изготовляемый „Соединенными фабриками глиняныхъ издѣлій“ (Vereinigte Tonwarenfabrik). Въ коробкѣ, изъ сильно обожженной глины, состоящей изъ двухъ прочно скрѣпленныхъ половинокъ, вращается колесо съ крыльями, сдѣланное изъ такого же матеріала и надѣтое на горизонтальную желѣзную ось, одѣтую глиняной трубкой. Колесо при вращеніи всасываетъ сверху у *a* газы и выпускаетъ ихъ снизу совершенно такъ же, какъ и у другихъ эксгаусторовъ; въ данномъ случаѣ центръ тяжести лежитъ въ вопросѣ о предохраненіи глинянаго колеса отъ поломки. Такой эксгаусторъ можетъ протягивать большія массы газовъ, но можетъ работать съ противодавленіемъ не болѣе 10 сантим. водяного столба; приводится онъ въ движеніе при помощи показаннаго на рис. 27 электромотора *b*.

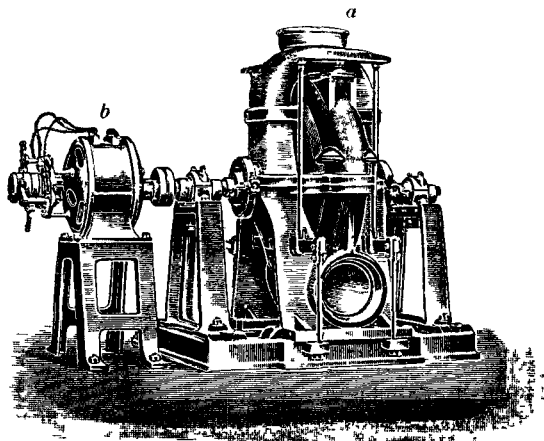


Рис. 27.

Накачиваніе кислоты на башни

Гловера и Гей-Люссака производится сжатымъ воздухомъ изъ чугунныхъ *монжюсовъ*, кислото-подъемниковъ, которые стоятъ глубоко внизу и питаются изъ резервуаровъ съ кислотой 1—4, рис. 25. Заводъ выпускаетъ готовый продуктъ въ видѣ *гловеровой* или *камерной* кислоты.

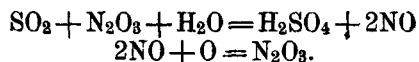
Заводской контроль камернаго процесса заключается въ а) опредѣленіи содержанія  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  въ газахъ изъ обжигательныхъ печей, б) измѣреніи температуры камеръ, в) опредѣленіи крѣпости камерной кислоты, г) испытаніи газовъ передъ Гей-Люссаковской башней и послѣ нея на содержание кислорода и окраску ихъ, е) опредѣленіи въ нитрозѣ и камерной кислотѣ азотистой кислоты и общаго содержанія азота. Выходяще изъ системы газы на заводахъ въ Пруссіи могутъ заключать въ 1 кубическомъ метрѣ самое большее 5 граммъ общаго количества кислоты, если производство идетъ на колчеданѣ, и 8 гр. если матеріаломъ является обманка; въ Англіи же максимумъ допускается въ 9,15 грам., если разсчитать вести на  $\text{SO}_3$ .

*Теорія камернаго процесса.* Химическіе процессы, протекающіе въ свинцовыхъ камерахъ и еще болѣе интенсивно въ Гловеровой башнѣ, сводятся въ общемъ къ переводу сѣрнистой кислоты при помощи кислорода воздуха и воды въ сѣрную кислоту,



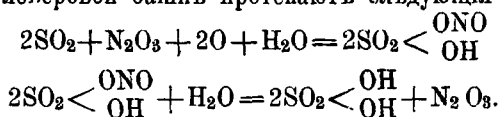
прекрасный примѣръ каталитическаго явленія, при которомъ окислы азота

играют роль ускоряющих катализаторов. Клеманъ и Дезормъ въ 1795 году дали основанія теоріи процесса, доказавъ, что окисленіе производится на счетъ кислорода воздуха, а что прибавляемая селитра только способствуетъ этому окисленію. Берцеліусъ (1830) и Веберъ (1866) нашли, что помогающее окисленію окислы азота суть азотистая кислота и окись азота; первая изъ нихъ легко восстанавливается сѣрнистой кислотой, вторая легко окисляется обратно кислородомъ воздуха:



Новѣйшія изслѣдованія Лунге, Сореля, Рашига и др. выяснили, что важнѣйшими промежуточными продуктами въ этихъ процессахъ являются нитрозилсѣрная кислота и нитрозисульфокислота. *Нитрозилсѣрная кислота*  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{ONO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  ангидридное соединеніе сѣрной и азотистой кислотъ, легко образуется изъ своихъ компонентовъ при недостаткѣ воды и появляется въ камерахъ въ видѣ „камерныхъ кристалловъ“; съ водой распадается на-цѣло на двѣ кислоты. „Камерная кислота“ въ 50°Вé содержитъ столько воды, что нитрозилсѣрная кислота не можетъ въ ней существовать, тогда какъ крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ ее безъ измѣненія и извлекаетъ ее такимъ образомъ изъ системы.

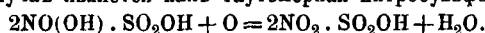
Съ такой же легкостью образуется нитрозилсѣрная кислота изъ сѣрнистой кислоты, азотистой (или окиси азота), кислорода и воды, такъ что какъ въ камерахъ, такъ и въ Гловеровой башнѣ протекаютъ слѣдующія реакціи:



Азотистый ангидридъ  $\text{N}_2\text{O}_3$  при температурѣ камеръ большей частью диссоциированъ на  $\text{NO}_2 + \text{NO}$ , но эти продукты диссоціаціи химически дѣйствуютъ какъ и не диссоциированный  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Въ передней части системы, гдѣ газы безцвѣтны, въ свободномъ состояніи находится только окись азота  $\text{NO}$  вмѣсто  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Образованіе и распаденіе нитрозилсѣрной кислоты въ узкихъ предѣлахъ условій реакціи являются, какъ и при всякомъ катализѣ, существеннымъ явленіемъ въ камерномъ процессѣ; избытокъ  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}$  и малое количество воды способствуютъ образованію нитрозилсѣрной кислоты; наоборотъ, недостатокъ въ  $\text{SO}_2$  и избытокъ воды способствуютъ ея распаденію. Постоянный притокъ новыхъ количествъ  $\text{SO}_2$ , воздуха и воды и конденсація жидкой камерной кислоты постоянно измѣняютъ условія теченія процесса.

Другимъ промежуточнымъ продуктомъ является еще болѣе неустойчивая нитрозисульфокислота (сульфонитронная кислота) съ 4-атомнымъ азотомъ; она также появляется при восстановленіи азотной кислоты и т. д. (въ нитрометрѣ и при помощи  $\text{FeCl}_2$ ) въ окись азота  $\text{NO}$ ; она растворима въ крѣпкой  $\text{SO}_4\text{H}_2$  съ синимъ, а въ растворахъ солей закиси желѣза съ темнобурымъ цвѣтомъ. Она легко образуется изъ  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и воды:  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ , а также при восстановленіи нитрозилсѣрной кислоты  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Кислородъ воздуха быстро окисляетъ ее въ нитрозилсѣрную кислоту, которая въ данномъ случаѣ является какъ таутомерная нитросульфокислота.



Вѣроятно, въ свинцовыхъ камерахъ нитрозисульфокислота образуется раньше нитрозилсѣрной кислоты всюду, гдѣ въ избыткѣ имѣется  $\text{SO}_2$ , въ особенности въ Гловеровой башнѣ, и она такимъ образомъ участвуетъ въ образованіи сѣрной кислоты, или переходя черезъ нитрозилсѣрную кислоту, или же прямымъ распаденіемъ:  $\text{NO}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2\text{OH} = \text{SO}_2(\text{OH})_2 + \text{NO}$ . Этотъ прямой распадъ происходитъ подъ вліяніемъ высокой температуры, въ особенности въ Гловеровой башнѣ, газы которой безцвѣтны.

Всѣ эти и, можетъ-быть, другія промежуточные реакціи ведутъ къ устойчивому окончательному продукту — камерной кислотѣ, которая въ жидкомъ видѣ постоянно осаждается изъ смѣси газовъ. Камерный процессъ проходитъ

до конца, но только требует известного промежутка времени; его можно ускорить, если лучше перемешивать газы и увеличивать конденсирующую поверхность (см. выше). Интенсивнее всего работает Гловерова башня, которая производит по меньшей мере стократное количество серной кислоты, сравнительно с таким же объемом камеры; труднее всего, вследствие большего разбавления, заставить войти в реакцию последние слои  $\text{SO}_2$  в конце системы. Для правильного функционирования системы на первом плане стоит обильный приток азотной кислоты (большей частью нитроза из Гей-Люссаковой башни). Если азотной кислоты мало, то теряется не только  $\text{SO}_2$ , но и не окисленная  $\text{NO}$ , которая не поглощается тогда в Гей-Люссаковой башне. При большом количестве азотной кислоты процесс передвигается к передней части системы, производительность возрастает, но вместе с тем возрастает и изнашивание камер и при не вполне удовлетворительной Гей-Люссаковой башне может быть потеря азотной кислоты. Отработанные и уходящие газы должны содержать еще 5—7 об. % свободного кислорода, дабы весь  $\text{NO}$  был безусловно окислен в  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Весь камерный процесс сильно экзотермичен: на 1 кг. серной кислоты выделяется тепла при приводе водяного пара 800—900 Кал., при введении же распыленной жидкой воды 600—700 Кал., так что температура первой камеры может достигнуть  $100^\circ$ . Лучше всего держать температуру в  $60-70^\circ$ , чтобы и свинец менее подвергался разбавлению и конденсация камерной кислоты шла успешнее; достигают этого иногда искусственным охлаждением (см. выше). В конце последней камеры температура должна упасть до  $40^\circ$ , ибо при таких условиях Гей-Люссакова башня будет хорошо поглощать азотистую кислоту. При высокой температуре летом потери азотной кислоты более значительны, чем зимой при низкой. Привод воды (большое количество ее доставляет Гловерова башня) должно так регулировать, чтобы крепость камерной кислоты в передней части системы не превышала 55 Вэ, а в конце ее была не ниже 45 Вэ. Более крепкая кислота растворяет нитрозилсерную кислоту и разбавляет поэтому свинец, более слабая растворяет азотную кислоту. Газы должны быть скорее продуваемы через камеры, а не просасываемы и прежде всего они должны быть хорошо перемешиваемы.

Выход серной кислоты на хорошо поставленных заводах составляет 290—300 частей  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (100%) на 100 частей сгоревшей серы из пирита, т. е. 95—98% теоретического выхода; из бедных серою колчеданов или обманок получают значительно меньше  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Некоторое количество серной кислоты уносится из системы в виде тумана с отработанными газами, в особенности летом. Более важное значение имеет потеря *селитры*, значительно увеличивающая издержки по производству; потеря эта отчасти механического, отчасти химического происхождения; как кажется часть потери происходит от образования закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$ , уходящей с газами вон из системы. После того как эти потери были значительно понижены соответственным увеличением Гей-Люссаковой башни, в настоящее время они составляют  $1\frac{1}{2}$ —3 кг. селитры на 100 кг. сгоревшей серы, или 0,5—1 кг. селитры на 100 кг. крепкой серной кислоты, что составляет около 6% ее продажной цены.

### 3. Очищение и сгущение камерной кислоты.

1. *Очищение*. Камерная кислота в  $50^\circ-55^\circ$  Вэ, что соответствует 63—70%-му содержанию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержит различные вредные примеси, в особенности мышьяковистую (до 0,1%) и азотистую кислоты. Серную кислоту, совершенно свободную от мышьяка, готовят по контактному способу, камерная же кислота очищается обыкновенно пропусканием сероводорода в

слегка разбавленную камерную кислоту. Окислы азота удаляются нагреваниемъ съ соответственнымъ количествомъ сѣрнистаго аммонія, при чемъ аммиакъ разлагается окислами азота съ выдѣленіемъ газообразнаго азота; Гловерова кислота совершенно не содержитъ азота. Полнаго очищенія (включая сюда и Pb, Cu, Sb, но за исключеніемъ Fe) достигаютъ только при продолжительномъ пропускании сѣроводорода въ кислоту, разбавленную по крайней мѣрѣ до 20° Вѣ, или же прибавленіемъ сѣрнистаго барія: такая кислота требуется, напримѣръ, въ электротехникѣ для аккумуляторовъ. Перегонка сѣрной кислоты стоитъ слишкомъ дорого.

*Сгущеніе* камерной кислоты до 58—62° Вѣ производится теперь главнымъ образомъ въ Гловеровой башнѣ, при чемъ растворяется много  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , такъ что Гловерову кислоту нельзя подвергать дальнѣйшему сгущенію въ платиновыхъ сосудахъ, вслѣдствіе выдѣленія накипи сульфатовъ. Кромѣ того кислоту сгущаютъ въ свинцовыхъ чренахъ, нагреваемыхъ газами, отходящими изъ обжигательныхъ печей и печей, въ которыхъ нагреваются платиновые реторты, или же подвергаютъ чрены прямому нагреванію пламенемъ (снизу чрена), или, наконецъ, ведутъ нагреваніе паромъ при помощи свинцоваго змѣевина. Окончательное же сгущеніе до 60—66° Вѣ обыкновенно производится въ *платиновыхъ ретортахъ*.

На рис. 28 изображены двѣ совместно работающія реторты Гереуса по системѣ Дельпласа. Реторты эти имѣютъ волнистое дно для увеличенія нагревательной поверхности; лучше всего нагревать ихъ газами изъ коксоваго генератора, свободными отъ сѣры и сажи. Кислота, сгущенная въ свинцовыхъ чренахъ до 60° Вѣ, непрерывнымъ тонкимъ слоемъ протекаетъ черезъ обѣ платиновыя реторты, изъ которыхъ вторая ставится ниже первой; изъ второй реторты сѣрная кислота выходитъ сгущенной до 66° Вѣ и поступаетъ далѣе черезъ платиновый холодильникъ въ подставленный стеклянный баллонъ. Слабая кислота отгоняется по отводной трубкѣ въ шлемъ реторты. Изображенный приборъ (вѣсъ платины 55 кгр.) доставляетъ въ теченіе 24 часовъ 10000 кгр. 93-хъ-процентнаго гидрата сѣрной кислоты.

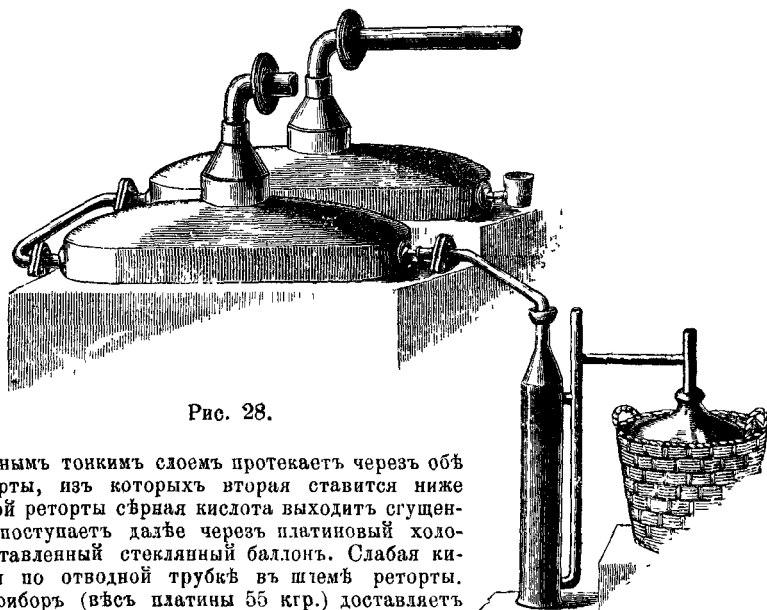


Рис. 28.

Такъ какъ горячал, въ особенности содержащая окислы азота, сѣрная кислота разъѣдаетъ платину, то послѣднія 15 лѣтъ, по предложенію Гереуса, платиновыя реторты золотятъ съ внутренней стороны (выковываютъ реторты изъ покрытой золотомъ платиновой жести). 100 кгр. протекающей черезъ реторту кислоты въ 94% растворяютъ въ среднемъ 0,06 гр. Pt и всего 0,01 гр. Au; 97%-ная кислота растворяетъ 0,2 гр. Pt и 0,02 Au; не содержащая соединений азота кислота растворяетъ значительно менѣе. Если одновременно работаютъ вмѣстѣ три-четыре реторты, то только послѣднюю дѣлаютъ всю изъ платины, тогда какъ въ другихъ, изъ которыхъ отгоняется болѣе слабая кислота, надъ платиновой чашкой ставится свинцовый шлемъ, охлаждаемый водой. Съ того времени какъ цѣна за килограммъ платины превысила 3000 марокъ, можно было бы дѣлать реторты цѣлкомъ изъ золота (1 кгр. стоитъ 2784 марки, т. плав. 1075°) или же изъ покрытой золотомъ мѣди.

Изъ другихъ матеріаловъ *стекло* устранено совершенно изъ-за его ломкости. Чугунъ пригоденъ только для дальнѣйшей концентраціи кислоты, по меньшей мѣрѣ 93%-ной.



Начиная съ середины 90 годовъ получилъ большое распространѣніе приборъ Кесслера, въ которомъ сгущеніе сѣрной кислоты производится при помощи топочныхъ газовъ верхнимъ нагревомъ. Въ *сатураторъ*, представляющій собой свинцовый ящикъ съ внутренней футеровкой изъ песчаниковыхъ плитъ или изъ лавы и снабженной продольными перегородками изъ такого же кислотоупорнаго матеріала, пропускаются топочные газы; газы эти проходятъ благодаря перегородкамъ очень близко къ поверхности кислоты, находящейся въ сатураторѣ, и, отдавая ей свое тепло, заставляютъ испаряться изъ нея воду. Отсюда газы поступаютъ въ *рекуператоръ*, устроенный наподобіе ректификаторовъ, применяемыхъ въ винокурѣніи, а именно: въ немъ находятся одна надъ другой нѣсколько плитъ, снабженныхъ многочисленными отверстіями, края которыхъ приподняты и самыя отверстія прикрыты фарфоровыми колпачками съ вырѣзами въ нижней части. Камерная кислота, поступающая въ верхнюю часть рекуператора постепенно стекаетъ по плитамъ внизъ, подвергаясь промыванію газами, выходящими изъ сатуратора, и задерживая при этомъ слѣды уносимой ими кислоты; нагревшись въ рекуператорѣ, она затѣмъ стекаетъ въ сатураторъ, гдѣ и подвергается окончательному сгущенію. Уходящіе изъ рекуператора газы, нѣсколько охладившіеся и насыщенные парами воды, уносятъ съ собой въ видѣ пыли мелкія капельки сѣрной кислоты, для задержанія которой ихъ пропускаютъ черезъ коксовую башню. Въ концѣ этого аппарата поставленъ инжекторъ, просасывающій газы черезъ весь аппаратъ и этимъ значительно помогающій удаленію паровъ воды. Въ этомъ аппаратѣ 50—60 градусная кислота легко и довольно дешево сразу доводится до содержанія въ 98<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Для небольшихъ заводовъ является пригоднымъ аппаратъ Негріе (Гартманъ и Бенкеръ). 20 фарфоровыхъ чашекъ поставлены въ два ряда террасообразно на шамотовыхъ тарелкахъ и обогреваются сообща нижнимъ пламенемъ; 60-градусная кислота стекаетъ сверху внизъ по чашкамъ и выходитъ снизу съ содержаніемъ 93—98<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Вся эта система закрыта, такъ что можно собирать отгоняющуюся слабую кислоту.

Выпариваніемъ сѣрную кислоту можно сгустить до содержанія 98,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; такая кислота имѣетъ наивысшую точку кипѣнія и перегоняется безъ разложенія. Болѣе крѣпкая кислота выдѣляетъ H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> и O. Обыкновенная продажная кислота въ 66° Вѣ содержитъ 93<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; наивысшій удѣльный вѣсъ имѣетъ кислота въ 97,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Крѣпкая сѣрная кислота въ настоящее время готовится обыкновенно изъ ангидрида, въ особенности 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ный гидратъ ея (т. плав. + 10°); способъ „вымораживанія“ для полученія гидрата въ настоящее время оставленъ. Способъ же сгущенія выпариваніемъ сохранилъ свое значеніе для регенерированія 66°-ной кислоты изъ отработанныхъ кислотъ, которыя получаютъ въ большихъ количествахъ на заводахъ взрывчатыхъ веществъ.

Пересылка сѣрной кислоты крѣпостью свыше 60° происходитъ въ желѣзныхъ, вмѣщающихъ много тоннъ кислоты, цилиндрахъ, помѣщенныхъ на желѣзнодорожныхъ вагонныхъ тележкахъ; кислота крѣпостью ниже 60° пересылается въ свинцовыхъ цилиндрахъ, а меньшія количества въ стеклянныхъ, баллонахъ емкостью въ 50—70 литровъ.

Таблица содержанія сѣрной кислоты

(Лунге и Излеръ).

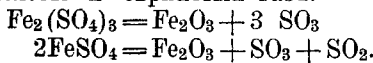
| Уд. в.<br>при 15° | Градусы<br>Боме | Проценты<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Уд. в.<br>при 15° | Градусы<br>Боме | Проценты<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|-------------------|-----------------|--------------------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------------------|
| 1,000             | 0               | 0                                          | 1,140             | 17,7            | 19,61                                      |
| 1,010             | 1,4             | 1,57                                       | 1,160             | 19,8            | 22,19                                      |
| 1,020             | 2,7             | 3,08                                       | 1,180             | 22,0            | 24,76                                      |
| 1,030             | 4,1             | 4,49                                       | 1,200             | 24,0            | 27,32                                      |
| 1,040             | 5,4             | 5,96                                       | 1,220             | 26,0            | 29,84                                      |
| 1,050             | 6,7             | 7,37                                       | 1,240             | 27,9            | 32,38                                      |
| 1,060             | 8,0             | 8,77                                       | 1,260             | 29,7            | 34,57                                      |
| 1,070             | 9,4             | 10,19                                      | 1,280             | 31,5            | 36,87                                      |
| 1,080             | 10,6            | 11,60                                      | 1,300             | 33,3            | 39,19                                      |
| 1,090             | 11,9            | 12,99                                      | 1,320             | 35,0            | 41,50                                      |
| 1,100             | 13,0            | 14,35                                      | 1,340             | 36,6            | 43,74                                      |
| 1,120             | 15,4            | 17,01                                      | 1,360             | 38,2            | 45,88                                      |

| Уд. в.<br>при 15° | Градусы<br>Боме | Проценты<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Уд. в.<br>при 15° | Градусы<br>Боме | Проценты<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|-------------------|-----------------|--------------------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------------------|
| 1,380             | 39,8            | 48,00                                      | 1,730             | 60,9            | 79,80                                      |
| 1,400             | 41,2            | 50,11                                      | 1,740             | 61,4            | 80,68                                      |
| 1,420             | 42,7            | 52,15                                      | 1,750             | 61,8            | 81,56                                      |
| 1,440             | 44,1            | 54,57                                      | 1,760             | 62,3            | 82,44                                      |
| 1,460             | 45,4            | 55,97                                      | 1,770             | 62,8            | 83,32                                      |
| 1,480             | 46,8            | 57,83                                      | 1,780             | 63,2            | 84,50                                      |
| 1,500             | 48,1            | 59,70                                      | 1,790             | 63,7            | 85,70                                      |
| 1,520             | 49,4            | 61,59                                      | 1,800             | 64,2            | 86,90                                      |
| 1,540             | 50,6            | 63,43                                      | 1,810             | 64,6            | 88,30                                      |
| 1,560             | 51,8            | 65,08                                      | 1,820             | 65,0            | 90,05                                      |
| 1,580             | 53,0            | 66,71                                      | 1,830             | 65,4            | 92,10                                      |
| 1,600             | 54,1            | 68,51                                      | 1,835             | 65,7            | 93,43                                      |
| 1,620             | 55,2            | 70,32                                      | 1,840             | 65,9            | 95,60                                      |
| 1,640             | 56,3            | 71,99                                      | 1,841             | 65,9            | 97,00                                      |
| 1,660             | 57,4            | 73,64                                      | 1,8415            | —               | 97,70                                      |
| 1,680             | 58,4            | 75,42                                      | 1,841             | —               | 98,20                                      |
| 1,700             | 59,5            | 77,17                                      | 1,840             | —               | 99,20                                      |
| 1,710             | 60,0            | 78,04                                      | 1,839             | —               | 99,70                                      |
| 1,720             | 60,4            | 78,92                                      | 1,8385            | —               | 99,95                                      |

Контактный способ.

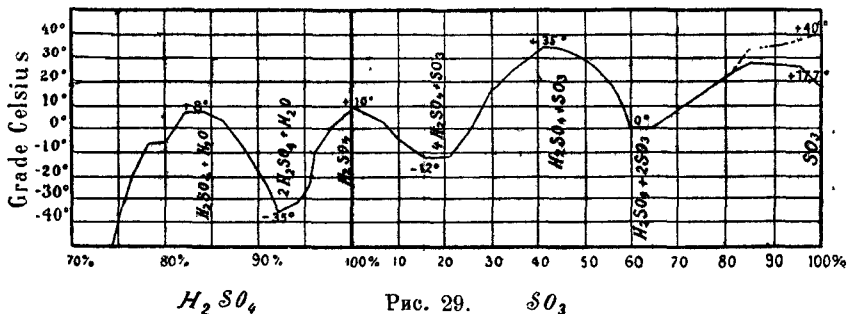
Сѣрный ангидридъ и дымящаяся сѣрная кислота.

Сѣрная кислота въ прежнія времена получалась прокаливаниѣмъ легко разлагающихся сѣрникоислыхъ солей, а именно сѣрножѣзной соли, а также сѣрниокислаго алюминія, который при бѣломъ каленіи выдѣляютъ вмѣстѣ съ ангидридомъ сѣрной кислоты и сѣрнистый газъ.



Въ присутствіи воды, или если перегонъ собираютъ въ обыкновенную сѣрную кислоту, получается жидкая дымящаяся или *нордгаузенская* сѣрная кислота—растворъ ангидрида въ моногидратѣ или, правильнѣе, растворъ пиро-сѣрной кислоты  $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 - \text{OH} \\ \text{SO}_2 - \text{OH} \end{smallmatrix}$  въ моногидратѣ.

Сѣрный ангидридъ есть твердое вещество съ т. пл. +17,7° (полимеризованный +40°), отличающееся большою летучестью и большимъ сродствомъ



къ водѣ. Кислота съ содержаніемъ 42% SO<sub>3</sub> имѣетъ максимальную точку плавленія въ +35°, тогда какъ кислоты съ содержаніемъ 17% и 60% имѣютъ болѣе низкія точки плавленія. На рис. 29 изображена на графикѣ кривая точекъ плавленія дымящейся кислоты и обыкновенной сѣрной кислоты съ содержаніемъ 70—100% по Книтшу.

Дымящаяся серная кислота, „купоросное масло“, получалась только на Штарковских заводах у Пильзена, где уже с 1526 г. действовал квасцовый завод и добывалось купоросное масло; позднее также и на Гарце. Во время 30-летней войны заводы эти были уничтожены, и только в 1795-м году производство было возобновлено Штарком. Возле Пильзена (Громичъ) находится слой купоросного сланца в 40 метров толщины, т. е. глинистого сланца с тонкими прослойками желваго колчедана, содержание котораго доходить почти до 10%; этот сланец при лежаніи в кучах на воздухѣ окисляется в присутствіи воды и дает сернокислыя соли алюминія и закиси и окиси желѣза. После трехлѣтняго лежанія его подвергаютъ выщелачиванію водой, полученный растворъ выпариваютъ до густоты сиропа, который при охлажденіи застываетъ в такъ называемый „купоросный камень“. Камень этотъ слегка обжигаютъ и (на заводахъ купороснаго масла в Brás'б) подвергаютъ при бѣломъ каленіи сухой перегонкѣ в цилиндрическихъ глиняныхъ трубкахъ (90 см. длины и 8 см. діаметромъ) в „галерныхъ“ печахъ. В глиняные приемники наливаютъ немного обыкновенной серной кислоты и собираютъ в нихъ перегонъ изъ нѣсколькихъ зарядовъ „камня“ такъ, чтобы получилась дымящаяся кислота с содержаниемъ 10—20% ангидрида. Остатокъ отъ прокаливанія „saput mortuum“ „колькотаръ“ идетъ на приготовленіе красной краски (желваго сурика). Производство это теперь прекратилось.

Кл. Винклеръ в 1875 году нашелъ, что при перегонкѣ дымящейся серной кислоты серный ангидридъ отчасти распадается на сернистый ангидридъ и кислородъ и что выходъ его увеличивается, если пары проходятъ надъ платиной; платина, какъ это было давно уже извѣстно, способствуетъ, какъ „контактное вещество“, соединенію  $SO_2 + O$  в  $SO_3$ . Пропитавъ азбестъ хлористой платиной и муравьинокислымъ натріемъ и прогрѣвъ его, онъ получилъ в высокой степени дѣятельный платинированный азбестъ с 20% платины. При его помощи Винклеръ получалъ синтетически серный ангидридъ изъ „стехиометрической“ смѣси  $SO_2$  и  $O$ ; для этого онъ разлагалъ обыкновенную серную кислоту прокаливаніемъ в желѣзной ретортѣ по уравненію  $SO_4H_2 = SO_2 + H_2O$ , высушивалъ струю получающихся газовъ и проводилъ ее надъ нагрѣтымъ платинированнымъ азбестомъ.

Фрейбергскіе заводы много лѣтъ работали по этому способу; затѣмъ они стали подвергать контактному способу и газы изъ пиритобжигательныхъ печей, при чемъ около половины  $SO_2$  изъ этихъ газовъ переходило в  $SO_3$ , остальная же часть направлялась в свинцовыя камеры. В 1899-мъ году имъ удалось повысить выходъ этой реакціи до 85—90% тѣмъ, что они примѣнивали къ газамъ изъ обжигательной печи избытокъ воздуха. Подобнымъ же путемъ Ренаніи в Штольбергѣ, Шредеръ и Грилло в Гамборнѣ (съ чистой жидкой  $SO_2$ ) и красочные заводы в Гехстѣ стали примѣнять в 1885—1890 годахъ контактный способъ и работать надъ его улучшеніемъ.

В 1888—1890 годахъ Баденскому анилиновому и содовому заводу (Р. Книтцъ), путемъ точнаго изслѣдованія физико-химическихъ сторонъ этого процесса, удалось превратить в серный ангидридъ весь сернистый ангидридъ, содержащійся в газахъ отъ обжиганія пирита, при помощи платинированнаго азбеста. Способъ этотъ прежде всего оказался весьма важнымъ для синтеза индиго, поставленнаго на указанномъ заводѣ, при которомъ выделялись большія количества  $SO_2$ , подлежавшія сгущенію. В скоромъ времени способъ этотъ оказался настолько хорошимъ, что являлось выгоднымъ получать при его помощи изъ газовъ отъ обжиганія пиритовъ не только ангидридъ, но и готовитъ изъ послѣдняго высокопроцентный гидратъ серной кислоты.

Процессъ образованія ангидрида происходитъ в гомогенной смѣси газовъ и подчиняется закону дѣйствія массъ; онъ обратимъ:  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  (парь) + +45,2 Кал.—и достигаетъ (независимо отъ направленія, в которомъ онъ протекаетъ) равновѣсія, которое соотвѣтствуетъ произведенію дѣйствующихъ массъ по формулѣ:

$$\frac{C_{(SO_3)}}{C_{(SO_2)} \cdot C_{(O_2)}} = K, \text{ или } \frac{C_{(SO_3)}}{C_{(SO_2)}} = \sqrt{C_{(O_2)} \cdot K},$$

гдѣ, напр.,  $C_{(SO_3)}$  обозначаетъ концентрацію молекулъ  $SO_3$ , а  $C_{(SO_2)}^2$  — квадратъ ея (подъ концентраціей подразумѣвается число молекулъ  $SO_3$ , содержащихся в

одномъ литрѣ газовой смѣси);  $K$  же есть измѣняющійся съ температурой, специальный для данной реакціи факторъ, который зависитъ отъ химической природы вещества и подлежитъ экспериментальному опредѣленію. Формула эта указываетъ на связь между этимъ постояннымъ факторомъ  $K$  и концентраціями (парціальными давленіями) реагирующихъ газовъ. При  $400^\circ$  этотъ факторъ очень великъ, при болѣе же высокой температурѣ онъ становится меньше, такъ что при  $400^\circ$  можно всю  $\text{SO}_2$  печныхъ газовъ (пиритныхъ) обратить за одинъ разъ въ  $\text{SO}_3$ , взявъ избытокъ кислорода, который, какъ видно изъ формулы, благоприятствуетъ ходу реакціи въ этомъ направленіи.

Сами по себѣ  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}$  какъ при  $400^\circ$ , такъ и выше крайне медленно соединяются (практически они почти не соединяются); соединеніе это становится замѣтнымъ только въ присутствіи *контактныхъ* веществъ, которыя, какъ всякія контактные вещества, *катализаторы*, значительно *ускоряютъ* процессъ, т. е. равновѣсіе достигается въ гораздо болѣе короткій промежутокъ времени. Наилучшее контактное вещество для реакціи образованія сѣрнаго ангидрида—это платина (Филипсъ 1831), далѣе—окись желѣза, окись хрома и окись мѣди (Вѣлеръ 1852),  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Vd}_2\text{O}_5$ ; кварцъ, глина и многія другія вещества также дѣятельны въ этомъ смыслѣ, но всѣ при болѣе высокой температурѣ, чѣмъ платина. Книгъ показалъ, что платина при той температурѣ, при которой образованіе ангидрида идетъ количественно, т. е. при  $400\text{—}450^\circ$ , настолько ускоряетъ процессъ, что способъ этотъ можетъ быть примѣненъ на практикѣ. Причины контактнаго дѣйствія платины не выяснены: можетъ-быть, здѣсь образуется неустойчивая окись платины, температура образованія которой и разложенія лежитъ очень близко, а, можетъ-быть, все зависитъ и отъ механическаго сгущенія газовъ на поверхности платины.

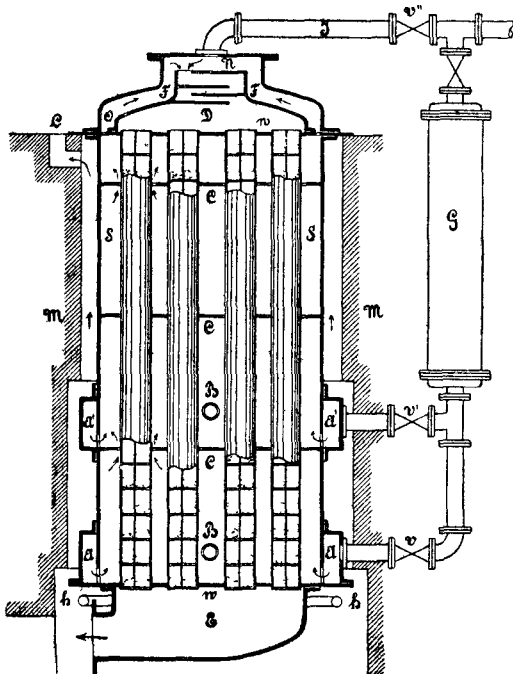


Рис. 30.

Для удачнаго хода контактнаго процесса прежде всего важно поддержаніе надлежащей благоприятной *температуры*. Свежіе газы обжигательныхъ печей сначала очень интенсивно реагируютъ въ присутствіи платины и, такъ какъ реакція  $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3 + 22,6 \text{ Кал.}$  сильно экзотермична, то платина раскаливается и  $\text{SO}_3$  распадается обратно. Послѣ того какъ образовался  $\text{SO}_3$ , процессъ все болѣе и болѣе замедляется и равновѣсіе достигается только при очень долгомъ сопрیکосновеніи. Чѣмъ выше температура, тѣмъ быстрее проходитъ процессъ до установленія равновѣсія, но вмѣстѣ съ тѣмъ и равновѣсіе устанавливается болѣе неблагоприятное въ смыслѣ выхода ангидрида. Ниже  $400^\circ$  платина дѣйствуетъ слишкомъ медленно. Для правильной работы берутъ высокіе слои платины и ради ускоренія процесса сначала держатъ температуру на  $450\text{—}500^\circ$ , но затѣмъ для болѣе полного превращенія понижаютъ

температуру до  $400\text{—}500^\circ$ . Регулированіе температуры лучше всего производить при помощи притока болѣе холодныхъ газовъ изъ обжигательныхъ печей.

Рис. 30 изображает платиновый контактный аппарат Баденского завода соды и анилина по немецкому патенту 113932 (1898). Широкий железный цилиндр заключает в себя четыре узких контактных трубки, в которых на многочисленных продырявленных шамотовых пластинках рыхло наложен платинированный асбест с содержанием около 10% платины, так что между отдельными слоями существуют промежутки и газы могут проходить через весь слой асбеста, не встречая особенного сопротивления; отдельные пластинки укрепляются в своем положении при помощи трубочек на находящейся посередине оси. Еще лучше платинированного асбеста действуют платинированные куски окиси железа (пиритовые огарки) с горошину величиной, рыхло накладываемые в контактные трубки; платинированная пемза действует гораздо хуже. Очищенные холодные газы из обжигательных печей поступают из *G* через вентиль *v* снизу у *A* в широкий цилиндр, поднимаются вверх, омывая четыре контактные трубки и отнимая у них избыток тепла, при чем сами нагреваются; сверху при *D* они входят в контактные трубки, проходят через них и выходят у *E*, содержа в себе  $\text{SO}_3$ . Для регулирования темпера-

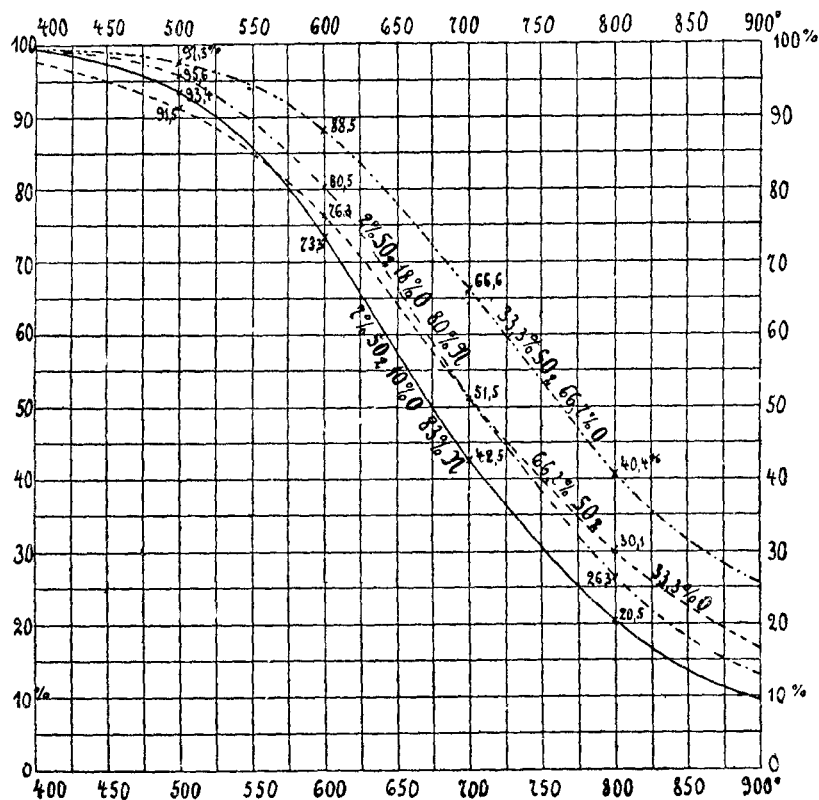


Рис. 31.

туры можно, смотря по надобности, вводить часть газов через  $v_1$  или  $v_2$ ; точно так же при *h* устроены нагреватели для подогревания, или же проводят холодный воздух снаружи железного цилиндра для охлаждения.

Далее усиленный ход процесса зависит от тщательной очистки газов (из обжигательных печей), вследствие которой контактная масса может долго проявлять свою нормальную деятельность. Необходимо удалить не только пыль, но и всякие находящиеся в парообразном состоянии посторонние вещества, соединения: As, Fe, Bi, Sb, Se, P, Hg, также  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , S и  $\text{SiF}_4$  (из обманок); в особенности вреден, даже в минимальных количествах, мышьяк, как сильный «контактный яд» для платины; впрочем, вред его чисто механический, вследствие образования на платинистом стекловидном слое трудно летучего соединения  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$ . Тщательная сухая очистка газов достигается фильтрованием их через слой зернового кокса, основных доменных шлаков, глины, асбеста и т. д.; не обожженная глина задерживает пары мышьяка при 350°.

Кривые на рисунке 31 показывают максимальные выходы  $\text{SO}_3$  на 100 частей взятого  $\text{SO}_2$  при температурах от 400—900° для различного состава газовых смесей (Боден-

штейнъ и Польш). Найденныя путемъ опытовъ числа совпадаютъ съ вычисленными на основаніи закона дѣйствія массъ. Температуры представлены абсциссами, выхода—ординатами. Всѣ четыре кривыя показываютъ при  $400^{\circ}$  выходъ въ  $100\%$ ; при болѣе низкой температурѣ также можно достигнуть выхода въ  $100\%$ , но только ниже  $400^{\circ}$  реакція, даже при платиновомъ контактѣ, идетъ слишкомъ медленно; чѣмъ выше температура, тѣмъ скорѣе протекаетъ реакція, но и тѣмъ неблагоприятѣе факторъ (константа) реакціи  $K$ . Нормальная кривая 1 относится къ газамъ состава—7 об.  $\%$   $\text{SO}_2$ , 10 об.  $\%$   $\text{O}$  и 83 об.  $\%$   $\text{N}$ ; они при  $400^{\circ}$  даютъ выходъ до  $99,3\%$ , при  $500^{\circ}$ —до  $93,4\%$ . Стехиометрическая смѣсь изъ 66,7 об.  $\%$   $\text{SO}_2$  и 33,3 об.  $\%$   $\text{O}$  (кривая 2) при  $400^{\circ}$  и  $500^{\circ}$  даетъ выхода въ  $98,1\%$  и  $91,3\%$  соответственно. Благоприятно вліяетъ избытокъ кислорода (кривая 3) или атмосфернаго воздуха (кривая 4). Разбавленіе газовъ изъ обжигательныхъ печей воздухомъ выгодно въ особенности потому, что тогда можно работать при болѣе высокой температурѣ и, слѣдовательно, скорѣе.

На заводахъ „Союза химическихъ заводовъ“ въ Маннгеймѣ контактный способъ ведется при помощи *окиси желѣза*, какъ контактнаго вещества (патентъ 107995, Газенбахъ и Клеммъ, 1898). Окись желѣза применима практически только при  $600-650^{\circ}$ ; вслѣдствіе этого при ея помощи нельзя достигнуть полнаго превращенія  $\text{SO}_2$  въ  $\text{SO}_3$ . При нормальномъ составѣ газовъ (кривая 1, рис. 31) и при  $600^{\circ}$  только  $73,3\%$  имѣющей въ газахъ  $\text{SO}_2$  переходитъ въ  $\text{SO}_3$ ; при болѣе сильномъ разбавленіи воздухомъ—до  $80,5\%$  (кривая 4). Въ Маннгеймѣ поэтому работаютъ съ двумя контактами, поглощая послѣ каждаго изъ нихъ  $\text{SO}_3$ : на первомъ съ окисью желѣза превращается до  $\frac{2}{3}$   $\text{SO}_2$ , а на второмъ, платиновомъ,—остальная часть  $\text{SO}_2$ . Въ общемъ Маннгеймовскій методъ лучше, такъ какъ контактъ съ окисью желѣза проще и не требуетъ предварительной очистки газовъ; мышьякъ въ данномъ случаѣ не вредитъ.

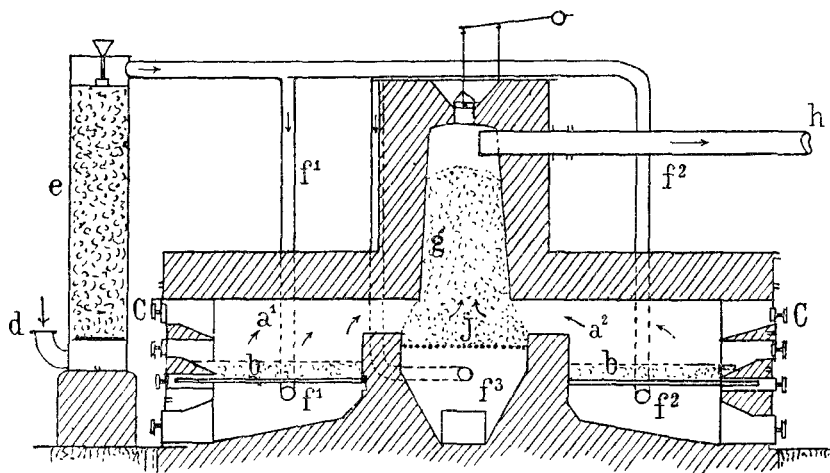


Рис. 32.

На рис. 32 изображены двѣ обжигательныя и одна контактная печь Маннгеймовскихъ заводовъ. Пиритныя обжигательныя печи  $a^1$ ,  $a^2$  спереди наглухо закрыты и открываются только на короткое время при нагрузкѣ у  $C$ ; воздухъ для сжиганія осушается въ сушильной башнѣ  $e$  и поступаетъ въ  $f^1$ ,  $f^2$  подъ колосниковую рѣшетку. Газы изъ печей, горячіе и неочищенные, поступаютъ въ непосредственно прилегающее контактное пространство  $g$ , которое наполнено большимъ количествомъ свѣжихъ пиритныхъ огарковъ. Нижніе слои послѣднихъ задерживаютъ всю печную пыль и другія примѣси, а также мышьякъ въ видѣ мышьяковокислаго желѣза, а верхніе при  $600-700^{\circ}$  превращаютъ до  $\frac{2}{3}$   $\text{SO}_2$  въ ангидридъ. Нижній слой окиси желѣза, становящійся постепенно недействующимъ, отъ времени до времени удаляется и замѣняется сверху слоемъ свѣжихъ огарковъ. Въ дальнѣйшемъ газы подвергаются охлажденію и сгущенію, послѣ чего проходятъ сухой фильтръ и затѣмъ поступаютъ на платиновый контактъ, состоящій изъ ряда слоевъ платинированной асбестовой ткани, которая легко перерабатываетъ остатки  $\text{SO}_2$ , такъ какъ тутъ уже невозможно самоперегрѣваніе; наконецъ, слѣдуетъ вторичное охлажденіе и вторичная абсорбція (конденсация).

Контактное действие окиси железа объясняется тем, что она с  $\text{SO}_2$  первоначально дает железный купорос, который кислородом воздуха окисляется в сернокислую окись железа и затем разлагается на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SO}_3$ . Последняя соль начинает разлагаться при  $500^\circ$ . В особенности энергично действует свежесосажденная окись из сернокислого железа (Гёхтская вращающаяся печь, патент 139,554).

Во всех случаях после контактного аппарата продукты подвергаются охлаждению и конденсации. Для *охлаждения* употребляются вертикальные трубчатые охладители, в которых горячая смесь газов охлаждается косвенным образом — водой; *конденсаторами* же являются оросительные башни, в которых серный ангидрид извлекается из газовой смеси — серной кислотой. Для поглощения  $\text{SO}_3$  наиболее пригодна  $\text{SO}_4\text{H}_2$  в 97—99% содержания; более слабая кислота или вода недостаточно поглощают  $\text{SO}_3$ , так как образуют гидрат кислоты, который, образуясь в виде тумана, гораздо хуже поглощается, чем ангидрид. Вентилятор высасывает газы из обжигательных печей и подает их на абсорбцию. Вся система сделана из ковкого железа и вместо больших свинцовых камер имются небольшого объема аппараты, в которых легко управлять током газов при помощи вентилятора. Остановив вентилятор, можно остановить все производство, горение пирита в печах и передвижение газов.

Абсорбция производится последовательно, напр. в трех оросительных башнях; последняя питается 96—98%-ной серной кислотой и дает дымящуюся кислоту с 5%  $\text{SO}_3$ ; эту кислоту направляют в первые две башни и она вытекает из первой с содержанием 20—25%  $\text{SO}_3$ . Дымящаяся кислота с 30%  $\text{SO}_3$  слишком уже густа и при  $+17^\circ$  затвердевает.

Более крепкая кислота и чистый ангидрид производятся в особом отделении путем *перегонки* кислоты, полученной с абсорбции, из чугунных или железных реторт. Кроме того, готовят обыкновенную, не дымящуюся кислоту из дымящейся, смешивая ее с более слабой кислотой или водой; в настоящее время можно с выгодой готовить не только 66-градусную кислоту, но в некоторых случаях и более слабую кислоту по ангидриднему способу. Всякая кислота, приготовленная из ангидрида, чиста, вполне свободна от мышьяка, но окрашена в более темный цвет от примеси железа и органических веществ; прибавка небольших количеств  $\text{BaO}_2$  или  $\text{PbO}_2$  и последующее затем фильтрование через песок делает ее светлой и прозрачной как вода.

Наиболее крупный завод серной кислоты, Баденский завод соды и анилина, готовить, начиная с 1896 года, серную кислоту только по контактному способу (в 1906 г. — 116,000 тонн). Во всех промышленных странах выстроены или строятся контактные заводы; наибольшее количество их в Германии, в которой 20% всей серной кислоты готовится по новому способу. Но вместе с тем нельзя думать, чтобы дни свинцовых камер были сочтены. Контактный способ ввел новую струю и в камерное производство: камеры стали гораздо производительнее и издержки производства уменьшились. Камерный способ на долгие годы будет владеть производством 50 и 60-градусной кислоты и поставит свой продукт для производства удобрительных веществ (суперфосфата и сернокислого аммония), а также сернокислого натрия и алюминия. Контактный же способ будет, кроме ангидрида и дымящейся серной кислоты, доставлять еще и 66-градусную и, следовательно, будет владеть производством красок, взрывчатых веществ и минеральных масел; транспорт серной кислоты в отдаленные края будет также в его руках. Кроме того, контактный способ будет иметь назначением конденсацию сернистого газа в серную кислоту из газов металлургических печей и других дымовых газов *при большом разбавлении*, т. е. в случаях, где камерный процесс является неприменимым.

## С ъ р а.

Сѣра находится въ свободномъ состояніи въ природѣ; въ громадныхъ количествахъ она встрѣчается въ Сициліи—слоями мощностью 30—40 метровъ, залегающими въ третичныхъ отложенияхъ известняка и гипса; такая руда обыкновенно содержитъ 20—40% сѣры. Другія мощныя залежи недавно открыты въ Луизианѣ; меньшей мощности залежи сѣры находятся на материкѣ Италіи, въ Испаніи, Сибири, на Кавказѣ и Японіи. По большей части эти отложения вулканическаго происхожденія; образованіе сѣры до сихъ поръ еще идетъ въ кратерахъ вулкановъ и въ сольфатарахъ возлѣ Неаполя. Въ послѣдніе годы изъ Сициліи въ среднемъ вывозилось ежегодно 470,000 тоннъ сѣры—на сумму 47 мил. марокъ; изъ нихъ вывезено въ С. Америку около  $\frac{1}{3}$ , во Францію 100,000 и въ Германію 25—30,000 тоннъ. Начиная съ 1900-го года добыча сѣры въ Луизианѣ возросла такъ сильно, что въ скоромъ времени вывозъ изъ Сициліи въ Америку прекратится и, обратно—Америка начнетъ экспортировать сѣру.

Въ Сициліи сѣра выплавляется изъ руды примитивнымъ способомъ, въ „калькаронахъ“; это—обнесенныя стѣной кучи, лежащія на наклонномъ основаніи; руда накладывается кучами и прикрывается слоемъ выплавленной уже руды; затѣмъ кучу поджигаютъ, при чемъ сѣра горитъ при ограниченномъ доступѣ воздуха; эта операція напоминаетъ способъ получения у насъ древеснаго угля. Около  $\frac{1}{3}$  всего количества сѣры сгораетъ; отъ развиваемаго при этомъ тепла большая часть сѣры выплавляется и стекаетъ внизъ. Въ періодъ цвѣтенія растений выплавка сѣры производится въ закрытыхъ печахъ при помощи болѣе дорогого угольнаго отопленія; дѣлается это вслѣдствіе вреда, причиняемаго растительности  $\text{SO}_2$ .

Сицилійская сырая (комовая) сѣра, грязно-желтаго цвѣта съ 2 и болѣе процентами золы, очищается перегонкой частью въ самой Сициліи (Катанія, Палермо), частью внѣ ея (Антверпенъ, Марсель, Гарбургъ). Для этого употребляютъ чугунныя реторты или цилиндры и нагреваніе ведутъ на голомъ огнѣ. Сѣра плавится при  $114^{\circ}$  и кипитъ при  $448^{\circ}$ . Очищенная (рафинированная) такимъ образомъ сѣра очень чиста, не заключаетъ мышьяка, свѣтло-желтаго цвѣта и идетъ въ продажу въ видѣ кусковъ или палочекъ (черенковая сѣра), которые получаютъ, выливая сѣру въ деревянные, смоченныя водой, формы, или въ видѣ лентъ и нитей. Вмѣсто сѣрнаго цвѣта, который получался при быстромъ охлажденіи паровъ сѣры въ видѣ тонкаго нѣжнаго порошка, въ настоящее время примѣняютъ обыкновенно измельченную и отфильтрованную токомъ воздуха—„вентилированную“ сѣру.

Въ Луизианѣ, вслѣдствіе затрудняющихъ добычу геологическихъ условий, сѣру выплавляютъ подъ землей, при помощи перегрѣтаго пара, и жидкой доставляютъ наверхъ (способъ г. Фраша). Сѣра эта не нуждается въ очисткѣ. Одинъ изъ рудниковъ въ Луизианѣ можетъ добывать ежедневно до 3,500 тоннъ.

Раньше, когда сѣра была дороже, было выгодно получать сѣру (перегонкой) изъ пирита  $\text{FeS}_2$ . Подвергая послѣдній дѣйствию высокой температуры, получали въ отгонѣ  $\frac{1}{3}$  и болѣе общаго количества сѣры въ пиритѣ. Въ настоящее время на Гарцѣ и Рудныхъ горахъ часто обжигаютъ при свободномъ доступѣ воздуха смѣсь колчедановъ (мѣднаго, желѣзнаго и цинковой обманки) въ кучахъ, при чемъ незначительная часть испаряющейся сѣры осаждается въ свободномъ видѣ и ее собираютъ; главная же часть ея окисляется въ сѣрнистую кислоту. Пиритная сѣра большею частью содержитъ мышьякъ и таллій.

Изъ содовыхъ остатковъ по Леблану въ Англіи вырабатывается ежегодно около 20—30,000 тоннъ чистой сѣры, въ Германіи меньше (Ренавія). Сѣра каменныхъ углей, содержаніе которой въ среднемъ колеблется около 1%, при приготовленіи свѣтильнаго газа улавливается очистительной массой и, послѣ удаленія изъ послѣдней цѣанистыхъ соединений, можетъ перерабатываться на сѣрную кислоту. Точно такъ же въ видѣ побочнаго продукта сѣрная кислота получается при переработкѣ тяжелаго шпата и целестина.

Спросъ на сѣру значительно понизился съ тѣхъ поръ, какъ сѣрную кислоту стали приготавливать изъ колчедановъ и вмѣсто обыкновеннаго пороха стали употреблять новыя взрывчатые вещества. Теперь сѣрой пользуются также для осѣрненія виноградныхъ лозъ (при заболѣваніи листьевъ отъ напавшихъ на нихъ грибовъ—первые обсыпаютъ тонкимъ порошкомъ сѣры), окуриванія винныхъ бочекъ, хмеля, свекловичнаго сока, шерсти и шелка; кромѣ того, она идетъ на полученіе сульфитной целлюлозы, ультрамарина, киновари, сѣрнистаго углерода, для вулканизации каучука и для приготовленія замазокъ.



## Поваренная соль.

Литт.: Führer, Salzbergbau und Salinenkunde. 1900.

Большой спрос на *натриевыя* соли почти исключительно покрывается поваренной солью, встречающейся въ природѣ въ громадномъ количествѣ или въ растворѣ, или въ видѣ твердой каменной соли. Она употребляется и какъ поваренная соль и какъ сырой матеріалъ для полученія важныхъ продуктовъ большой химической промышленности—сульфата, соды и бѣлаго натра, а также менѣе важныхъ: сѣрнистокислаго, сѣрноватистокислаго, сѣрнистаго, фосфорнокислаго натрія, буры и растворимаго стекла. Азотнокислый натрій (чилійская селитра) является, какъ и поваренная соль, исключительно природнымъ продуктомъ.

Въ видѣ минерала поваренная соль называется *каменной солью*. Она встрѣчается большими залежами, часто почти химически чистая, но еще чаще съ прослойками гипса, магнезій, въ разныхъ формаціяхъ: близъ Велички въ Карпатахъ, близъ Ливерпуля, близъ Кордоны (Испанія), въ Альпахъ около Зальцбурга, Берхтесгадена, Галля, Галлейна, Ишля, Аусзее, по всей сѣверогерманской котловинѣ (Стасфуртъ), гдѣ ея залежи достигаютъ мощности 1,000 метровъ и болѣе; весьма часто ее сопровождаютъ залежи нефти.

Залежи каменной соли въ Россіи находятся въ Оренбургской губерніи около г. Илецка, въ Астраханской губерніи—гора Чапчачи, въ Екатеринославской губерніи (Брянцевка), въ Эриванской губерніи и въ Карской области. Громадныя количества соли (самосадочной) добываются также изъ соляныхъ озеръ, которыя находятся на сѣверномъ побережьи морей Чернаго и Каспійскаго, а также въ Сибири. Главныя группы соляныхъ озеръ суть Астраханскія (около 2,000 озеръ и солончаковъ); особенно важны озера Эльтонское и Баскунчакское, Азовскія, Манычскія, Крымскія и Черноморскія. Наконецъ, соляные источники, встрѣчающіеся во многихъ мѣстностяхъ Россіи, также иногда служатъ для полученія поваренной соли.

Моря представляютъ собой колоссальныя резервуары растворовъ поваренной соли. Поваренная соль попала въ нихъ, вѣроятно, уже во время процесса охлажденія земного шара, а затѣмъ въ дальнѣйшемъ ее доставляютъ непрерывно рѣки, которыя получаютъ ее или отъ выщелачиванія почвы, или же по мѣрѣ извлеченія ея водой изъ продуктовъ вывѣтриванія горныхъ породъ, т. е. изъ натриевыхъ силикатовъ и хлористыхъ солей. Такимъ образомъ моря представляютъ собой растворы легко растворимыхъ солей, преимущественно поваренной соли и хлористаго магнезія, которые постепенно все болѣе концентрируются.

Въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды содержится:

|                             | Атлант.<br>океанъ | Сѣверн.<br>море | Остзее<br>у Кіля | Средиз.<br>море | Черное<br>море | Касп.<br>море | Мертв.<br>море        |
|-----------------------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|---------------|-----------------------|
| Твердыхъ солей:             | 3,53              | 3,31            | 1,77             | 3,766           | 1,77           | 1,29          | 24,5                  |
| Изъ нихъ:                   |                   |                 |                  |                 |                |               |                       |
| NaCl . . . . .              | 2,67              | 2,58            | 1,50             | 2,942           | 1,41           | 0,81          | 8,5                   |
| MgCl <sub>2</sub> . . . . . | 0,32              | 0,29            | 0,17             | 0,322           | 0,13           | 0,06          | 9,1                   |
| MgSO <sub>4</sub> . . . . . | 0,20              | 0,22            | 0,09             | 0,248           | 0,15           | 0,31          | —                     |
| CaSO <sub>4</sub> . . . . . | 0,16              | 0,13            | 0,002            | 0,136           | 0,01           | 0,09          | 0,15                  |
| KCl . . . . .               | 0,13              | 0,07            | —                | 0,051           | 0,02           | 0,013         | 2,4                   |
| NaBr . . . . .              | 0,04              | 0,009           | —                | 0,056           | 0,0005         | —             | 0,02                  |
| CaCO <sub>3</sub> . . . . . | 0,002             | —               | —                | 0,012           | —              | —             | CaCl <sub>2</sub> 3,5 |

Высокое содержаніе соли въ Мертвомъ морѣ есть результатъ превышенія испаренія воды надъ притокомъ ея; его хлористый магній находится уже въ Иорданѣ вмѣстѣ съ NaCl; на глубинѣ Мертвое море представляетъ насыщенный соляной растворъ (съ преобладающимъ содержаніемъ хлористаго магнія), изъ котораго уже выдѣлилось большое количество каменной соли. Утахское озеро съ 20—30%-ми соли достигло такого большого содержанія ея вслѣдствіе испаренія ранѣе существовавшего внутренняго моря. Безчисленныя маленькія степныя озера подъ тропиками отчасти высыхаютъ въ періоды отсутствія дождей, оставляя массы твердой соли, которыя при наступленіи періода дождей вновь растворяются. Въ тропическія мѣстности, лишенные стока водъ, постепенно превращаются въ соляныя пустыни. (См. также соли калия).

Каменная соль добывается изъ копей въ большихъ количествахъ для промышленныхъ цѣлей, начиная съ 11 столѣтія въ Величкѣ, затѣмъ въ Англіи (Ланкаширъ), Австріи и послѣднія столѣтія также въ Германіи. Соль взрываютъ при помощи небризантнаго чернаго пороха и часть ея оставляютъ въ видѣ порныхъ столбовъ или же заполняютъ выработанныя пространства пустой породой. Большинство сортовъ каменной соли, добывающейся въ Германіи и другихъ странахъ, сильно загрязнено ангидридомъ и магневыми солями и потому не пригодны для прямого употребленія; весьма цѣнятся по своей чистотѣ «болѣе молодая» соль изъ Стасфурта и соль изъ Гейльбронна; первая содержитъ въ среднемъ 97% NaCl, 1,5% CaSO<sub>4</sub>, 0,5% солей магнія и 1% воды, наилучшіе же сорта ея до 99% NaCl. Весьма распространеннымъ становится способъ добыванія каменной соли въ видѣ раствора; соль растворяютъ въ самой копѣ, обрабатывая ее систематически водой, и затѣмъ перекачиваютъ насыщенный разсолъ наверхъ, гдѣ онъ перерабатывается на аммиачную соду или же на выварочную соль.

*Добываніе соли изъ морской воды.* Въ южныхъ странахъ, бѣдныхъ поваренной солью, она добывается изъ морской воды выпариваніемъ послѣдней при помощи солнечной теплоты; такъ ее добываютъ во Франціи, Италіи, Далмаціи, Крыму, Испаніи, Соединенныхъ Штатахъ, по берегамъ Средиземнаго моря и Атлантическаго Океана. Напримѣръ, на большихъ французскихъ соляныхъ промыслахъ Жиро, у устья Роны, въ глинистомъ морскомъ берегу выкопаны большіе пруды, въ которые весной впускается морская вода. Послѣ того, какъ послѣдняя стечетъ въ „échauffoirs“, занимающихъ поверхность до 850 гектаровъ, съ 3,6° до 25° Вѣ, т. е. до насыщенія, при чемъ отчасти осѣдаетъ гипсъ и глина, разсолъ спускается въ «tables salantes»; это рядъ бассейновъ, утрамбованныхъ глиной, занимающихъ площадь въ 250 гектаровъ, глубиною каждый около 30 см. и длиной 140 метр.; здѣсь, при дальнѣйшей концентраціи разсола до 27° Вѣ, прежде всего кристаллизуется довольно чистый NaCl въ 95%. При благопріятномъ времени года ежедневно въ нихъ можетъ образоваться слой соли въ 1 мм., что въ общемъ составляетъ за годъ 50,000 тоннъ соли; по другимъ свѣдѣніямъ количество это доходитъ и до 150,000 тоннъ.

Когда разсолъ достигъ 27° Вѣ, то маточный растворъ спускаютъ, соль сгребаютъ въ кучи и оставляютъ ихъ на открытомъ воздухѣ; случайные дожди вымываютъ еще небольшое количество магнезійныхъ солей. Маточный растворъ въ 27° Вѣ (64 литра изъ 1 куб. метра морской воды) перепускаютъ для дальнѣйшаго сгущенія въ другіе бассейны (40 гектаровъ), при чемъ выдѣляется соль меньшей чистоты. Наконецъ, при 32,5—35° Вѣ выдѣляются „смѣшанныя соли“, состоящія главнымъ образомъ изъ 60% хлористаго натрія и 40% сѣрниокислаго магнія, которые перерабатываютъ на Глауберову соль; маточный же разсолъ смѣшанныхъ солей даетъ подъ конецъ кристаллы карналлита. Маточные разсолы изъ морской воды даютъ такіе же соли, которыя въ готовомъ видѣ находятся въ Стасфуртскихъ „сѣмочныхъ“ соляхъ; тѣмъ не менѣе основанная Баларомъ переработка маточныхъ разсоловъ изъ морской воды существуетъ пока только въ Жиро. Часть морской соли въ Жиро перерабатывается Сольвеемъ на аммиачную соду. Рѣже морскую воду выпариваютъ съ затратой топлива (Нормандія, Англія), иногда предварительно обогативъ ее солью, полученной при выщелачиваніи берегового морского песка, содержащаго вывѣтрившуюся соль. Морскую воду можно еще концентрировать вымораживаніемъ.

*Соляные разсолы.* Въ Германіи поваренная соль, употребляемая въ пищу и въ промышленности, добывается еще въ большомъ количествѣ изъ разсоловъ,

выкачиваемых во многих мѣстахъ изъ глубокихъ слоевъ земли черезъ буровыя скважины. Несмотря на дешевизну каменной соли, выварочная соль также требуется, въ особенности для стола, изъ-за лучшаго вида ея отдѣльныхъ блестящихъ кристалловъ. Естественные разсолы иногда бываютъ насыщенными; такъ, въ Люнебургѣ имѣется извѣстный съ 956-го года 25-градусный разсолъ; въ Рейхенгалль—23-градусный, обыкновенно же они слабѣе (въ Галле—18-градусный). Градусы измѣряются по Боме (стр. 47) и показываютъ вѣсовое содержаніе соли въ процентахъ; 100 гр. насыщеннаго разсола при 1—17° Ц. содержитъ 26,5 гр., при 100°—28,2 NaCl.

Если разсолы слабѣе 16 градусовъ, то ихъ сперва *градируютъ*, т. е. концентрируютъ, давая имъ стекать по каплямъ (одинъ или нѣсколько разъ) по особымъ, стоящимъ на открытомъ воздухѣ, стѣнамъ, сложеннымъ изъ хвороста, *градирнямъ*, при чемъ многія изъ примѣсей, а именно гипсъ и углекислыя соли, выдѣляются на хворостѣ въ видѣ *градирнаго камня*. При этомъ значительныя количества поваренной соли уносятся вѣтромъ, насыщая атмосферу (курорты съ жѣченіемъ воздухомъ около градирень). Въ настоящее время градирни пережили самихъ себя; обыкновенно дешевле работать, насыщая слабые разсолы покупной каменной солью. Если залежи каменной соли находятся на глубинѣ, то, напуская въ глубь воду, получаютъ насыщенные разсолы (Шенебекъ, Сольвейгалль). Почти насыщенные растворы выпариваютъ до кристаллизациі въ плоскихъ четырехугольныхъ чренахъ, сдѣланныхъ изъ листового желѣза и имѣющихъ до 0,3—0,5 м. глубины и 10—20 м. длины.

Рис. 33 и 34 представляютъ одну изъ такихъ солеварень въ Шенебекѣ. Чренъ с. лежитъ на стѣнкахъ, раздѣляющихъ каналы, по которымъ идетъ пламя. Отопление производится бурымъ углемъ въ двухъ тонкахъ з со ступенчатыми рѣшетками. Тоночные газы нѣсколько разъ проходятъ взадъ и впередъ подъ чреномъ и затѣмъ, прежде чѣмъ поступить въ дымовую трубу, обогрѣваютъ сушильную сковороду, на которой сушится сырая твердая соль.

Выпариваніе производится въ два приема: первый процессъ „увариваніе до засола или кипяченіе“ совершается кипяченіемъ раствора на предназначенныхъ для того чренахъ с до полного насыщенія, дающаго о себѣ образованіемъ соляной корки. При этомъ растворъ пѣнится и выдѣляетъ (часто) „сковородный чренный камень“ въ видѣ твердой коры, покрывающей дно сковороды и состоящей изъ гипса, глауберовой соли и органическихъ веществъ („источниковой кислоты“, „земляной смолы“) вмѣстѣ съ преобладающей поваренной солью. Въ меньшемъ количествѣ выдѣляется и растворенное желѣзо ( $\text{FeCO}_3$ ) въ видѣ водной окиси. Болѣе значительныя количества его удаляются (если не было предварительнаго градированія) вдуваніемъ воздуха въ разсолъ. Съ цѣлью помѣшать отложенію на стѣнкахъ весьма нежелательнаго чренного камня, съ успѣхомъ примѣняются круглодонные котлы съ мѣшалками. Послѣ „кипяченія“ разсолъ переливается въ сковороды для „осажденія“ или „привода“ и „приводится“, т. е. выпаривается далѣе, при чемъ падающая на дно соль выгребається кочергами или лопатами. Въ этотъ періодъ даже изъ нечистыхъ разсоловъ выдѣляется чистая или почти чистая соль. Вычерпанную мокрую соль помѣщаютъ на колпакъ *к* надъ чреномъ, гдѣ съ нея постепенно стекаетъ маточный разсолъ, и затѣмъ перемѣщаютъ ее на сушильныя сковороды.

Смотря по температурѣ выпариванія, получаютъ мелкую соль (при температурѣ кипѣнія), крупную (ниже 60°) или среднюю соль. Крупнозернистая соль цѣнится потребителями дороже другихъ сортовъ соли, такъ какъ она, по причинѣ своего большаго объема, ошибочно считается болѣе соленой, чѣмъ мелкая соль. На величину кристалловъ соли сильное вліяніе оказываютъ также соли маточнаго разсола: хлористый магній мѣшаетъ образованію крупныхъ кристалловъ соли; одновременное же присутствіе хлористаго магнезія и сѣрнистаго натрія

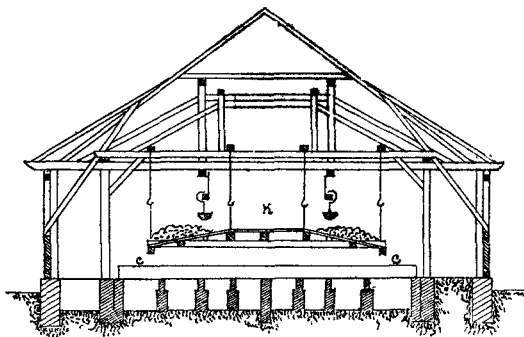
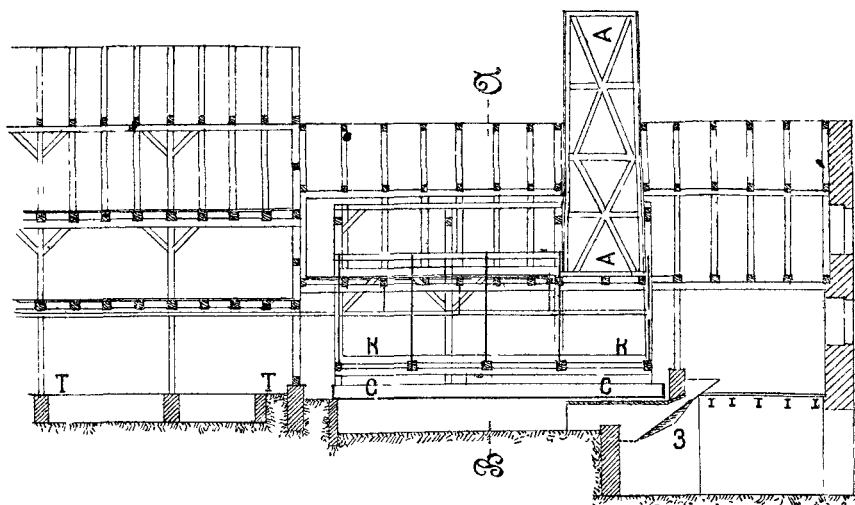


Рис. 33.

не оказывает такого влияния. Отъ времени до времени слѣдуетъ удалять изъ чреновъ какъ маточный разсолъ, такъ и сковородный камень; послѣдній находитъ примѣненіе какъ «лизальный соляной камень» для скота.

Сушеніе соли производится на сковородахъ Т (железныхъ или каменныхъ, обогрѣваемыхъ газами изъ топокъ выпарныхъ чреновъ); на рис. 34 эти сковоро-

Поперечный разрѣзъ.



Разрѣзъ дымовыхъ ходовъ.

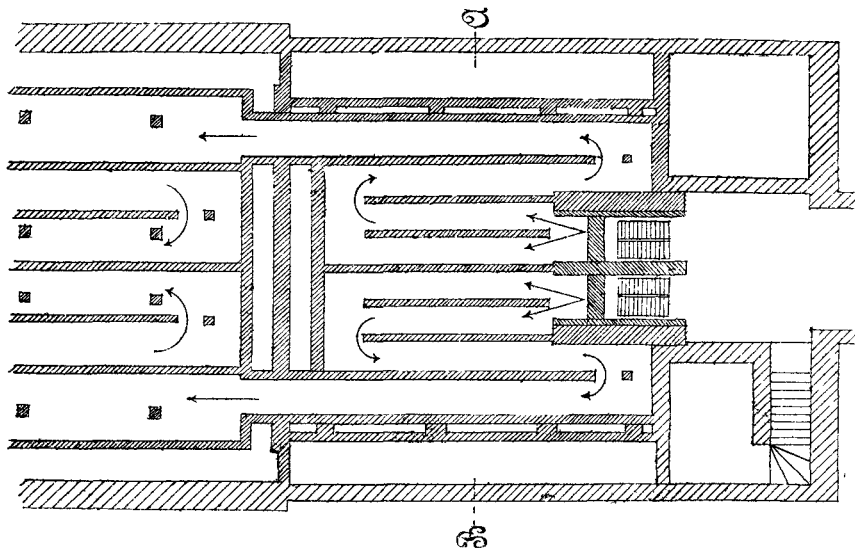


Рис. 34.

роды находятся рядомъ съ чренами для «осажденія» соли; чтобы вѣрнѣе избѣжать образованія комковъ соли, сушку ея производить на плетенкахъ въ особыхъ сушильных камерахъ. Мелкая столовая соль, которая должна быть бѣлой и блестящей и не содержать комковъ, отдѣляется отъ разсола на центробѣжкахъ и затѣмъ сушится струей теплаго воздуха, вдуваемого въ выложенные цементомъ мѣдные Менцелевскіе цилиндры (Cu и Sn подвергаются сильному разѣданію

солью), въ которыхъ вращается валъ съ крыльями. Хлористый магній вызываетъ гигроскопичность соли, но и самая чистая соль имѣетъ наклонность сбиваться въ комки.

Составъ трехъ образцовъ столовой соли:

|                             | Морская соль. | Выварочная соль. |       |
|-----------------------------|---------------|------------------|-------|
| NaCl . . . . .              | 97,10         | 98,36            | 97,38 |
| CaSO <sub>4</sub> . . . . . | 1,12          | 1,34             | 0,60  |
| MgSO <sub>4</sub> . . . . . | 0,22          | —                | 0,16  |
| MgCl <sub>2</sub> . . . . . | 0,05          | 0,28             | 0,07  |
| Нераствор. остатокъ .       | 0,05          | 0,03             | —     |
| H <sub>2</sub> O . . . . .  | 1,40          | —                | 1,70  |
|                             | 99,99         | 100,01           | 99,91 |

Попытки выпариванія разсола въ вакуум-аппаратахъ дали плохіе результаты, вслѣдствіе содержанія въ разсолахъ гипса, который въ скоромъ времени покрываетъ нагревательныя трубки какъ бы каменной корой. Гипсъ растворяется въ растворѣ поваренной соли обильнѣе, чѣмъ въ водѣ, и менѣе, если одновременно присутствуютъ CaCl<sub>2</sub> или Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, т. е. вещества, дающія такіе же іоны, какъ и гипсъ. Общество Триплексъ въ Люнебургѣ очищаетъ разсолы ѣдкой известью и углекислымъ аммоніемъ такимъ же образомъ, какъ и для полученія соды по амміачному способу, и затѣмъ выпариваетъ въ вакуум-аппаратахъ. Известь осаждаетъ всю магnezію въ видѣ Mg(OH)<sub>2</sub> и бикарбонатъ кальція, а углекислый аммоній осаждаетъ кальцій гипса въ видѣ CaCO<sub>3</sub>. Послѣ выпариванія остается маточный растворъ съ сѣрно-кислымъ аммоніемъ, который служитъ для очистки свѣжаго разсола; для этого надобно только каждый разъ прибавлять столько ѣдкой извести, чтобы осѣлъ Mg(OH)<sub>2</sub> и сталъ свободнымъ амміакъ; послѣдній при пропусканіи CO<sub>2</sub> вновь переходитъ въ углекислый аммоній.

Очищенные такимъ образомъ разсолы можно безпрепятственно выпаривать въ *трехконтурныхъ выпарныхъ аппаратахъ*, которые устроены подобно сахарнымъ выпарнымъ аппаратамъ, но кромѣ того имѣютъ приспособленія для непрерывнаго автоматическаго удаленія выделяющейся твердой поваренной соли. Рисунокъ подобнаго *одноконтурнаго* аппарата помѣщенъ при „электролизѣ“. Мелкозернистая блестящая соль центрофугируется, отбѣливается и высушивается; полученный продуктъ есть почти химически чистая соль (99,8% ClNa).

Расходы по такому выпариванію должны быть вполнѣ меньше, чѣмъ при открытыхъ чренахъ.

| Насыщенные растворы содержатъ |                       |                               | Ненасыщенные растворы, d 15/4° |          |
|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------|
| t.                            | въ 100 грам. раствора | въ 100 грам. H <sub>2</sub> O | Проценты по вѣсу               | Уд. вѣсъ |
| 0° . . . . .                  | 26,8 гр. NaCl         | 35,7 гр. NaCl                 | 5% NaCl                        | 1,0355   |
| 10° . . . . .                 | 26,4 „ „              | 35,8 „ „                      | 10 „ „                         | 1,0726   |
| 20° . . . . .                 | 26,4 „ „              | 35,9 „ „                      | 15 „ „                         | 1,1105   |
| 50° . . . . .                 | 26,9 „ „              | 36,8 „ „                      | 20 „ „                         | 1,1497   |
| 100° . . . . .                | 28,1 „ „              | 39,1 „ „                      | 25 „ „                         | 1,1904   |
| 107,7° . . . . .              | 28,4 „ „              | 39,7 „ „                      | 26,8% „                        | 1,2055   |

*Статистика.* 100 кгр. каменной соли въ Стасфуртѣ стоятъ около 0,45 марк, выварочной соли—2,7 марки, кромѣ того 12 марокъ налога на столовую соль; въ торговлѣ этотъ налогъ ложится 0,2 марками на 1 кгр. Налогъ на соль, котораго въ Германіи собирается на сумму 53,9 мил. марокъ (1904/1905 г.), взимается только съ соли для стола, соль же для промышленныхъ цѣлей, а также соль для скота свободна отъ налога, если она денатурирована. Какъ денатурирующія средства употребляются, наприм., для соли для скота— $\frac{1}{4}$ % окиси желѣза и  $\frac{1}{4}$ % порошка вермута; для содовыхъ заводовъ 1—8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или  $2\frac{1}{2}$ % сульфата или 8% амміака и т. д.; средства эти различны въ зависимости отъ того, на какія цѣли употребляется соль.

Въ Германіи въ 1904/1905 году на 21 соляной копи (изъ нихъ 6 государственныхъ), 63 солеварняхъ (изъ нихъ 20 государственныхъ) и 23 заводахъ, получающихъ NaCl какъ побочный продуктъ, было добыто:

875,200 т. каменной соли (1887/88—335,000 т.),  
 616,700 т. выварочной соли (1887/88—538,000 т.),  
 22,500 т. соли, какъ побочнаго продукта.

Всего . 1,514,400 т. соли, кромѣ того нѣсколько миллионъ гектолитровъ рассола.

Было потреблено

449,200 т. оплачиваемой налогомъ столовой соли (7,5 кгр. на челоуѣка),  
 303,200 т. на соду и сульфатъ и кромѣ того рассолы для аммиачной соды,  
 253,600 т. на другія химическія и техническія надобности,  
 114,600 т. соли для скота.

Всего . 1.120,600 т. (18,7 кгр. на челоуѣка) и кромѣ того рассолы.

Превышеніе вывоза надъ ввозомъ равно 302,000 тоннъ.

Изъ другихъ странъ въ Соединенныхъ Штатахъ добывается около 2,5 мил. тоннъ, въ Англіи 1,8 мил. тоннъ, въ Россіи 1,8 мил. тоннъ (изъ нихъ половина—морской соли), во Франціи 1,2 мил. тоннъ (изъ нихъ  $\frac{2}{5}$  морской соли), въ Австріи 340,000 тоннъ и кромѣ того 7,4 мил. гектолитровъ рассола. Въ Англіи, въ виду существованія большой содовой промышленности, потребленіе соли доходить до 30 кгр. на голову народонаселенія.

## Сода, сульфатъ и соляная кислота.

Лит.: *Lunge*, Handbuch der Sodaindustrie, 1893, Bd. 2 und 3.—*Schreib*, Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren, 1905.—*Федотьевъ*, Содовое дѣло.

Уже въ древности для производства стекла и мыла употреблялись щелочи, „nitrum“ древнихъ, встрѣчающійся какъ продуктъ вывѣтриванія египетскихъ озеръ, и теперь еще лежащія между Ниломъ и Ливійской пустыней содовые озера доставляютъ въ большомъ количествѣ „трону“, кислый углекислый натрій состава  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , смѣшанный съ  $\text{NaCl}$ . Подобнаго рода болѣе или менѣе чистая сода добывается въ Мексикѣ, а также выдѣляется въ сухое время года по берегамъ Каспійскаго моря, по Араксу и изъ многочисленныхъ содовыхъ озеръ подъ тропиками. Весьма богато содой соляное Овеново озеро въ Калифорніи, вода котораго содержитъ въ 1 литрѣ 31 гр.  $\text{NaCl}$ , 11 гр.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 31 гр.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Общее содержаніе въ немъ соды „уроа“ высчитывается въ 20—50 мил. тоннъ; къ разработкѣ его недавно приступлено. Источникомъ образованія такой соды служатъ или натріевые силикаты, или же сѣрноокислый натрій. Въ Египтѣ она образуется изъ послѣдняго, который, благодаря дѣятельности грибовъ и водорослей, восстанавливается въ  $\text{Na}_2\text{S}$ , а затѣмъ, при дѣйствіи на него природной  $\text{CO}_2$ , переходитъ съ выдѣленіемъ сѣроводорода въ соду; въ сущности это Леблановскій процессъ, только мокрымъ путемъ.

Въ 18-мъ столѣтіи зола морскихъ и прибрежныхъ растений служила главнымъ источникомъ для добыванія соды. Лучшей считалась сода, добывавшаяся на испанскихъ берегахъ, около Аликанте (извѣстная подъ именемъ „барилья“), изъ культивируемаго тамъ растенія *Barilla*; она представляла собой сѣрую спекшуюся массу съ содержаніемъ 25—30%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и вывозилась въ большихъ количествахъ во Францію и Англію для мыловареннаго производства; вывозъ соды въ Англію еще въ 1834 г. составлялъ 12,000 тоннъ. Въ Южной Франціи изъ золы морскихъ растений добывалась сода, извѣстная подъ названіемъ „саликоръ“, въ Нормандіи „варехъ“, въ Шотландіи „кельпъ“. Въ настоящее время эти матеріалы служатъ лишь источниками для полученія іода и хлористаго калия.

Къ концу 18-го вѣка стало недостатать естественной соды и естественнаго поташа, добывавшагося изъ золы наземныхъ растений, для удовлетворенія сильно возросшаго, благодаря развитію хлопчатобумажной промышленности, спроса на мыло. Задачу искусственнаго полученія соды изъ дешевой поваренной соли разрѣшилъ въ 1791 г. Лебланъ (при помощи Дизе), способъ котораго оказался лучшимъ изъ всѣхъ способовъ, предложенныхъ для соисканія преміи, назначенной французскою академіей. Этотъ способъ состоитъ, какъ извѣстно, въ томъ, что поваренная соль прежде всего переводится при помощи сѣрной кислоты въ сѣрноокислый натрій, а этотъ послѣдній при накаливаніи съ углекислымъ кальціемъ и углемъ превращается въ углекислый натрій. Вслѣдствіе политическихъ неурядицъ того времени, химическая промышленность Франціи, ранѣе процвѣтавшая, стала приходить въ упадокъ. Лебланъ испыталъ на себѣ судьбу многихъ великихъ изобрѣтателей: лишенный всякихъ средствъ, онъ умеръ въ 1806 г. въ домѣ призрѣнія бѣдныхъ; а способъ его былъ вполне использованъ Англіей, въ руки которой перешло главенство въ химической промышленности.

Первый заводъ Леблановской соды въ Англіи былъ основанъ Муспра-томъ въ 1824 г. послѣ отмѣны высокаго соляного налога. Затѣмъ стали устраи-ваться большіе заводы соды, сѣрной кислоты и бѣлизной извести въблизи уголь-ныхъ копей и вывозныхъ портовъ въ Ньюкестлѣ на Тайнѣ, у Глазго въ Шотлан-діи, а въ особенности въ Ланкаширѣ (Уайднесъ, Сентъ-Геленсъ) съ Ливерпулемъ, какъ вывознымъ портомъ; заводы эти въ теченіе 50 лѣтъ владѣли мировымъ рынкомъ. Въ Германіи до 1870-го года существовало весьма скромное произ-водство соды; самымъ стариннымъ заводомъ въ ней является заводъ „Герма-нія“ въ Шёнебекѣ, который готовилъ до 1904-го года Леблановскую соду.

Введеніе Сольвеемъ съ 1866 г. *амміачной соды* составляетъ цѣлую эпоху въ большой химической промышленности. Сода по Леблану требовала въ ка-чествѣ сырого матеріала сѣрную кислоту, которая благодаря этому станови-лась главнымъ исходнымъ матеріаломъ всей химической промышленности и давала, въ качествѣ побочнаго продукта, соляную кислоту, еще и теперь важ-нѣйшій источникъ для полученія хлорной извести. Напротивъ, при Соль-веевскомъ способѣ сѣрная кислота совершенно ненужна; точно такъ же онъ не даетъ ни соляной кислоты, ни хлора, хлоръ же поваренной соли переходитъ въ хлористый кальцій и идетъ въ отбросъ. Хотя добываніе амміачной соды обходится гораздо дешевле, чѣмъ Леблановской—цѣна за 100 кгр. соды въ 1870—75-мъ годахъ упала съ 25 м. на 8—10 марокъ—, тѣмъ не менѣе Лебла-новскій способъ не былъ совершенно подавленъ благодаря серьезному спросу на соляную кислоту; лишь въ самое послѣднее время, начиная съ 1895-го года, электролизъ хлористыхъ щелочей далъ новые способы полученія хлора и одно-временно ѣдкихъ щелочей, которые окончательно отняли почву у Лебла-новскаго способа. Большинство заводовъ соды по Леблану закрылось во всѣхъ странахъ, но существовавшая сто лѣтъ и давшая массу развѣтвленій промыш-ленность не можетъ быть легко побѣждена. Такъ какъ электролизъ доставляетъ дешевые хлоръ и бѣлизную известь, но не соляную кислоту, спросъ на которую для химическихъ и красильныхъ заводовъ все болѣе возрастаетъ, и, такъ какъ, съ другой стороны, въ производствѣ стекла въ настоящее время болѣе охотно примѣняютъ вмѣсто соды болѣе дешевый сѣрникоислый натрій, то большинство заводовъ *сульфата* продолжаютъ работать попрежнему. Въ нѣкоторыхъ слу-чаяхъ даже является выгоднымъ производство соды по Леблану, вслѣдствіе благо-пріятныхъ мѣстныхъ условій, на помощь которымъ приходятъ усовершенство-ванія въ производствѣ (напр. регенерация сѣры по Шансъ-Клаусу) и установка цѣны синдикатами. Въ Германіи въ 1906-мъ году только три завода вырабатывали Леблановскую соду: Ренанія (Штольбергъ), Союзъ химическихъ заводовъ въ Маннгеймѣ (Вольгелегенъ) и Гейнрихсгалль; остальные же, всего 21 заводъ, еще въ 1880-мъ году прекратили производство соды, но попрежнему добываютъ сульфатъ и соляную кислоту. Франція въ настоящее время производитъ только амміачную соду, также и Австрія, послѣ того какъ большой заводъ въ Ауссигѣ пре-кратилъ производство Леблановской соды. Только въ Англіи еще сохранилось значительное число Леблановскихъ заводовъ, работающихъ уже 40—50 лѣтъ, которые, начиная съ 1890-го года, слились въ союзъ „United Alkali Co“; но и тамъ, несмотря на упорное стремленіе сохранить прежнее положеніе дѣлъ, заво-ды одинъ за другимъ закрываются или же перестраиваются на амміачные. Рѣкъ Леблановской соды и въ техническомъ и въ экономическомъ отношеніи закончился.

О блестящемъ развитіи амміачнаго производства соды будетъ рѣчь позже (стр. 99). Въ особенности Германія быстро и энергично восприняла этотъ спо-собъ и благодаря этому заняла первое мѣсто на содовомъ рынкѣ на ряду съ Англіей. Электролизъ не можетъ угрожать амміачной содѣ, ибо спросъ на соду гораздо болѣе спроса на хлоръ и бѣлизную известь; если даже электролизъ удовлетворитъ весь спросъ на хлоръ и бѣлизную известь, то тѣмъ не менѣе



онъ можетъ доставить только небольшую часть потребнаго количества щелочей; только ѣдкое кали и отчасти ѣдкій натръ могутъ приготовляться электролитическимъ путемъ. Въ будущемъ возможно одновременное существованіе амміачнаго процесса для соды, ѣдкаго натра и бикарбоната, электролиза для хлора, ѣдкаго кали и ѣдкаго натра и сульфатнаго процесса по Леблану для сульфата и соляной кислоты.

Общее производство соды, включая сюда ѣдкій натръ и бикарбонатъ, въ 1884 и 1904-мъ годахъ выражалось въ слѣдующихъ цифрахъ:

|                          | 1884                         |                             | 1904                                             |  |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------|--|
|                          | Леблан.<br>сода.             | Амміачная<br>сода.          | Леблан. и амміачн.<br>сода.                      |  |
| Англія . . . . .         | 380,000 тоннъ                | 52,000 тоннъ                | ?                                                |  |
| Германія . . . . .       | 56,500 "                     | 44,000 "                    | 325,000 тоннъ                                    |  |
| Франція . . . . .        | 70,000 "                     | 57,000 "                    | 175,000 "                                        |  |
| Соедин. Штаты . . . . .  | — "                          | 1,100 "                     | 120,000 "                                        |  |
| Австро-Венгрія . . . . . | 39,000 "                     | 1,000 "                     | 100,000 "                                        |  |
| Россія . . . . .         | — "                          | — "                         | 82,000 "                                         |  |
| Бельгія . . . . .        | — "                          | 8,000 "                     | 32,000 "                                         |  |
| Сумма                    | 545,500 тоннъ<br>Лебл. соды. | 168,100 тоннъ<br>амм. соды. | Всего 1½ мил. тоннъ<br>на всемъ земномъ<br>шарѣ. |  |

Сольвей вычисляетъ общее производство соды въ 1903-мъ году въ 1¾ мил. тоннъ, изъ которыхъ только 150,000 т. получено по Леблану; такимъ образомъ, ежегодное потребление соды на голову народонаселенія всего земного шара составляетъ 1,2 кгр.

Вывозъ изъ Германіи, за вычетомъ небольшого ввоза, составлялъ въ 1905 г.

Соды кальцинированной . . . . . 46,600 т. по 85 м.

" кристаллической . . . . . 4,100 " " 52,5 "

Бикарбоната . . . . . 1,750 " " 215 "

Ѣдкаго натра . . . . . 5,660 " " 205 "

Сульфата . . . . . 43,750 " " 30 "

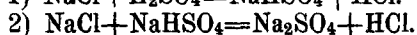
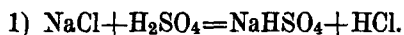
Сѣрнистаго натрія (и K<sub>2</sub>S) . . . . . 6,260 " " 135 "

въ общей суммѣ на 8 милл. марокъ. Вывозъ же изъ Англіи этихъ препаратовъ составлялъ въ 1905-мъ году гораздо большее количество, на сумму 27 милл. марокъ.

### Сульфатъ.

Сѣрнокислый натрій, короче *сульфатъ*, нерѣдко встрѣчается въ природѣ, а именно въ растворенномъ видѣ, въ водѣ нѣкоторыхъ озеръ (см. Овеново озеро, стр. 71), большими залежами въ видѣ твердой соли близъ Тифлиса и въ Сибири близъ Томска, а также у залива Кара-Богазъ (см. соли калия), гдѣ ихъ уже разрабатываютъ для техническихъ цѣлей. Но до сихъ поръ серьезное техническое значеніе имѣетъ лишь искусственно приготовляемый сульфатъ. Получаютъ его всегда изъ хлористаго натрія, по большей части разложениемъ послѣдняго сѣрной кислотой, рѣже по способу Гаргривса. Меньшія количества сульфата добываются изъ съемочныхъ стасфуртскихъ солей (см. соли калия). Кислый сѣрнокислый натрій получается въ значительномъ количествѣ при приготовленіи азотной кислоты изъ чилийской селитры; при нагреваніи его съ NaCl онъ переходитъ въ сульфатъ.

*Обыкновенный сульфатъ по способу Леблана.* Для полученія его употребляютъ грубо измельченную чистую каменную соль или крупнозернистую выварочную. Какъ сѣрную кислоту берутъ Гловерову кислоту въ 58—62° Вѣ и бисульфатъ. Реакція совершается въ двѣ фазы, не рѣзко между собой разграниченныя; изъ нихъ первая начинается уже на холоду, вторая же требуетъ накаливанія:



Если работаютъ съ бисульфатомъ, остающимся отъ производства азотной кислоты, то реакція идетъ по 2-му уравненію.

Получение сульфата производится в сульфатных муфельных печах; соль обливают серной кислотой в слегка подогреваемых плоских чугунных, реже свинцовых, чашах, а затем перегревают бисульфат в закрытый муфель, который и нагревают до красного каления.

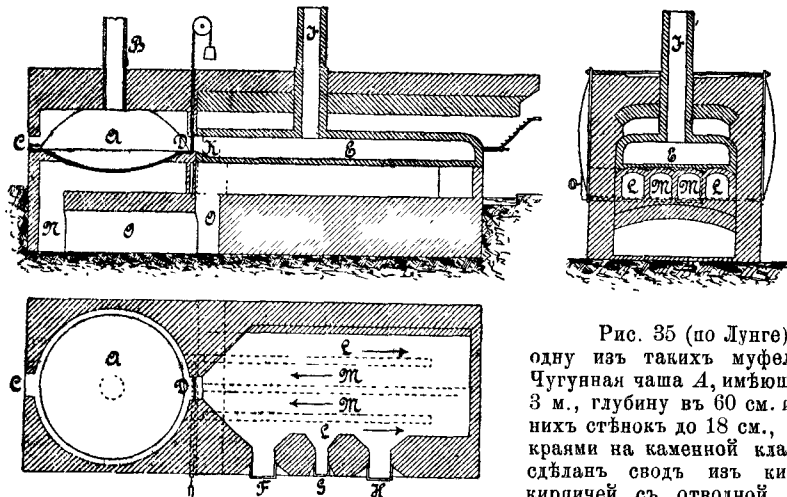


Рис. 35.

Рис. 35 (по Лунге) представляет одну из таких муфельных печей. Чугунная чаша *A*, имѣющая въ диаметръ 3 м., глубину въ 60 см. и толщину нижнихъ стѣнокъ до 18 см., лежитъ своими краями на каменной кладкѣ; надъ ней сдѣланъ сводъ изъ кислотоупорныхъ кирпичей съ отводной трубой *B* изъ шамота для выделяющейся соляной кислоты.

Черезъ отверстіе *C* вводится поваренная соль, а на нее черезъ свинцовую трубу сверху наливается серная кислота. Когда выдѣленіе соляной кислоты ослабѣваетъ, то, поднявъ заслонку *D*, перегреваютъ массу въ муфель *E*, распределяютъ ее по поду черезъ рабочія отверстія *FGH* и нагреваютъ до каленія при помощи пламенныхъ газовъ, охватывающихъ муфель со всѣхъ сторонъ. Муфель, сложенный изъ шамотовыхъ плитъ и кирпичей, долженъ быть тонкостѣннымъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ непроницаемымъ для газовъ. Соляная кислота уходитъ черезъ трубу *J*, сдѣланную изъ шамота или песчаника и отдѣленную отъ трубы *B*. Пламенные газы, выходя изъ топки со ступенчатой рѣшеткой, сначала проходятъ надъ муфелемъ, спускаются внизъ по каналу *K*, возвращаются назадъ подъ муфелемъ по ходамъ *LL*, проходятъ затѣмъ подъ муфелемъ впередъ (по *MM*), и, наконецъ, прежде чѣмъ поступить въ дымовую трубу *N*, обогрѣваютъ чашу *A*; ихъ, впрочемъ, можно выпускать и черезъ каналъ *O*.

Сульфатъ нельзя доводить до плавленія; его слѣдуетъ часто перемѣшивать и разбивать образующіеся большіе комки. Готовый сульфатъ, окрашенный въ горячемъ состояніи отъ примѣси желѣза въ желтый цвѣтъ и продолжающій выдѣлять кислые пары, выгребаютъ черезъ рабочія отверстія въ подставленные желѣзные лѣйки съ задвижной крышкой. Въ то же самое время въ чашѣ подвергается разложенію свѣжая загрузка поваренной соли. Средней величины печь перерабатываетъ въ день 12 загрузокъ, около 500 кг. каждая. Потому сульфатъ обыкновенно размалываютъ.

Прежде вмѣсто муфельныхъ печей употреблялись открытыя пламенные печи, которыя въ настоящее время по большей части оставлены, такъ какъ въ нихъ соляная кислота смѣшивается съ пламенными газами и потому съ трудомъ подвергается сгущенію; но производительность пламенныхъ печей больше, чѣмъ муфельныхъ и расходъ на уголь меньше. Желѣзные чаши хорошей отливки могутъ выдерживать нѣсколько тысячъ загрузокъ; въ нихъ должно содержаться много химически связаннаго углерода, но мало графита и кремнія и въ особенности важна для нихъ однородная отливка. Для специальныхъ цѣлей, напр., для заводовъ зеркальных стеколъ, требующихъ сульфатъ, по возможности свободный отъ желѣза, вмѣсто желѣзныхъ чашекъ употребляютъ прямоугольныя, толстостѣнныя свинцовыя чашки, площадь дна которыхъ имѣетъ около 6 кв. метровъ; послѣднія очень дороги и легко могутъ расилавиться.

Чтобы избѣжать ручной работы, въ Англіи были устроены и весьма привились механическія сульфатныя печи. Онѣ сильно страдаютъ отъ кислыхъ паровъ и не вошли въ примѣненіе въ Германіи.

*Сульфатъ по способу Гаргривса.* Въ 1872-мъ году Гаргривсъ предложилъ совершенно другой способъ получения сульфата, а именно (обходя производство серной кислоты и сберегая селитру) путемъ дѣйствія на поваренную соль газовъ

обжигательных печей ( $\text{SO}_2$ ), воздуха и воды. Поваренная соль съ  $\text{SO}_2$  сначала образует немного сульфита, который съ кислородомъ при  $500^\circ$  немедленно переходитъ въ сульфатъ, такъ что въ заключеніе весь  $\text{NaCl}$  превращается въ сульфатъ и соляную кислоту:  $2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ .

Способъ этотъ примѣняется на многихъ англійскихъ фабрикахъ и также во Франціи, а съ 1890-го года въ Стольбергѣ и въ Рейнау (Ренанія).

10 большихъ чугунныхъ цилиндровъ, имѣющихъ 5,5 метра въ діаметръ и 3,7 м. въ высоту и соединенныхъ въ два ряда въ батарею, загружаются поваренной солью въ видѣ плитокъ, которыя готовятся изъ влажной соли и потомъ сушатся. Черезъ загруженную соль батарею пропускаютъ газы, получаемые при обжиганіи пиритовъ или обманокъ такимъ же путемъ, какъ и при камерномъ процессѣ, а также и соответственный избытокъ воздуха и водяныхъ паровъ; при чемъ эти газы пропускаютъ черезъ батарею такъ, что истощенные уже (относительно  $\text{SO}_2$ ) газы передъ своимъ выходомъ изъ батареи дѣйствуютъ на свѣже-загруженный  $\text{ClNa}$ ; напротивъ, газы, только что вышедшіе изъ обжигательной печи, поступаютъ (сверху внизъ) въ цилиндръ, содержащій почти уже готовый сульфатъ. 8 цилиндровъ работаютъ одновременно, а два въ это же время опоражниваются и вновь загружаются. Реакція совершается медленно и требуетъ температуры въ  $500^\circ$ , которая въ среднихъ цилиндрахъ поддерживается благодаря теплотѣ реакціи, въ первомъ же и послѣднемъ необходимо еще внѣшнее нагреваніе. Поэтому всѣ цилиндры обнесены стѣнками и снабжены топками. Соль не должна подвергаться плавленію, такъ что, смотря по обстоятельствамъ, можетъ потребоваться и охлажденіе цилиндровъ; точка плавленія  $\text{NaCl}$ — $780^\circ$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $860^\circ$ , а—смѣси обѣихъ солей, начиная съ  $600^\circ$ .

Послѣдній цилиндръ соединяютъ съ вентиляторомъ, высасывающимъ изъ всей системы отработанные уже газы, которые теперь содержатъ вмѣсто сѣрнистаго газа около  $10\%$  по объему соляной кислоты; газы эти направляются въ конденсаціонное отдѣленіе. 1 об.  $\text{SO}_2$  даетъ 2 об. газообразной  $\text{HCl}$ . Производство это требуетъ самаго тщательнаго надзора и значительныхъ размѣровъ батарей. Батарея, подобная описанной, даетъ ежегодно 7,000 тоннъ сульфата. Каждый цилиндръ вмѣщаетъ 50 тоннъ соли, которая въ немъ остается около 3 недѣль.

Сульфатъ употребляется прежде всего въ стеклодѣліи, далѣе—для приготовленія Леблановской соды, сѣрнистаго натрія, ультрамарина и сульфитной целлюлозы. Хорошій сульфатъ можетъ содержать до  $1\%$  свободной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), до  $0,3$ — $0,5\%$   $\text{NaCl}$  и  $0,1\%$   $\text{Fe}$ . Сульфатъ, употребляемый для зеркальных стеколъ, не долженъ содержать больше  $0,01$ — $0,02\%$   $\text{Fe}$ ; его всегда готовятъ въ свинцовыхъ чашахъ и изъ самыхъ чистыхъ матеріаловъ. Значительная часть сульфата перекристаллизовывается изъ воды и продается въ видѣ *Глауберовой соли*  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  на фабрики красокъ, красильни и въ аптеки.

*Сѣрнистый натрій*,  $\text{Na}_2\text{S}$ , получается прокаливаніемъ сульфата съ углемъ въ пламенной печи, выщелачиваніемъ и выпариваніемъ. Кристаллическая соль  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$  при  $180^\circ$  теряетъ всю воду; она очень легко растворима въ водѣ и на воздухѣ расплывается. Ее готовятъ также изъ содовыхъ остатковъ, богатыхъ содержаніемъ сѣрнистаго кальція, двойнымъ обменомъ съ сѣрно-кислымъ натріемъ; если вмѣсто этого взять бисульфатъ, то получится сульфгидратъ натрія  $\text{NaSH}$ . Сѣрнистый натрій въ большихъ количествахъ идетъ на изготовленіе сѣрныхъ красокъ и на крашеніе послѣдними, затѣмъ для растворенія древесины, а также въ кожевенномъ дѣлѣ для удаленія волосъ.

### Соляная кислота.

Образующійся при полученіи сульфата хлористоводородный газъ до 50-хъ годовъ прошлаго столѣтія бесполезно уносился въ атмосферу, покрывая облаками окрестности содовыхъ заводовъ, несмотря на высокія, до 150 м., дымовыя трубы, и портя окружающій воздухъ. Въ Англіи этому было положенъ конецъ „Alcaliactомъ“ 1863-го года, который заставилъ заводы сгущать соляную кислоту съ потерей не болѣе какъ  $5\%$  (см. стр. 21). Вслѣдствіе усилившагося спроса на соляную кислоту, это принужденіе сгущать  $\text{ClH}$  скоро оказалось весьма выгоднымъ; впрочемъ, сгущеніе послѣднихъ остатковъ соляной кислоты (изъ газовъ) довольно затруднительно и не окупается, хотя интересы гігіены этого

требуютъ настоятельно. Задачей настоящаго времени является сгущение всей соляной кислоты (изъ газовъ) и получение ея по возможности въ концентрированномъ видѣ, до крепости  $18-20^{\circ}$   $Bé=1,14-1,16$  уд. в. Сгущение  $СН$  производится при помощи воды, которая непрерывно течетъ черезъ систему сосудовъ навстрѣчу току газовъ изъ сульфатныхъ печей, такъ что свѣжий газъ приходитъ въ соприкосновение съ почти насыщенной кислотой, тогда какъ газъ, наиболее бѣдный соляной кислотой, встрѣчаетъ свѣжую воду. Изъ 100 кгр. хлористаго натрія (97%) получается 180—187 кгр. соляной кислоты въ  $20^{\circ}$   $Bé$ , что отвѣчаетъ 95—97% теоретическаго выхода.

Другіе способы получения соляной кислоты, помимо Леблановскаго процесса, будутъ описаны далѣе, въ статьѣ о хлорѣ. Такъ, напр., значительныя количества соляной кислоты получаютъ при добываніи моноклоруксусной кислоты для искусственнаго индиго.

Рис. 36 до 39 изображаютъ прекрасно устроенную систему конденсаци хлористоводороднаго газа на „заводахъ Австрійскаго общества химическихъ и металлургическихъ производствъ въ Ауссигѣ“, соединенную съ сульфатной печью, въ которой перерабатывается въ 24 часа 4800 кгр. соли. Газъ изъ сульфатной печи  $A$  отводится по двумъ трубамъ: одной—для газовъ изъ чаши ( $B$ ), другой для газовъ изъ муфеля ( $B_1$ )—въ двѣ особыя башенки, сдѣланныя изъ песчаника ( $C$  и  $C_1$ ), далѣе въ систему баллоновъ (*bombonnes*) ( $D$  и  $D_1$ ), отсюда въ Шафнеровы башни ( $E$  и  $E_1$ ), гдѣ газъ окончательно освобождается отъ соляной кислоты, и, наконецъ, уходитъ по общей глиняной трубѣ  $F$  въ дымовую трубу.

Труба ( $B_1$ ) для болѣе горячихъ муфельныхъ газовъ въ началѣ сложена изъ просмоленныхъ песчаниковыхъ плитъ. Башня  $C$  изъ песчаника (рис. 37), куда прежде всего поступаютъ газы, служитъ для первоначальнаго охлажденія ихъ и промыванія. Газъ входитъ снизу черезъ  $C$  и пробирается между шамотовыми кирпичами, по которымъ сверху стекаетъ вода. Вода удерживаетъ унесенную газомъ пыль и большую часть сѣрной кислоты, и сама стекаетъ внизъ. Слѣдующіе затѣмъ въ числѣ 53 баллоны (*bombonnes*, *outies*) представляютъ Вульфовы стеклянки, высотой около 1 м., изъ кислотоупорной, сильно обожженной глины, поперечный разрѣзъ которыхъ данъ на рис. 39. Вначалѣ, пока газъ еще горячъ, они расположены въ два параллельныхъ ряда и соединяются между собой при помощи широкихъ глиняныхъ П-образныхъ трубъ. Ихъ устанавливаютъ, ради охлажденія, на открытомъ воздухѣ, на слегка наклоненной къ печи плоскости. Черезъ нихъ навстрѣчу току газовъ непрерывно течетъ вода, переходя изъ одного сосуда въ другой при помощи стеклянныхъ соединительныхъ трубокъ. Изъ баллона, ближе всѣхъ стоящаго къ промывной башнѣ, готовая соляная кислота спускается въ тутъ же находящійся рядъ баллоновъ ( $G$  и  $G_1$ ).

Полнаго поглощенія послѣднихъ остатковъ соляной кислоты достигаютъ только при помощи коксовыхъ башенъ; по Шафнеру (рис. 38) ихъ складываютъ изъ широкихъ (въ 1 метръ) круглыхъ глиняныхъ колецъ, связанныхъ цементомъ изъ глины и дегтя, и наполняютъ въ нижней части шамотовыми кирпичами, а въ верхней кусками очень твердаго кокса. Изъ бака съ водой ( $H$ ) течетъ вода, распределяемая Сегнеровымъ колесомъ, и переходитъ затѣмъ изъ нижней части башни въ батарею баллоновъ. Газы входятъ въ башню снизу въ  $J$ , а уходятъ сверху черезъ  $K$ . Черезъ  $L$  можно брать пробы для опредѣленія содержанія соляной кислоты.



Рис. 36.

Для большого производства и для всех тех сульфатных печей, из которых соляная кислота выдвигается в смеси с пламенными газами, баллоны гораздо менее удобны, чем коксовые башни. Так называемая „английская“ конденсация состоит из высокой башни, сделанной, как и ряд поставленных перед ней ящиков, из песчаника, через которые протекает вода. Каждый ящик сложен из 6 песчаниковых

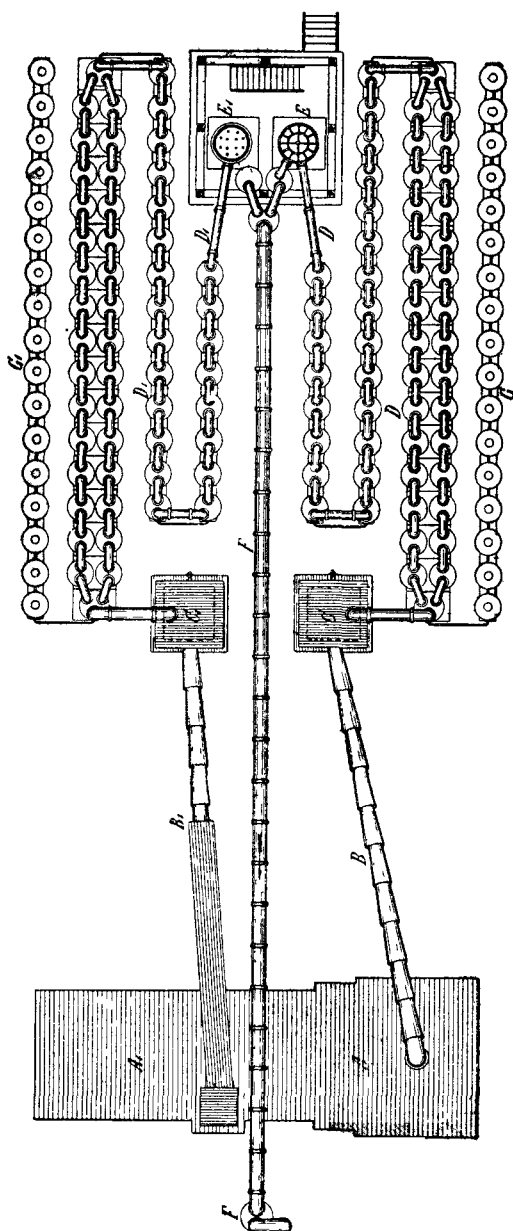


Рис. 36а.

1—1½ м. Железные и свинцовые сосуды не употребляются, так как сильно разъедаются кислотой (из благородных металлов наиболее кислотоупорно по отношению к соляной кислоте оказывается чистая сурьма).

**Применение.** Соляная кислота употребляется, в концентрации преимущественно 18—20° Вэ, на фабрики красок, для металлургических и различ-

плить, хорошо вываренных в дегте; между плитами кладутся, как прокладки, ленты из каучука (для устранения прохождения газов) и все скрепляется прочными железными скобами. Вместо каучука можно употреблять более дешевый глиняно-дегтярный цемент, смесь шамотовой муки с каменноугольной смолой. Башни строятся также из просмоленного песчаника и имеют часто 25 м. высоты и 2½ м. в квадратном разрезе; внутри они заполнены кусками твердого кокса. Если, желая получить очень крепкую кислоту (для удобства пересылки), стараются употреблять мало воды, то одной башни недостаточно; тогда в конце нескольких систем ставят еще общую „промывную башню“, богато питаемую водой; вода эта, вытекающая из нижней части башни, дает слабую соляную кислоту. Гораздо лучше, чем башни, наполненные коксом, действуют плитчатые башни Лунге-Рормана, но им нельзя придавать такие большие размеры, как „английским“ коксовым башням.

Для поднятия и перепуска воды соляной кислоты служат насосы, сделанные побликом из вулканизированного каучука или из шамота, или так наз. мембранные насосы. Соляную кислоту поднимают также при помощи сжатого воздуха из монжюзов, глиняных или чугунных, с внутренней обкладкой из твердого каучука; употребляются и монжюсы с пульсометрами.

На рис. 40 изображен ручной мембранный насос для кислоты (Вегилина и Гюбнера в Галле). Поршень В ходит вверх и вниз в цилиндр, наполненный водой, а зимой раствором хлористого кальция, выгибая при этом вверх или вниз каучуковую перепонку А. При слишком сильном давлении жидкость может выходить наружу через клапан С. Части насоса под перепонкой делаются из твердого каучука (фарфора, шамота), так как с ними соприкасается перекачиваемая кислота; передвижение последней происходит благодаря опусканию и поднятию мембраны, при чем кислота входит через шаровой вентиль D, а выходит через — E. Перевозится кислота в стеклянных баллонах или больших глиняных кувшинах высотой в

ныхъ другихъ цѣлей; для приготовления хлорной извести она потребляется только тогда, когда ее не удастся продать. Вслѣдствіе большого требованія на

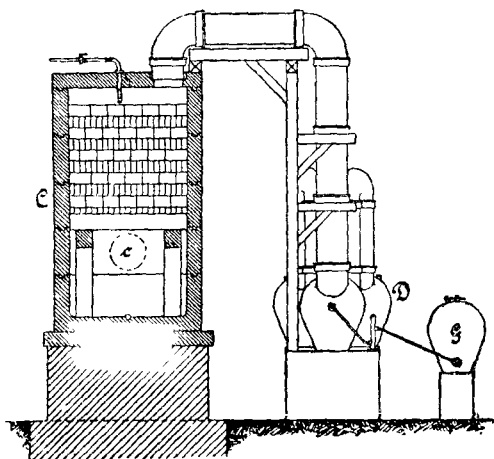


Рис. 37.

сульфатъ, рынокъ соляной кислоты обыкновенно является перегруженнымъ. Очищеніе соляной кислоты отъ примѣсей сѣрной кислоты, мышьяка, желѣза,  $\text{SO}_2$ , хлора и т. д. производится на особыхъ заводахъ. Сѣрная кислота отчасти удаляется уже при конденсаціи, оставшаяся же часть легко удаляется хлористымъ баріемъ. Свободная отъ мышьяка соляная кислота лучше всего получается при помощи свободной отъ него сѣрной кислоты, или же мышьякъ можно удалить сѣроводородомъ или хлористымъ оловомъ (при употребленіи послѣдняго

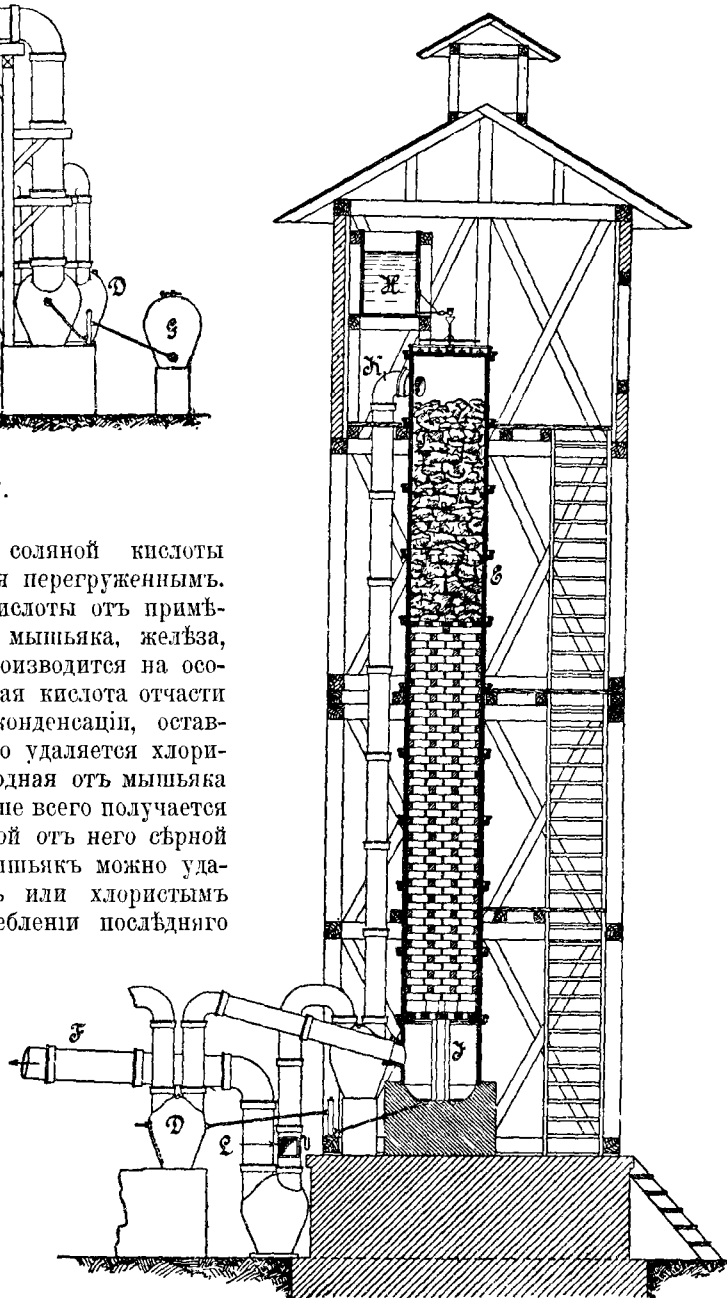


Рис. 38.

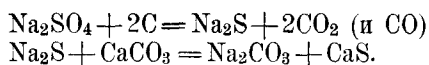
выпадаетъ олово, содержащее мышьякъ) или хлористымъ ванадіемъ. Химически чистая  $\text{HCl}$  получается перегонкой въ платиновыхъ сосудахъ.

Нижеслѣдующая таблица Дунге и Маршлевскаго показываетъ содержаніе хлористаго водорода въ водной соляной кислотѣ:

| Уд. вѣсъ<br>при 15° | Градусы<br>Боме | Граммовъ HCl въ 100<br>грам. куб. с.<br>кислоты | Уд. вѣсъ<br>при 15° | Градусы<br>Боме | Граммовъ HCl въ 100<br>грам. куб. с.<br>кислоты |
|---------------------|-----------------|-------------------------------------------------|---------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| 1,010               | 1,4             | 2,14                                            | 1,110               | 14,2            | 21,92                                           |
| 1,020               | 2,7             | 4,13                                            | 1,120               | 15,4            | 23,82                                           |
| 1,030               | 4,1             | 6,15                                            | 1,130               | 16,5            | 25,75                                           |
| 1,040               | 5,4             | 8,16                                            | 1,140               | 17,7            | 27,66                                           |
| 1,050               | 6,7             | 10,17                                           | 1,150               | 18,8            | 29,57                                           |
| 1,060               | 8,0             | 12,19                                           | 1,160               | 19,9            | 31,52                                           |
| 1,070               | 9,4             | 14,17                                           | 1,170               | 20,9            | 33,46                                           |
| 1,080               | 10,6            | 16,12                                           | 1,180               | 22,0            | 35,39                                           |
| 1,090               | 11,9            | 18,11                                           | 1,190               | 23,0            | 37,23                                           |
| 1,100               | 13,0            | 20,01                                           | 1,200               | 24,0            | 39,11                                           |

### Сода по Леблану.

Превращеніе сульфата въ соду по способу Леблана производится сплавленіемъ его съ углемъ и углекислой известью, при чемъ сульфатъ углемъ переводится въ сѣрнистый натрій, а этотъ послѣдній, взаимодействуя съ углекислой известью, переходитъ въ углекислый натрій и сѣрнистый кальцій.



Сплавъ, состоящий преимущественно изъ углекислаго натрія, сѣрнистаго кальція (и ѣдкой извести), такъ называемая „сырая сода“, или „содовый плавъ“,

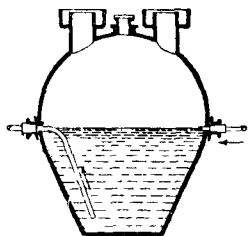


Рис. 39.

раздѣляется выщелачиваніемъ водой на растворимую соду и нерастворимый сѣрнистый кальцій. Углекислый кальцій и уголь всегда берутъ въ нѣкоторомъ избыткѣ съ той цѣлью, чтобы, кромѣ углекислаго натрія и сѣрнистаго кальція, образовалась и ѣдкая известь, облегчающая быстрое выщелачиваніе плава.

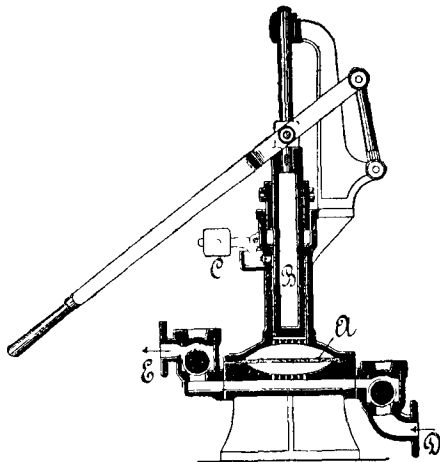


Рис. 40.

**Плавка.** Для плавки берутъ смѣсь 100 ч. сульфата. 90—120 ч. углекислой извести и 40—80 ч. угля. Сульфатъ по возможности долженъ быть свободенъ отъ хлора; углекислый кальцій употребляется или въ видѣ грубоизмельченнаго известняка или мѣла; онъ долженъ содержать по возможности менѣе кремневой кислоты и магнѣзіи. Какъ источникъ углерода берутъ каменный уголь, рѣже бурый уголь; содержащийся въ немъ азотъ переходитъ въ цианистый натрій. На небольшихъ заводахъ плавка производится въ „ручной содовой печи“,

т. е. открытой пламенной печи (рис. 41), съ двумя подами изъ огнеупорныхъ кирпичей; эти кирпичи ставятъ стоймя на короткое ребро и уколачиваютъ въ слой глины безъ всякаго цемента.

Смѣсь предварительно нагрѣвается на заднемъ подѣ *A*, потомъ ее перегреваютъ на подѣ *B*, гдѣ она и нагрѣвается до краснаго каленія. Какъ скоро образовался сѣрнистый натрій, начинается взаимодействие. Смѣсь сначала дѣлается жидкой, затѣмъ густѣетъ, становится тѣстообразной; выдѣляется масса угольной кислоты, а къ концу также окись углерода, которую узнаютъ по вспыхивающимъ зеленовато-желтымъ огонькамъ „candles“. Въ этотъ моментъ необходимо непрерывно перемѣшивать массу желѣзными лопатами или кочергами черезъ открытыя боковыя дверцы. Въ надлежащій моментъ смѣсь выгребаютъ въ заранее приготовленные и подвезенныя къ печи телѣжки. При слишкомъ продолжительномъ и сильномъ нагрѣваніи образуется  $\text{Na}_2\text{O}$ , дающій опять  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , притомъ масса получается болѣе плотной и поэтому трудно выщелачивается. Въ такую ручную содовую печь загружается за одинъ разъ 150 кгр.; самая плавка длится минутъ 50. Рис. 41 показываетъ одновременную утилизацію топочныхъ газовъ для выпариванія содоваго щелока; выпариваніе производится верхнимъ нагрѣвомъ въ чренѣ *D*, сдѣланномъ изъ склепанныхъ желѣзныхъ листовъ.

На большихъ заводахъ ручныя печи замѣнены *вращательными цилиндрическими „револьверными“* печами въ 5—9 м. длины и 3—4 м. въ діаметръ, въ которыхъ за-разъ можно сплавить по нѣсколько тоннъ сульфата въ теченіе

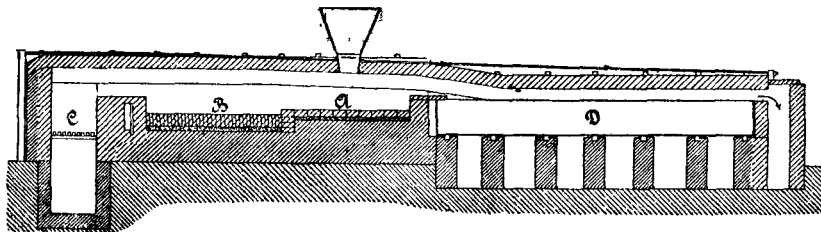


Рис. 41.

2-хъ часовъ. Онѣ даютъ болѣе однородный, лучшаго качества содовый плавъ, достигаютъ болѣе полной переработки смѣси и требуютъ меньше горючаго матеріала. Въ настоящее время въ Штольбергѣ (Ренанія) работаютъ двѣ револьверныя печи. Такія цилиндрическія съ внутреннимъ отопленіемъ печи, выработанныя для содоваго производства въ 1860-мъ году, явились прототипами принятыхъ въ различныхъ производствахъ современныхъ „вращающихся печей“ (см. ниже цементъ).

На рис. 42 изображена одна изъ такихъ револьверныхъ печей. Печь эта представляетъ лежачій цилиндръ изъ котельнаго желѣза, выложенный внутри огнеупорными кирпичами и снабженный двумя продольными выступами. Для наполненія и опоражниванія служитъ одно отверстіе (*c*). Нагрѣваніе производится изнутри при помощи пламенныхъ газовъ, которые изъ топки *d* черезъ отверстіе въ передней стѣнкѣ цилиндра попадаютъ въ послѣдній и выходятъ изъ него черезъ *e*; послѣ этого газы направляются для нагрѣванія чреновъ, въ которыхъ выпаривается содовый щелокъ. Цилиндръ вращается на двухъ охватывающихъ его кольцахъ *a* и *b* изъ литой стали, которые опираются на фрикціонныя колеса *f*, и приводится въ движеніе посредствомъ зубчатаго колеса *g* при помощи паровой машины *h*.

Для загрузки печи на 2 тонны сульфата берутъ 2 тонны известняка и 1 тонну тощаго угля. Какъ скоро смѣсь начала плавиться и у входа изъ печи появляются языки зеленовато-желтаго пламени, процессъ законченъ и сплавъ выливаютъ въ подѣзжающія по рельсовому пути телѣжки. Нѣсколько минутъ замедленія въ выпускѣ плава могутъ все испортить.

*Выщелачиваніе сырой соды.* Сырая сода, „содовый плавъ“, представляетъ сѣрую, пузырчатую массу, имѣющую приблизительно такой составъ: 40—44%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 27—30%  $\text{CaS}$ , 10%  $\text{CaO}$ , 5% угля, кромѣ того немного  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и силикаты. Свѣжій плавъ не содержитъ ѣдкаго натра, съ водою же, вслѣдствіе дѣйствія извести на углекислый натрій, онъ получается. Хорошіе плавы не содержатъ сѣрнистаго натрія; содержаніе въ плавлѣ извести и пористое строеніе необходимы для того, чтобы выщелачиваніе сопровождалось распаденіемъ кусковъ



сплава и шло быстро. Его ведут при  $50^{\circ}$ , держать сплав все время под водой и по возможности непрерывно спускают щелокъ въ  $30-32^{\circ}$  Вё. Всякіе перерывы, доступъ воздуха и высокая температура способствуютъ переводу еѣрнистаго кальция въ растворимый еѣрнистый натрій, тиосульфатъ, сульфитъ и т. д., и нормальный желтый цвѣтъ щелока переходитъ при этомъ въ зеленый.

Первоначальные аппараты для выщелачиванія соды представляли террасообразно расположенные другъ надъ другомъ ящики. Содовый плавъ вносили въ нижній ящикъ, а затѣмъ перегревали въ сосѣдній верхній ящикъ и такъ далѣе до самаго верхняго; напротивъ, вода, постепенно насыщаясь содой, перетекала сверху внизъ. При этомъ способъ выщелачиваніе соды, лежащей компактнымъ слоемъ на днѣ ящика, шло съ большими затрудненіями. Гораздо лучше былъ „французскій“ способъ выщелачиванія, по которому плавъ помѣщали въ всякіе рѣшетчатые ящики и подвѣшивали послѣдніе въ сосуды съ водой. При этомъ болѣе тяжелый щелокъ стекалъ внизъ, а къ рѣшеткамъ поступали новыя количества циркулирующей воды; кромѣ того, возможно было съ удобствомъ поднимать кранами рѣшетчатые ящики съ плавомъ и помѣщать ихъ въ выше поставленные сосуды съ водой. Но и этотъ способъ съ 1860 г. былъ вытѣсненъ способомъ Шанкса (англійскимъ); по этому способу масса плава остается неподвижной и перемѣщается только щелокъ.

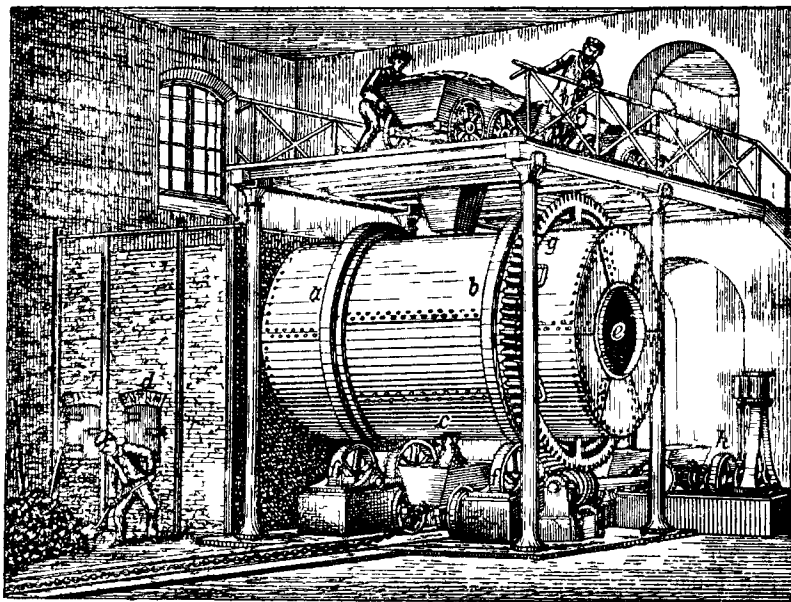


Рис 42

Аппаратъ выщелачиванія по Шанксу состоитъ изъ системы 4—6 желѣзныхъ ящиковъ *A B C D*, расположенныхъ на одинаковой высотѣ (рис. 43 по Лунге); каждый снабженъ приводной трубой для воды *E*, паропроводомъ *F*, выпускнымъ краномъ *G* и двумя перепускными трубами *H* и *J*, изъ которыхъ *H* переводитъ щелокъ изъ одного ящика въ другой, а *J* служитъ для спуска насыщеннаго щелока черезъ надставленные трубы *K* (ихъ можно поворачивать) въ спускной желобъ *L*. Разбитый на куски плавъ накладывается на рѣшетчатое дно ящиковъ. Работаютъ одновременно всѣ ящики, кромѣ одного, который опорожняется и затѣмъ снова заряжается. Вода изъ провода *E* течетъ, напр., въ верхнюю часть ящика *A*, гдѣ встрѣчаетъ почти выщелоченный сплавъ и самый слабый щелокъ, который она вытѣсняетъ, какъ болѣе тяжелый, черезъ нижнюю часть перепускной трубы *H* въ ящикъ *B*; находящійся въ *B* болѣе крѣпкій щелокъ вытѣсняется черезъ *H* въ *C*, гдѣ онъ встрѣчаетъ свѣжій плавъ; отсюда черезъ перепускную трубу *J* (*H* здѣсь закрыта) вполнѣ насыщенный щелокъ отводится по *L*. Между тѣмъ ящики *D* заполняютъ свѣжимъ плавомъ; теперь свѣжая вода наливается въ *B*, а насыщенный щелокъ вытекаетъ изъ *D*; *A* въ это время разгружается, находящійся въ немъ совершенно слабый щелокъ стекаетъ черезъ кранъ *G* внизъ и можетъ быть насосомъ накачанъ въ трубу *E* и употребленъ вмѣстѣ со свѣжей водой или вмѣсто нея для выщелачиванія. Выщелоченный содовый остатокъ удаляютъ изъ ящика *A*, который и загружаютъ свѣжимъ плавомъ и т. д. *A* и *D* сообщаются между собой при помощи трубы *M*.

*Переработка щелока на соду.* Сырой содовый щелок перерабатывается на соду или на жидкий натр. При работе на соду щелок сперва „карбонизируют“ и окисляют. Для этого в железных оросительных башнях дают стекать щелоку, а навстречу ему пускают ток углекислоты из известково-обжигательной печи и воздух, или же топочные газы; углекислота карбонизирует находящийся в щелоке жидкий натр в углекислый, при чем одновременно выпадают  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , кислород же окисляет сернистый натрий и сернистое железо в сернокислые соли, в особенности в присутствии небольшого количества гидрата закиси марганца, который является передатчиком кислорода; или же удаляют серу окисью цинка, при чем выпадает сернистый цинк, который обжиганием можно регенерировать в окис цинка.

Очищенный и профильтрованный через фильтрпрессы содовый щелок выпаривают в железных чренах верхним или нижним нагревом, для чего обыкновенно пользуются газами содоплавильных печей. На рис. 41 (стр. 80) изображен рядом с ручной содовой печью выпарной чрен *D* с верхним нагревом. Такой способ нагревания хотя и дешевле, но имеет тот недостаток, что щелок загрязняется золой, уносимой пламенем; при нижнем же нагреве на дне оседает скоро кора твердой соды, которая сильно мешает передачу тепла через стенки и, пригорая к последним,

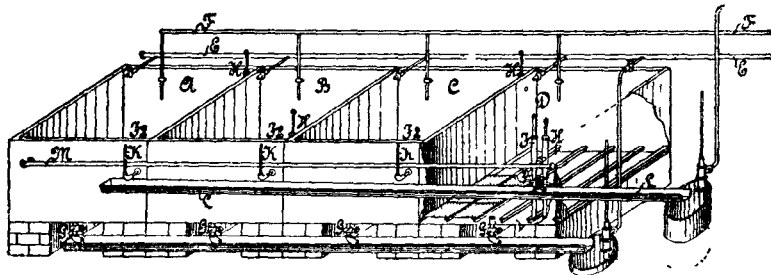


Рис. 43.

ведет к скорой порче дна чрена. Наиболее удачными оказываются весьма распространенные лодочные чрены Телена в Ренании с нижним нагревом; выдвигаясь в них сода непрерывно выскребается и удаляется автоматическим путем.

Рис. 44 изображает один из таких чренов Телена, который здесь обогревается особой топкой. На вращающейся горизонтальной оси *W* укреплены четыре параллельных побочных оси, на которых насажены, всегда свисающие вниз, благодаря своей тяжести, скребки *M* с косопоставленными лезвиями; последние при вращении оси скользят по полукруглому дну чрена, мешают пригорать выкристаллизовывающейся соды и в то же время сгребают ее к одному концу чрена, откуда она сбрасывается лопатой в подставленные решетчатые ящики для стекания с нея маточного щелока.

Выдвигаясь при кипячении сода представляет маленькия иглы, содержащия 1 мол. воды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ее кальцинируют, т. е. удаляют из нея воду при помощи нагревания, для чего служат также чрены Телена с несколькими иначе устроенными мешалками и вальцами для раздробления (см. рисунки на стр. 90).

Главным продуктом является *кальцинированная сода I* с содержанием 98/99%, в Англии называемая „*alkali*“ в 58% (соответственно содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$ ); она содержит, напр., 98%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,8%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,1% сернисто-кислого и серноватистого натрия, 0,1%  $\text{NaCl}$ , 0,1% нерастворимого осадка и 0,7% воды. Маточные щелока, которые, впрочем, редко отделяются от кристаллов, дают второй сорт соды „секунда-соду“. Худший сорт соды

получается также из некарбонизованного содового щелока, путем сгущения, при чем маточный щелок плавят на жидкий натр. Часто к соду по требованию покупателей подмешивают 10—30% NaCl.

*Кристаллическая сода*  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  содержит 63% воды и поэтому менее пригодна для перевозки на далекие расстояния. Ее готовят для домашнего обихода и стирки белья, главным образом, ввиду лучшей ее растворимости в воде. Она получается из очищенного содового щелока кристаллизацией в чугунных сковородах, при чем маточного щелока не удаляют. Моноклинические кристаллы получаются особенно хорошими, когда в раствор есть немного сульфата: они выветриваются на воздухе, теряя кристаллизационную воду. Сода, содержащая 1 молекулу воды, поступает также в продажу в Англии под именем „crystal carbonate“, в виде мелкого порошка.

Ниже  $36^\circ$ —температуры наибольшей растворимости—сода кристаллизуется из водного раствора с 10 молек.  $\text{H}_2\text{O}$  (а также с 7  $\text{H}_2\text{O}$ ), выше же  $36^\circ$ —с 1  $\text{H}_2\text{O}$ . Кривая на рис. 45, имеющая характерный перелом при  $36^\circ$ , представляет растворимость соды (считая на безводную) в 100 гр. воды при различных температурах.

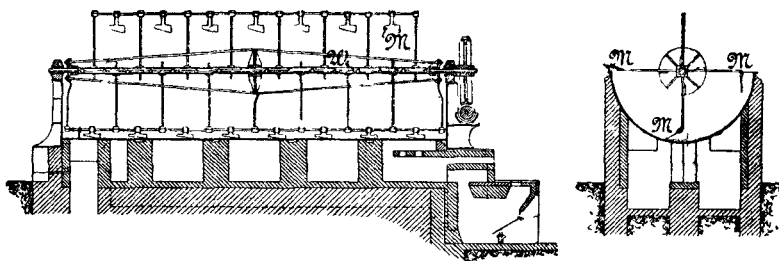


Рис. 44.

*Бикарбонат*, двууглекислый натрий,  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , технически получается обработкой кристаллической соды угольной кислотой до насыщения в кирпичных камерах; освобождающаяся при этом вода стекает в виде насыщенного содового щелока, унося хлористый натрий и сульфат. Сырой кристаллический порошок сушится при  $40^\circ$ . Бикарбонат довольно трудно растворяется в холодной воде: 100 ч. воды при  $10^\circ$  растворяют 8,2 ч., при  $60^\circ$ —16,4 ч.  $\text{NaHCO}_3$ ; он употребляется для содовых шипучих порошков и (в Англии и в Америке) для хлебопечения.

#### Жидкий натр, каустическая сода.

В настоящее время, вместо соды, все больше и больше готовят жидкий натр. Мыловары, прежде сами готовившие жидкий щелок, теперь охотнее предпочитают употреблять твердый жидкий натр; он требуется также в большом количестве на фабрики красок (ализарин), писчебумажные, ткацкие, фабрики, изготовляющие соломенную массу и маслоочистительные заводы. Производство в Германии жидкого натра составляет 60—70,000 тонн, т. е.  $\frac{1}{4}$  всего содового производства; на производство одного ализарина требуется около 10,000 тонн. Многие большие заводы Леблановской соды и не готовят вовсе соды, а только жидкий натр, как напр. в Вольгелеген у Мангейма (8—12 т. NaOH ежедневно).

При работе на жидкий натр берут сырой содовый щелок, обыкновенно неочищенный и конечно не карбонизованный, и кипятят с известковым

молокомъ:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ . Реакція эта происходитъ вслѣдствіе нерастворимости углекислой извести или, точнѣе говоря, вслѣдствіе меньшей растворимости  $\text{CaCO}_3$  въ натровомъ щелокѣ по сравненію съ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Такъ какъ растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  сильно падаетъ по мѣрѣ возрастанія содержанія ѣдкаго натра въ щелокѣ, то поэтому крѣпкіе растворы соды нельзя вполне каустицировать. Изъ 10%-наго раствора соды можно удалить почти всю углекислоту (97,3%), но на практикѣ никогда не работаютъ при такомъ сильномъ разбавленіи, чтобы не увеличивать очень расходовъ по выпариванію, а удаляютъ не измѣнившійся  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кристаллизацией во время выпариванія, вмѣстѣ съ находящимися въ щелокѣ сѣрнокислымъ и хлористымъ натріемъ. Лучше происходитъ каустизація при обработкѣ раствора соды гидратомъ окиси стронція, такъ какъ онъ легче растворимъ, чѣмъ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Нагрѣваніе ускоряетъ ходъ реакціи, но измѣняетъ (хотя не существенно) равновѣсіе.

Полученіе ѣдкаго натра производится въ круглыхъ желѣзныхъ котлахъ. Въ разбавленный, приблизительно до 18° Бѣ (=13% NaOH), щелокъ подвѣшивается въ проводочныхъ корзинахъ жженная известь. Щелокъ нагрѣваютъ паромъ до кипѣнія и перемѣшиваютъ, вдувая инжекторомъ Кёртинга снизу воздухъ черезъ трубу, снабженную массой мелкихъ отверстій. Давъ отстояться, спускаютъ готовый прозрачный щелокъ, а осадокъ переводятъ на фильтръ изъ песка и раздробленнаго известняка, гдѣ съ него стекаетъ щелокъ, и затѣмъ промываютъ на фильтрѣ водой. Выпариваніе натроваго щелока производится гораздо

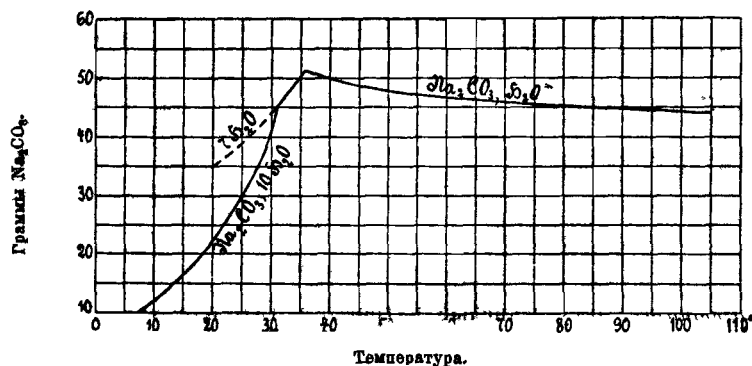


Рис. 45.

дешевле въ многокорпусныхъ выпарныхъ аппаратахъ, которые стали впервые примѣняться въ сахаровареніи; въ данномъ случаѣ ихъ дѣлаютъ цѣликомъ изъ чугуна. Лучше всего работать съ двумя системами аппаратовъ и выпаривать щелокъ въ первой системѣ, напр. съ 16 до 26° Бѣ, а во второй съ 26 до 40° Бѣ; выделяющіяся при выпариваніи соли удаляютъ при помощи фильтровъ, поставленныхъ между корпусами аппарата. Дальнѣйшее выпариваніе и плавленіе производится, какъ и раньше, въ полусферическихъ толстостѣнныхъ чугунныхъ котлахъ, вмѣщающихъ до 10 и болѣе тоннъ, на прямомъ огнѣ.

Для очистки щелока почти всегда примѣняется натріевая селитра, которой прибавляютъ около 1% въ самомъ концѣ передъ плавленіемъ (т. е. при 500°). Благодаря ей легче всего окисляются сѣрнистыя, сѣрноватистыя и цѣанистыя соединенія; желѣзо, бывшее въ растворѣ въ видѣ двойныхъ многосѣрнистыхъ и цѣанистыхъ соединеній или закиси, выделяется также въ осадокъ и получается безцвѣтный продуктъ. Азотъ селитры выделяется или въ видѣ азота, или въ видѣ амміака, небольшое же количество его остается въ видѣ азотисто-кислой соли. Избытокъ селитры, окрашивающій ѣдкій натръ въ зеленый цвѣтъ (отъ марганцовистой соли), можно удалить въ свою очередь, прибавляя немного сѣры. Готовый освѣтленный продуктъ вычерпываютъ еще въ жидкомъ видѣ и разливаютъ въ желѣзные барабаны, въ которыхъ онъ и поступаетъ въ продажу, или же его размалываютъ въ закрытыхъ поставкахъ.

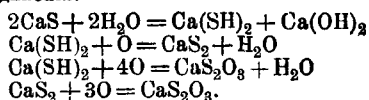
Технический ѣдкій натръ въ большинствѣ случаевъ нечистъ и содержитъ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{ClNa}$ . Во многихъ случаяхъ эти примѣси безвредны, какъ напр. въ мыловареніи; для послѣдней цѣли къ нему даже прибавляютъ  $\text{NaCl}$  до 50%. Весьма странно то, что достоинство ѣдкаго натра расцѣнивается въ

Германии по процентному содержанию  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в Англии же по процентному содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$ , так что фдкий натрь, содержащий 100%  $\text{NaOH}$ , в Германии будет обозначаться какъ 132,5%-ный, в Англии же какъ 77,5%-ный; его такимъ образомъ разматриваютъ, какъ видоизмѣненіе соды. Изготовляется онъ въ нѣсколькихъ сортахъ, напр.: въ 120, 126, 130% содержания. Чистый фдкий натрь готовится изъ амміачной соды, химически чистый — изъ металлическаго натрія.

### Содовые остатки.

Въ прежнее время крупнымъ недостаткомъ Леблановскаго способа получения соды являлись, главнымъ образомъ, содовые остатки, состоящіе преимущественно изъ сѣрнистаго и углекислаго кальція и остающіеся при выщелачиваніи содоваго плава водой въ количествѣ болѣе 1 тонны на 1 тонну соды. Тамъ, гдѣ ихъ нельзя было выбросить въ море, они нагромождались цѣлыми горами въ окрестностяхъ заводовъ и подъ влияніемъ воды и воздуха постепенно выдѣляли растворимыя желтыя сѣрнистыя соединения и сѣроводородный газъ, которые заражали рѣки и воздухъ. Кромѣ того, съ ними терялась вся сѣра, введенная въ производство въ видѣ сѣрной кислоты.

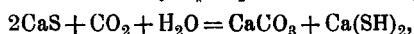
Первый способъ, давшій возможность регенерировать сѣру изъ содовыхъ остатковъ, былъ предложенъ Шафнеромъ (Ауссигъ) въ 1861 г. и затѣмъ видоизмѣненъ Мондомъ. Сырые содовые остатки окисляютъ, оставая ихъ долго лежать на воздухѣ или вдывая сжатый воздухъ (Мондъ), такъ что получаютъ сульфидратъ, многосѣрнистыя, сѣрнитокислыя и сѣрноватистыя соединения:



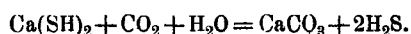
При дальнѣйшемъ окисленіи количество многосѣрнистаго кальція все уменьшается, а сѣрноватистаго увеличивается; послѣдній затѣмъ переходитъ далѣе въ сѣрнитокислую соль  $\text{CaSO}_3$  и сѣрнокислую. Массу выщелачиваютъ водой и разлагаютъ растворъ слабой соляной кислотой, которая выдѣляетъ  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ ; если оба эти газа находятся въ подходящемъ количественномъ соотношеніи, то они реагируютъ съ образованіемъ сѣры и воды:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . Сѣру отфильтровываютъ и отдѣляютъ отъ примѣси гипса переплавленіемъ съ водой въ котлахъ подъ давленіемъ. Этотъ способъ примѣняется еще въ настоящее время въ Гейнрихсгаллѣ, но выходъ сѣры довольно неблагоприятный — менѣе 50% теоретическаго; кромѣ того, и потребная для него соляная кислота не дешева.

Гораздо болѣе удовлетворительно была разрѣшена данная задача въ 1885 г. въ Англии Чэнсомъ и Клаусомъ. Чэнсу удалось то, надѣ чѣмъ за 50 лѣтъ раньше безъ успѣха работали Госседжъ, а именно: разложеніе сѣрнистаго кальція угольной кислотой. Клаусъ устроилъ особую печь — „Клаусову печь“ — съ окисью желѣза, гдѣ смѣшанный съ воздухомъ сѣроводородъ сгораетъ только до сѣры. Способъ Чэнса-Клауса введенъ въ большомъ масштабѣ на заводахъ United Alc. Company и ежегодно доставляетъ 20—30,000 тоннъ регенерированной сѣры; въ Германии только заводъ Ренанія въ Штольбергѣ примѣняетъ у себя этотъ способъ (существовалъ еще въ 1906 году). Это была послѣдняя попытка поддержать падающее Леблановское содовое производство. Надо, впрочемъ, замѣтить, что установка этого способа обходится очень дорого.

Предварительно измелченные свѣжіе содовые остатки разбалтываютъ съ водой въ жидкую кашу и наливаютъ въ 7 высокихъ желѣзныхъ цилиндровъ „карбонаторовъ“ (4,5 м. высоты и 1,8 м. ширины), черезъ которые пропускается угольная кислота (съ содержаніемъ 28—32 об. %  $\text{CO}_2$ ) изъ известеобжигательныхъ печей. Въ 1-мъ цилиндрѣ  $\text{CO}_2$  насыщаетъ фдкую известь и превращаетъ  $\text{CaS}$  въ сульфидратъ кальція  $\text{Ca}(\text{SH})_2$ :



такъ что вначалѣ  $\text{H}_2\text{S}$  совсѣмъ не выдѣляется; лишь при избыткѣ  $\text{CO}_2$  образуется свободный  $\text{H}_2\text{S}$ :

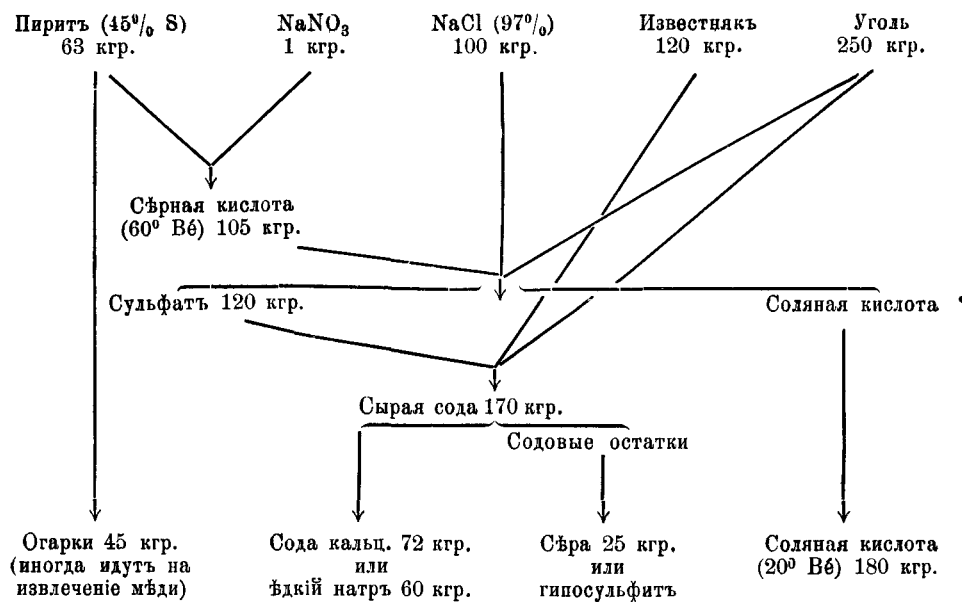


Выделяющиеся из батарей цилиндры газы должны были бы содержать около 30 об.  $\%$   $\text{H}_2\text{S}$ , так как 1 об.  $\text{CO}_2$  вытесняет равный объем  $\text{SH}_2$ ; но в них содержится  $\text{SH}_2$  всего около 10 об.  $\%$ , на ряду с большим количеством  $\text{CO}_2$ . Для равномерного смешения их сперва собирают в газометр и из него, примешав соответственное количество воздуха, переводят в Клаусову печь. Клаусова печь (кильн) представляет стоячий железный цилиндр, с шамотовой футеровкой, в  $7\frac{1}{2}$  м. диаметра и 3 м. высоты, и разделенный на несколько отделений; в нем на решетках расположены куски окиси железа (железной болотной руды), которая при слабо-красном калении проявляет свойство способствовать передаче кислорода, сжигая  $\text{H}_2\text{S}$  как раз до  $\text{S}:\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ . Разъ процессъ начался, то необходимая для него температура поддерживается теплотой, выделяющейся при самой реакции. Расплавленная сера стекает толстой струей, отчасти же испаряется и затѣмъ стучается в прилежащих камерахъ. Сѣра эта очень чиста, но выходъ довольно неудовлетворительный. Отходящие газы содержатъ обыкновенно немного  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{SO}_2$ ; послѣдній случай представляетъ собой меньшее зло, и можно достигнуть того, что эти газы будутъ свободны отъ  $\text{SH}_2$  и будутъ содержать менѣе 6 гр.  $\text{SO}_2$  въ куб. метръ (Штольбергъ). Часть сѣры остается въ содовыхъ остаткахъ, такъ что выходъ сѣры составляетъ 70—90% общаго количества сѣры, входящей въ составъ сернистыхъ соединений. Можно было бы вернуть въ производство и углекислую известь содовыхъ остатковъ, при чемъ въ такомъ случаѣ Леблановскій процессъ былъ бы идеальнымъ, ибо онъ не давалъ бы неиспользованныхъ отбросовъ, но эта углекислая известь такъ нечиста и содержитъ такъ много воды, что всегда предпочитаютъ брать свѣжій известнякъ.

Значительная часть содовыхъ остатковъ идетъ на приготовленіе *стерноватистокислаго натрія*, иначе называемаго *гипосульфитомъ* или *антихлоромъ*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , напр. въ Вольгелегенѣ. Содовые остатки смешиваютъ съ сернокислымъ натріемъ и оставляютъ на долгое время окисляться на воздухѣ во влажномъ состояніи и при постоянномъ перемѣшиваніи; образующійся одновременно съ сернокислымъ кальціемъ гипосульфитъ натрія выщелачиваютъ водой. Если въ растворѣ еще находится сернистый натрій, то его обрабатываютъ  $\text{SO}_2$  (газы изъ обжигательныхъ печей) въ оросительныхъ башняхъ. Растворъ гипосульфита натрія выпариваютъ до кристаллизаціи. Кальціевая соль, вслѣдствіе своей непрочности, технически не изготовляется.

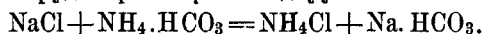
Гипосульфитъ натрія употребляется, какъ фиксирующее средство въ фотографіи, благодаря своей способности растворять галоидныя соли серебра; подъ названіемъ „антихлора“ — для уничтоженія слѣдовъ хлора при бѣленіи бумаги; при производствѣ красокъ, при крашеніи, какъ реактивъ и т. д.

#### Обзоръ производства при Леблановскомъ процессѣ.



### Амміачная сода

Проще и значительно дешевле, чѣмъ по Леблану, получается сода по амміачному способу или иначе по способу Сольвея. Если обрабатывать твердый двууглекислый аммоній холоднымъ насыщеннымъ растворомъ поваренной соли, то въ растворъ переходитъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а на мѣсто двууглекислаго аммонія выдѣляется изъ раствора трудно растворимый двууглекислый натрій:



При нагреваніи двууглекислаго натрія, онъ разлагается на средній углекислый натрій (амміачная сода), углекислоту и воду:



Этотъ химическій процессъ впервые сталъ извѣстнымъ благодаря англійскому патенту, взятому Діаромъ и Геммингомъ въ 1838 г., которые даже устроили заводъ для техническаго примѣненія этого способа. Въ 1840 г. Муспраттъ устроилъ заводъ амміачной соды, но черезъ 2 года долженъ былъ его закрыть, подобно предшественникамъ, потерявъ на предпріятіи 160,000 марокъ. Такой же неудачей закончились попытки Кунгейма въ Берлинѣ, Госседжа и Дикона въ Англіи, Шлѣзинга и Ролланда во Франціи. Съ 1863 г. Сольвей снова принялся за опыты полученія соды по этому способу, который въ то время считали совершенно безнадежнымъ; черезъ 10 лѣтъ онъ уже могъ серьезно угрожать Леблановскому способу, который въ теченіе 60-ти лѣтъ былъ единственнымъ внѣ всякой конкуренціи, а еще черезъ 10 лѣтъ, въ 1885-мъ году, онъ уже былъ побѣдителемъ. Сольвей ясно установилъ превосходство его „мокраго“ способа надъ „сухимъ“—Леблана; практическія затрудненія онъ устранилъ, сконструировавъ соотвѣтственные аппараты для совершенно новыхъ, необычныхъ операций, а также введя строгій контроль производства; въ особенности же важнымъ оказалось устраненіе значительныхъ потерь амміака и выясненіе условий, при которыхъ выдѣленіе бикарбоната натрія достигаетъ максимума.

Вслѣдъ за устройствомъ маленькаго пробнаго завода Сольвея въ Кулье близъ Шарлеруа (Бельгія) въ 1864-мъ году, послѣдовало устройство въ 1874 г. двухъ самыхъ большихъ изъ нынѣ извѣстныхъ заводовъ въ Домбаслѣ близъ Нанси и въ Норсвичѣ (Бруннеръ, Мондъ и К°); въ Домбаслѣ вырабатывается 150,000 тоннъ, т. е. почти вся французская сода; въ Норсвичѣ болѣе 200,000 т., т. е. половина англійскаго производства. Вслѣдъ затѣмъ возникли заводы въ Бернбургѣ (1883), Березникахъ (Россія 1883), Сиракузахъ (Соединенные Штаты 1884), Эбензее въ Австріи и т. д. Независимо отъ Сольвея и отчасти пользуясь особыми новыми аппаратами, Гонигманы готовятъ амміачную соду въ Гревенбергѣ близъ Ахена, въ Дюисбургѣ, Гейльброннѣ, Стасфуртѣ, Букау, Діѣзѣ, Тротѣ, Монтови, Нейсѣ и Зальцдифленѣ. Около половины всей нѣмецкой соды готовится на четырехъ Сольвеевскихъ заводахъ въ Бернбургѣ, Виленѣ, Сааральбенѣ и въ Шато-Салинѣ. Въ особенно благоприятныхъ условіяхъ находится Бернбургъ (производитъ 70,000 т.), такъ какъ тамъ въ одномъ и томъ же мѣстѣ добывается каменная соль (разсолъ), бурый уголь и известнякъ и самъ Бернбургъ расположенъ у большаго воднаго пути.

Амміачный способъ выполняется обыкновенно слѣдующимъ образомъ: въ насыщенный растворъ поваренной соли при охлажденіи вводится приблизительно эквивалентное количество амміака; очищенный и освѣтленный растворъ этотъ переводятъ въ другіе аппараты и пересыщаютъ его углекислотой, при чемъ выпадаетъ двууглекислый натрій. Послѣдній отсасываютъ отъ маточнаго раствора, промываютъ и прокаливаютъ; выдѣляющаяся при этомъ углекислота такъ же, какъ и амміакъ, снова утилизируется на заводѣ. Растворъ хлористаго аммонія кипятятъ съ известковымъ молокомъ для выдѣленія  $\text{NH}_3$ , благодаря чему послѣдній снова можетъ быть возвращенъ въ производство; растворъ же хлористаго кальция представляетъ собой отбросъ. По другому способу—Шлѣзинга—сначала готовятъ твердый двууглекислый аммоній и обрабатываютъ его на холоду растворомъ поваренной соли; получается твердый двууглекислый натрій и хлористый аммоній. Но этотъ приѣмъ не можетъ на практикѣ выдерживать конкуренцію съ первымъ способомъ.

*Ходъ производства. 1). Насыщенные разсолы.* Въ наиболѣе выгодныхъ условіяхъ работаютъ тѣ заводы, которые выкачиваютъ изъ земли готовые уже насыщенные разсолы (Бернбургъ, Діёзъ, Гейльброннъ); весьма часто пользуются болѣе слабыми разсолами (въ Тротъ получаютъ двадцатиградусный разсолъ изъ отстоящей на 7 килом. разстоянія и имѣющей глубину въ 1,200 метровъ буровой скважины), которые на поверхности земли доводятъ до насыщенія, растворяя въ нихъ каменную соль. Въ наименѣе благоприятныхъ условіяхъ находятся заводы, принужденные доставлять себѣ каменную соль издалека (Дюисбургъ). Разсолъ во всѣхъ случаяхъ подвергается очисткѣ: магnezію осаждаютъ известковымъ молокомъ, а известъ, въ послѣдующей затѣмъ операциі, содержащимъ углекислоту амміакомъ. Полное насыщеніе разсола поваренной солью весьма важно.

*2. Введеніе амміака.* Если въ насыщенный растворъ поваренной соли вводить сухой амміачный газъ, то объемъ разсола значительно возрастаетъ, а растворимость NaCl падаетъ. По Шрейбу амміачные, насыщенные поваренной солью, растворы содержатъ при 15° въ 1 литрѣ:

| $\text{NH}_3$ | NaCl    | $\text{NH}_3$ | NaCl    |
|---------------|---------|---------------|---------|
| —             | 318 гр. | 70 гр.        | 274 гр. |
| 40 гр.        | 292 "   | 78 "          | 269 "   |
| 50 "          | 286 "   | 80 "          | 268 "   |
| 60 "          | 280 "   | 90 "          | 261 "   |

Амміачно-содовый процессъ требуетъ эквивалентныхъ количествъ  $\text{NH}_3$  и NaCl, что вызываетъ необходимость имѣть разсолъ, который, будучи насыщенъ NaCl, содержитъ въ литрѣ 78 гр.  $\text{NH}_3$  и 269 гр. NaCl. На практикѣ въ растворъ вводятъ амміакъ въ нѣсколько большемъ количествѣ, такъ какъ, во-первыхъ, амміачный газъ не вводитъ свободенъ отъ воды и потомъ приходится

еще разъ насыщать разсолъ твердымъ NaCl и, во-вторыхъ, при карбонизаціи всегда улетучивается немного  $\text{NH}_3$ . Одновременно съ амміакомъ въ разсолъ вводятъ немного углекислоты (взятой изъ углекислаго аммонія, содержащагося въ маточныхъ щелокахъ); при этомъ разсолъ очищается, такъ какъ происходитъ осажденіе извести, окиси желѣза, кремневой кислоты и т. д. Контроль производства устанавливаетъ опредѣленное содержаніе NaCl и  $\text{NH}_3$  въ литрѣ, такъ: въ 1 литрѣ насыщеннаго разсола содержится 322 гр. NaCl; по насыщеніи амміакомъ — 246 гр. NaCl и 81,6 гр.  $\text{NH}_3$ , послѣ добавочнаго насыщенія каменной солью 265 гр. NaCl и 81,6 гр.  $\text{NH}_3$ . Последнія числа соответствуютъ отношенію 1 эквив. NaCl на 1,06 эквив.  $\text{NH}_3$ .

Выполненіе этихъ операций видно изъ рис. 46. Отогранный изъ маточныхъ щелоковъ амміакъ (см. рис. 50 на стр. 91), содержащій углекислоту и отчасти обезвоженный, поступаетъ черезъ трубу *h* снизу въ разсолъ, находящійся въ большомъ абсорбционномъ котлѣ. Котель этотъ въ 5 м. вышины и 3 м. ширины, какъ и всѣ остальные, примѣняющіеся здѣсь, сосуды, сдѣланы изъ желѣза и внизу конически сужены для боль-

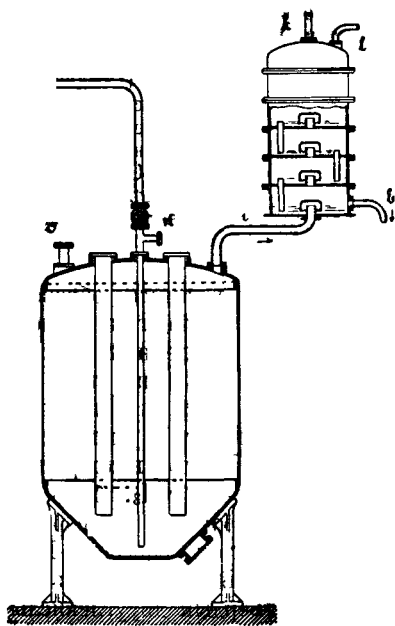


Рис. 46.



шаго удобства при опорожнении. Через *o* онъ наполняется насыщеннымъ растворомъ. Аммиачный газъ легко поглощается; при этомъ выделяется значительное тепло абсорбции, которое удаляютъ при помощи четырехъ подвѣшенныхъ въ котлѣ плоскихъ холодильниковъ *p*, а также пуская по наружнымъ стѣнкамъ токъ воды, но поступающій въ котель аммиачный газъ не долженъ при этомъ охлаждаться ниже  $60^{\circ}$ , такъ какъ иначе трубы будутъ забиваться твердымъ углекислымъ аммоніемъ, который вполне диссоциированъ только выше  $60^{\circ}$ . Чтобы избѣжать потери амміака, котель у *i* соединенъ съ колонкой, въ которой свѣжій растворъ течетъ сверху изъ *l* къ *b* и легко отнимаетъ слѣды  $\text{NH}_3$  у газовъ, выделяющихся черезъ *k*. Когда достигнуто достаточное содержаніе амміака, то этотъ котель выключаютъ и проводятъ аммиачный газъ во второй подобный же котель. Содержимое котла выдавливаютъ компрессоромъ углекислоты черезъ трубку *h* и патрубкомъ *n* въ приемникъ, наполненный каменной солью, гдѣ растворъ опять насыщается  $\text{NaCl}$ , и изъ послѣдняго переходитъ, освѣтляясь на фильтрѣ, въ карбонизаторы.

3. *Насыщеніе углекислотой, карбонизация.* Аммиачный растворъ пересыщаютъ затѣмъ углекислотой; бикарбонатъ натрія начинаетъ выделяться, какъ только закончилось образованіе средней соли. Сначала  $\text{CO}_2$  поглощается энергично, при сильномъ выдѣленіи тепла, такъ что необходимо охлаждать, вставляя холодильные змѣевикі или же пуская токъ воды снаружѣ; затѣмъ поглощеніе ея замедляется и значительная часть  $\text{CO}_2$  уходитъ не поглощенной.

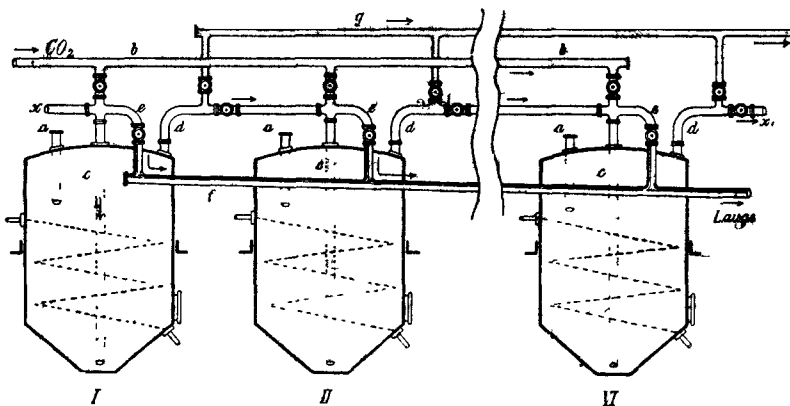


Рис. 47.

Для карбонизации употребляютъ углекислоту изъ известковообжигательныхъ печей съ содержаніемъ 28—33 об.  $\%$   $\text{CO}_2$ ; кромѣ того, идетъ и болѣе концентрированная углекислота изъ бикарбоната натрія. Практически весьма важно вести осажденіе при нагреваніи, а именно при  $30\text{—}40^{\circ}$ , такъ какъ при этомъ бикарбонатъ выпадаетъ крупнозернистымъ; на холоду же онъ выпадаетъ въ видѣ тонкаго кристаллическаго ила, отъ котораго съ трудомъ отсасывается маточный щелокъ; при промывкѣ такой осадокъ легко растворяется. Только къ концу карбонизации температуру нѣсколько понижаютъ для увеличенія выхода.

При болѣе высокихъ температурахъ возрастаетъ улетучиваніе бикарбоната аммонія, такъ что процессъ можетъ остановиться и даже пойти обратно, при чемъ, конечно, проводныя трубы легко забиваются; при  $40^{\circ}$  это улетучиваніе (сопровожаемое диссоціаціей) весьма значительно. Чтобы уменьшить это явленіе, работаютъ подъ давленіемъ въ 2—3 атм., заставляя газъ проходить черезъ столбъ жидкости до 20 метровъ высоты. Чтобы преодолѣть это давленіе углекислота нагнетается посредствомъ компрессора.

Сольвей примѣняетъ высокія колонны (колонная абсорбція), желѣзные цилиндры въ 20 метровъ высоты, внутри которыхъ поставленъ цѣлый рядъ продырявленныхъ сегментовъ. Эти сегменты разбиваютъ восходящую снизу струю углекислоты на массу отдѣльныхъ пузырьковъ и способствуютъ тщатель-

ному перемѣшиванію съ амміачнымъ разсоломъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ благодаря имъ происходитъ усиленное образованіе корокъ солей. На другихъ заводахъ по Гонигманну карбонизація производится въ „сосудахъ“, въ 4—6 желѣзныхъ цилиндрахъ средней высоты, расположенныхъ въ батарее. Углекислота проходитъ послѣдовательно черезъ всѣ цилиндры ряда; когда въ первомъ цилиндрѣ осажденіе закончилось, то его разъединяють отъ остальныхъ, опоражниваютъ, заново загружаютъ и вводятъ въ систему послѣднимъ. Такъ какъ цилиндры кромѣ амѣвика (холодильника) ничего внутри не содержатъ, то закупориваніе

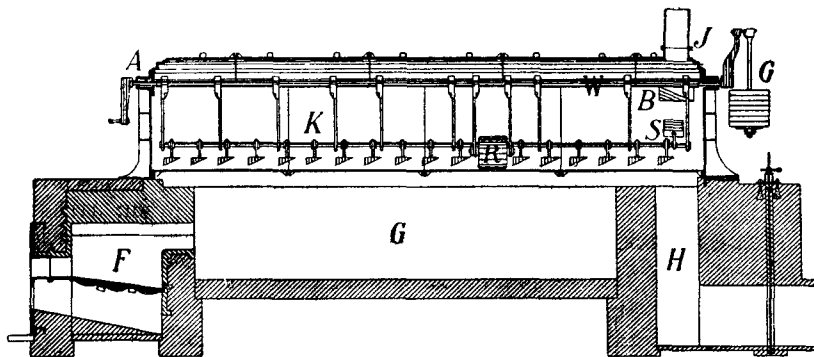


Рис. 48.

ихъ вслѣдствіе образованія корокъ происходитъ гораздо труднѣе; кромѣ того, поглощеніе  $\text{CO}_2$  во многихъ сосудахъ при одинаковой высотѣ давленія идетъ лучше, чѣмъ въ одной колоннѣ.

На рис. 47 изображена схематически система поглощенія по Гонигманну. 6 желѣзныхъ цилиндровъ батареей, изъ которыхъ на рисунокѣ изображены только 1, 2 и 6, наполняются черезъ патрубки *a* освѣтленнымъ разсоломъ, насыщеннымъ амміакомъ. При помощи компрессора углекислота накачивается по горизонтальной трубкѣ *b*, напр., въ I цилиндръ, черезъ вертикальную трубку *c*, доходящую какъ разъ до дна цилиндра. Непоглощенный

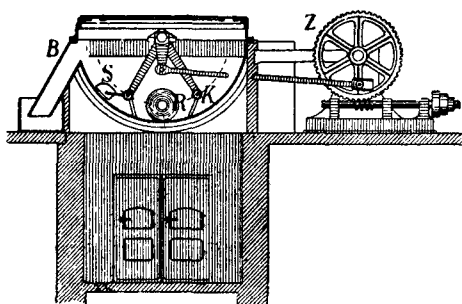


Рис. 49.

газъ идетъ черезъ *d* въ слѣдующій II цилиндръ, также по трубкѣ *c*, и такъ далѣе до цилиндра VI. Выходящія черезъ *d* изъ послѣдняго цилиндра газы, которые вмѣстѣ съ остатками (около 5%) углекислоты уносятся отчасти и амміакъ, прежде всего идутъ черезъ *a* въ трубку *g*, которая отводитъ ихъ для освобожденія отъ амміака въ колонну, питаемую солянымъ растворомъ, гдѣ амміакъ задерживается, прежде чѣмъ газы поступятъ въ атмосферу. Когда осажденіе въ цилиндрѣ I закончено, то все его содержимое, какъ растворъ, такъ и твердую соль, прогоняють по трубѣ *c* и *e* въ проводъ *f*, ведущій къ фильтру. Углекислота получается обжиганіемъ известняковъ съ коксомъ въ высокихъ шахтенныхъ печахъ, при чемъ одновременно получается ѣдка

известь, необходимая для регенерированія амміака. Выходящія изъ такой печи газы, съ содержаніемъ 28—35 об. %  $\text{CO}_2$ , протягивають, при помощи насоса съ двойнымъ дѣйствіемъ, черезъ промыватель съ водой, гдѣ они охлаждаются и освобождаются отъ уносимой ими пыли, а потомъ насосъ накачиваетъ ихъ въ абсорберъ, подобно тому, какъ это дѣлается на сахарныхъ заводахъ (см. глава „Сахарное производство“). Чистая угольная кислота находится въ Германіи во многихъ мѣстахъ въ большомъ количествѣ въ природныхъ источникахъ, но, повидимому, ея примѣненіе для производства амміачной соды тогда является возможнымъ, когда поблизости есть одновременно и каменная соль или разсолъ.

4. *Фильтрованіе.* Содержимое абсорбера переводятъ на фильтры, круглые желѣзные ящики съ дномъ, служащимъ фильтромъ (продыравленные желѣзные

листы или же слой песка, покрытый фильтрующей тканью), изъ-под которого жидкость выкачивается при помощи воздушного насоса. Послѣ, такъ какъ маточный растворъ весь отцѣженъ, утрамбованную на фильтрѣ соль поливаютъ изъ Сегнерова колеса небольшимъ количествомъ холодной воды, которая легко вымываетъ изъ соды остатки маточного раствора. Такъ какъ бикарбонатъ натрія довольно растворимъ въ чистой водѣ, то промываніе его должно вести очень осторожно; надобно по крайней мѣрѣ вытѣснить соляной растворъ. Промытый сырой бикарбонатъ всегда содержитъ немного амміака, отчасти въ видѣ углекислой соли, выпадающей вмѣстѣ съ бикарбонатомъ натрія, отчасти же въ видѣ пропитывающаго бикарбонатъ раствора хлористаго аммонія; обѣ соли при послѣдующемъ затѣмъ прокаливаніи удаляются въ видѣ углекислой соли, при чемъ, впрочемъ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  превращаетъ эквивалентное количество  $\text{NaHCO}_3$  въ хлористый натрій.

5. *Прокаливаніе бикарбоната*, одновременно съ регенерацией углекислоты и амміака, представляетъ собой одну изъ наиболѣ трудныхъ операций во всемъ производствѣ, такъ какъ бикарбонатъ очень склоненъ пригорать. Раньше примѣняли печи съ прямымъ нагрѣваніемъ, закрытыя помѣщенія изъ кирпичной кладки, въ которыхъ одна надъ другой расположены нѣсколько плитъ; лежащій на плитахъ бикарбонатъ снимается съ нихъ скребками и передвигается постепенно сверху внизъ. Сода при этомъ хорошо прокаливается, но топочные газы, проходящіе непосредственно надъ бикарбонатомъ, разбавляютъ сильно выделяющуюся изъ бикарбоната углекислоту и дѣлаютъ почти невозможнымъ ея регенерированіе. Въ настоящее время употребляются по большей части печи съ непрямымъ нагрѣваніемъ, при которомъ обратно получается высокопроцентная  $\text{CO}_2$  вмѣстѣ съ амміакомъ. Весьма распространены, видоизмѣненные нѣсколько для данной цѣли, закрытые Теленовскіе желѣзные чрены.

На рис. 48 и 49 изображены поперечный и продольный разрѣзы одного изъ такихъ закрытыхъ чреновъ Телена для кальцинированія амміачной соды. Въ поперечномъ разрѣзѣ онъ представляетъ полукругъ, въ центрѣ котораго лежитъ горизонтальная ось  $W$  съ двумя на ней укрѣпленными побочными осями. На послѣднихъ висятъ тяжелые желѣзные скребки  $K$ , валикъ  $R$ , а на самомъ концѣ направо лопатка  $S$ . Главная ось совершаетъ неполныя вращенія направо и налѣво при помощи вращающагося зубчатаго колеса  $Z$ , чему помогаетъ противовѣсъ  $G$ , такъ что скребки, находясь въ положеніи, данномъ на рис. 49, отскабливаютъ соль отъ дна, мѣшаютъ ей пригорать и въ то же время передвигаютъ ее вправо, валикъ же  $R$  ее измельчаетъ. Бикарбонатъ забрасываютъ слѣва, лопатка же  $S$  автоматически выбрасываетъ справа прокаленную соду. Углекислота, амміакъ и водяной паръ уходятъ по трубѣ  $J$  (при помощи воздушнаго высасывателя) и легко могутъ быть утилизированы. Случайныя поврежденія могутъ быть исправляемы черезъ верхній лазъ. Пламенные газы, поступающія изъ топки  $F$ , охватываютъ дно чрена и удаляются черезъ  $H$ .

Еще лучше, чѣмъ въ Теленовскихъ чренахъ, идетъ прокаливаніе въ печахъ на заводѣ въ Дьёзѣ; эти печи состоятъ изъ двухъ круглыхъ, горизонтальныхъ, лежащихъ другъ надъ другомъ подовъ и имѣютъ непрямое нагрѣваніе изъ одной топки (Герм. патентъ 94058).

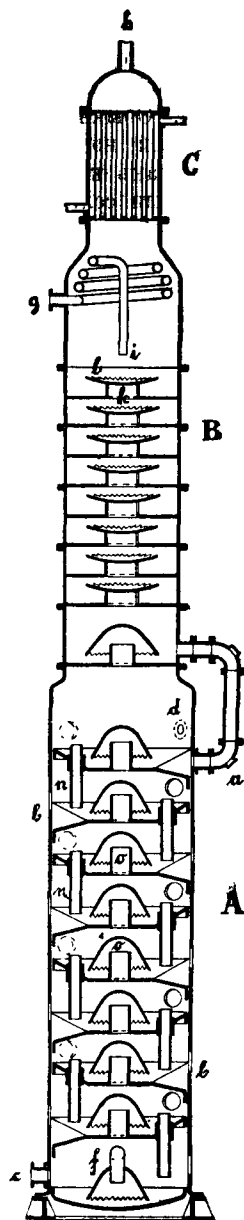


Рис. 50.

Прокаленная въ такихъ печахъ амміачная сода довольно рыхла и для многихъ цѣлей не такъ пригодна, какъ плотная Леблановская сода. Поэтому, часто, прокаленную амміачную соду вторично прокаливаютъ въ открытыхъ пламенныхъ печахъ почти до спеканія.

6. *Регенерация амміака.* Отсосанный отъ бикарбоната маточный щелокъ, содержащій хлористый аммоній, хлористый натрій и бикарбонаты натрія и аммонія, подвергается перегонкѣ сначала самъ по себѣ для выдѣленія летучей амміачной соли, а затѣмъ съ прибавкой извести для выдѣленія амміака изъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Обыкновенные перегонные аппараты, употребляемые для переработки амміачной воды (см. амміачныя соли) съ газовыхъ заводовъ, здѣсь не примѣнимы, такъ какъ амміачная газовая вода содержитъ преимущественно летучія амміачныя соли, здѣсь же преобладаетъ хлористый аммоній. Перегонку ведутъ или въ баттареѣ изъ 4—6 отдѣльныхъ котловъ, изъ которыхъ прибавку извести получаютъ только первые котлы, заполненные только что прокипяченнымъ маточнымъ щелокомъ, или же (обыкновенно) въ колонномъ аппаратѣ въ 20—30 метровъ вышины.

На рис. 50 изображенъ такой *перегонный колонный аппаратъ* для маточныхъ щелковъ, состоящій изъ 3-хъ отдѣленій А, В и С. Щелокъ входитъ черезъ змѣвикъ *g* и сверху въ отдѣленіе В, прогревается въ змѣвикѣ выходящими парами и стекаетъ по тарелкамъ въ В внизъ, гдѣ изъ него при продолжительномъ кипяченіи выдѣляются летучія амміачныя соли. Поступая затѣмъ сверху въ А, онъ смѣшивается съ поступающимъ черезъ *d* потребнымъ количествомъ известкового молока и стекаетъ вмѣстѣ съ нимъ по днищамъ съ колпаками колонны А черезъ сливныя трубки *n*; кипяченіе происходитъ на каждомъ отдѣльномъ днищѣ при помощи пара, который поступаетъ снизу колонны А черезъ *f* и проходитъ черезъ срединныя трубки *o* подъ колпаками. Освобожденный отъ амміака рассолъ вытекаетъ непрерывно у с. Поднимающійся вверхъ амміачный газъ, содержащій въ себѣ углекислоту и водяные пары, проходитъ подъ концевъ трубчатый холодильникъ верхняго отдѣленія С, гдѣ большая часть водяного пара стучается и задерживается; но при этомъ охлажденіе газа не должно переходить ниже 70—60°, такъ какъ иначе трубки будутъ забиваться углекислымъ аммоніемъ. Послѣ этого амміачный газъ поступаетъ черезъ *k* непосредственно въ свѣжій рассолъ (см. рис. 46 на стр. 88). Давленіе во всемъ столбѣ не должно превышать по возможности 0,3 атм. Чтобы уменьшить избытокъ извести, устраиваютъ снаружы колонны, между А и В, отдѣльный сосудъ для смѣшенія, въ которомъ щелокъ и известковое молоко подвергаются тщательному смѣшенію; въ такомъ случаѣ достаточно избытка 5—10%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  сравнительно съ вычисленнымъ количествомъ.

7. Остающійся отъ перегонки отбросъ — *хлорокальціевый щелокъ* — содержитъ кромѣ хлористаго кальція еще известъ и много хлористаго натрія; въ немъ содержится весь хлоръ изъ взятаго для производства хлористаго натрія. Такъ какъ задача получения изъ него хлора или соляной кислоты до сихъ поръ не разрѣшена, то, по освѣтленіи щелока, его выпускаютъ въ рѣки. Только небольшія количества его идутъ какъ холодильная жидкость при холодильныхъ машинахъ.

*Ходъ химическаго процесса.* Двойное разложеніе хлористаго натрія съ двууглекислымъ аммоніемъ на хлористый аммоній и двууглекислый натрій является, какъ и во всѣхъ другихъ случаяхъ взаимодействія соляныхъ растворовъ, функціей растворимостей; процессъ состоитъ въ выдѣленіи одного или нѣсколькихъ тѣлъ въ осадокъ и доходить до извѣстнаго предѣла, когда установилось опредѣленное равновѣсіе между растворомъ и веществами, находящимися въ осадкѣ; это равновѣсіе опредѣляется растворимостью всѣхъ четырехъ солей въ данномъ растворѣ. Растворимость отдѣльныхъ солей въ чистой водѣ при 15° и 30° слѣдующая:

|                                  | Въ 1 литрѣ раствора |         | Въ 1000 гр. воды |         |
|----------------------------------|---------------------|---------|------------------|---------|
|                                  | При 15°             | При 30° | При 30°          | При 15° |
| $\text{NaCl}$ .....              | 316 гр.             | 317 гр. | 358 гр.          | 360 гр. |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....     | 283 "               | —       | 355 "            | 416 "   |
| $\text{NH}_4.\text{HCO}_3$ ..... | 167 "               | —       | 186 "            | 270 "   |
| $\text{Na}.\text{HCO}_3$ .....   | 85 "                | 106 гр. | 88 "             | 110 "   |

Изъ всѣхъ четырехъ солей этой системы наиболѣе трудно растворимъ двууглекислый натрій и потому онъ выпадаетъ первымъ изъ растворовъ; вслѣдствіе этого пара солей  $\text{NaCl} + \text{NH}_4.\text{HCO}_3$  въ присутствіи воды неустойчива. Процессъ полученія соды по амміачному способу надо вести такъ, чтобы выпадалъ только бикарбонатъ натрия: послѣднее и происходитъ, если карбонизовать рассоль, содержащій 1 эквивалентъ амміака, и не охлаждать ниже  $15^\circ$ . При болѣе низкой температурѣ можетъ выпасть хлористый аммоній, при болѣе высокомъ содержаніи  $\text{NH}_3$  — двууглекислый аммоній.

При нагреваніи углекислый аммоній улетучивается, и процессъ можетъ пойти въ обратную сторону:  $\text{Na.HCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4.\text{HCO}_3 + \text{NaCl}$ . Въ виду этого остающійся въ растворѣ  $\text{NaHCO}_3$  нельзя получить *путемъ выпариванія*, и въ этомъ отношеніи амміачносодовый процессъ характерно отличается отъ случаевъ взаимодействія другихъ взаимно превращающихся паръ солей, какъ напр. чилийская селитра съ хлористымъ калиемъ. Уже при низкой температурѣ углекислый аммоній нѣсколько летучъ, такъ что, при слишкомъ продолжительной карбонизаціи (чего, впрочемъ, на практикѣ не случается), осѣвшій въ осадокъ  $\text{NaHCO}_3$  постепенно вновь переходитъ въ растворъ въ видѣ  $\text{NaCl}$ . Давленіе въ карбонизаторахъ противодействуетъ улетучиванію  $\text{NH}_3$  и углекислага аммонія. Въ карбонизированномъ щелокѣ можно предполагать присутствіе какъ пары солей  $\text{NH}_4.\text{HCO}_3 + \text{NaCl}$ , такъ и обратной  $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; но обыкновенно считаютъ, что весь употребленный въ дѣло  $\text{NaCl}$  (или же при недостаточномъ количествѣ  $\text{NH}_4.\text{HCO}_3$  — тотъ послѣдній) превратился въ  $\text{NaHCO}_3$  и тогда выдѣлившаяся въ осадокъ часть составляетъ выходъ въ процентахъ.

Федотьевъ, опредѣливъ растворимость всѣхъ четырехъ солей амміачносодового процесса въ водѣ при одновременномъ присутствіи всѣхъ четырехъ солей, опредѣлилъ при помощи пространственной модели (Chemiker Zeitung, 1907, стр. 68) максимальный выходъ бикарбоната при  $15^\circ$  въ 78,8% (при  $30^\circ$  въ 83,4%). Но такой максимальный выходъ достигается только въ томъ случаѣ, если твердые  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4.\text{HCO}_3$  обрабатываются точно опредѣленнымъ количествомъ воды такъ, что получается маточный растворъ, насыщенный  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4.\text{HCO}_3$ .

На практикѣ надо работать такъ, чтобы очищенный амміачный растворъ поваренной соли былъ перенасыщенъ углекислотой, по крайней мѣрѣ, при  $30^\circ$  (стр. 89); на 1000 гр. воды надо брать  $\text{NaCl}$  не болѣе того количества, какое растворяется въ ней въ присутствіи одного эквивалента  $\text{NH}_3$ . Такой рассоль содержитъ въ литрѣ 269 гр.  $\text{NaCl} + 78$  гр.  $\text{NH}_3$  или на 1000 гр. воды 336 гр.  $\text{ClNa}$  (1 эквив.) + 98 гр.  $\text{NH}_3$  (1 эквив.), тогда какъ въ идеальномъ рассолѣ по Федотьеву на 1000 гр. воды приходится 357  $\text{NaCl}$  (1 эквив.) + 96 гр.  $\text{NH}_3$  (0,925 эквив.) и послѣ идеальнаго карбонизованія, при чемъ химически связывается 1 мол.  $\text{H}_2\text{O}$ , на 1000 гр. воды приходится 398 гр.  $\text{NaCl}$  и 497 гр.  $\text{NH}_4.\text{HCO}_3$ .

Въ виду этого надобно было бы къ насыщенному амміачному рассолу во время карбонизаціи прибавить еще нѣсколько твердаго  $\text{NaCl}$ ; это и дѣлалось въ прежніе годы на большинствѣ заводовъ, но теперь повсюду этого обыкновенно не дѣлаютъ, такъ какъ увеличеніе выхода получается ничтожное, а, съ другой стороны, примѣси твердой соли переходятъ къ содѣ; кромѣ того, есть опасность, что излишнее количество  $\text{NaCl}$  вызоветъ отсаливаніе твердаго  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Далѣе, упомянутая выше „идеальная“ смѣсь вычислена при предположеніи, что весь находящійся въ рассолѣ амміакъ вполне превращается въ бикарбонатъ аммонія, что на практикѣ мало возможно. При карбонизаціи значительная часть  $\text{NH}_3$  уносится съ токомъ газовъ; карбонизацію нельзя довести до конца, такъ какъ поглощеніе  $\text{CO}_2$  подъ конецъ происходитъ очень медленно.

Практически является возможной работа со слѣдующими амміачными рассолами, изъ которыхъ 1 и 2 насыщены относительно  $\text{NaCl}$ , № 3 же не насыщенъ.

| № | Содерж. въ литрѣ |                         | Удѣльный<br>вѣсъ | Содерж. въ 1000 гр. $\text{H}_2\text{O}$ |                                             | Выходъ $\text{NaHCO}_3$ |                     |
|---|------------------|-------------------------|------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|---------------------|
|   | $\text{NaCl}$    | $\text{NH}_3$           |                  | $\text{NaCl}$                            | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ( $\text{NH}_3$ ) | изъ $\text{NaCl}$       | изъ<br>1 л. рассола |
| 1 | 272 гр.          | 72 гр.<br>(0,91 эквив.) | 1,146            | 375 гр.                                  | 461 гр. (99,2)                              | около 77%               | 301 гр.             |
| 2 | 258 „            | 89 гр.<br>(1,19 эквив.) | 1,138            | 370 „                                    | 593 „ (128)                                 | „ 77%                   | 285 „               |
| 3 | 226 „            | 72 гр.<br>(1,10 эквив.) | 1,113            | 306 „                                    | 453 „ (97,4)                                | „ 76%                   | 247 „               |

Вычисленные для идеальной карбонизации *выхода* по Федотьеву составляют 76—77% вычисленного по NaCl количества; выход из рассола № 3 (ненасыщенного относительно NaCl) мало уступает выходам из насыщенных № 1 и 2 при расчете на 100 кг. NaCl; при расчете же на 1 объем рассола он выходит гораздо хуже, а так как практически использование объема более важно, чем использование NaCl, то отсюда вытекает необходимость работать на практике с насыщенными рассолами, что вездѣ и дѣлается. Вводить более 1 эквив.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в карбонизируемый рассол нѣтъ основанія, ибо рассолы 2 и 3 имъ пересыщены.

Къ сожалѣнію, такіе вычисленные нами выхода на практикѣ недостижимы, такъ какъ нельзя осуществить идеальной карбонизации. Такъ, Шрейбъ получаетъ изъ трехъ вышеупомянутыхъ рассоловъ слѣдующіе выхода вмѣсто теоретическихъ:

#### Выходъ соды.

|           | Вычисленный на литръ                   |                  |                          | Полученный на литръ                |                  |                          |
|-----------|----------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------------|
|           | % NaCl                                 | $\text{NaHCO}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | % NaCl                             | $\text{NaHCO}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| 1 . . . . | около 77 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> | 301 гр.          | 190 гр.                  | 67,8 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> | 265 гр.          | 167 гр.                  |
| 2 . . . . | „ 77 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>     | 285 „            | 180 „                    | 73,6 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> | 273 „            | 172 „                    |
| 3 . . . . | „ 76 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>     | 247 „            | 156 „                    | 70,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> | 229 „            | 144 „                    |

Достижимые на практикѣ выхода оказались значительно ниже вычисленныхъ; только въ томъ случаѣ, когда исходной рассолъ содержитъ избытокъ  $\text{NH}_3$  (№ 2 съ 1,19 эквив.  $\text{NH}_3$ ) и послѣ карбонизации оказывается достаточное количество углекислаго аммонія, тогда выходъ поднимается до 73,6<sup>0</sup>/<sub>100</sub> по отношенію къ NaCl и составляетъ 273 гр. бикарбоната на 1 литръ рассола.

Какъ идетъ работа на современныхъ заводахъ, можно видѣть изъ слѣдующаго примѣра, въ которомъ даны ежедневныя данныя заводскаго анализа, отнесенныя къ 1 литру рассола. Насыщенный NaCl и очищенный амміачный рассолъ (см. стр. 88) содержитъ въ литрѣ 161 гр. Cl (=265 гр. NaCl) и 81,6 гр.  $\text{NH}_3$  (=1,06 эквив.). Послѣ карбонизации въ растворѣ оказывается 174 гр. Cl и 78,2 гр.  $\text{NH}_3$  (=0,94 эквив.); возрастаніе содержанія хлора показываетъ, что объемъ жидкости вслѣдствіе осажденія  $\text{NaHCO}_3$  и испаренія уменьшился на 7,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; содержаніе же амміака упало съ 1,06 эквив. на 0,94 эквив., т. е. на 9<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, вслѣдствіе улетучиванія, а также осажденія нѣкотораго количества  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Изъ общаго количества амміака карбонизированнаго щелока (78,2 гр.) 21,0 гр.  $\text{NH}_3$  было въ летучемъ состояніи, т. е. въ видѣ готовой углекислой соли или же образовавшейся изъ растворенныхъ  $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; остальная же часть  $\text{NH}_3$ —57,2 гр. находится въ растворѣ въ видѣ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и эта часть соотвѣтствуетъ количеству осажденнаго  $\text{NaHCO}_3$ . Всего хлора въ щелока содержится 174 гр.; 57,2 граммъ  $\text{NH}_3$  соотвѣтствуютъ 119 гр. Cl или 68,3<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Такимъ образомъ, выпаденіе твердаго бикарбоната натрія составляетъ 68,3<sup>0</sup>/<sub>100</sub> при расчетѣ на NaCl или же 260 гр. на литръ рассола. Изъ этого количества часть растворяется при промывкѣ, такъ что выходъ на 100 гр. NaCl въ заводской практикѣ не превышаетъ 60—65<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Въ виду такой значительной, но неизбежной потери ClNa, для амміачно-содовыхъ заводовъ весьма важно имѣть въ своемъ распоряженіи дешевую соль (или рассолъ).

Болѣе важнымъ, чѣмъ использование хлористаго натрія, является возможное уменьшеніе потерь амміака. Способъ этотъ раньше потергѣлъ фіаско именно вслѣдствіе большихъ потерь амміака, пока Сольвею не удалось понизить потери (около 1880 года) до 4<sup>0</sup>/<sub>100</sub> сѣрно-кислаго аммонія на 100 частей соды. Несмотря на это, возникли другого рода сомнѣнія въ будущности этого производства, а именно: опасались, что развитіе его натолкнется на недоста-

токъ амміака и связанное съ этимъ повышеніе цѣнъ. Но расширеніе добычи амміака изъ коксовальныхъ печей устранило это опасеніе: цѣны на амміакъ съ тѣхъ поръ сильно упали и, кромѣ того, потери амміака понижены до  $\frac{1}{2}$ —1 кгр. сѣрникоислаго амміака на 100 кгр. соды, такъ что эти потери теперь при цѣнахъ въ 8 марокъ за 100 кгр. соды и 25 марокъ за 100 кгр.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  составляютъ всего около 2% стоимости соды.

На 100 кгр. амміачной соды расходуется 180—200 кгр. каменной соли (въ 95—98%), вмѣсто вычисленныхъ 115 кгр., затѣмъ  $\frac{1}{2}$ —1 кгр. сѣрникоислаго аммонія, 100—150 кгр. известняка, 80—100 кгр. каменнаго угля и 15 кгр. кокса. Малый расходъ топлива составляетъ серьезное преимущество амміачнаго способа передъ Леблановскимъ, который требуетъ около 350 кгр. угля; несомнѣнно меньше и расходъ на плату рабочимъ, вслѣдствіе большей простоты операций. Издержки производства составляютъ 4—5 марокъ на 100 кгр. соды, тогда какъ продажная цѣна ея почти вдвое больше.

*Амміачная сода* очень чиста, она содержитъ кромѣ 98—99%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  примѣси, состоящія, главнымъ образомъ, изъ 1—0,5%  $\text{NaCl}$ , т. е. сравнительно больше, чѣмъ Леблановская сода; вслѣдствіе прокаливанія она свободна отъ амміачныхъ солей. Отъ Леблановской соды она отличается, кромѣ того, меньшей плотностью (если она не подвергалась вторичному прокаливанію), такъ что ее менѣе охотно употребляютъ для полученія ультрамарина и стекла; перевозка ея морскимъ путемъ также обходится дороже.

Кристаллическую соду готовятъ изъ низшаго сорта бикарбоната при помощи соответствующаго количества ѣдкой извести; простое кипяченіе даетъ „трону“ стр. 71; если хотять получить крупные кристаллы ея, то прибавляютъ еще немного сульфата.

*Бикарбонатъ*. Сырой бикарбонатъ не поступаетъ въ продажу, такъ какъ содержитъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4.\text{HCO}_3$  и пахнетъ амміакомъ. Для удаленія послѣдняго сырой продуктъ перекристаллизовываютъ изъ большаго количества воды при температурѣ 65° или же при болѣе высокой температурѣ подъ давленіемъ углекислоты. Или же сперва получаютъ кристаллическую соду и ее обрабатываютъ углекислотой (стр. 93); послѣдній способъ, какъ кажется, всего чаще примѣняется.

*Ѣдкій натръ*. Амміачная сода даетъ возможность изготовлять весьма чистый ѣдкій натръ, который обыкновенно готовится каустицированіемъ ѣдкой извести (стр. 83 и слѣд.). Кромѣ того, весьма часто примѣняется способъ Лёвига, по которому соду не растворяютъ, но въ твердомъ видѣ прокалываютъ съ окисью желѣза, для выдѣленія углекислоты. Для этого тщательно перемѣшанные матеріалы, т. е. окись желѣза и соду, или еще лучше сырой бикарбонатъ нагреваютъ во вращающихся цилиндрическихъ печахъ, подобныхъ содоплавильнымъ печамъ, до краснаго каленія, при помощи проходящихъ внутри пламенныхъ газовъ; при этомъ выдѣляется углекислота и получается ферритъ натрія,  $\text{NaFeO}_2$ , который, при выщелачиваніи водой, снова даетъ окись желѣза и концентрированный растворъ ѣдкой щелочи:  $2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$ . Полученный щелокъ вполне чистъ и при своемъ выпариваніи и плавленіи не требуетъ никакихъ прибавокъ.

### Н а т р і й.

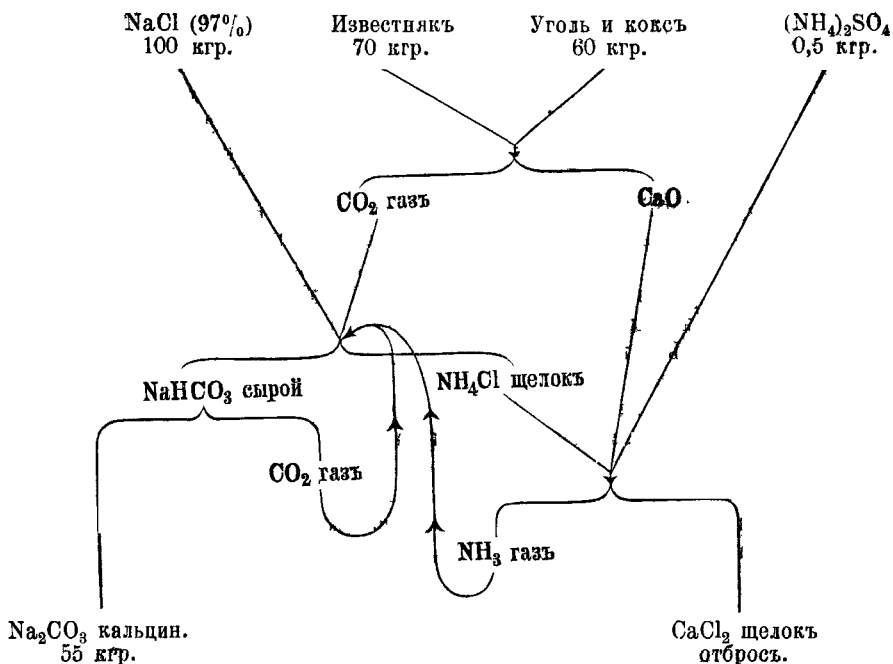
Въ прежнее время натрій шелъ на добываніе алюминія, теперь же его изготовляютъ въ значительныхъ размѣрахъ для производства шанистаго натрія, перекиси натрія и амида натрія; 1 килограммъ его стоитъ около 3-хъ марокъ. Старые способы полученія его, перегонкой углекислаго или ѣдкаго натра съ углемъ, желѣзомъ или карбидомъ желѣза, совершенно оставлены и его получаютъ только электролизомъ

Безводный расплавленный жидкий натрий начинает распадаться на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  при минимальном напряжении в 2,2 вольта; натрий в виде мелких шариков разбивается около катода, гидроксиды же разряжаются на аноде в виде воды и кислорода. Если не держать раздельно продукты электролиза, то металл вновь окисляется (сжигается) в водную окись анодной водой и кислородом; кроме того, при более высокой температуре металл действует на  $\text{NaOH}$ , образуя  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ , так что при температуре выше  $400^\circ$  вообще нельзя получить натрия. Для успешного хода электролиза, жидкий натрий должно только поддерживать в расплавленном состоянии, т. е. при температуре  $310-330^\circ$ , и как можно быстрее удалять образующийся металл из ванны. На ряду с  $\text{Na}$  на катод выделяется и  $\text{H}_2$ .

По способу Кастнера (Гёхста) катод вставляют снизу в жидкий натрий, почти до его поверхности, и окружают его узким цилиндром из железной сетки, по стенкам которого поднимаются вверх увлекаемые водородом шарики натрия, где его и счерпывают. Ратенау и Сутер (Гриссгейм-Электрон) помещают катод сверху, так что он только прикасается к поверхности расплавленного жидкого натрия; при этом натрий поднимается из ванны к катоду и счищается с него в виде толстых шаров. Катод и самый сосуд для электролиза сделаны из железа, анод из сплава никеля с железом; хлористый натрий, или  $\text{NaCl} + \text{KCl}$ , мало пригодны для добывания натрия вследствие слишком высокой температуры плавления; более удобно получать из них при помощи свинцового катода тяжелый сплав свинца с натрием.

Получение электролизом калия из жидкого кали более затруднительно, так как он загорается на воздухе, и потому катод должен быть огражден от доступа воздуха. Как кажется, лучше получать его перегонкой фтористого калия с карбидом кальция. Технического значения калий до сих пор не имеет.

#### Обзор аммиачного процесса.





## Соли калия.

Лит.: *Precht-Ehrhardt*, Die Norddeutsche Kaliindustrie, 1906.—*Kubierschky*, Die deutsche Kaliindustrie, 1907.—*Pfeiffer*, Handbuch der Kaliindustrie, 1887.—*Deutschlands Kaliindustrie*, Verlag der Industrie, 1906.—*Van't Hoff*, Die ozeanischen Salzablagerungen, 1905.  
*Федотьевъ*, Заводское приготовленіе минеральных солей.

Во многих случаяхъ калиевыя и натріевыя соли имѣютъ почти одинаковое значеніе и потому свободно могутъ замѣнять другъ друга. Такъ, 100 лѣтъ тому назадъ стекло и мыло готовились большею частью изъ поташа, такъ какъ поташъ можно было добывать изъ древесной золы гораздо легче, чѣмъ соду. Позже болѣе дешевая искусственная сода стала все болѣе и болѣе вытѣснять поташъ и какъ въ настоящее время, такъ и въ будущемъ натріевыя соли, благодаря болѣе обильному нахожденію своему въ природѣ, будутъ занимать первое мѣсто предпочтительно передъ калиевыми во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ онѣ имѣютъ равное значеніе.

Какъ растительное удобреніе, соли калия уже не могутъ быть замѣнены солями натрия; подобно тому какъ хлористый натрій представляетъ насущную составную часть пищи человѣка и животныхъ и не можетъ быть замѣненъ хлористымъ калиемъ, точно такъ же и хлористый калий вмѣстѣ съ другими калийными солями является незамѣнимымъ питательнымъ веществомъ для растений. Далѣе, калийная селитра для пороха не можетъ быть замѣнена натріевой селитрой; многочисленныя калийныя соли, какъ напр.: хлорноватокислый, хромовокислый, марганцовокислый, іодистый и желѣзистосинеродистый калий выдаются своей способностью кристаллизоваться, сравнительно съ аналогичными солями натрия, и потому легче могутъ быть получены въ чистомъ состояніи.

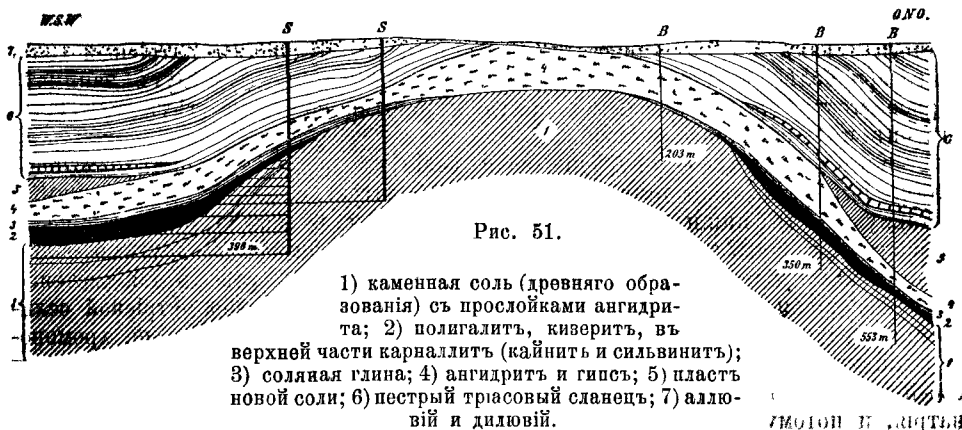
Недостатокъ въ соляхъ калия сталъ чувствоваться лѣтъ 50 тому назадъ, съ тѣхъ поръ какъ подъ вліяніемъ Либиховскаго ученія о значеніи фосфорной кислоты и калия для сельскаго хозяйства, и вслѣдствіе возрастанія потребленія пороха въ связи съ увеличеніемъ армій, повысился спросъ на калий. Зола изъ сгорѣвшаго дерева и ввозившаяся изъ Индіи, а также добывавшаяся въ Европѣ, «буртовая» селитра оказались недостаточными для покрытія спроса. Другіе источники калия, какъ напр. французскіе морскіе соляные промыслы и зола водорослей, были еще менѣе значительны, такъ что появившійся въ 1861-мъ году на рынкѣ Стассфуртскій хлористый калий быстро получилъ серьезное промышленное значеніе.

Съ тѣхъ поръ въ Германіи выросло и продолжаетъ быстро расти мощное производство калийныхъ солей, которое доставляетъ какъ земледѣлію, такъ и различнымъ производствамъ цѣнные продукты, добываемые изъ нѣдръ земли. Залежи калийныхъ солей какъ спутники каменной соли открыты до сихъ поръ только въ Германіи; другое небольшое мѣсторожденіе ихъ въ Калушѣ (Галиція) не годится для разработки. Добавочнымъ источникомъ калиевыхъ солей является еще бардяной уголь изъ сахарнаго производства; но этотъ источникъ не идетъ на удобрение и служитъ для полученія поташа.

Въ Стассфуртѣ уже въ теченіе ряда столѣтій, производилась разработка соляныхъ источниковъ. Для повышенія выручки прусское государство въ 1837-мъ году начало ставить первую буровую скважину съ цѣлью достигнуть каменной соли, которая и была найдена въ 1843-мъ году; въ 1851—1856-мъ годахъ были спущены двѣ первыя шахты „фонъ-деръ-

Гейтс и „Мантейфель“ въ мѣсторожденіи каменной соли. При этомъ искали только каменную соль и сначала были очень огорчены, натолкнувшись въ верхнихъ слояхъ на залежи другихъ солей съ обильнымъ содержаніемъ солей магнія и калия; но въ скоромъ времени признали, что эти „сѣмочныя“ (отбросныя) соли представляютъ собою очень цѣнный матеріалъ и въ 1861-мъ году былъ основанъ первый заводъ хлористаго калия А. Франка въ Стассфуртѣ.

Образованіе этого, обладающаго мощностью до 1000 метровъ, слоя „старой“ каменной соли объясняютъ обыкновенно теоріей „мелей“. Такъ какъ самый глубокий океанъ не можетъ образовывать при испареніи такихъ колоссальныхъ массъ соли, то предполагаютъ, что въ эпоху цехштейна море, покрывавшее большую часть Сѣверной Германіи, образовало заливъ у Стассфурта, загражденный мелью или косой, черезъ которую ежегодно при высокомъ стояніи водъ переливалась вода океана подобно тому, какъ это теперь имѣетъ мѣсто въ заливѣ Кара-Богазъ на Каспійскомъ морѣ. Вѣроятно, осенью сгустившійся въ теченіе лѣта соляной разсолъ выдѣлялъ слой каменной соли въ 8—10 сант. толщины, тогда какъ при подъемѣ температуры выкристаллизовывались тонкія прослойки ангидрида, которыя, располагаясь въ правильной послѣдовательности со слоями каменной соли, образовали настоящія „годинныя кольца“, указывающія на продолжительность періода образованія этихъ залежей приблизительно въ 10,000 лѣтъ. Подъ конецъ, послѣ полного запиранія залива мелью, маточный разсолъ подвергался дальнѣйшему испаренію и въ верхнихъ слояхъ отлагались калийныя и магнезіальныя соли.—Такъ какъ въ Стассфуртскихъ соляхъ отсутствуютъ органическія вещества, то другіе геологи отдаютъ предпочтеніе теоріи внутреннихъ морей, которая предполагаетъ существованіе внутреннихъ морей, не имѣющихъ истока, но



питаемыхъ водой изъ соляныхъ источниковъ; эти источники при климатѣ пустыни періодически доставляютъ въ море свою воду, которая постепенно испаряется; подъ конецъ наступаетъ полное высыханіе, какъ это въ настоящее время наблюдается во многихъ мѣстахъ (Мертвое море). Впослѣдствіи соляныя отложенія покрываются слоемъ глинистаго ила, теперешняя „соляная глина“, которая какъ навѣсь покрываетъ соль и при позднѣйшихъ затопленіяхъ водой предохраняетъ соль отъ растворенія. Въ слѣдующіе затѣмъ періоды отлагаются еще слои ангидрита и пестраго песчаника—и все это вмѣстѣ вслѣдствіе давленія, производимаго горными массами, даетъ складки и трещины.

Верхніе слои этого Стассфуртскаго мѣсторожденія „старой“ соли состоятъ изъ тѣхъ же маточныхъ солей, богатыхъ магнезіальными и калийными солями, которыя образуются на морскихъ соляныхъ промыслахъ. По Ванъ-т-Гоффу въ водѣ всѣхъ океановъ содержится на 100 грам.  $\text{NaCl}$  около 12,7 гр.  $\text{MgCl}_2$ , 7,7 гр.  $\text{MgSO}_4$  и 2,8 гр.  $\text{KCl}$ . Если такая морская вода испаряется при  $25^\circ$ , то сначала выдѣляется 95%  $\text{NaCl}$ , затѣмъ идутъ кизеритъ, карналлитъ въ смѣси съ  $\text{NaCl}$ ; подъ конецъ остается маточный растворъ съ хлористымъ магніемъ. Въ Стассфуртскихъ соляныхъ залежахъ послѣ каменной соли съ прослойками изъ ангидрита идетъ каменная соль съ прослойками полигалита—„область полигалита“, затѣмъ „область кизерита“ и въ верхней части столь цѣнная „область карналлита“, которая достигаетъ мощности въ 25—100 метровъ (см. рис. 51). Мѣсторожденіе это простирается съ той же послѣдовательностью слоевъ, но только съ сильно мѣняющейся мощностью и угломъ наклона отъ Гарца на востокъ до Магдебурга-Бернбурга. Существованіе этого мѣсторожденія недавно открыто еще во многихъ другихъ мѣстностяхъ Сѣверной Германіи между Везеромъ и Эльбой и на югъ до долины Верры, отчасти въ такой же послѣдовательности слоевъ, какъ и въ Стассфуртѣ; отчасти же вслѣдствіе позднѣйшихъ наводненій часть солей вновь растворилась и затѣмъ вновь же отложилась вторичными залежами и гнѣздами; таково, напр., происхожденіе „молодой“ чистой каменной соли, или

смѣсей каменной соли съ ангидритомъ, кизеритомъ и солями калия, расположенныхъ слоями безъ всякой послѣдовательности. Такія вторичныя образования могли обуславливаться также и просачиваніемъ водъ въ первичныя залежи. Одновременное существованіе многихъ соляныхъ минераловъ показываетъ, по мнѣнію Ванъ-Гоффа, что при образованіи этихъ солей часто имѣли мѣсто температуры выше  $73^{\circ}$ .

Наиболѣе важной изъ калийныхъ солей является *карналлитъ*  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $6H_2O$ , первичнаго происхожденія путемъ кристаллизаціи изъ концентрированнаго раствора хлористаго магнія. При дѣйствіи воды на карналлитъ (+ кизеритъ) при температурѣ выше  $73^{\circ}$  образуется также весьма распространенная *твердая соль*, смѣсь сильвинита ( $KCl$ ,  $NaCl$ ) и кизерита. При болѣе низкой температурѣ такимъ же путемъ образовался въ болѣе поздніе періоды (вторичнаго происхожденія) *кайнитъ*— $KCl$ ,  $MgSO_4$ ,  $3H_2O$ . Точно также вторичнаго происхожденія и *сильвинитъ*, смѣсь  $KCl$  и  $NaCl$ . Болѣе рѣдко встрѣчаются калийныя соли *шённитъ*  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $6H_2O$ , *полигалитъ*  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $2CaSO_4$ ,  $2H_2O$ . Весьма интересенъ выкристаллизовавшійся въ небольшихъ количествахъ одновременно съ болѣе старымъ карналлитомъ, *дугласитъ*  $KCl$ ,  $FeCl_2$ ,  $6H_2O$ , который при разложеніи водой даетъ окись желѣза и водородъ; эта окись желѣза окрашиваетъ первичный карналлитъ въ красноватый цвѣтъ, а водородъ часто даетъ взрывчатый рудничный газъ въ калийныхъ соляныхъ копяхъ. Весьма распространенъ свободный отъ калия *кизеритъ*  $MgSO_4$ ,  $H_2O$ , который кристаллизуется изъ хлоромagneзиевыхъ щелоковъ, или при температурахъ выше  $32^{\circ}$ . Встрѣчаются въ видѣ отдѣльныхъ желваковъ первичнаго происхожденія *борацитъ*,  $6MgO$ ,  $8B_2O_3$ ,  $MgCl_2$ . Въ карналлитѣ содержится немного брома, іода же нѣтъ. Ангидритъ  $CaSO_4$  и каменная соль всегда являются въ значительныхъ количествахъ примѣсями къ указаннымъ калийнымъ солямъ.

Добываніе калийныхъ солей происходитъ при помощи взрывовъ пороховъ, при чемъ  $\frac{1}{4}$  часть соли оставляютъ стоять въ видѣ подпорочныхъ столбовъ, а образовавшіяся пустоты заполняютъ каменной солью изъ болѣе глубокихъ слоевъ. Весьма опасенъ прорывъ воды въ копи; многія изъ нихъ вслѣдствіе такого прорыва совершенно потеряны для разработки. Добытыя сырыя соли большею частью идутъ прямо въ продажу, въ особенности кайнитъ изъ старыхъ копей и богатые сильвиниты и твердыя соли изъ новыхъ копей. Карналлитъ и болѣе бѣдныя сырыя соли поступаютъ на заводы, которые по большей части находятся при копияхъ, гдѣ и перерабатываются на чистыя соли: хлористый калий, сѣрноокислый калий и двойную сѣрноокислую соль калия и магнія и на побочные продукты: кизеритъ и горькую соль, глауберову соль, хлористый магній, магнезію, бромъ и борную кислоту.

Владѣльцы этихъ копей и заводовъ учредили еще въ 1880-мъ году синдикатъ по продажѣ своихъ фабрикатовъ, который ведетъ продажу и распределяетъ заказы между различными участниками синдиката по условленному напередъ процентному расчету. Къ этому синдикату принадлежало (въ январѣ 1907 г.) 37 предпріятій: изъ нихъ наиболѣе старыми являются: прусскій фискъ въ Стассфуртѣ (туда же принадлежатъ Блейхероде и Виненбургъ), ангалтскій фискъ въ Леопольдсгаллѣ (1862), Вестерегельнъ (1875), Новый Стассфуртъ (1876) и Ашерслебенъ. Большое число другихъ предпріятій въ періодъ устройства и до 100 компаній занято буреніемъ.

Синдикатъ раздѣляетъ соли калия на 5 группъ:

- 1) Хлористый калий съ содержаніемъ болѣе  $42\%$   $K_2O$  ( $80 KCl = 50 K_2O$ );
- 2) Сульфаты:  $K_2SO_4$  и двойной сульфатъ калия и магнія съ содержаніемъ болѣе  $21,5\%$   $K_2O$ ;
- 3) Калийныя удобрительныя соли съ  $42-20\%$   $K_2O$ , болѣе бѣдныя (по большей части сильвиниты) сырыя соли;
- 4) Кайнитъ, твердая соль и сильвинитъ съ  $19,9-12,4\%$   $K_2O$ ;
- 5) Карналлитъ съ содержаніемъ по меньшей мѣрѣ  $9\%$   $K_2O$ .

Продано было въ 1905 г. на общую сумму 90 мил. марокъ:

|                                              | 1900 г.     | 1905 г.     |
|----------------------------------------------|-------------|-------------|
| Хлористаго калия (80%) . . . . .             | 187,800 т.  | 254,710 т.  |
| Сѣрноокислаго калия (90%) . . . . .          | 31,300 "    | 42,420 "    |
| Двойного сульфата калия и магнезія . . . . . | 13,000 "    | 31,310 "    |
| Калийныхъ удобрит. солей № 3 . . . . .       | 125,000 "   | 194,480 "   |
| Калийныхъ сырыхъ солей № 4 . . . . .         | 1.100,000 " | 2.011,400 " |
| Калийныхъ сырыхъ солей № 5 . . . . .         | 58,400 "    | 78,470 "    |
| Кизерита . . . . .                           | 28,900 "    | 38,050 "    |

Изъ этихъ солей хлористый калий главнымъ образомъ, а остальные калийны соли почти исключительно потребляются сельскимъ хозяйствомъ; за границу идутъ большей частью высокопроцентныя соли, въ Германіи же болѣе бѣдныя калиемъ соли 3-ей и 4-ой группъ. Возрастаніе чиселъ въ предыдущей таблицѣ указываетъ на возрастаніе опѣнки достоинства калийнаго удобрения какъ въ Германіи, такъ и въ другихъ странахъ.

Одинъ изъ самыхъ важнѣйшихъ фабрикатовъ—*хлористый калий*—былъ примѣненъ въ 1905-мъ году для слѣдующихъ цѣлей (расчетъ сдѣланъ на 80%-ный товаръ).

|                                      | Въ Германіи | За границей       |
|--------------------------------------|-------------|-------------------|
| Для земледѣлія . . . . .             | 97 т.       | 111,400 т.        |
| " ѣдкаго кали и $K_2CO_3$ . . . . .  | 62,030 "    | 3,150 "           |
| " калийной селитры . . . . .         | 20,880 "    | 23,950 "          |
| " хлорноватоокислаго калия . . . . . | 730 "       | 17,430 "          |
| " хромовокислаго калия . . . . .     | 800 "       | 4,750 "           |
| " другихъ цѣлей . . . . .            | 5,340 "     | 4,160 "           |
| <b>Всего</b> 89,886 т.               |             | <b>164,840 т.</b> |

### Хлористый калий.

Подобно тому какъ среди натріевыхъ солей хлористый натрій, такъ среди калиевыхъ—хлористый калий является наиболѣе важной солью. Большая часть его готовится съ содержаніемъ 80—90% (примѣсь поваренной соли), для химическихъ же цѣлей съ содержаніемъ 90—99%. Сырымъ матеріаломъ для полученія, его служить обыкновенно карналлитъ, въ послѣднее же время также и твердая соль и сильвинитъ.

*Карналлитъ*  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $6H_2O$  рѣдко бываетъ чистымъ и бѣлаго цвѣта: обыкновенно онъ красноватаго цвѣта, расплывчатъ и всегда тѣсно перемѣшанъ съ каменной солью и кизеритомъ, а также ангидритомъ. Стаассфуртскій карналлитъ содержитъ при 60—70% карналлита около 15—20%  $NaCl$ , 10—15% кизерита и 2%  $CaSO_4$ ; содержаніе хлористаго калия составляетъ 15—17%. Чистый карналлитъ при обработкѣ водой легко разлагается на трудно растворимый  $KCl$  и легко растворимый  $MgCl_2$ , но полученіе чистаго  $KCl$  сильно затрудняется присутствующимъ при этомъ  $NaCl$ . *Хлористый натрій* и *хлористый калий* растворимы въ водѣ при 20° одинаково легко, но въ горячей водѣ  $KCl$  значительно легче растворимъ, а въ холодной водѣ  $ClNa$  нѣсколько легче растворимъ. Растворимость обѣихъ солей какъ отдѣльно, такъ и совместно при 10°, 50° и 100° изображены на графикѣ рис. 52.

На горизонтальной оси  $OB$  нанесена растворимость  $ClNa$  въ 1000 гр. воды при 10°, 50° и 100° въ точкахъ, соответствующихъ 358, 370 и 396 граммамъ; на вертикальной оси  $OA$  такимъ же путемъ нанесена растворимость  $KCl$  въ 320, 428 и 566, граммовъ. Если къ насыщенному при 100° раствору  $KCl$  прибавить твердаго  $NaCl$ , то этотъ послѣдній вытѣсняетъ изъ раствора часть  $KCl$  до наступленія равновѣсія, обозначеннаго точкой  $C_{100}$  и соответствующаго составу 359 гр.  $KCl$  + 257 гр.  $ClNa$  въ 1000 гр. воды. Точки  $C_{100}$ ,  $C_{50}$  и  $C_{10}$  обозначаютъ содержаніе въ растворахъ, насыщенныхъ обѣими солями при 10°, 50° и 100°. Линіи  $AC$  являются предѣлами насыщенія  $KCl$ -емъ, линіи  $BC$  тоже по отношенію къ  $NaCl$ ; площади  $OACB$  заключаютъ въ себѣ всевозможные

растворы KCl и NaCl. Так напр.: раствор, содержащий 100 гр. KCl + 100 гр. NaCl в 1000 гр. воды соответствует точкѣ *a*; если раствор выпаривать, то происходит перемѣщение по линіи *Oa* по направленію къ *b*, но соотношение между обѣими солями остается то же самое 1:1; если выпариваніе вести при 10°, то въ точкѣ *b*<sub>10</sub> происходит встрѣча съ пограничной линіей для KCl; вдоль линіи *b*<sub>10</sub>*c*<sub>10</sub> происходит выпаденіе одного KCl, пока не наступитъ состояніе насыщенія относительно обѣихъ солей. Если же выпариваніе идетъ при 100°, то происходит передвиженіе отъ *a* до *b*<sub>100</sub> и сначала происходит чистая кристаллизациа NaCl. Раствор, насыщенный при 100° обѣими солями (точка *c*<sub>100</sub>), выдѣляетъ при охлажденіи (точки *c*<sub>50</sub> и *c*<sub>10</sub>) только KCl, а именно 359 — 125 = 234 гр. KCl.

Соответственная система кривыхъ для смѣси хлористаго калия и хлористаго магнезія оказывается болѣе усложненной вслѣдствіе образованія двойной соли — карналлита (см. рис. 53). На вертикальной оси *OA* отложена растворимость KCl — 364 гр., на горизонтальной *OB* растворимость  $MgCl_2$  — 570 гр. въ 1000 гр. воды при 25°. Линія *AB* есть граница растворимости KCl въ присутствіи  $MgCl_2$ , линія *BC* — граница карналлита и *CD* — граница  $MgCl_2$  въ присутствіи KCl; точки *B* и *C* обозначаютъ точки насыщенія двумя сосѣдними солями. Если выпаривать раствор чистаго карналлита (линія *Oab*), то при концентраціи *b* начинается выкристаллизовываться чистый KCl вдоль *bB*, пока содержаніе раствора при *B* не дойдетъ до содержанія 45,5 гр. KCl + 383 гр.  $MgCl_2$ ; начиная съ этого пункта выкристаллизовывается карналлитъ. Такимъ образомъ, выпариваніе при 25° растворовъ карналлита даетъ выдѣленіе 85% KCl въ чистомъ видѣ, тогда какъ 15% выкристаллизовывается въ видѣ двойной соли. Вообще говоря, изъ смѣсей KCl и  $MgCl_2$  можно выпариваніемъ и кристаллизацией при 25° добывать чистый KCl до тѣхъ поръ, пока содержаніе  $MgCl_2$  не дойдетъ до 383 гр.  $MgCl_2$  въ 1000 гр. воды, т. е. до 27,7%  $MgCl_2$ .

Хлористый магнезія значительно уменьшаетъ растворимость KCl въ водѣ, а также и  $NaCl$ , но вліяніе это для обѣихъ солей проявляется въ различной степени и разнo зависитъ отъ температуры. Изъ горячихъ растворовъ, насыщенныхъ относительно KCl и NaCl и содержащихъ болѣе 10%  $MgCl_2$ , при охлажденіи выкристаллизовывается на ряду съ KCl и NaCl, и послѣдній въ тѣмъ большемъ количествѣ, чѣмъ болѣе находится  $MgCl_2$ ; если же содержаніе  $MgCl_2$  падаетъ ниже 10%, то получается кристаллизациа чистаго KCl.

**Переработка карналлита.** Сырой карналлитъ подвергается выщелачиванію кипящимъ маточнымъ щелокомъ изъ производства, содержащимъ 10—20%  $MgCl_2$  и насыщеннымъ на холоду относительно NaCl; при этомъ карналлитъ растворяется, а постороннія соли остаются въ видѣ твердаго остатка отъ растворенія. Изъ освѣтленнаго горячаго раствора при охлажденіи начинается

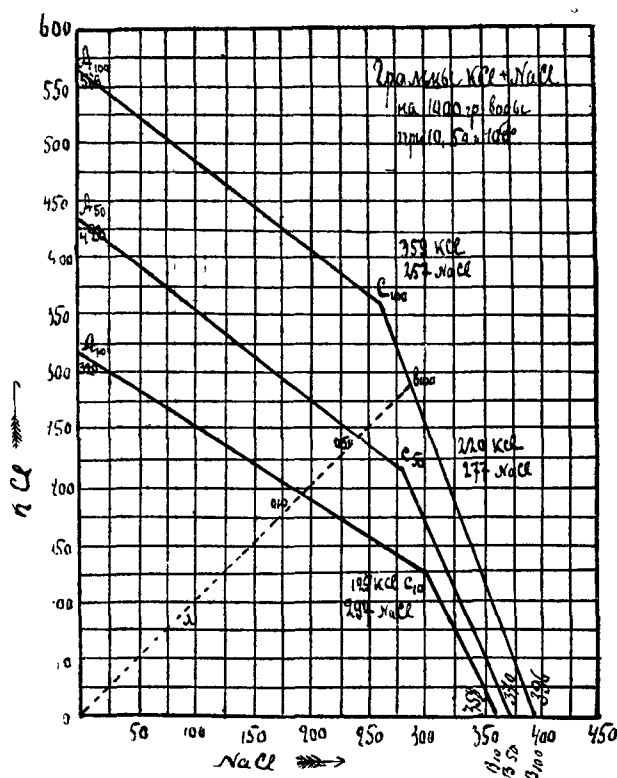


Рис. 52.

выкристаллизовываться *хлористый калий*,  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  общего количества въ растворѣ, но въ смѣси съ большими или меньшими количествами  $\text{ClNa}$ . Щелока выпариваются въ выпарныхъ вакуумъ-аппаратахъ и при кристаллизациі даютъ „искусственный карналлитъ“ съ остатками  $\text{KCl}$ ; этотъ карналлитъ также подвергается разложенію водой.

Таблица IV (рис. 54) изображаетъ устройство отдѣленія по выщелачиванію сырого карналлита на заводѣ хлористаго калия. Сырой карналлитъ подвергается грубому измелченію на мельницѣ *a* и переносится элеваторомъ *b* въ котель для растворенія *d*. Котель этотъ, вмѣстимостью 12 куб. метр. и сдѣланный изъ чугуна, имѣетъ въ нижней части колѣнообразно согнутое ложное дно, на которомъ лежитъ карналлитъ, паровую трубу для нагрѣванія и спусковой кранъ, въ верхней же части, сбоку, находится два лаза. Маточный щелокъ, служащій для растворенія карналлита, нагнетается насосомъ *h* изъ *g* въ *i*, откуда онъ по предварительномъ подогревѣ поступаетъ въ котель для растворенія карналлита. Въ этомъ котлѣ его нагрѣваютъ до кипѣнія ( $125^{\circ}$ ) и нѣкоторое время кипятятъ, пока не растворится весь карналлитъ изъ постепенно подбавляемой сырой соли. Въ остаткѣ получаютъ нерастворенные куски каменной соли и кизеритъ въ мелкомъ порошокѣ. Горячій

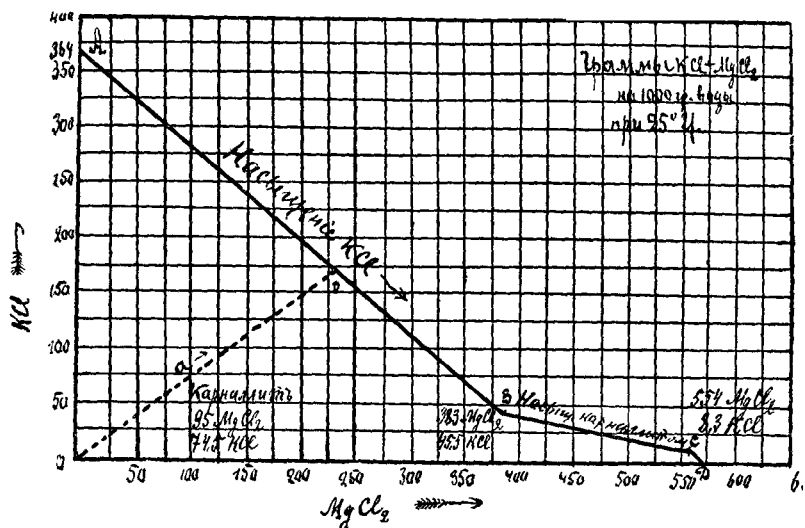


Рис. 53.

щелокъ протекаетъ черезъ отверстія въ ложномъ днѣ *e*, на которомъ задерживается часть ила, въ сосудѣ для освѣтленія *f*, откуда онъ, въ горячемъ состояніи и достаточно освѣтленный, поступаетъ въ желѣзные кристаллизационные ящики, гдѣ при охлажденіи и происходитъ кристаллизациа. Полученные кристаллы ( $\text{KCl}$  I) болѣе или менѣе полно отдѣляютъ отъ маточнаго раствора и отъ хлористаго натрія въ ящикахъ съ рѣшетчатымъ дномъ, пробѣливая ихъ сначала растворомъ хлористаго калия, а затѣмъ нѣсколько разъ чистой водой и доводя продуктъ до содержанія въ немъ хлористаго калия отъ 80 до  $98\%$ . Для того, чтобы получить  $98\%$ -ный хлористый калий, надо схватить отъ 4 до 6 пробѣлокъ водой, при чемъ вмѣстѣ съ вымывающимся хлористымъ натріемъ растворяется также до  $\frac{1}{3}$  хлористаго калия. Отдѣленіе кристалловъ на центробѣжкахъ или путемъ отсасыванія въ данномъ случаѣ не пригодно, такъ какъ при пробѣлкѣ необходимо удалить твердый хлористый натрій.

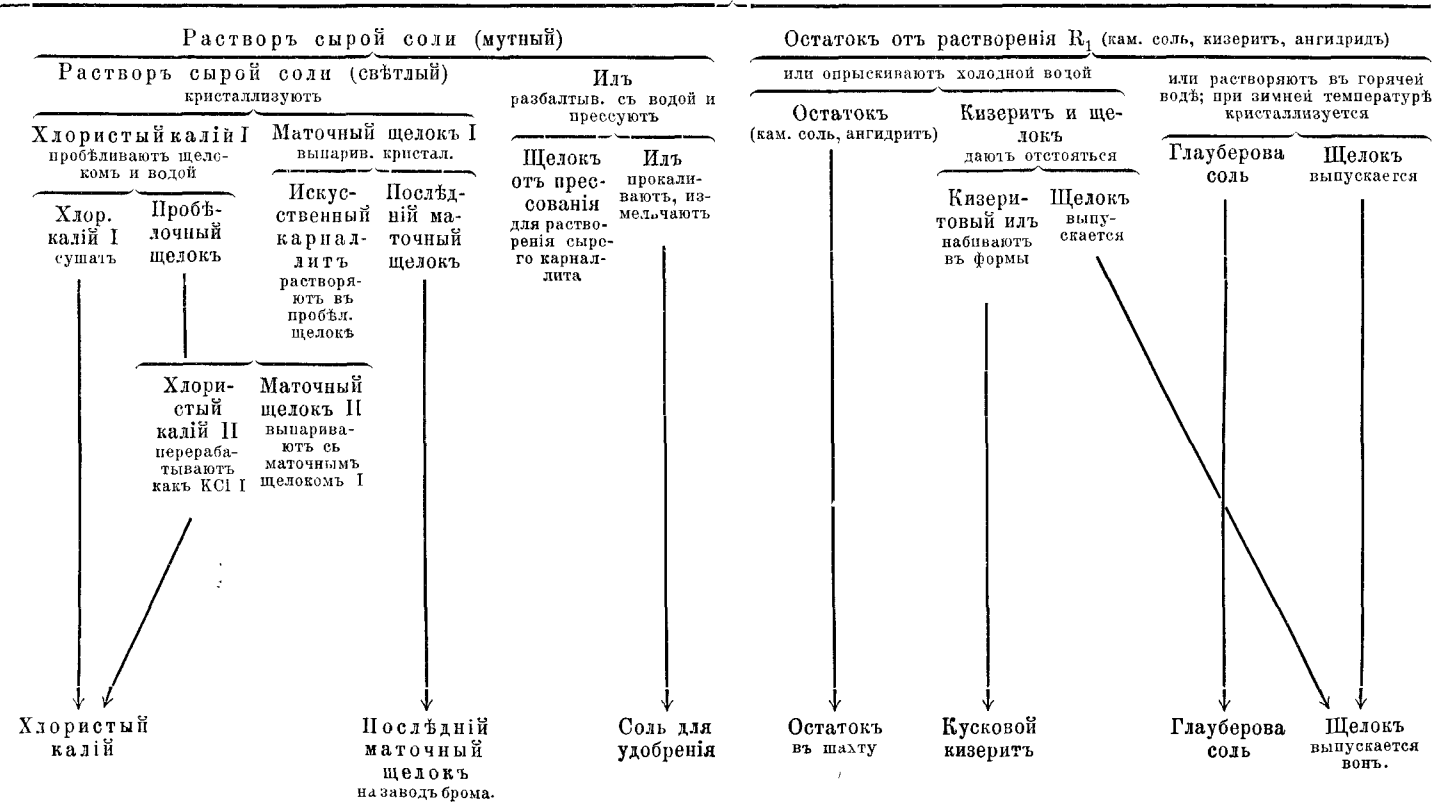
Маточный растворъ отъ хлористаго калия I (маточный щелокъ I см. таблицу на слѣдующей страницѣ) выпариваютъ до уд. вѣса 1,3, при чемъ все время выдѣляется  $\text{NaCl}$ ; освѣтленный горячій щелокъ съ содержаніемъ свыше  $30\%$   $\text{MgCl}_2$  поступаетъ въ сосуды для кристаллизациі, гдѣ выдѣляется искусственный карналлитъ и  $\text{NaCl}$ . Продуктъ этой кристаллизациі растворяютъ въ пробѣлочныхъ водахъ отъ  $\text{KCl}$  I и получаютъ такимъ образомъ кристаллы хлористаго калия II, которые также подвергаютъ пробѣлкѣ; маточный щелокъ отъ  $\text{KCl}$  II (маточный щелокъ II) поступаетъ на выпариваніе.

Маточные щелока отъ искусственнаго карналлита, богатые хлористымъ магніемъ—„последніе маточные щелока“—идутъ на заводъ для добыванія брома и затѣмъ выливаются вонъ (стр. 108). Въ настоящее время удается получать до  $90\%$  содержащагося въ сыромъ матеріалѣ хлористаго калия; остальная часть тернется въ остаткахъ отъ растворенія, въ осадкѣ отъ освѣтленія, въ кристаллизациі  $\text{ClNa}$  и въ послѣднихъ маточныхъ щелокахъ.

# Переработка карналлита.

Сырой карналлитъ

растворяютъ въ маточномъ щелоѣ.



Переработка *сильвинита* и *твердой соли* производится такимъ же образомъ, какъ и карналлита, только размоль идетъ болѣе тонкій и для ускоренія работы въ котелъ для растворенія помѣщаютъ еще мѣшалку. Важно, чтобы кизеритъ растворялся при этомъ по возможности въ малыхъ количествахъ, такъ какъ иначе будетъ выкристаллизовываться двойная сѣрно-кислая соль магнезіи и калия. Точно такъ же весьма существенно не имѣть отбросныхъ послѣднихъ маточныхъ щелоковъ или, иначе говоря, количество ихъ должно соответствовать имѣющемуся на лицо количеству хлористаго магнезія; въ такомъ случаѣ остающіеся отъ кристаллизаціи  $KCl$  и насыщенные  $NaCl$  маточные щелока вновь возвращаются въ производство для выщелачиванія новыхъ количествъ сырой соли. Чтобы избѣжать увеличенія объема ихъ при кипяченіи, послѣднее ведутъ при помощи глухого пара. Болѣе большая часть „твердыхъ солей“ и сильвинитовъ не идетъ на переработку, а поступаетъ прямо въ продажу, какъ удобрительныя соли (группа 3 и 4), и на заводѣ подвергается только размолу.

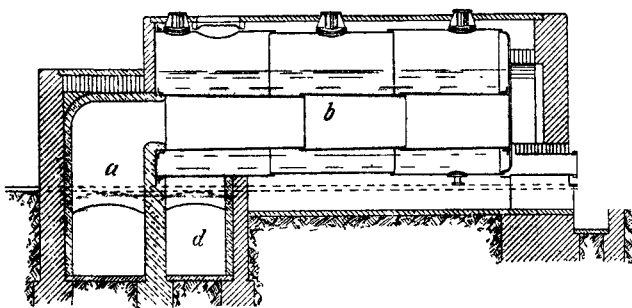


Рис. 55.

На заводахъ калийныхъ солей весьма важной станціей является *выпарная станція*, въ особенности для карналитовыхъ маточныхъ щелоковъ. До сихъ поръ работали болѣе частью въ большихъ трубчатыхъ котлахъ (рис. 55) въ 60—80 куб. м. емкости, которые, во избѣжаніе пригоранія солей, обогреваются не снизу, а при помощи внутреннихъ жаровыхъ трубъ, подобно трубчатымъ паровымъ котламъ. Изъ точки *a* пламенные газы поступаютъ

направо по срединной жаровой трубѣ *b*, затѣмъ идутъ налѣво назадъ по двумъ боковымъ трубамъ и удаляются въ дымовой каналъ *d*; *c* служитъ для опорачиванія содержимаго котла. Котлы устроены закрытыми, такъ что развивающійся въ нихъ паръ можетъ быть пущенъ на подогреваніе маточныхъ щелоковъ.

Гораздо болѣе совершенными являются современные *многокорпусные выпарные аппараты*, построенные по принципу такихъ же аппаратовъ въ сахарномъ производствѣ, въ которыхъ отработанный паръ используется въ гораздо болѣе высокой степени. Они требуютъ специальныхъ приспособленій для постоянного удаленія выпадающихъ изъ щелока солей. Имѣется цѣлый рядъ конструкцій такихъ аппаратовъ, такъ напр. есть трехкорпусный аппаратъ Зельфштрёма; весьма распространенъ своеобразно устроенный двухкорпусный аппаратъ Шульгена, фирмы Зауэрбрей въ Стассфуртѣ, изображенный на рис. 56. Аппаратъ состоитъ изъ двухъ одинаковыхъ системъ; система I детальнѣе разработана на рисункѣ, чѣмъ система II. Соляной растворъ поступаетъ черезъ подогреватель (холодильникъ) *G* сперва въ систему II и циркулируетъ черезъ выдѣлитель соли *C'*, нагреватель *A''*, подъемную трубу *D''*, пароотдѣлитель *B''* и спускную трубу *F''*; затѣмъ, подвергнувшись уже сгущенію, онъ по *Q* поступаетъ въ систему I, гдѣ онъ циркулируетъ по аналогичнымъ аппаратамъ *C'*, *A'*, *D'*, *B'*, *F'*. Паръ изъ котла сначала нагреваетъ концентрированный щелокъ въ трубчатомъ нагревателѣ *A'*; выходящая изъ *A'* и энергично поднимающаяся по трубкѣ *D'* смѣсь щелока и пара (въ верхней части *D'* кипѣніе жидкости происходитъ болѣе энергично, чѣмъ внизу), отдѣляется отъ пара въ пароотдѣлитель *B'*, а щелокъ вмѣстѣ съ выкристаллизовавшейся солью спускается въ отдѣлитель соли *C'*, гдѣ и происходитъ отдѣленіе соли отъ щелока; отсюда соль подается шнекомъ на фильтрпрессъ *O'*. Паръ изъ щелока системы I проходитъ по трубѣ *P* въ нагреватель *A''*; паръ изъ щелока системы II проходитъ по *R* въ подогреватель *G* и оттуда въ конденсаторъ *HK*, который при помощи выпрыскиванія воды (*y* *J*) и воздушнаго насоса *NM* выкачиваетъ пары и газы изъ системы I и косвенно изъ системы II. Большая высота трубъ *D''* и *D'* (свыше 10 метровъ) обуславливаетъ энергичную циркуляцію щелока, препятствующую солямъ осѣдать на стѣнкахъ.



### Сѣрноокислый калий.

Въ настоящее время сѣрноокислый калий болѣе не готовятъ изъ хлористаго калия и сѣрной кислоты, но по „мокрому“ способу—двойнымъ обмѣномъ водныхъ растворовъ хлористаго калия и сѣрноокислаго магнія, при чемъ, какъ промежуточный продуктъ, образуется двойная сѣрноокислая соль калия и магнія. Сырыми матеріалами для этого служатъ естественный чистый *силвинитъ*,  $KCl + NaCl$  и *кизеритъ*  $MgSO_4 \cdot H_2O$  или же смѣсь обоихъ—„твердая соль“; раньше примѣняли и *кайнитъ*  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ , но въ настоящее время находятъ болѣе выгоднымъ продавать его въ неизмѣненномъ видѣ.

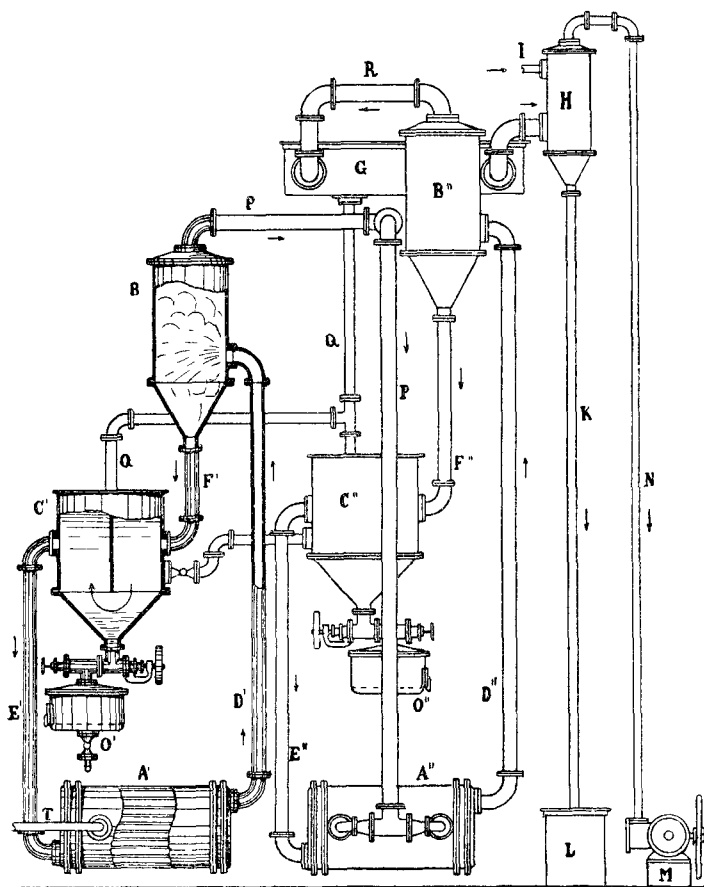


Рис. 56.

Если растворить въ горячей водѣ одинаковое число молекулъ  $KCl$  и  $MgSO_4$ , то при охлажденіи раствора выкристалливается двойной сульфатъ калия и магнія:  $2KCl + 2MgSO_4 = K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + MgCl_2$  и кромѣ того образуется, какъ видно изъ уравненія, хлористый магній, который противодѣйствуетъ указанному ходу реакции и затрудняетъ превращеніе въ сѣрноокислый калий до конца. Весьма мѣшаетъ также постоянная подмѣсь сырыхъ матеріаловъ—каменная соль, которая можетъ давать двойной сульфатъ калия и натрія  $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$ , тожественный съ естественнымъ минераломъ *глазеритомъ*; поэтому сырые матеріалы, подобно карналлиту, растворяютъ въ такомъ щелоки, который по возможности оставляетъ каменную соль въ нерастворенномъ видѣ.

Двойной сульфат калия и магния  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  кристаллизуется легко большими твердыми кристаллами, тождественными съ природнымъ *шённитомъ* (при меньшемъ содержаніи калия образуется *лангбейнитъ*  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ). Онъ находитъ широкое примѣненіе какъ удобрение, послѣ прокаливанія и размалыванія; содержитъ около 48—52%  $K_2SO_4$  и не болѣе 2,5% хлора. Большая часть этой двойной соли перерабатывается далѣе на *сѣрноокислый калий*. Уже простое выщелачиваніе холодной водой извлекаетъ изъ двойной соли  $MgSO_4$ , такъ что большая часть  $K_2SO_4$  остается въ чистомъ видѣ; полное же раздѣленіе достигается добавленіемъ хлористаго калия. Въ насыщенный растворъ двойного сульфата калия и магнія вносятъ при перемѣшиваніи и умѣренномъ подогреваніи твердый KCl въ количествѣ нѣсколько большемъ, чѣмъ эквивалентъ количеству Mg; при этомъ выдѣляется чистый сѣрноокислый калий:  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 3KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2 + KCl$ . Если въ растворѣ содержится болѣе чѣмъ 7%  $MgCl_2$ , то обратимая реакція не доходитъ до конца, а потому нельзя брать для этой цѣли карналлитъ вмѣсто KCl, какъ сырой матеріалъ. Маточные же щелока идутъ на карналлитовый заводъ.

Сѣрноокислый калий,  $K_2SO_4$ , кристаллизуется въ видѣ твердыхъ призмъ и не содержитъ воды. Онъ растворимъ въ 10 част. холодной воды, въ присутствіи же  $MgSO_4$  онъ легче растворяется въ видѣ двойной соли. Прокаленный и размолотый, съ содержаніемъ не менѣе 90% и почти безъ хлора, онъ представляетъ высокоцѣнное удобрение; кромѣ того, онъ примѣняется для изготовленія поташа и квасцовъ.

### Побочные продукты.

*Глауберова соль*,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Подобно сульфату калия, натріевый сульфатъ изготовляется на Стассфуртскихъ заводахъ мокрымъ путемъ изъ хлористаго натрія и сѣрнокислаго магнія. Въ водномъ растворѣ при низкой температурѣ NaCl и  $MgSO_4$  даютъ противоположную пару солей, вслѣдствіе труд-

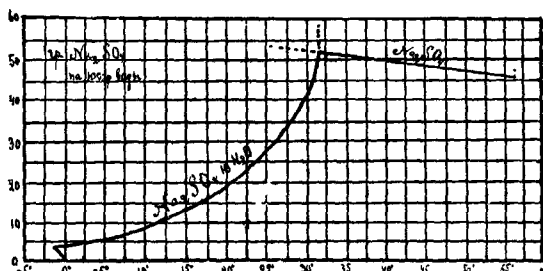


Рис. 57.

$SO_4Na_2$ , тогда какъ NaCl растворяется 35,7 гр., а  $MgSO_4$ —26 гр. Работа ведется только зимой.

Исходнымъ матеріаломъ являются остатки отъ растворенія карналлита, которые состоятъ, главнымъ образомъ, изъ каменной соли и кизерита (см. таблицу на стр. 103). Растворъ, который долженъ содержать нѣкоторый избытокъ NaCl, подвергаютъ освѣтленію и затѣмъ разливаютъ въ деревянные ящики, находящіеся на открытомъ воздухѣ, гдѣ въ одну изъ холодныхъ зимнихъ ночей происходитъ разложеніе, которому въ особенности способствуетъ перемѣшиваніе. Соль эту перекристаллизовываютъ еще одинъ разъ. Въ продажу она поступаетъ въ видѣ десятиводной соли или же, если кристаллизація шла при кипяченіи, въ безводномъ видѣ. Соль эта въ томъ отношеніи лучше обыкновеннаго сульфата по Леблану, что она не содержитъ кислоты и вообще чище послѣдней; ее примѣняютъ въ стеклянномъ производствѣ и въ красильномъ дѣлѣ.

*Кизеритъ*,  $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ . Большая часть остатка отъ растворенія карналлита и твердой соли перерабатывается на „кусовой“ кизеритъ. Остатокъ помѣщаютъ во вращающіеся сѣтчатые барабаны и опрыскиваютъ водой; хлористый натрій растворяется, кизеритъ же сначала не растворяется: мелкіе кристаллы кизерита уносятся со шлокомъ въ видѣ ила, который по отстаиваніи набиваютъ въ желѣзные формы, гдѣ онъ постепенно начинаетъ присоединять въ большемъ количествѣ кристаллизационную воду и затвердѣваетъ сплошнымъ кускомъ. Такой кизеритъ содержитъ около 60%  $\text{MgSO}_4$ , на ряду съ гипсомъ и т. д. и много воды; его затѣмъ, большей частью въ Англіи, перерабатываютъ на горькую соль  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ , идущую отчасти для медицинскихъ цѣлей, главнымъ же образомъ (къ сожалѣнію) на аппретуру легкихъ бумажныхъ тканей (большія количества горькой соли изготовляются также изъ греческаго магнезита при переработкѣ его на  $\text{CO}_2$ ).

*Послѣдніе маточные щелока*. На нѣмецкихъ калийныхъ заводахъ при переработкѣ карналлита ежегодно получается въ видѣ отброса свыше  $1\frac{1}{2}$  мил. тоннъ хлоромagneзическихъ щелоковъ съ 30%-нымъ содержаніемъ соли. До сихъ поръ не удалось использовать какъ-нибудь эти громадныя массы соли; попытки переработки ихъ на хлоръ или соляную кислоту были подавлены успѣхами электролитическаго полученія хлора. Небольшая часть ихъ идетъ на приготовленіе магнезіальныхъ препаратовъ; наибольшая же часть, по выдѣленіи изъ нея брома, нейтрализаціи и освѣтленіи, выпускается въ рѣки; если же спускъ солей въ рѣку невозможенъ, то эти щелока приходится выпаривать и вновь спускать въ шахты.

*Хлористый магній*,  $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , получается въ кристаллическомъ видѣ при выпариваніи послѣднихъ маточныхъ щелоковъ, по осажденіи изъ нихъ желѣза известью; плавится при  $117^\circ$  съ выдѣленіемъ воды и соляной кислоты. Его примѣняютъ какъ шликту въ ткацкомъ дѣлѣ и какъ аппретуру (для придаванія ткани мягкости), а также въ водномъ растворѣ для холодильныхъ машинъ. При смѣшеніи съ женой магнезіей крѣпкій растворъ хлористаго магнезія застываетъ въ такъ называемый „магнезіальный цементъ“ (см. далѣе).

*Гидратъ окиси магнезіи*,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , получаютъ, осаждаая растворъ хлористаго магнезія известковымъ молокомъ. Благодаря его меньшему эквивалентному вѣсу и растворимости сульфата, его часто примѣняютъ вмѣсто гидрата окиси кальція, какъ напр. при омыленіи жировъ и для осажденія гидрата окиси хрома.

*Магній* былъ впервые полученъ Бунзеномъ въ 1852-мъ году электролизомъ хлористаго магнезія. Въ настоящее время этотъ металлъ готовится на заводахъ въ Гемелингенѣ и Гриссгеймѣ (Электронъ) въ небольшомъ количествѣ электролизомъ расплавленнаго карналлита, къ которому прибавляютъ еще  $\text{NaCl}$ , а также плавиковога шпата и т. д.; такая смѣсь солей легче теряетъ воду и плавится, чѣмъ чистый  $\text{MgCl}_2$ . Болѣе детальнаго свѣдѣнія объ этомъ производствѣ не имѣется. Старый химическій способъ восстановленія хлористаго магнезія натріемъ совершенно оставленъ.

Магній—металлъ серебристо-бѣлаго цвѣта, еще болѣе легкій, чѣмъ алюминій; уд. вѣсъ его 1,74. На влажномъ воздухѣ онъ медленно окисляется, горячая же вода разлагается имъ съ выдѣленіемъ водорода. Его примѣняютъ для цѣлей освѣщенія въ видѣ порошка и лентъ; при горѣніи онъ испускаетъ ослѣпительно бѣлый свѣтъ. Весьма цѣннымъ, какъ кажется, является его сплавъ съ алюминіемъ—*магналий* съ 10—25% магнезіи: этотъ сплавъ—серебристо-бѣлаго цвѣта, устойчивъ на воздухѣ, легко подвергается обработкѣ и обладаетъ меньшимъ вѣсомъ, чѣмъ алюминій.

## Б р о м ъ.

Бромъ очень распространенъ въ природѣ: онъ постоянный спутникъ хлора. Онъ встрѣчается въ минеральномъ царствѣ въ видѣ бромистаго серебра, въ морской водѣ (0,006% = 60 гр. въ 1 куб. метрѣ), въ большемъ количествѣ въ нѣкоторыхъ разсолахъ (Шенебекъ, Соединенные Штаты) и въ Стассфуртскихъ соляхъ.

Последніе маточные щелока (Стассфуртъ) содержатъ въ 1 куб. м. около 3 кгр. или 0,15—0,35% брома въ видѣ  $MgBr_2$ ; въ настоящее время большая часть такихъ растворовъ идетъ на извлеченіе брома, котораго ежегодно получается около 500 тоннъ. Такое же количество добывается на американскихъ солеварняхъ, главнымъ образомъ, въ штатѣ Мичиганъ. Добываніе брома, которому начало въ Стассфуртъ было положено Франкомъ въ 1865 г., производится или непрерывнымъ пропусканіемъ хлора въ растворы хлористаго магнія, содержащіе бромъ, или періодической перегонкой маточнаго раствора съ перекисью марганца и сѣрной кислотой. Бромъ получаютъ также при помощи электролиза: токъ выдѣляетъ бромъ раньше хлора. Въ 1865 г. 1 кгр. брома стоилъ 50 мар., въ 1905 г.—2,6 марки.

Для непрерывнаго выдѣленія брома служить „дождевая башня“ изъ плотнаго песчаника или гранита; башня эта наполнена шамотовыми цилиндрами и имѣетъ внизу и вверху снабженное отверстиями дно изъ песчаника. Растворъ хлористаго магнія, распределяемый вверху башни при помощи глиняныхъ трубочекъ, равномерно стекаетъ по шамотовымъ цилиндрамъ, а навстрѣчу ему подымается токъ газообразнаго хлора, который получается въ нѣсколькихъ сосудахъ и поддерживается при помощи водяного вентиля всегда подъ однимъ и тѣмъ же давленіемъ; еще лучше примѣнять имѣющійся въ продажѣ дешевый жидкій хлоръ. Необходимо избѣгать избытка хлора, чтобы не образовался хлористый бромъ. Чтобы выдѣлять свободный бромъ, оставшійся раствореннымъ въ жидкости, обработанный хлоромъ маточный растворъ выпускаютъ изъ башни въ ниже стоящій сосудъ изъ песчаника, гдѣ его и нагреваютъ паромъ до кипѣнія. Пары брома по выходѣ изъ башни стучаются въ глиняномъ змѣевикѣ. Несгустившаяся часть паровъ брома поглощается въ особомъ сосудѣ, наполненномъ влажными желѣзными стружками.

При періодическомъ выдѣленіи брома употребляютъ такіе же ящики изъ песчаника или гранита, какъ и для полученія хлора; ихъ наполняютъ до  $\frac{1}{3}$  кусками перекиси марганца—нагрузкой, достаточной для 8-дневнаго производства. Точно отмѣренное количество сѣрной кислоты выдѣляетъ только бромъ, такъ какъ бромистый магній разлагается легче хлористаго магнія. Можно также прямо проводить въ щелокъ жидкій хлоръ и затѣмъ подвергнуть перегонкѣ.

Сырой бромъ, содержащій нѣсколько процентовъ хлора и летучія органическія вещества, очищается перегонкой надъ бромистымъ желѣзомъ въ песчаниковыхъ ящикахъ или въ стеклянныхъ ретортахъ, изъ которыхъ каждая помѣщена въ отдѣльную песчаную баню. Органическія примѣси, какъ менѣе летучія, остаются по большей части съ хлоромъ. Очистка эта особенно опасна вслѣдствіе большой ядовитости паровъ брома; помѣщенія нуждаются въ тщательной вентиляціи. Хранятъ бромъ въ безопасныхъ отъ огня помѣщеніяхъ, такъ какъ пожаръ въ складахъ брома нельзя тушить.

Стассфуртскій бромъ по большей части очень чистъ, почти свободенъ отъ хлора и йода; кипятить при  $63^\circ$ , затвердѣваетъ при  $-7,3^\circ$  и имѣетъ при  $0^\circ$  уд. вѣсъ 3.187. Въ продажу онъ поступаетъ въ прочныхъ стеклянныхъ бутылкахъ, вмѣщающихъ 2—4 кгр. брома. Примѣняется для приготовления эозина и другихъ красящихъ веществъ, также для бромистаго калия и натрія. Для приготовления бромистаго калия (Шерингъ) служитъ бромистоводородная соль закиси и окиси желѣза, которая получается пропусканіемъ паровъ брома черезъ мокрыя желѣзныя стружки, помѣщенныя въ ящики изъ песчаника; образующееся при этомъ соединеніе представляетъ крупные, черные, легко растворимые кристаллы.

## П о т а ш ь.

### А. Поташъ изъ хлористаго калия.

Добываніе поташа изъ стассфуртскаго хлористаго калия по способу Леблана впервые было введено въ 1863 г. въ Калькѣ, близъ Кельна. Форстеромъ и Грюнебергомъ. Затѣмъ возникло много другихъ заводовъ, но большая часть ихъ впослѣдствіи закрылась. До настоящаго времени существовалъ спросъ, главнымъ образомъ, на менѣе чистый поташъ, въ родѣ того продукта, который добывается изъ паточнаго угля, но, должно замѣтить, спросъ на чистый

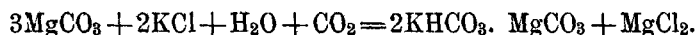
поташъ постоянно возрастаетъ. Кромѣ того поташу изъ хлористаго калия приходится выдерживать конкуренцію съ ѣдкимъ кали и поташемъ, получаемыми по электролитическому способу. Такимъ образомъ, способъ Леблана въ настоящее время является мало выгоднымъ. Работа по этому способу теперь производится лишь на одной или на двухъ фабрикахъ (Поммеренсдорфъ). Напротивъ, большія количества поташа получаютъ изъ хлористаго калия по магнезiальному способу. Аммиачный способъ непримѣнимъ для фабрикаціи поташа, такъ какъ двууглекислый калий слишкомъ легко растворимъ въ водѣ.

Въ 1905 г. въ Германіи было переработано на поташъ, главнымъ образомъ, по электролитическому способу (стр. 130) около 65,200 тоннъ стассфуртскаго хлористаго калия; въ другихъ странахъ эта соль не примѣняется для получения поташа (ср. стр. 100). Поташъ и ѣдкое кали употребляютъ въ стеклянномъ и мыловаренномъ производствѣ, въ производствѣ красокъ, для приготовления бромистаго, іодистаго и ціанистаго калия, щавелевой кислоты и другихъ препаратовъ. Въ 1905-мъ году вывозъ поташа изъ Германіи превышалъ ввозъ этого продукта на 10,260 тоннъ, а вывозъ ѣдкаго кали — на 22,200 тоннъ, при чемъ тонна того и другого продукта цѣнилась въ 350 марокъ.

Полученіе поташа по способу Леблана мало отличается отъ соотвѣтствующаго получения соды. Нѣкоторые различія обусловливаются болѣе сильнымъ химическимъ характеромъ калия и требуемой поэтому болѣе высокой температурой, точно такъ же, какъ иной растворимостью солей калия. Поташъ растворяется значительно легче, а сѣрнокислый калий труднѣе, чѣмъ соотвѣтственные соли натрія.

По возможности чистый 98—99%-ный хлористый калий обрабатывается въ сульфатныхъ печахъ сѣрною кислотой, какъ описано при сѣрноокисломъ натріи, при чемъ получается сѣрнокислый калий и соляная кислота. Если соляная кислота дешева, то сѣрнокислый калий готовятъ мокрымъ путемъ (ср. стр. 103). Сплавление сѣрноокислаго калия съ углекальціевою солью и углемъ производится въ *ручныхъ* или *револьверныхъ* печахъ совершенно такъ же, какъ при полученіи соды по способу Леблана; *выщелачиваніе* сырого поташа тоже ведется такъ, какъ выщелачиваніе соды. Щелокъ, полученный изъ сырого поташнаго плава, содержитъ много примѣсей: ѣдкое кали, сѣрно- и сѣрнистоокислыя, сѣрнистыя соединения, силикаты и значительное количество желѣза, которое находится въ растворѣ отчасти въ видѣ двойного соединенія сѣрнистаго калия и желѣза, отчасти же въ видѣ желѣзисто-синеродистаго калия. Растворъ карбонизируютъ и выпариваютъ, при чемъ сѣрнокислый калий, почти нерастворимый въ растворѣ поташа, выдѣляется въ осадокъ; выкристаллизовывается также желѣзисто-синеродистый калий  $K_4FeC_6 + 3H_2O$ , всегда образующійся при полученіи поташа въ количествѣ около  $\frac{1}{4}\%$  всего поташа. Сгущенный до 55° Вѣ красный поташный щелокъ вносятъ въ печь для прокалыванія, гдѣ его выпариваютъ до-суха и прокалываютъ; при этомъ  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  переходятъ въ нерастворимое состояніе. Массу растворяютъ еще разъ и вторично выпариваютъ (отличіе отъ соды по способу Леблана); такимъ образомъ получается очищенный кристаллическій поташъ,  $K_2CO_3 + 2H_2O$ , или же прокаленный безводный поташъ, содержащій 96—98%  $K_2CO_3$ .—Остатки отъ производства поташа тождественны съ содовыми остатками при способѣ Леблана.

**Магнезiальный способъ.** Въ теченіе послѣднихъ 10 лѣтъ въ Новомъ Стассфуртѣ поташъ получаютъ мокрымъ путемъ, при посредствѣ углекислаго магнеіа, по способу Энгеля, улучшенному Прехтомъ. Этотъ способъ до извѣстной степени сходенъ съ аммиачнымъ способомъ получения соды. Онъ основанъ на трудной растворимости двойной двууглекислой соли калия и магнеіа  $KHCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $4H_2O$ , которая выдѣляется въ видѣ трудно растворимаго кристаллическаго осадка при дѣйствіи углекислаго магнеіа и угольной кислоты на холодный водный растворъ хлористаго калия:



Двойную соль промываютъ растворомъ углекислаго магнеіа, а затѣмъ разлагаютъ, получая растворимый поташъ и почти нерастворимый углекислый магнеі; послѣдній снова употребляется для фабрикаціи поташа.

Разсматриваемому способу пришлось бороться со многими затруднениями, благодаря которым первый завод потерпел неудачу в 1885 г. С хлористым калием и  $\text{CO}_2$  реагирует легко лишь кристаллический тригидрат,  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Но этот последний устойчив лишь при температурах, лежащих ниже  $50^\circ$ , а при температурѣ выше  $50^\circ$ , особенно в присутствии концентрированного раствора хлористого калия, онъ легко превращается в студенистый двудонный гидрат углекислого магния,  $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который трудно вступает в реакции и совершенно не может быть отфильтрованъ. Двойную соль разлагаютъ, нагревая ее с водою под давлением, при чемъ получаютъ раствор поташа и основную углекислую соль магния; последнюю переводятъ в кристаллический тригидратъ, подвергая ее действию  $\text{CO}_2$  при  $30^\circ$ . Рядомъ с этимъ существуетъ другой способ разложения двойной соли, состоящий в томъ, что ее обрабатываютъ при  $20-30^\circ$  водою и гидратомъ окиси магния: при этомъ получается кристаллический тригидратъ, вновь годный къ употреблению, и раствор углекислого калия.

Раствор углекислого калия выпариваютъ, получая или *прокаленный поташъ*, который содержитъ 99—100%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , или же мелкіе кристаллы т. наз. *кристаллического поташа*,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поташъ, полученный по магнезальному способу, очень чистъ; в частности, онъ не содержитъ натрия, такъ какъ последний не образуетъ с углекислымъ магниемъ двойной соли, подобной двойной соли калия. Магнезальный способ стоитъ выше леблановскаго и успѣшно борется съ электролитическимъ способомъ.

*Ѣдкое кали.* Ѣдкое кали можетъ быть получено и получалось раньше, подобно Ѣдкому натру, изъ поташа при помощи Ѣдкой извести. Калийный щелокъ, подобно растворамъ Ѣдкаго натра, очищали выпариваніемъ и выкристаллизовываніемъ постороннихъ солей, а подъ конецъ нагреваніемъ с селитрой. Полученное Ѣдкое кали сплавляли. Этотъ способъ, по крайней мѣрѣ, в Германіи теперь не примѣняется и все количество Ѣдкаго кали готовится исключительно электролитическимъ путемъ (см. электролизъ).

## Б. Поташъ изъ древесной золы.

Страны, богатые лѣсами и бѣдные путями сообщенія, какъ, напр.: Канада, Россія, Швеція, Венгрія, Илірія и т. д.,—и теперь еще жгутъ деревья своихъ лѣсовъ, травы и степныя растенія с тою цѣлю, чтобы получить изъ нихъ поташъ („лѣсная зола“, „казанская зола“). В Россіи поташъ добывается также изъ соломы, степной травы и разводимыхъ в большомъ количествѣ ради масла подсолнечниковъ. Та часть калия, которая в растеніяхъ находится в соединеніи с органическими кислотами, при сжиганіи растеній переходитъ в углекислый калий. В 1867-мъ году в Россіи было 188 заводовъ поташа; в 1901-мъ году на одномъ заводѣ, в Саратовѣ, изъ 1260 тоннъ золы подсолнечниковъ было приготовлено 295 тоннъ поташа. Соединенные Штаты в 1900-мъ году получили 1755 тоннъ поташа изъ древесной золы. Еще и теперь в Германію ввозится изъ Россіи поташъ, полученный изъ растеній.

100 частей дерева, смотря по его сорту и по свойствамъ почвы, даютъ отъ 0,2 до 2% и болѣе золы, состоящей изъ углекислыхъ, сѣрнокислыхъ, фосфорнокислыхъ, хлористоводородныхъ и кремнекислыхъ солей калия, натрия, кальция, магния, желѣза, алюминія и т. д. в очень измѣняющихся количествахъ. Кора и листья значительно богаче золою, чѣмъ чистая древесина. По Шрётеру, ель, взятая цѣликомъ, даетъ на 100 кгр. высушеннаго на воздухѣ вещества 830 гр. золы, в которой содержится 23,6%  $\text{K}_2\text{O}$  и 6%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 100 кгр. сосны даютъ 570 гр. золы с содержаніемъ 14%  $\text{K}_2\text{O}$  и 1,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 100 кгр. березы—420 гр. золы, содержащей 19,3%  $\text{K}_2\text{O}$  и 0,7%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Такая древесная зола (или зола соломы и степной травы) перерабатывается на поташъ на поташныхъ заводахъ. Зола многократно выщелачиваютъ водою в деревянныхъ чанахъ с рѣшетчатымъ двойнымъ дномъ, покрытымъ слоемъ соломы, такъ называемыхъ „золыникахъ“, при чемъ первоначальные слабые растворы все болѣе и болѣе насыщаютъ поташемъ при обработкѣ ими новыхъ порцій свѣжей золы. Растворъ, содержащій 20—25% соли, выпариваютъ (прежде это дѣлали в горшкахъ—*Rot*—откуда названіе „поташъ“) и прокачиваютъ затѣмъ до-бѣла (т. е. до полного выгоранія частицъ угля) в пламенныхъ печахъ. Если сѣрнокислыя соли, выкристаллизовывающіяся во время выпариванія, вычерпываютъ, то получается „очищенный поташъ“. Выходъ поташа составляетъ нерѣдко только

около 10% взятой древесной золы. Состав поташа весьма изменчив: 50—80%  $K_2CO_3$ , 5—20%  $K_2SO_4$ , затѣмь  $Na_2CO_3$ ,  $KCl$  и другія соли. Раньше не умѣли получать изъ древеснаго поташа чистый углекислый калий и приготовляли этотъ послѣдній путемъ прокаливанія виннаго камня, кислаго виннокислаго калия, содержащагося въ богатомъ калиемъ виноградѣ.

### В. Поташъ изъ паточнаго (бардянаго) угля.

Въ настоящее время въ качествѣ матеріала для техническаго полученія поташа имѣетъ большое значеніе зола, добываемая изъ сахарной свеклы, т. наз. „паточный уголь“. Послѣдній является продуктомъ обугливанія свекловичной барды; онъ содержитъ въ себѣ весь калий, бывшій въ свекловичѣ. Эта отрасль промышленности была основана во Франціи въ 1859 году Дюбреномъ и повсемѣстно связана со свеклосахарнымъ производствомъ. Въ Германіи ежегодно получаютъ 27.000 тоннъ паточнаго угля, дающаго 15.000 тоннъ поташа; 100 кгр. патоки даютъ приблизительно 10 кгр. паточнаго угля.

Прежде всего изъ свекловичной патоки извлекаютъ сахаръ или же ее обрабатываютъ на спиртъ. Винокуренные заводы, которые вырабатываютъ спиртъ изъ патоки, по отгонкѣ спирта всегда пережигаютъ барду на бардяной уголь; точно такъ же поступаютъ и сепарационные заводы, работающіе по строичановому способу; при старыхъ же приемахъ извлеченія сахара, именно при помощи осмоса, получаютъ столь разбавленные осмозные воды, что выпаривать ихъ оказывается не выгоднымъ. Барду выпариваютъ и прокалываютъ въ открытыхъ пламенныхъ печахъ, при чемъ получается поташъ, смѣшанный съ малымъ количествомъ угля. Другой способъ состоитъ въ томъ, что выпаренную барду подвергаютъ сухой перегонкѣ въ закрытыхъ ретортахъ, переводя въ цѣнъ и т. д. улетучивающіяся азотъ-содержащіе соединенія; въ ретортахъ остается черный паточный уголь, содержащій 10% углерода.

Паточный уголь—полуспекшаяся масса солей—содержитъ весьма изменчивыя количества наиболѣе цѣнной составной части—поташа, по большей части отъ 40 до 70%. На почвахъ, богатыхъ поваренной солью, какъ напр. по Заалу, свекловица поглощаетъ много хлористыхъ соединеній, такъ что преобладающею составною частью паточнаго угля является не поташъ, а хлористый калий и сода. Только калий, связанный съ органическими кислотами, даетъ при прокалываніи углекислую соль. Два образчика паточнаго угля имѣли составъ:

|                                     | I     | II    |
|-------------------------------------|-------|-------|
| $K_2CO_3$ . . . . .                 | 59,0% | 37,7% |
| $KCl$ . . . . .                     | 15,2  | 20,8  |
| $K_2SO_4$ . . . . .                 | 4,3   | 3,1   |
| $Na_2CO_3$ . . . . .                | 15,1  | 30,8  |
| $K_2S$ и $K_2S_2O_3$ . . . . .      | 0,5   | } 7,6 |
| Вода и нерастворимый остатокъ . . . | 6,0   |       |

Подвергая дробной кристаллизациі смѣсь солей, полученную изъ паточнаго угля, выдѣляютъ отдѣльныя составныя части этой смѣси въ болѣе или менѣе чистомъ состояніи; въ Германіи это производится на особыхъ заводахъ (д-ръ Дюрре—въ Магдебургѣ, Рослау и др.).

Паточный уголь размалываютъ и затѣмъ выщелачиваютъ водой; растворъ долженъ быть безцвѣтенъ, т. е. всѣ органическія вещества должны быть разрушены вполне. Отфильтровавъ черезъ фильтпрессы, прозрачный растворъ выпариваютъ на желѣзныхъ сковородахъ, нагреваемыхъ посредствомъ продолженныхъ въ нихъ жаровыхъ трубъ, при чемъ выдѣляются только четыре соли:  $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $Na_2CO_3$  и  $NaKCO_3$ , между тѣмъ какъ углекислый калий остается въ растворѣ. Прежде всего выкристаллизовывается трудно растворимый въ растворѣ поташъ  $K_2SO_4$ , потомъ, при охлажденіи, изъ раствора выдѣляется  $KCl$ . Выпариваніе и охлажденіе жидкости повторяютъ нѣсколько разъ; при извѣстной концентраціи, во время выпариванія выдѣляется  $Na_2CO_3$ , а при охлажденіи— $KCl$ . Такую обработку жидкости продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока въ растворѣ останется лишь малое количество хлористыхъ соединеній.

Подъ конецъ слѣдуетъ обильная кристаллизація моноклиническихъ кристалловъ углекислаго калия-натрія  $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который или отдѣляютъ для дальнѣйшей переработки, или же растворяютъ въ новой порціи поташнаго щелока. Остаточный растворъ, содержащій главную массу углекислаго калия, выпариваютъ досуха въ пламенныхъ печахъ на поду изъ шамотныхъ кирпичей и осторожно прокачиваютъ; получается бѣлая, неспекшаяся масса, которая имѣетъ, напр., такой составъ: 95%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и по 1%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KCl}$ . Побочные продукты—сода,  $\text{KCl}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ —отдѣляются на центробѣжкахъ и пробѣливаются. Это отдѣленіе производится гораздо легче, если предварительно перевести углекислыя соли въ жидкія щелоки. На нѣкоторыхъ фабрикахъ такое отдѣленіе солей не ведутъ до конца, а выпускаютъ въ продажу продуктъ, содержащій 80—85% и даже 60—65%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Богемія, Венгрія).

### Г. Поташъ изъ овечьяго пота.

Этотъ поташъ животнаго происхожденія, вырабатываемый ежегодно въ количествѣ около 2-3,000 тоннъ, доставляется овцами, выдѣляющими вмѣстѣ съ потомъ большія количества калийныхъ солей. Немытая шерсть содержитъ 50% и болѣе пота и грязи, которые отдѣляются промываніемъ; изъ нихъ 20% составляютъ растворимыя калийныя соли:  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , калийныя соли жирныхъ кислотъ: олеиновой, стеариновой, валеріановой, уксусной и др., образовавшихся, вѣроятно, путемъ омыленія жировъ, а также натріевыя и амміачныя соли; изъ нерастворимыхъ веществъ содержатся эфиры холестерина и изохолестерина. Выдѣленіе калия стоитъ въ связи съ питаніемъ овецъ и образованіемъ шерсти: лучшіе сорта шерсти содержатъ больше, низшіе же сорта ея и шерсть дурно питаемыхъ овецъ—меньше калия. Въ 1859-мъ году Момене и Рожеле впервые переработали промывныя воды шерсти на поташъ; въ настоящее время это производится почти на всѣхъ большихъ заводахъ, гдѣ промывается шерсть: въ Бременѣ, въ Дёренѣ близъ Ганновера, въ Хемницѣ, во Франціи и Бельгіи; одновременно извлекается и *шерстяной жиръ*.

Грязная шерсть, не подвергавшаяся мытью на самихъ овцахъ, выщелачивается два и болѣе разъ холодной водой въ желѣзныхъ или деревянныхъ чанахъ, вращающихся на двухъ напфахъ; растворъ, насыщенный до 10—12° Вѣ, выпариваютъ въ пламенныхъ печахъ и прокачиваютъ. Въ Дёренѣ изъ 5,000 кгр. шерсти ежедневно получается 152 кгр. сырого поташа со среднимъ составомъ: 78,5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5,7%  $\text{KCl}$ , 2,8%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 4,6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5% нерастворимыхъ и 3% органическихъ веществъ. Поташъ изъ овечьяго пота значительно чище, а именно—бѣднѣе углекислымъ натріемъ, чѣмъ поташъ изъ паточнаго угля, и поэтому его легче перерабатывать; большая часть золы изъ овечьяго пота, добываемой въ Германіи, перерабатывается на заводѣ Гензеля и К° въ Лезумѣ.

При промываніи сырой шерсти холодной водой образуется щелокъ, который извлекаетъ часть нейтральныхъ жировъ (эфиры холестерина и пр.), которые разрушаются при прокаливаніи. За выщелачиваніемъ на холоду слѣдуетъ многократное промываніе шерсти горячей мыльной водой; послѣдняя извлекаетъ главную массу жировъ и служитъ потомъ для полученія шерстяного жира (ланолина, см. ниже жиры).

### Зола водорослей. Іодъ.

При пережиганіи морскихъ водорослей, на берегахъ Нормандіи, Бретани и Шотландіи, получается зола, которая въ Нормандіи называется „варекъ“, а въ Шотландіи—„кельпъ“. Въ Норвегіи и Японіи также появилась эта отрасль промышленности. Выброшенные на берегъ морскія водоросли сжигаются мѣстными жителями на открытомъ воздухѣ, хотя большая часть этихъ водорослей сгниваетъ на мѣстѣ или же служитъ въ качествѣ удобрения. Въ 1896 г. изъ одной мѣстности въ Норвегіи было вывезено 3 милліона килограммовъ золы водорослей, цѣною по 10 пфенниговъ за кгр. Зола водорослей, служившая прежде источникомъ соды, теперь имѣетъ нѣкоторое значеніе въ качествѣ матеріала для полученія солей калия и іода. Но значеніе этого матеріала сильно



уменьшилось, благодаря возможности получать соли калия изъ Германіи, а іодъ— изъ Южной Америки. Въ золѣ водорослей больше солей натрія, чѣмъ солей калия. Цѣнная составная часть золы—іодъ, который находятъ не въ морской водѣ, а лишь въ организмахъ, обитающихъ въ морѣ. Но обугливаніе водорослей въ закрытыхъ сосудахъ обходится слишкомъ дорого, при сжиганіи же водорослей на открытомъ воздухѣ часть іода теряется.

Сплавленная или спекшаяся зола содержитъ 0,2—2% іода въ видѣ солей іодистоводородной и іодноватой кислотъ. Ее выщелачиваютъ водой, а затѣмъ раздѣляютъ соли калия и натрія путемъ фракціонированной кристаллизаціи, подобно тому, какъ при переработкѣ паточнаго угля (стр. 111). Получающійся въ концѣ операціи маточный растворъ служитъ для полученія іода или солей іодистоводородной и іодноватой кислотъ или же, наконецъ, іодоформа, который получаютъ, обрабатывая маточный растворъ солью хлорноватистой кислоты и спиртомъ. Одна большая фабрика въ Глазго ежегодно перерабатывала 12,000 тоннъ кельпа, получая 5,000 тоннъ солей натрія (главнымъ образомъ соды), 2,500 тоннъ хлористаго калия, 1,500 тоннъ сѣрнистаго калия, 1,000 тоннъ сѣры и 65 тоннъ іода. Во Франціи зола морскихъ водорослей перерабатывается на 7, въ Японіи—на 5 фабрикахъ.—Органическое вещество морскихъ водорослей при дѣйствіи щелочей даетъ въ высшей степени клейкое вещество, т. наз. *норжинъ*, которое примѣняется для склеиванія и для аппретированія.

Главная масса іода получается изъ маточныхъ растворовъ чилийскаго селитры, добываемой на южно-американскихъ фабрикахъ. Однѣ эти фабрики могли бы доставить іода больше, чѣмъ его требуется на всемъ земномъ шарѣ, но какъ количество добываемаго іода, такъ и цѣны на него устанавливаются по соглашенію фабрикантовъ. Фабрики Чили могли бы ежегодно получать около 3,800 тоннъ іода, между тѣмъ ихъ экспортъ достигаетъ 300—500 тоннъ. Въ 1904-мъ году Европа израсходовала 400 тоннъ іода, при чемъ ббольшая часть его пришлась на долю Германіи. Въ 190<sup>3</sup>/<sub>4</sub> году въ Лондонѣ цѣна за кг. іода доходила до 18—22 марокъ. Свободный іодъ примѣняется въ красильномъ производствѣ, однако большее количество его употребляется въ видѣ іодистаго калия и іодоформа.

Количество іода, содержащагося въ неочищенной селитрѣ, очень непостоянно: оно колеблется въ предѣлахъ отъ 0,006 до 0,38%. Большая часть этого іода входитъ въ составъ іодноватокислаго натрія. Маточный растворъ, остающійся послѣ выкристаллизованія селитры, обрабатываютъ точно опредѣленнымъ количествомъ кислаго сѣрнистокислаго натрія, благодаря чему выдѣляется іодъ изъ іодноватой кислоты:  $2\text{NaJO}_3 + 2\text{NaHSO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Если же прибавить нѣсколько большее количество  $\text{NaHSO}_3$  до кислой реакціи раствора, то выдѣляется іодъ и изъ іодистоводородной кислоты:  $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Іодъ, выдѣлившійся въ видѣ илстой массы, отпрессовываютъ въ мѣшкахъ или фильтпрессахъ, послѣ чего его весьма медленно возгоняютъ изъ большихъ жѣлѣзныхъ цилиндровъ въ рядъ глиняныхъ приемниковъ, вставленныхъ одинъ въ другой. Необходимый для реакціи кислый сѣрнистокислый натрій получаютъ изъ селитры слѣдующимъ образомъ. Селитру восстанавливаютъ посредствомъ накаиванія съ углемъ, выщелачиваютъ и въ растворъ прибавляютъ сѣрнистую кислоту. Большая часть маточныхъ растворовъ селитры не подвергается переработкѣ на іодъ.

### Хромовокислые калий и натрій.

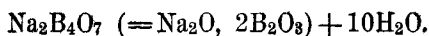
Изъ хромистаго жѣлѣзняка,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ , при прокаиваніи его съ содой и ѣдкой известью при доступѣ воздуха, получается хромовокислый натрій, который выщелачиваютъ водой, обрабатываютъ сѣрной кислотой и вычисленнымъ количествомъ хлористаго калия и получаютъ такимъ образомъ трудно растворимый красный *двухромовокислый калий, хромикъ*  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Теперь предпочитаютъ изготовлять хромовую соль натрія, легко растворимую и трудно подвергающуюся очищенію, но зато болѣе дешевую. Выщелоченный водой изъ сплава и нѣсколько сгущенный растворъ соли обрабатываютъ такимъ количествомъ сѣрной кислоты, какое необходимо, чтобы хромовокислый натрій превратился въ двухромовокислый, а затѣмъ выпариваютъ, при чемъ во время

самого выпариванія выкристаллизовывается безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а при охлажденіи выпадаетъ чистая *двухромовонатріевая соль*  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  въ видѣ большихъ красныхъ кристалловъ. Средніе хромовокислые калий и натрій  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  получаютъ изъ двухромовокислыхъ соединений дѣйствіемъ на послѣднія ѣдкаго кали или натра.

Прежде производство хромовокислыхъ солей было сосредоточено исключительно въ Шотландіи, въ настоящее же время Германія (Сольвей, Поммеренсдорфъ, Альбертъ и К<sup>о</sup>) также изготовляетъ большое количество хромовокислыхъ солей, главнымъ образомъ, солей натрія и хромовыхъ квасцовъ, и вывозитъ значительное количество этихъ продуктовъ. Соли хромовой кислоты употребляются какъ хорошее окислительное средство, напр., для полученія антрахинона; получающіеся въ слѣдствіе возстановленія растворы солей окиси хрома осаждаютъ известью и, прокаливая въ пламенныхъ печахъ окись хрома съ известью, превращаютъ первую вновь въ хромовую кислоту; еще лучше производится такая регенерація хромовой кислоты въ Гёхстѣ простымъ электролизомъ (безъ добавки химическихъ реактивовъ) маточныхъ растворовъ, получившихся по окончаніи окисленія. Далѣе, растворимыя хромовокислыя соли примѣняются для полученія хромовыхъ красокъ—желтаго и краснаго хромовокислаго свинца (*крона*), хромовыхъ квасцовъ и зеленой окиси хрома; точно такъ же громадные количества ихъ идутъ въ настоящее время на хромовое дубленіе кожи.

*Марганцовокалиевую соль*,  $\text{KMnO}_4$ , получаютъ, сплавляя пиролюзитъ съ ѣдкимъ натромъ и бертоллетовой солью или селитрой, выщелачивая образовавшійся марганцовистокислый калий и насыщая растворъ угольной кислотой; еще лучше обрабатывать марганцовистокислый калий озономъ, который все количество соли марганцовистой кислоты окисляетъ въ соль марганцовой кислоты. Растворъ фильтруютъ черезъ азбестъ и выдѣляютъ изъ него кристаллы марганцовокислаго калия путемъ выпариванія. Превращеніе зеленой марганцовистокалиевой соли въ марганцовокислый калий происходитъ и при дѣйствіи электрическаго тока, но этотъ способъ, повидимому, не примѣняется въ технику. Марганцовокалиевая соль примѣняется какъ окислитель, дезинфекцирующее и бѣлящее средство.

### Бура.



Изъ тосканскихъ фумаролъ, которыя начали разрабатываться съ 1815 г., ежегодно добывается до 2,500 тоннъ борной кислоты и буры; на всемъ же земномъ шарѣ этихъ продуктовъ ежегодно добывается около 14,000 тоннъ. Тоскана, какъ поставщикъ буры, потеряла свое первенствующее значеніе, когда въ Калифорніи было открыто большое озеро, въ водѣ котораго растворена бура, а въ чилийскихъ кордильерахъ были найдены большія залежи *боронатро-кальцита* ( $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{CaO}, 6\text{B}_2\text{O}_3, 18\text{H}_2\text{O}$ ) и, наконецъ, въ Невадѣ и Малой Азіи были открыты *бораты кальція* (борокальцитъ или пандермитъ,  $\text{CaO}, 2\text{B}_2\text{O}_3, \text{aq.}$ ; колеманитъ,  $2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3, \text{aq.}$ ). Въ средніе вѣка изъ Тибета получали природную буру, т. наз. „тинкаль“, которая цѣнилась очень дорого. Стассефуртъ ежегодно доставляетъ свыше 200 тоннъ *борацита*,  $6\text{MgO}, 8\text{B}_2\text{O}_3, \text{MgCl}_2$ . Слѣды борной кислоты содержатся въ водѣ и во всякой почвѣ.

Въ настоящее время большую часть буры получаютъ, разлагая природные бораты кальція кипящимъ растворомъ соды, къ которому прибавленъ  $\text{NaHCO}_3$ ; при этомъ известь осаждается въ видѣ углекислой соли. Послѣ ея удаленія изъ горячихъ растворовъ выдѣляютъ неочищенную буру и очищаютъ эту послѣд-

нюю путем однократного перекристаллизовывания, которое ведут очень медленно. Благодаря тому, что исходные материалы содержат значительные количества гипса и  $\text{NaCl}$ , производство буры сопряжено с затруднениями, которые особенно велики, если исходным материалом служит боронатрокальцит. Свободная *борная кислота*,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ , получается из Италии, а также производится из борачита при действии на него соляной кислоты.

Буря применяется для получения легкоплавких стекол, эмалей, глазурей, красок для фарфора; при плавлении и припайвании металлов (как растворитель окисей металлов); как подмесь к глянцовитому крахмалу. Кроме того, она нередко употребляется как консервирующее средство для питательных веществ, особенно в Америке. Последний способ применения буры не заслуживает одобрения, так как ее ни в коем случае нельзя считать безвредным веществом.

### Соединения бария.

Производство бариевых препаратов—хлористого бария, перекиси бария, литопоновых бѣлилъ и осажденного сернистого бария—ведется теперь в широких размерах. Обычным исходным материалом для него служит очень распространенный в природе *тяжелый шпатъ*,  $\text{BaSO}_4$ , который образует кристаллы ромбической системы. При прокаливании с углем это соединение без труда восстанавливается в сернистый барий, который легко вступает в разного рода реакции.

*Хлористый барий*,  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Хлористый барий большею частью готовится на старых содовых заводах системы Леблана в оставленных без употребления содовых печах. В качестве материалов для производства служат тонко измельченный тяжелый шпатъ, уголь и раствор хлористого кальция, получающийся в виде отброса при регенерации перекиси марганца по способу Вельдона. Сконцентрировавъ этот раствор и тщательно перемешав его с тяжелым шпатом и углем, смесь прокаливают. Работа ведется совершенно так же, как и при получении соды по способу Леблана; смесь сплавляют в ручной содовой печи при постоянном помешивании и получают пористый сплав хлористого бария (подобный содовому плаву), который состоит из хлористого бария и сернистого кальция; выщелачивание этого плава производится по способу Шанкса. Полученный при выщелачивании раствор карбонизируют для удаления небольших количеств сероводорода и выпаривают в железных чренах до кристаллизации. В продажу хлористый барий поступает в кристаллическом, очищенном и прокаленном (безводном) виде. Остатки от выщелачивания, содержащие сернистый кальций, подобно содовым остаткам, могут быть перерабатываемы с целью получения серы и серноватистонаатриевой соли.

*Азотнокислый барий*,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , получают при двойном разложении чилийской селитры с хлористым барием. Азотнокислый барий довольно трудно растворим в воде, а потому его можно отделить от поваренной соли промыванием и однократной кристаллизацией. Эта соль, под названием баритовой селитры, входит в состав различных взрывчатых веществ; но преимущественно она применяется для получения *перекиси бария*,  $\text{BaO}_2$ . Азотнокислый барий прокаливают в гессенских тиглях, конденсируя выделяющиеся при этом пары окислов азота; затем через разбитую в куски, очень пористую окись бария пропускают при температурах  $600^\circ$ — $700^\circ$  ток сухого воздуха, лишенного углекислоты. Перекись бария служит материалом для получения перекиси водорода (применяющейся для бѣленія), а также для получения кислорода. Во Франции ежегодно получают свыше 1,000 тонн  $\text{BaO}_2$ .

Другим, более редким, минералом, содержащим барий, является *витеритъ*,  $\text{BaCO}_3$ . При накаливании в обыкновенном пламени этот минерал не превращается в

окись барія, однако послѣдняя получается, если витерить нагрѣть до температуры бѣлаго каленія въ токѣ газовъ, не содержащихъ водорода. Искусственно углекислый барій получаютъ изъ тяжелаго шпата, возстановляя его въ сѣрнистый барій и пропуская затѣмъ угольную кислоту въ водный растворъ этого соединения; выдѣляющійся при послѣдней операци  $\text{H}_2\text{S}$  сжигаютъ въ печахъ Клауса совершенно такъ же, какъ это дѣлаютъ при переработкѣ остатковъ содоваго производства по способу Леблана, и получаютъ сѣру. Гидратъ окиси барія,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , до сихъ поръ получаютъ изъ сѣрнистаго барія; при дѣйствіи воды этотъ послѣдній распадается на сульфидратъ и гидратъ окиси:  $2\text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{SH})_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$ . Полученный растворъ обрабатываютъ окисью мѣди или же окисью цинка, при дѣйствіи которыхъ сульфидратъ барія даетъ гидратъ окиси барія.

Изъ всѣхъ соединений барія наиболѣе обширное примѣненіе имѣютъ осажденный сѣрноокислый барій (blanc fixe) и литопоновыя бѣлила, получаемыя изъ сѣрнистаго барія (см. красящія вещества).—Значительныя количества тяжелаго шпата и витерита примѣняются также непосредственно, при производствѣ баритовыхъ стеколъ.

## Хлоръ, хлорная известь и хлорноватокислые соли.

Лит.: *Höbling, Fabrikation der Bleichmaterialien, 1902.*

Производство хлора развилось одновременно съ производствомъ Леблановской соды и еще въ настоящее время много хлора и соединений, получаемыхъ изъ хлора, добывается изъ соляной кислоты, получающейся при производствѣ сульфата. Однако теперь бôльшая половина добываемаго хлора получается путемъ электролиза; этотъ послѣдній способъ вновь укрѣпляетъ изстари существовавшую связь между хлоромъ и щелочами. Всѣ попытки амміачно-содового производства превратить хлоръ поваренной соли въ какой-либо имѣющій рыночную цѣнность продуктъ не увѣнчались успѣхомъ; точно такъ же получение хлора и соляной кислоты изъ хлористаго магнія оказывается неспособнымъ выдерживать конкуренцію съ электролитическимъ способомъ.

Хлоръ служитъ, главнымъ образомъ, для бѣленія хлопчатобумажныхъ издѣлій и бумаги. Первоначально въ качествѣ бѣлящаго средства была предложена Жавелева вода (Парижъ, 1786)—водный растворъ хлорноватистокаліевой соли. Но она была неудобна для примѣненія въ промышленности, и лишь съ тѣхъ поръ, какъ Теннантъ въ Глазго нашелъ способъ полученія твердой, удобной для перевозки бѣлизной извести, начало развиваться искусственное бѣленіе, примѣняющееся теперь въ широкихъ размѣрахъ. Англія до настоящаго времени осталась главнымъ производителемъ бѣлизной извести. Этотъ продуктъ получался и теперь еще получается въ Англіи на Леблановскихъ фабрикахъ соды. Однако, у хлорной извести появился сильный конкурентъ въ видѣ бѣлизныхъ растворовъ, приготовляемыхъ изъ поваренной соли электролитическимъ путемъ на мѣстахъ потребления. Большое количество хлора употребляется для хлорирования въ производствѣ красящихъ веществъ и т. д.; для этой цѣли предназначенъ жидкій хлоръ, появившійся въ продажѣ. Хлорноватокислые соли калия и натрія служатъ для окисленія; кромѣ того, онѣ примѣняются для производства взрывчатыхъ веществъ.

Въ настоящее время на всемъ земномъ шарѣ ежегодно получаютъ около 250,000 тоннъ хлорной извести. Солей хлорноватой кислоты въ Европѣ получаютъ около 9,000 тоннъ. Въ 1905 г. въ Германіи было получено около 85,000 тоннъ бѣлизной извести, при чемъ 50,000 тоннъ этого продукта было приготовлено на счетъ хлора, полученнаго электролитическимъ путемъ. Вывозъ хлорной извести изъ Германіи превышалъ ввозъ ея

|                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| въ 1895 г. на              | въ 1905 г. на               |
| 2,300 тоннъ, по 150 марокъ | 30,300 тоннъ, по 90 марокъ. |

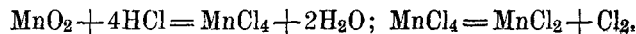
Напротивъ, вывозъ солей хлорноватой кислоты изъ Германіи былъ меньше ввоза ихъ въ Германію:

|                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| въ 1895 г. на           | въ 1905 г. на               |
| 75 тоннъ, по 820 марокъ | 1,020 тоннъ, по 530 марокъ. |

Столь большія измѣненія количествъ названныхъ продуктовъ и цѣнъ на нихъ обусловлены успѣхами электролитическаго способа получения хлора, достигнутыми въ теченіе послѣдняго десятилѣтія. Германія можетъ съ выгодною получать электролитическую хлорную известь, такъ какъ одновременно съ нею получаютъ ѣдкое кали или ѣдкій натръ. Напротивъ, производство солей хлорноватой кислоты перешло въ руки народовъ, располагающихъ дешевымъ источникомъ энергіи въ видѣ силы теченія рѣкъ и т. д.

## Хлоръ изъ соляной кислоты.

Превращеніе соляной кислоты въ хлоръ происходитъ посредствомъ окисленія ея богатыми кислородомъ соединеніями, какъ, напр.:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ . Это окисленіе дешевле всего производится при помощи перекиси марганца; реакція протекаетъ по слѣдующему уравненію:



Изъ остающагося по окончаніи реакціи раствора хлористаго марганца вновь регенерируется перекись марганца по способу Вельдона. Кислородъ воздуха также можетъ окислять соляную кислоту въ воду и свободный хлоръ, если смѣсь хлористоводороднаго газа и воздуха пропускать черезъ раскаленную хлористую мѣдь (способъ Дикона). Весьма распространенный въ прежнее время способъ Вельдона теперь считается не экономнымъ и примѣняется лишь тамъ, гдѣ нѣтъ возможности найти иное примѣненіе для соляной кислоты, или же тамъ, гдѣ, по мѣстнымъ условіямъ, нельзя утилизировать растворъ хлористаго кальція, получающійся при фабрикаціи хлора изъ соляной кислоты и пиролюзита

## Способъ Вельдона.

Въ Германіи пиролюзита мало, но богатые залежи его находятся въ Испаніи и на Кавказѣ. Онъ употребляется, кромѣ добыванія хлора, еще для полученія брома, іода, марганцовокаліевой соли, ферромангана и въ стеклянномъ производствѣ. Кромѣ перекиси марганца, онъ содержитъ другіе окислы марганца, окись желѣза и углекислую известь. Его цѣнность, какъ матеріала для фабрикаціи хлора, опредѣляютъ по содержанию въ немъ дѣйствующаго кислорода, т. е. того кислорода, который, реагируя съ соляной кислотой, образуетъ эквивалентное количество свободного хлора; кромѣ того, принимаютъ во вниманіе примѣсь углекислыхъ солей и окисловъ, лишь связывающихъ соляную кислоту, но не дающихъ при дѣйствіи ея хлора.

Такъ какъ при работѣ по способу Вельдона перекись марганца постоянно регенерируется, то производство хлора происходитъ преимущественно насчетъ регенерированной перекиси марганца, представляющей мелкую илистую, кашеобразную массу соединенія перекиси марганца съ ѣдкой известью; эта масса весьма легко реагируетъ съ соляной кислотой. Потеря небольшого количества перекиси марганца—2—3 ч. на 100 ч. бѣлизной извести, неизбежная при производствѣ, возмѣщается добавкой природнаго пиролюзита.

Разложеніе перекиси марганца производится только при помощи соляной кислоты. На первый взглядъ казалось бы болѣе выгоднымъ замѣнить половину соляной кислоты эквивалентнымъ количествомъ болѣе дешевой сѣрной, при чемъ въ результатѣ получился бы сѣрноокислый марганецъ; но регенерированіе перекиси марганца изъ сѣрноокислаго марганца при помощи ѣдкой извести является невозможнымъ, вслѣдствіе малой растворимости образующагося при этомъ сѣрноокислаго кальція. Добытый посредствомъ перекиси марганца „Вельдоновскій хлоръ“ очень концентрированъ: хлора въ немъ содержится до 90% по объему.

Приборы, въ которыхъ развивается хлоръ (*хлоровыдѣлители*), представляютъ собою полые внутри сосуды, составленные изъ 6—8 соединенныхъ между собою песчаниковыхъ или гранитныхъ плитъ, вышиной 3 метра и діаметромъ въ 2 метра. Эти приборы снабжены приводящими и отводящими трубками изъ шамотовой глины. Сначала наполняютъ хлоровыдѣлители соляной кислотой, затѣмъ, по мѣрѣ надобности, постепенно приливаютъ вычисленное количество вельдоновскаго ила, достигая такимъ образомъ равномернаго выдѣленія хлора. Подъ конецъ реакціи содержимое хлоровыдѣлителя нагревается до кипѣнія посредствомъ водяного пара, который приводится черезъ трубку, слѣпанную изъ песчаника. Если соляная кислота достаточно крѣпка (16—18° Вѣ), то она почти полностью вступаетъ въ реакцію. Въ дно хлоровыдѣлителя вдѣланъ кранъ, который служитъ для удаленія раствора

хлористого марганца; послѣдній течетъ изъ ряда хлоровыдѣлителей по крытому цементному желобу въ общій сборный цементированный бассейнъ. Когда работаютъ съ естественнымъ пиролюзитомъ, который вводится въ видѣ кусковъ, то въ хлоровыдѣлители вставляется еще дырчатое дно изъ песчаника; реакцію съ пиролюзитомъ проводятъ, нагревая содержимое хлоровыдѣлителя водянымъ паромъ. Для предприятий, нуждающихся въ небольшихъ количествахъ хлора, напр., для фабрикъ, бѣлящихъ при помощи газообразнаго хлора, часто употребляютъ небольшіе хлоровыдѣлители изъ обожженной глины (рис. 58). *A*—отверстіе, черезъ которое вводится пиролюзитъ; *B*—отверстіе для выхода хлора; *C*—для соляной кислоты; *D*—для водяного пара; *E*—отверстіе для вытекающаго марганцоваго раствора; *F*—рѣшетчатое дно.

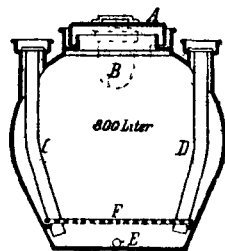


Рис. 58.

Для выключенія одного изъ хлоровыдѣлителей изъ системы газопроводы (для хлора) снабжены водяными запорами, наиболее простая конструкція которыхъ представлена на рис. 59. Между главнымъ проводомъ *A* и боковой газопроводной трубой *B* находится U-образная труба, соединенная съ *A* и *B* при се посредствомъ водяного запора. Если хотятъ выключить хлоровыдѣлитель, оканчивающійся трубой *B*, то черезъ трубку *c*, снабженную воронкой и запираемую внизу пробкой *f*, вводятъ въ *d* воду. Если затѣмъ потребуется вновь установить соединеніе, то выпускаютъ воду черезъ отверстіе *f*.

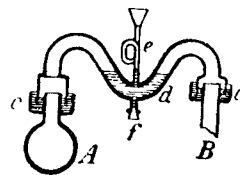


Рис. 59.

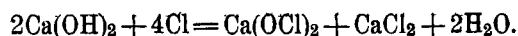
раемую внизу пробкой *f*, вводятъ въ *d* воду. Если затѣмъ потребуется вновь установить соединеніе, то выпускаютъ воду черезъ отверстіе *f*.

**Жидкій хлоръ.** Концентрированный, почти чистый Вельдоновскій хлоръ, а также хлоръ, получаемый электролитическимъ путемъ, можетъ служить для приготовления жидкаго хлора. Его впервые выпустилъ въ продажу въ 1888 г. „Баденскій заводъ анилина и соды“, послѣ того какъ было установлено, что въ отсутствіи воды хлоръ не дѣйствуетъ на желѣзо (Р. Кничъ). Собранный въ газгольдеръ надъ растворомъ  $\text{CaCl}_2$  (хлоръ въ немъ почти не растворимъ) газъ сжижается посредствомъ желѣзныхъ нагнетательныхъ насосовъ, для смазыванія которыхъ служитъ концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , подъ давленіемъ въ 12 атмосферъ въ желѣзныхъ трубахъ, охлаждаемыхъ водой; находящіеся въ хлоръ въ видѣ примѣси воздухъ и газообразный  $\text{ClH}$  уходятъ при этомъ черезъ вентиль. При работѣ по другому способу хлоръ сжижаютъ посредствомъ сильнаго охлаждения до  $-50^\circ$ , достигаемаго испареніемъ угольной кислоты, при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи. Получающаяся жидкость, зеленого цвѣта, температура кипѣнія которой равна  $-33.6^\circ$ , а удѣльный вѣсъ при  $+15^\circ$  — 1,43, поступаетъ въ продажу въ стальныхъ цилиндрахъ, вмѣщающихъ 60 кгр. Жидкій хлоръ примѣняется на заводахъ красокъ для хлорирования, а также для бѣленія въ отбѣльных отдѣленіяхъ. По имѣющимся свѣдѣніямъ, Германія ежегодно употребляетъ свыше 1,000 тоннъ жидкаго хлора (цѣна за кгр. — приблизительно 0,4 марки).

Для химически-дѣятельныхъ газовъ въ родѣ хлора предложены интересные нагнетательные насосы. Они состоятъ изъ цилиндровъ, выложенныхъ внутри свинцомъ, шамотнымъ камнемъ и т. д. Роль поршня играетъ какая-либо жидкость, напр., концентрированная серная кислота, уровень которой заставляютъ, посредствомъ измѣненія давленія воздуха, подниматься или же опускаться. При такомъ устройствѣ насоса подвергаемый давленію газъ приходитъ въ соприкосновеніе только со стѣнками сосуда и жидкостью, наполняющею насосъ.

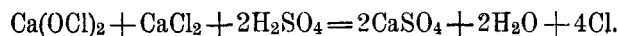
#### Хлорная (бѣлильная) известь.

Гидратъ окиси кальція поглощаетъ хлоръ на холоду, при чемъ, если хлоръ приводится не въ избытокъ, образуются хлороватистокислый кальцій, хлористый кальцій и вода:



Продуктъ реакціи, т. е. смѣсь трехъ указанныхъ веществъ, представляетъ т. наз. хлорную известь. Послѣдняя должна бы была содержать 49% хлора,

если бы процесс протекал совершенно такъ, какъ указываетъ уравненіе. Чистая хлорная известь, при дѣйствіи на нее избытка кислоты, даетъ обратно весь свободный хлоръ, который былъ затраченъ на ея образованіе:



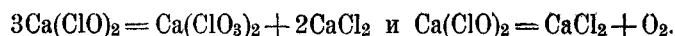
Тотъ хлоръ, который можетъ быть снова выдѣленъ изъ хлорной извести дѣйствіемъ кислотъ, и есть „дѣйствующій“ хлоръ, содержаніе котораго опредѣляетъ достоинство данного образца хлорной извести. Идеальную хлорную известь, содержащую 49% дѣйствующаго хлора, невозможно приготовить. При работѣ съ малыми количествами удается получить продуктъ, содержащій 40—43% дѣйствующаго хлора, заводская же хлорная известь содержитъ 35—36% его. Попытки ввести большее количество хлора не приводятъ къ благопріятному результату, такъ какъ вызываютъ разложеніе части уже образовавшейся хлорноватисто-кальціевой соли. Поэтому хлорированіе прекращаютъ, какъ только процентное содержаніе дѣйствующаго хлора въ получаемой хлорной извести достигнетъ указаннаго предѣла. Соотвѣтственно этому, хлорная известь содержитъ большое количество гидрата окиси кальция. Но послѣдній не находится въ свободномъ состояніи: онъ реагируетъ съ  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  и  $\text{CaCl}_2$ , образуя основныя соли. Слѣдуетъ думать, что главную массу твердой хлорной извести составляетъ двойная соль  $\text{CaCl}(\text{OCl}) = \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2$  или же основная двойная соль  $\text{Ca}(\text{OH})\text{OCl} + \text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ . Менѣе обосновано предположеніе, что хлорная известь—производное четырехвалентнаго кальция и отвѣчаетъ формулѣ  $\text{CaOCl}_2$ .

*Заводское полученіе хлорной извести.* По возможности чистая жженая известь гасится такъ, чтобы гидратъ содержалъ до 4% лишней воды; совершенно безводный гидратъ извести не поглощаетъ хлора, излишекъ же воды вызываетъ образованіе комковъ. Известь раскладываютъ слоемъ въ 7—10 см. толщины на днѣ низкихъ свинцовыхъ или каменныхъ камеръ; для увеличенія поверхности слоя извести, на немъ дѣлаются борозды. Дно камеры, по большей части, дѣлаютъ изъ асфальтированныхъ кирпичей, обложенныхъ кругомъ плитамъ изъ песчаника, на которыхъ устанавливаются стѣны съ крышею, сдѣланныя изъ свинца или изъ асфальтированныхъ плитъ песчаника; высота камеры приблизительно равна росту человѣка. Хлоръ вводятъ черезъ глиняную трубку, давая въ то же время воздуху выходъ черезъ отверстіе на противоположной стѣнѣ камеры. Когда хлоръ вытѣснитъ изъ камеры воздухъ, отверстіе, предназначенное для выхода послѣдняго, закрываютъ. Хлоръ осѣдаетъ на дно камеры и поглощается известью сначала быстро, а затѣмъ медленно. Нужно особенно внимательно слѣдить за тѣмъ, чтобы температура не поднялась выше 25° и чтобы не было избытка хлора, иначе образуется хлорноватая соль; избытокъ хлора особенно опасенъ лѣтомъ. Лучше всего работать слѣдующимъ образомъ: точно вычисленное количество хлора, могущее выдѣлиться изъ опредѣленнаго числа хлоро-выдѣлителей, вводится въ камеру и оставляется на 12—24 часа, до окончанія реакціи. Въ Германіи обыкновенно не перемѣшиваютъ при этомъ извести. Чтобы сдѣлать возможнымъ входъ въ камеру безъ вреда для здоровья, ее предварительно вентилируютъ посредствомъ сильного воздушнаго мѣха Рута. Оставшееся непоглощеннымъ небольшое количество хлора, по его удаленіи изъ камеры, можетъ быть употреблено для производства бертолетовой соли (Ауссигъ). Готовая хлорная известь запаковывается въ самыхъ камерахъ въ деревянныя бочки. 64 части гашеной извести теоретически даютъ 100 частей 36-ти процентной хлорной извести; на практикѣ же небольшая часть затраченнаго хлора переходитъ въ хлорноватую соль и въ недѣятельный хлористый кальцій. Весьма вредной оказывается примѣсь въ хлорѣ соляной кислоты, а также угольной кислоты (электролитическій хлоръ).

Хлорная известь—бѣлый, сухой порошокъ, изъ котораго холодная вода лишь медленно извлекаетъ хлорноватистокальціевую соль, обладающую способностью бѣлить; реакція растворовъ хлорной извести сильно щелочная. Спиртъ не извлекаетъ изъ хлорной извести  $\text{CaCl}_2$ . Слабыя кислоты вытѣсняютъ изъ растворовъ хлорной извести только хлорноватистую кислоту,  $\text{HOCl}$ ; бѣляща свойства послѣдней эквивалентны бѣлящимъ свойствамъ двухъ атомовъ хлора:  $\text{HClO} = 2\text{Cl}$  или  $2\text{HClO} = \text{Cl}_2\text{O} = 4\text{Cl}$ . При храненіи хлорной извести она постепенно теряетъ дѣйствующій хлоръ. Такое измѣненіе медленно всего протекаетъ въ темнотѣ и на холоду ( $1/4\%$ — $1/2\%$  потери въ мѣсяцъ); на солнечномъ же



свѣту идетъ быстрое разложене съ образованіемъ кислорода. Еще менѣе устойчивымъ является растворъ хлорной извести, который при нагрѣваніи разлагается согласно двумъ уравненіямъ:



Хлорная известь примѣняется для бѣленія, для дезинфекціи, для вытравленія при печатаніи тканей и для приготовленія хлороформа. Чтобы достигнуть энергичнаго и быстраго бѣленія, къ ней прибавляютъ кислоты; сама же по себѣ, въ особенности въ разбавленномъ водномъ растворѣ, она дѣйствуетъ медленно или же относительно медленно; доступъ воздуха ( $\text{CO}_2$ ) ускоряетъ бѣлящее дѣйствіе.

Содержаніе бѣлильной извести обыкновенно выражается въ процентахъ „дѣйствующаго хлора“. Во Франціи, а также въ Германіи употребляются градусы Гей-Люссака, которые выражаютъ число литровъ газообразнаго хлора, выдѣляющагося изъ одного килограмма хлорной извести при дѣйствіи на послѣднюю кислотъ. Содержаніе въ 36% соответствуетъ  $113\frac{1}{2}$  градусамъ Гей-Люссака. Количество „дѣйствующаго“ хлора въ хлорной извести опредѣляютъ, прибавляя къ раствору послѣдней растворъ іодистаго калия, подкисляя затѣмъ и титруя выдѣлившійся іодъ сѣрноватистокислымъ натріемъ. Можно также титровать хлорную известь въ щелочномъ растворѣ мышьяковистой кислотой.

*Бѣлильныя* жидкости готовятъ не только электролитическимъ (стр. 133), но и чисто химическимъ путемъ. Такъ, пропуская газообразный хлоръ въ разбавленное известковое молоко, получаютъ растворъ бѣлильной извести. Затѣмъ, обрабатывая этотъ растворъ сѣрнокислыми солями натрія, магнія или алюминія, получаютъ, благодаря реакціи обмѣннаго разложенія, жавелевую воду, магнезіальную бѣлильную воду или глиноземную бѣлильную воду. Получить бѣлильныя соли названныхъ металловъ въ твердомъ видѣ не удастся. Щелочные растворы этихъ солей бѣлятъ нѣсколько быстрее, чѣмъ щелочной растворъ хлорной извести.

### Регенерация перекиси марганца.

Производство хлора по способу Вельдона всегда бываетъ связано съ регенерацией перекиси марганца изъ раствора хлористаго марганца. Регенерация производится слѣдующимъ образомъ. Изъ раствора хлористаго марганца, приливая избытокъ известковаго молока, осаждаютъ гидратъ закиси,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , а затѣмъ въ полученную смѣсь вдуваютъ подъ давленіемъ воздухъ при  $50--55^\circ$ . При такихъ условіяхъ бѣлый  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  окисляется въ бурый  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ , хотя при окисленіи  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  на открытомъ воздухѣ получается лишь гидратъ  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ . Образующійся  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  даетъ съ известью солеобразныя соединенія  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ , аq или  $\text{CaO}$ ,  $2\text{MnO}_2$ , аq. Эту реакцію Вельдонъ сталъ примѣнять для фабричнаго производства съ 1866-го года.

На рис. 60 изображенъ весьма совершенный съ технической точки зрѣнія и принятый всюду на практикѣ аппаратъ Вельдона. Растворы марганца, вытекающіе изъ хлоровыдѣлителей *A* въ сборный бассейнъ *B* нейтрализуются въ послѣднемъ  $\text{CaCO}_3$ , при чемъ выпадаетъ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и т. д., и затѣмъ перекачиваются насосомъ *C* въ желѣзные отстойные ящики *D*, откуда отстоявшійся прозрачный растворъ хлористаго марганца вмѣстѣ съ промывными водами поступаетъ въ желѣзную башню для окисленія *E*, высота которой достигаетъ 10 метровъ, а поперечникъ 2-хъ метровъ. Въ этой башнѣ растворъ нагрѣвается паромъ до  $55^\circ$ ; затѣмъ къ нему прибавляютъ изъ *F* известковаго молока, которое готовится въ *GH* и накачивается насосомъ *J*, въ опредѣленномъ количествѣ и вдуваютъ воздухъ при помощи двойной воздуходувки *K* съ воздушнымъ колпакомъ *L* черезъ трубу, оканчивающуюся многими отверстіями и доходящую до дна башни. Для наблюденія за ходомъ окисленія берутъ частыя пробы содержимаго башни и титруютъ все болѣе и болѣе чернѣющій осадокъ растворомъ закиси желѣза и марганцовокалиевой солью. Подъ конецъ дѣлаютъ добавочную прибавку раствора хлористаго марганца до тѣхъ поръ, пока марганецъ не перестанетъ осаждаться. Работу ведутъ такъ, чтобы получить по возможности бѣдную известью перекись марганца:

осадокъ, имѣющій составъ  $\text{MnO}_2, \text{CaO}$ , даетъ съ  $6\text{HCl} \rightarrow 2\text{Cl}$ ; если же составъ осадка будетъ  $2\text{MnO}_2, \text{CaO}$ , то онъ выдѣляетъ съ  $10\text{HCl} \rightarrow 4\text{Cl}$ . При наиболѣе благоприятныхъ условіяхъ удастся получить  $2\text{MnO}_2, \text{CaO}$ , т. е. кислую известковую соль перекиси марганца (въ отсутствіи извести получается  $\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{MnO}_2, \text{MnO}$ ), при чемъ на 1 мол.  $\text{MnCl}_2$  надо прибавить  $1\frac{1}{2}$  мол.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Окисленіе длится 4—5 часовъ. Одинъ опытный рабочий можетъ свободно провести всю эту операцію, включая и пробы Вельдоновскаго ила. Замѣчательно то обстоятельство, что для правильнаго теченія процесса необходимо присутствіе раствора хлористаго кальція. Весь осадокъ Вельдоновскаго ила поступаетъ изъ башни по  $MN$  въ отстойный бассейнъ  $O$ , въ которомъ растворъ хлористаго кальція, содержащій около 70% всего количества хлора, отдѣляется отъ осадка и выпускается вонъ, илистый же осадокъ по промываніи его водой перетекаетъ по  $QR$  въ хлоровыдѣлители. Способъ этотъ даетъ возможность вполне регенерировать перекись марганца.

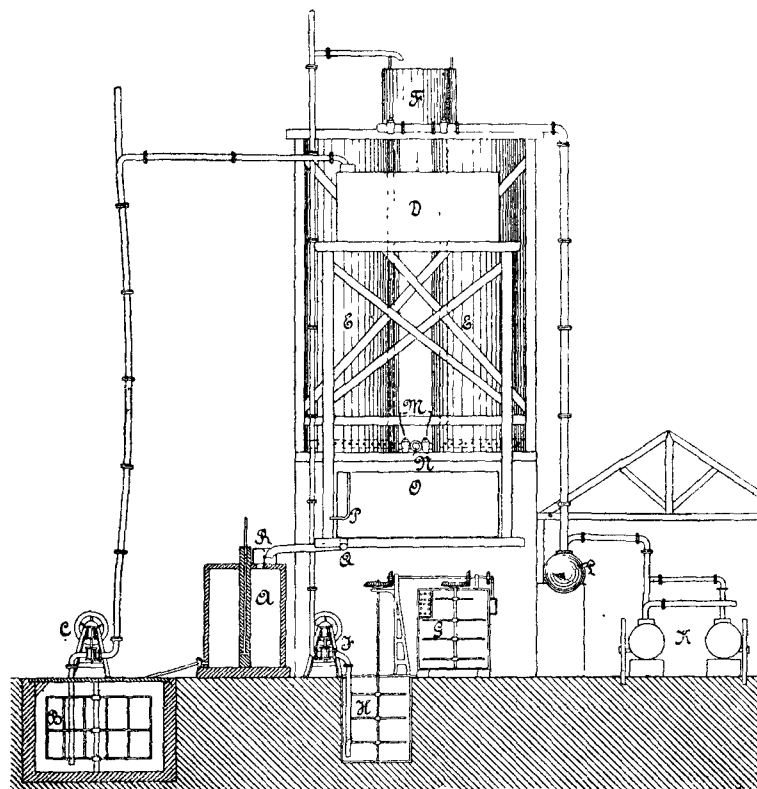
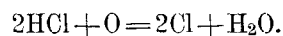


Рис. 60.

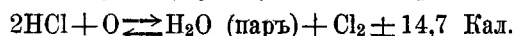
#### Способъ Дикона.

Способъ Гёртера и Дикона состоитъ въ томъ, что хлористый водородъ окисляютъ кислородомъ воздуха при посредствѣ контактнаго вещества:



Окислить все количество взятаго хлористаго водорода не удастся, но та часть его, которая не вступаетъ въ реакцію, не теряется. Въ качествѣ контактнаго вещества примѣнима только хлорная мѣдь. Полагаютъ, что при дѣйствіи кислорода она превращается, выдѣляя хлоръ, въ хлорокись мѣди и что образовавшаяся хлорокись мѣди, въ свою очередь, реагируетъ съ хлористымъ водородомъ, образуя хлорную мѣдь и воду.

Процессъ Дикона подчиняется тѣмъ же законностямъ, какъ процессъ образования сѣрнаго ангидрида (стр. 60). Реакція обратима:



При низкой температурѣ она сопровождается положительнымъ тепловымъ эффектомъ и идетъ въ направленіи слѣва направо, при чемъ водородъ соединяется съ кислородомъ. При болѣе же высокой температурѣ сродство Н къ Cl оказывается болѣе сильнымъ, чѣмъ сродство Н къ О. Подобно тому, какъ при всѣхъ другихъ реакціяхъ, сопровождающихся положительнымъ тепловымъ эффектомъ, при экзотермической реакціи полученія хлора по способу Вельдона низкая температура оказываетъ благопріятное вліяніе, повышая %-ное количество HCl, превращающагося въ хлоръ. Но, съ другой стороны, хлорная мѣдъ лишь при 400°—430° вызываетъ такое ускореніе хода реакціи, которое достаточно для цѣлей производства. Правда, равновѣсіе устанавливается еще быстрѣе при температурахъ, лежащихъ выше 450°. Но при повышеніи температуры выходъ хлора все болѣе и болѣе уменьшается. На ряду съ этимъ, хлорная мѣдъ улетучивается тѣмъ быстрѣе, чѣмъ выше температура. Работая съ обычными смѣсями хлористаго водорода и воздуха, при 430° можно окислить въ хлоръ 75—80% хлористаго водорода, а при 577°—лишь 50% (Габеръ). Надежды на полное окисленіе хлористаго водорода могутъ оправдаться лишь въ томъ случаѣ, если удастся найти какіе-либо другіе катализаторы. Далѣе, благодаря тому, что хлористый водородъ легко растворимъ во всѣхъ тѣхъ жидкостяхъ, которыя могли бы быть примѣнены въ качествѣ растворителей для хлора, совершенно невозможно поглотить образовавшійся хлоръ, съ тѣмъ чтобы смѣсь остальныхъ газовъ подвергнуть вторичной обработкѣ въ кон- тактномъ аппаратѣ.

Первоначально способъ Дикона состоялъ въ слѣдующемъ: кирпичи, раздробленные до величины орѣха, пропитывались хлорной мѣдью и высушивались, а затѣмъ были загружаемы на полки въ особую башню, служившую для разложенія. Выдѣляющаяся изъ сульфатной печи газообразная соляная кислота, не подвергалась предварительному поглощенію водой, а перемѣшивалась съ воздухомъ, перегрѣвалась до 400° въ особыхъ желѣзныхъ перегрѣвателяхъ и затѣмъ эта смѣсь поступала въ башню для разложенія. Въ такой формѣ способъ Дикона представлялъ почти непреодолимые затрудненія. Соляная кислота изъ сульфатныхъ печей обладаетъ измѣнчивымъ составомъ и обыкновенно содержитъ значительныя количества сѣрной кислоты, хлорнаго желѣза, мышьяка и пыли, такъ что контактная масса въ скоромъ времени обыкновенно переставала дѣйствовать.

Благодаря работамъ Газенклевера (Rhenania), сдѣлавшаго этотъ способъ вполне примѣнимымъ на практикѣ, хлоръ, добываемый по способу Дикона-Газенклевера, не только одержалъ полную побѣду надъ Вельдоновскимъ хлоромъ, но и имѣетъ возможность успѣшно конкурировать съ электролитическимъ хлоромъ. По Газенклеверу, соляную кислоту изъ сульфатныхъ печей поглощаютъ водой такъ, какъ это дѣлается обыкновенно, а затѣмъ, постепенно приливая къ полученному концентрированному раствору соляной кислоты 60-градусную сѣрную кислоту, получаютъ газообразный хлористый водородъ. Чтобы этотъ послѣдній выдѣлился полностью, черезъ растворъ подъ конецъ продуваютъ струю воздуха; получающійся растворъ сѣрной кислоты выпариваютъ, регенерируя такимъ образомъ сѣрную кислоту. Хотя способъ въ такомъ видоизмѣненіи является нѣсколько болѣе сложнымъ, но зато получается равномерный токъ чистой газообразной соляной кислоты, при переработкѣ которой контактная масса остается долгое время дѣйствующей. Токъ хлора, выходящій изъ контактнаго аппарата, содержитъ не разложившійся хлористый водородъ, водяной паръ, большое количество азота и не вошедшій въ реакцію кислородъ; токъ этотъ сначала направляется въ орошаемую водой башню, гдѣ растворяется весь хлористый водородъ и лишь небольшое количество хлора, и затѣмъ въ башню, орошаемую сѣрной кислотой, въ которой онъ высушивается. Тотъ растворъ соляной кислоты, который получается при промываніи газовъ водой, поступаетъ обратно въ производство.

Тотъ сухой хлоръ, который получается по способу Дикона, въ противоположность Вельдоновскому хлору и электролитическому хлору, бываетъ сильно разбавленъ азотомъ и кислородомъ, такъ что хлора содержится въ немъ не болѣе 8—10% по объему. Вслѣдствіе этого онъ не пригоденъ для производства хлорной извести въ обыкновенныхъ, употребляемыхъ для этой цѣли, камерахъ.

Газенклеверу удалось побороть и это неудобство: для производства хлорной извести уже нѣсколько лѣтъ примѣняются въ Шгольберѣ и Рейнау, а также и въ другихъ, кромѣ Германіи, странахъ *цилиндрические аппараты* завода Rhenania, которые работаютъ автоматически и непрерывно и, кромѣ того, устраняютъ тотъ вредъ, которому подвергаются рабочіе, имѣюще дѣло со старыми камерами для хлорной извести

На рис. 61 изображенъ цилиндрический аппаратъ завода Rhenania. Онъ состоитъ изъ шести расположенныхъ другъ надъ другомъ чугунныхъ цилиндровъ въ 4 метра длины, въ которыхъ вращаются транспортирующие шнеки, насаженные на горизонтальныя оси *W* и

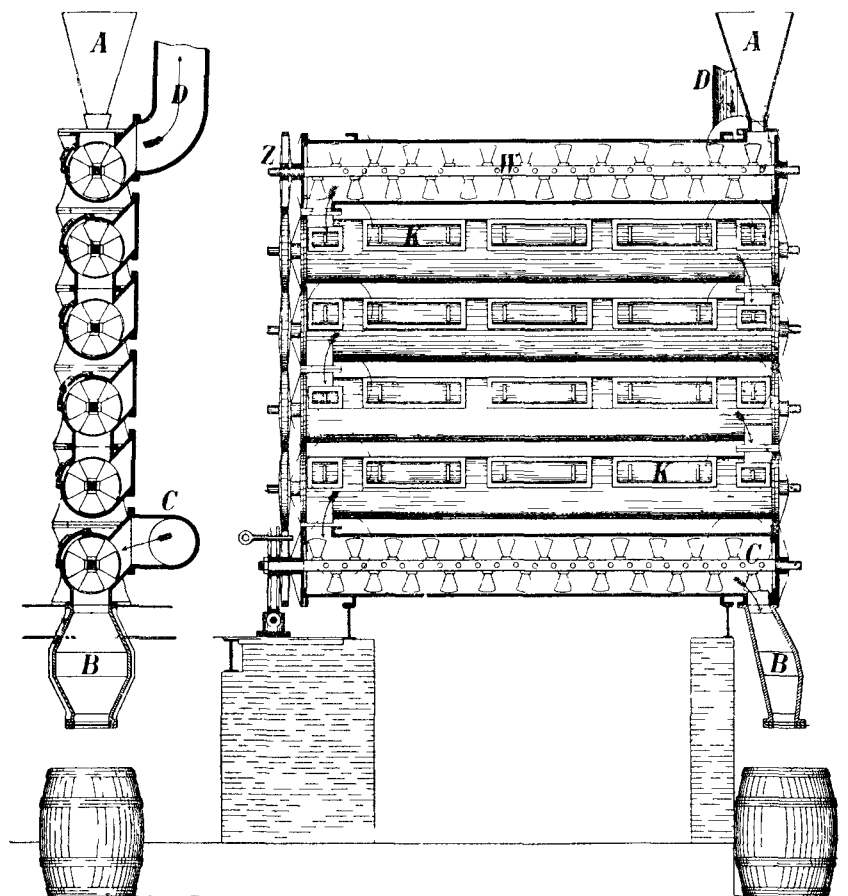


Рис. 61.

приводимые въ движение при помощи зубчатыхъ колесъ *Z*. Гашеная известь забрасывается черезъ *A* въ верхній цилиндръ и оттуда постепенно передвигается сверху внизъ черезъ всѣ 6 цилиндровъ по направлению стрѣлокъ при помощи транспортеровъ, тогда какъ газообразный хлоръ, поступающій въ аппаратъ при *C*, движется навстрѣчу извести; черезъ *D* выдѣляются газы, лишенные хлора. Хлорная известь поступаетъ въ сборный сосудъ *B*, снабженный заслонкой, откуда ее отъ времени до времени выпускаютъ въ подставленные бочки. Какъ цилиндры, такъ и мѣшалки сдѣланы изъ чугуна и покрыты особымъ лакомъ, не поддающимся дѣйствию хлора, составъ этого лака составляетъ фабричный секретъ. Крышки *K* служатъ для исправленія какихъ-либо заманокъ внутри аппарата. Аппаратъ этотъ можетъ работать только съ разбавленнымъ хлорнымъ газомъ, Ветъ-доновскій же хлоръ дѣйствуетъ слишкомъ энергично

### Другіе источники для хлора и соляной кислоты.

Въ тѣсной связи съ развитіемъ амміачносодоваго производства стоитъ задача получения хлора и соляной кислоты изъ отбросовъ этого производства—растворовъ хлористаго кальція или хлористаго аммонія. Сольвей, напр., предлагалъ получать хлоръ, накапливая хлористый кальцій съ кремневой кислотой или глиной въ струѣ воздуха. Мондъ выдѣлялъ твердый хлористый аммоній, охлаждая его маточный растворъ при помощи холодильныхъ машинъ, испарялъ твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и при  $300^\circ$  пропускалъ диссоциированный паръ надъ  $\text{MgO} (+\text{KCl})$ . При этомъ  $\text{HCl}$  реагируетъ съ  $\text{MgO}$ , образуя  $\text{MgCl}_2$  (и воду), амміакъ же проходитъ безъ измѣненія. Наконецъ,  $\text{MgCl}_2$  при накаливаніи въ струѣ воздуха разлагался на  $\text{MgO}$  и  $\text{Cl}_2$ . Такимъ образомъ, Мондъ поставилъ задачу получить  $\text{MgCl}_2$  на счетъ хлоръ, входящаго въ составъ отбросовъ амміачносодоваго производства. Той же цѣли пытались достигнуть болѣе простымъ способомъ, именно: разлагая растворъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  не известно, а окисью магнія. Однако, какъ перечисленные способы, такъ и всѣ другія попытки выдѣлать хлоръ изъ отбросовъ амміачносодоваго производства совершенно не имѣли успѣха.

Съ другой стороны, бесполезное выбрасываніе вонъ тѣхъ 500,000 тоннъ хлористаго магнія, которыя ежегодно уносятся въ рѣки съ послѣдними маточными растворами стассфуртскихъ заводовъ (стр. 107), настоятельно указываетъ на необходимость утилизировать тѣмъ или другимъ способомъ этотъ хлоръ. Кристаллическій хлористый магній, при нагреваніи его до плавленія, разлагается, выдѣляя соляную кислоту. Но въ видѣ соляной кислоты выдѣляется только около половины хлора, входящаго въ составъ хлористаго магнія, на счетъ же другой половины образуется хлорокись магнія. Послѣдняя вполне разлагается въ струѣ водяного пара на соляную кислоту и магnezію. Съ другой стороны, безводный хлористый магній или хлорокись магнія, при накаливаніи въ струѣ воздуха, выдѣляютъ свободный хлоръ, при чемъ полное выдѣленіе достигается только тогда, когда масса не плавится и остается пористой. Этими свойствами хлористаго магнія въ широкомъ размѣрѣ впервые воспользовались Вельдонъ и Пехиней въ Салиандрѣ (Южная Франція) для утилизациі маточныхъ растворовъ находящихся тамъ морскихъ соляныхъ промысловъ (стр. 66), но скоро пришлось прекратить это производство.

Около 1890-го года два завода солей калия въ Новомъ-Стассфуртѣ и въ Леопольдсгаллѣ начали получать хлоръ и соляную кислоту изъ хлористаго магнія, пользуясь приблизительно такими же аппаратами, какъ Вельдонъ и Пехиней. Производство хлора прекратилось и на этихъ заводахъ, но они продолжаютъ получать соляную кислоту, при чемъ одновременно съ нею получается окись магнія, которая примѣняется, между прочимъ, для получения поташа по магnezіальному способу. Въ Леопольдсгаллѣ работаютъ слѣдующимъ образомъ: сгущенный растворъ хлористаго магнія смѣшиваютъ съ окисью магнія и формуютъ эту смѣсь въ твердыя плитки хлорокиси магнія съ среднимъ составомъ 40%  $\text{MgCl}_2$ , 10%  $\text{MgO}$  и 50% воды. Плитки рядами укладываютъ въ шахтенную шмотовую печь и накачиваютъ при помощи нижней топки, при чемъ впускается въ избытокъ водяной паръ. Плитки постепенно спускаются все ниже и выдѣляютъ болѣешую часть своего хлора въ видѣ соляной кислоты, свободной отъ хлора, но сильно разбавленной топочными газами; ее сгущаютъ въ обыкновенныхъ конденсаціонныхъ башняхъ токомъ воды. Твердый остатокъ, съ содержаніемъ 85%  $\text{MgO}$  и 15%  $\text{MgCl}_2$ , размалывается; часть его идетъ для приготовленія новаго количества хлорокиси магнія. Но и этотъ способъ не можетъ разсчитывать на обширное примѣненіе, такъ какъ онъ не въ состояніи конкурировать съ электролитическимъ хлоромъ.

### Электролизъ хлористыхъ щелочей.

Лит.: [Haber, Technische Elektrolyse, 1898.—Ferchland, Die elektrochemische Industrie Deutschlands, 1904.—Förster, Elektrochemie, 1905.]

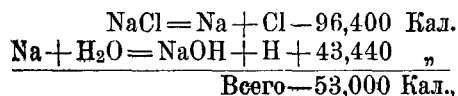
15 лѣтъ тому назадъ хлоръ, хлорную известь, щелочи, соли хлорноватой кислоты и бѣлильные растворы начали получать путемъ электролиза.

Когда черезъ водный растворъ какой-нибудь соли проходитъ электрический токъ, то ея составныя части—іоны, заряженные электричествомъ,—направляются къ электродамъ. Напр., положительный іонъ  $\text{Cu}^{++}$  мѣднаго купороса направляется къ катоду, гдѣ отдаетъ свой +зарядъ или же воспринимаетъ равное этому заряду количество—электричества и гдѣ онъ выдѣляется въ видѣ металлической мѣди; отрицательный же іонъ  $(\text{SO}_4)^{-}$  идетъ къ аноду, гдѣ на счетъ его образуются сѣрная кислота и кислородъ. При этомъ, если анодъ сдѣланъ изъ мѣди, то онъ принимаетъ участіе въ реакціи; аніонъ  $\text{SO}_4^{-}$  не выдѣ-

ляется въ свободномъ видѣ, а переводить Cu въ  $\text{CuSO}_4$ . Если растворъ очень слабъ и напряженіе тока велико, то одновременно происходитъ и разложеніе воды. Первичный процессъ часто сопровождается вторичными. Такъ, растворъ поваренной соли сначала распадается на Na и Cl'; но на катодѣ вмѣсто Na появляются водородъ и ѣдкій натръ; хлоръ же превращаетъ диффундирующий по направленію къ аноду ѣдкій натръ въ хлорноватистую и хлорноватую соли.

Въ 1859-мъ году Гитторфъ показалъ, что электролитическіе іоны тождественны съ атомами и атомными группами (радикалами), съ которыми мы имѣемъ дѣло при химическихъ реакціяхъ. Затѣмъ, въ 1887-мъ году, Аррениусъ высказалъ гипотезу, что бѣльшая часть молекулъ электролитовъ (солей, минеральныхъ кислотъ и оснований), растворенныхъ въ водѣ, диссоціирована на свободные іоны (электролитическая диссоціація) и что, такъ какъ токъ проходитъ черезъ жидкость только при посредствѣ свободныхъ іоновъ, то, соотвѣтственно этому, лучшіе проводники, вообще говоря, наиболѣе диссоціированы.

Электрическая энергія представляетъ произведеніе силы тока, измѣренной въ амперахъ, на напряженіе тока, измѣренное въ вольтахъ. Мѣрою электрической энергіи служитъ вольтъ-амперъ или уаттъ, который эквивалентенъ, 0,24 малой калоріи; 736 уаттъ = 1 лошадиной силѣ (PS) = 75 килограммъ-метрамъ. Количество электрической энергіи, необходимой для электролиза, вычисляется съ приблизительною точностью на основаніи термическихъ данныхъ. Напр.:



слѣдовательно, для того, чтобы получить изъ 58,5 гр. NaCl, раствореннаго въ водѣ, 40 гр. NaOH, 35,5 гр. Cl и 1 гр. H, необходимо израсходовать 53,000 Кал.

или же  $220,800 \left( = \frac{53,000}{0,24} \right)$  уаттъ сек.

По закону Фарадея всѣ іоны обладаютъ одинаковыми количествами  $\pm E$ , или же  $-E$  на каждую валентность (электрохимическіе эквиваленты), иначе говоря, если для выдѣленія 1 гр. водорода необходимо затратить 96,540 амперовъ (=кулон. сек.), то такое же количество амперовъ необходимо для выдѣленія 108 гр. Ag, 63,6 гр. Cu изъ закисной соли мѣди или 31,8 гр. мѣди изъ окисной соли мѣди. Но одно количество амперовъ еще не опредѣляетъ возможности выдѣлить данный электрохимическій эквивалентъ, такъ какъ, хотя различные эквиваленты обладаютъ одинаковыми по величинѣ зарядами, но удерживаютъ эти послѣдніе съ весьма различною силой или, говоря иными словами, различные электрохимическіе эквиваленты обладаютъ различными химическими сродствами. Для того, чтобы электролизъ могъ осуществиться, необходимо, чтобы проходящій черезъ растворъ токъ обладалъ извѣстнымъ напряженіемъ, именно: напряженіе тока должно быть достаточнымъ для того, чтобы преодолѣть „поляризацію“, т. е. напряженіе силъ химическаго сродства, которыя дѣйствуютъ въ направленіи, противоположномъ дѣйствию тока.

Электрическую энергію обыкновенно сравниваютъ съ силою текущей воды. Дѣйствіе, которое можетъ произвести эта послѣдняя, измѣняется произведеніемъ изъ количества воды, протекающей въ теченіе одной секунды, на высоту паденія (давленіе) этой воды. Аналогичнымъ образомъ работа, которую можетъ произвести электрическая энергія, измѣняется произведеніемъ количества электричества, проходящаго въ теченіе секунды, на напряженіе тока. Далѣе, вытекающая изъ произвольно большаго сосуда въ 5 м. вышины, вода не можетъ подняться на высоту 8 м. въ другой, сообщающійся съ первымъ, пустой сосудъ, какъ бы ни былъ малъ этотъ послѣдній: давленіе воды въ первомъ сосудѣ не достаточно велико для того, чтобы она могла подняться на высоту 8 м. во второмъ со-

судѣ. Аналогичнымъ образомъ, если мы возьмемъ одинъ элементъ Даніэля, имѣющій напряженіе въ 1,1 вольтъ, или же даже сотню элементовъ Даніэля, соединенныхъ параллельно и потому дающихъ токъ такого же напряженія, какъ одинъ элементъ,—мы не будемъ въ состояніи разложить разведенную сѣрную кислоту, такъ какъ напряженіе тока будетъ недостаточнымъ, чтобы преодолѣть противоположное поляризаціонное средство водорода къ кислороду. Напротивъ, электролизъ разведенной сѣрной кислоты легко произвести съ помощью двухъ элементовъ Даніэля, соединенныхъ послѣдовательно, такъ какъ они даютъ токъ въ 2,2 вольта напряженія.

По закону Ома, сила тока  $J$  опредѣляется электромоторной силой (напряженіемъ)  $E$  и сопротивленіемъ цѣпи  $W$ , при чемъ соотношеніе между названными величинами выражается уравненіемъ  $J = \frac{E}{W}$ . При электролизѣ часть принимаемой электромоторной силы тратится на то, чтобы преодолѣть „напряженіе разложенія“ электролита  $e$ —, т. е. то сопротивленіе разложенію электрическимъ токомъ, которое оказываетъ электролитъ. Соотвѣтственно этому, вышеприведенное уравненіе принимаетъ слѣдующій видъ:  $J = \frac{E - e}{W}$ . Напряженіе разложенія  $e$  зависитъ только отъ силы химическаго средства; его можно опредѣлить, если извѣстны  $J$ ,  $E$  и  $W$ , такъ какъ  $e = E - J W$ . Можно также вычислить напряженіе разложенія съ приблизительною точностью по „правилу Томсона“, на основаніи тепловыхъ эффектовъ. Пользуясь этимъ правиломъ, мы находимъ что для электролиза одной граммомолекулы поваренной соли, растворенной въ водѣ, необходимо затратить 220,800 вольтъ-амперовъ (стр. 126). Съ другой стороны, согласно закону Фарадея, для электролиза одной граммомолекулы поваренной соли необходима сила тока  $= 96,540$  амперамъ и, слѣдовательно, минимальное напряженіе тока при электролизѣ поваренной соли должно быть равно  $\frac{220,800}{96,540} = 2,3$  вольта.

Значительная часть напряженія тока тратится (превращается въ эквивалентное количество теплоты) на то, чтобы преодолѣть сильное сопротивленіе прохожденію тока, оказываемое электролитомъ. Поэтому, чтобы получить отъ даннаго источника электричества токъ сравнительно большой силы, необходимо примѣнять значительно большее напряженіе ванны, чѣмъ вычисленное минимальное напряженіе. Но, если принять во вниманіе, что выходы продуктовъ электролиза зависятъ исключительно только отъ силы тока, то станетъ понятнымъ, что экономическія соображенія требуютъ примѣненія возможно меньшаго напряженія тока при возможно большей силѣ его. Это требованіе выполняютъ, уменьшая, насколько возможно, сопротивленіе электролита: берутъ, напримѣръ, электроды съ большою поверхностью и помѣщаютъ ихъ вблизи другъ отъ друга, а также примѣняютъ хорошо проводящіе токъ концентрированные и, если возможно, горячіе растворы солей.

При электролизѣ водныхъ растворовъ хлористыхъ щелочей могутъ получаться различные продукты, въ зависимости отъ вторичныхъ, чисто химическихъ реакцій. Въ самомъ дѣлѣ, если примѣнить пористую діафрагму, которая мѣшаетъ хлору, выдѣляющемуся на анодѣ, реагировать съ ѣдкой щелочью, образующеюся у катода, то электролизъ приводитъ къ полученію хлора и ѣдкой щелочи. Напротивъ, при работѣ безъ діафрагмы на счетъ хлора и щелочи образуется сначала соль хлорноватистой кислоты, а затѣмъ соль хлорноватой кислоты. Соотвѣтственно этому различаютъ электролизы: 1) для полученія хлора и щелочей; 2) для полученія бѣлильных растворовъ; 3) для полученія солей хлорноватой кислоты.

Чтобы получить токъ при помощи силы водяного течения, газомотора или паровой машины, химику необходима помощь электротехника. Затѣмъ полученный токъ надо распределить по многочисленнымъ небольшимъ приборамъ для электролиза такъ, чтобы онъ обладалъ надлежащимъ напряженіемъ и надлежащею плотностью. Эта работа придаетъ электрохимическимъ заводамъ особый отпечатокъ.

### Хлоръ и ѣдкое кали.

Основанія этой промышленности заложены химическимъ заводомъ „Гриссгеймъ-Электронъ“, поставившимъ практически „способъ діафрагмы“; первый заводъ былъ устроенъ въ 1890-мъ году въ Гриссгеймѣ, а затѣмъ, позже, возникли отдѣленія въ Биттерфельдѣ, вблизи залежей дешеваго бураго угля, и въ Рейнфельденѣ, близъ Базеля; послѣдній имѣетъ въ своемъ распоряженіи наиболѣе крупную по размѣрамъ водяную силу (16,000 лощ. силъ), которая питаетъ электрохимическіе заводы, добывающіе алюминій и натрій. По этому же методу діафрагмы работаютъ: Баденскій заводъ анилина и соды, который, между прочимъ, готовитъ при помощи электролитическаго хлора монохлорусусную кислоту для синтеза индиго, затѣмъ фабрики красокъ въ Гёхстѣ (Герстгофенъ на Мехѣ, 7,500 лощ. силъ), Букау-Аммендорфъ и Вестергелльнъ. На другомъ принципѣ основанъ „ртутный способъ“, введенный въ Англіи въ 1892-мъ году Кастнеръ-Келльнеръ Компанией; онъ примѣняется также въ Остерниенбургѣ (у Котена) и въ Жемаппѣ (Бельгія). Самый новый Ауссиговскій „способъ колокола“, появившійся въ 1898-мъ году, поставленъ на заводахъ въ Ауссигѣ, Биттерфельдѣ, Греннинѣ и Сальбке.

Такъ какъ на электролизъ равномолекулярныхъ количествъ хлористаго натрія и хлористаго калия затрачивается почти одно и то же количество электрической энергіи и такъ какъ, слѣдовательно, стоимость полученія 56 граммовъ болѣе цѣннаго КОН такова же, какъ и полученія 40 граммовъ NaOH (не включая, конечно, стоимости исходнаго сырого матеріала), то до сихъ поръ электролитически получается, главнымъ образомъ, ѣдкое кали, на ряду съ бѣлильной известью. Производство Германіи въ 1904-мъ году выразилось въ изготовленіи 28,000 тоннъ электролитическаго ѣдкаго кали и 5,000 тоннъ ѣдкаго натра (включая сюда поташъ и соду), сверхъ того получено хлора въ количествѣ, отвѣчающемъ 50—60,000 тоннъ бѣлильной извести. Почти  $\frac{2}{3}$  нѣмецкой бѣлильной извести — электролитическаго происхожденія, тогда какъ во Франціи таковой  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$ . Только электролизъ сдѣлалъ Германію независимой отъ англійской бѣлильной извести (см. стр. 117).

*Способъ съ діафрагмой.* Въ объемистомъ ящикѣ изъ желѣза (рис. 62 по Гейссерманну) стоитъ 6 узкихъ закрытыхъ сосудовъ *d* въ качествѣ діафрагмъ, съ помѣщенными въ нихъ угольными пластинами, которыя представляютъ собой параллельно расположенные аноды; въ промежуткахъ между сосудами подвѣшены желѣзныя пластины *b*, образующія вмѣстѣ со стѣнками желѣзнаго ящика катодъ. Электролитомъ служитъ растворъ хлористаго калия. При пропусканіи тока іоны хлора  $\text{Cl}'$  проходятъ черезъ діафрагму въ анодную камеру, а іоны калия  $\text{K}'$  изнутри наружу, гдѣ они и разряжаются, образуя КОН и Н. Въ анодную камеру черезъ *a* вводится чистый насыщенный растворъ хлористаго калия и, такъ какъ этотъ растворъ постепенно бѣднѣетъ содержаніемъ соли, то этотъ недостатокъ пополняется періодическимъ введеніемъ твердой соли 96—99%-наго состава. Можно взамѣнъ этого впускать въ анодную камеру медленную струю насыщеннаго раствора хлористаго калия. Газообразный же хлоръ выдѣляется изъ *c*. Общая катодная камера получаетъ болѣе слабый растворъ хлористаго



калія, который по достаточномъ насыщеніи ѣдкимъ кали выпускается черезъ кранъ *m* и замѣняется затѣмъ свѣжимъ. Для уменьшенія сопротивленія току электроды съ ихъ большими поверхностями ставятся по возможности ближе другъ къ другу и вся ванна обогрѣвается до 80—90° при помощи парового кожуха.

Для удачной постановки способа съ діафрагмой весьма существеннымъ является изготовленіе прочныхъ діафрагмъ съ достаточной степенью пористости. Гриссгеймъ-Электронъ пользуется діафрагмами изъ портландскаго цемента, который готовится на растворѣ поваренной соли и по затвердѣніи выщелачивается водой; удобными оказались также азбестовыя пластинки, покрытыя тонкимъ слоемъ цемента (азбестъ самъ по себѣ подвергается сильному разѣданію). Слабо прокаленная глина не выдерживаетъ дѣйствія щелочи, масса же Пикаля изъ сильно обожженнаго каолина слишкомъ дорога. Анодами служатъ пластинки изъ ретортнаго графита; графитъ этотъ размалываютъ, формируютъ подъ сильнымъ давленіемъ, примѣшавъ къ нему немного смолы, и затѣмъ, положивъ пластины въ угольный порошокъ, прокаливаютъ ихъ, доводя постепенно жаръ до бѣлаго каленія. Наилучшимъ считается американскій амесоновскій графитъ, прокаленный въ электрической печи. Хлоръ на уголь не дѣйствуетъ, но послѣдній разѣдается кислородомъ *in statu nascendi* и хлорноватистокислой солью, при чемъ образуется углекислота, сильно загрязняющая электролитическій хлоръ. Вполнѣ свободны отъ этого дефекта новые магнетитные аноды Гриссгеймъ-Электрона изъ сплавленной, проводящей токъ закись-окиси желѣза, которые, какъ кажется, начинаютъ вытѣснять угольные аноды.

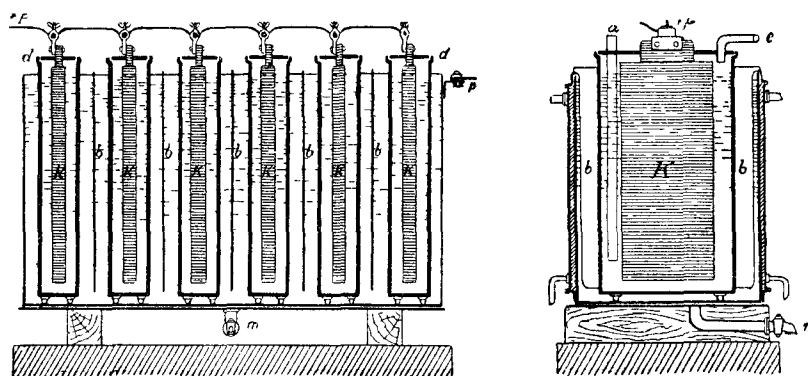


Рис. 62.

Чтобы получить удовлетворительные выхода въ единицу времени, необходимо брать сильный токъ и работать съ силой тока въ 100—200 амперъ на квадратъ метръ при 4-хъ вольтахъ (по крайней мѣрѣ) напряженія въ ваннѣ. При 4 вольтахъ для 35,5 гр.  $\text{Cl} + 56$  гр.  $\text{KOH} + 1$  гр. Н требуется  $4 \times 96540 = 386160$  вольтъ-амперъ—или ваттъ-секундъ = 525 л. с. въ секунду; иначе: 1 лш. сила даетъ въ 24 часа 5,85 кг. хлора = 16 кг. бѣлизной извести, 9,24 кг.  $\text{KOH}$  и 0,17 кг. (2 куб. м.) водорода. При напряженіи въ 5 вольтъ та же затрата энергіи даетъ всего  $\frac{4}{5}$  указанныхъ продуктовъ, но въ болѣе короткій промежутокъ времени.

Превращеніе хлористаго кали въ ѣдкое кали по способу съ діафрагмой не можетъ быть проведено до конца. Какъ только въ растворѣ образуется достаточное количество ѣдкой щелочи, послѣдняя начинаетъ принимать участіе въ проведеніи тока и электролизѣ по уравненію  $2\text{NaOH} = 2\text{Na} + 2(\text{OH})'$ , которые по вторичному процессу даютъ на катодѣ  $2\text{NaOH} + 2\text{H}$ , а на анодѣ  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}$ . Соответственная этому процессу затрата энергіи идетъ, очевидно, на разложеніе воды не только безъ пользы, но и со вредомъ, такъ какъ іоны гидроксила даютъ хлорноватистую соль, дѣйствующую разрушительно на угольные аноды и доставляющую этимъ углекислоту; послѣдняя, смѣшиваясь съ хлоромъ, понижаетъ его достоинство. Поэтому электролизъ останавливаютъ, какъ только  $\frac{1}{3}$  часть хлористаго кали перешла въ ѣдкое кали, и перепускаютъ катодный щелокъ съ

содержаніемъ 50—75 гр. КОН и 150—200 гр. КСІ въ литрѣ на выпарную станцію, гдѣ производится отдѣленіе хлористаго калия отъ ѣдкаго кали.

Для выпариванія электролитическихъ ѣдкихъ калиевыхъ и натровыхъ щелоковъ примѣняются *многокорпусные* выпарные аппараты изъ чугуна, издавна уже употребляемые для выпариванія обыкновеннаго натроваго щелока. Для электролитическихъ, богатыхъ солью щелоковъ необходимы особыя приспособленія для постоянного удаленія выпадающей соли.

На рис. 63 изображенъ одинъ корпусъ такого аппарата (Л. Кауфманнъ и К<sup>о</sup>). Выпадающая въ корпусѣ А соль (КСІ или NaCl) поступаетъ въ сосудъ В, который при помощи мѣшалки и транспортирующаго шнека періодически пере-

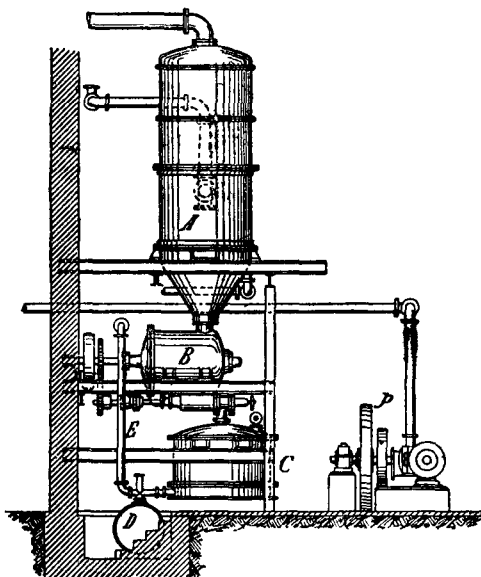


Рис. 63.

водитъ соль въ чугунный фильтровальный котелъ С, гдѣ отъ соли отсѣивается щелокъ; этотъ щелокъ по DE поступаетъ обратно въ выпарной аппаратъ (ср. рис. 55 на стр. 105). Хлористый калий трудно растворимъ въ крѣпкомъ калиевомъ щелока, какъ и  $\text{ClNa}$  — въ натровомъ; 100 гр. калиеваго щелока въ  $50^\circ \text{Bé} = 1,53$  уд. в. содержатъ въ растворѣ 49 гр. КОН и только 0,6 гр. КСІ.

Электролитическое ѣдкое кали поступаетъ въ продажу обыкновенно въ видѣ щелока въ  $50^\circ \text{Bé}$ ; въ Германіи оно вполнѣ вытѣснило ѣдкое кали изъ поташа. При дальнѣйшемъ сгущеніи и кристаллизаціи при  $60^\circ$ , изъ него можно получить свободный отъ хлора твердый гидратъ ѣдкаго кали  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  (ниже  $32^\circ$  кристаллизуется  $\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Электрохимическіе заводы готовятъ также и поташъ. Электролитическая *бѣлильная известь*, изготовляемая въ обыкновенныхъ камерахъ для бѣлильной

извести, содержитъ обыкновенно 35—36% хлора, если въ хлорѣ не слишкомъ много  $\text{CO}_2$  (не болѣе 5 об. %);  $\text{CO}_2$  медленно дѣйствуетъ на известь, чѣмъ хлоръ. На одну часть ѣдкаго кали получается до двухъ частей бѣлильной извести.

Гаргривсъ и Бёрдъ въ Англіи (Миддльвичъ) получаютъ изъ хлористаго натрія по собственному способу съ діафрагмой бѣлильную известь и соду, пропуская во время электролиза въ катодную жидкость струю угольной кислоты изъ известковой обжигательной печи; электролизъ при этомъ можно провести нѣсколько далѣе, но не до конца. Въ Соединенныхъ Штатахъ большія фабрики целлюлозы получаютъ электролитически хлоръ и затѣмъ, проводя его въ разбавленное известковое молоко, получаютъ необходимый для нихъ бѣлильный щелокъ. Катодный щелокъ въ концентрированномъ видѣ примѣняется для полученія натронной целлюлозы или же прямо спускается въ рѣку.

Водородъ, получающійся при электролизѣ, обыкновенно пропадаетъ даромъ; въ Германіи его получается ежегодно, примѣрно, около 7 мил. куб. метровъ. Улавливаніе его сопряжено съ опасностью, въ особенности слѣдуетъ избѣгать попаданія его въ трубы, проводящія хлоръ; перевозка его въ стальныхъ цилиндрахъ обыкновенно обходится дороже, чѣмъ полученіе его на мѣстѣ электролизомъ натроваго щелока или же изъ желѣза и сѣрной кислоты. Его употребляютъ, напр., для наполненія воздушныхъ шаровъ для военныхъ цѣлей; Гриссеймъ-Электронъ продаетъ его въ бомбахъ, сжатыхъ подъ 150 атм., для горѣлокъ, работающих на водородѣ и сжатомъ воздухѣ. Можетъ-быть, въ будущемъ, въ случаѣ недостатка соляной кислоты (чего въ настоящее время ожидать нельзя), онъ будетъ примѣняться вмѣстѣ съ электролитическимъ хлоромъ для синтеза соляной кислоты.

Колокольный способ, изобретенный на химическом заводе в Ауссиге (стр. 128) не применяет ни диафрагмы, ни ртути, но держит при помощи „колокола“ анодную и катодную жидкости раздельными, пользуясь разностью их удельных весов. Рис. 64 изображает поперечный и продольный разрез такой колокольной ванны по патенту Ауссиговского завода.

В ванне *W* стоят 25 небольших узких, снизу открытых колоколов *G*; ванна и колокола сделаны из каменного материала, последние же снаружи покрыты железными листами *e*, образующими катод. В верхней части колоколов помещено по одному угольному аноду *a*, так что между ними и стенками колокола образуется узкий просвет. Все колокола введены в цѣпь параллельно. Производство идет непрерывно; через отверстие *c* в угольном аноде стекает насыщенный раствор хлористого калия, который спокойно передвигается вниз через многочисленные отверстия трубки *d*; при пропускании тока образующийся тяжелый калийный щелок стекает вниз, наполняет весь ящик и непрерывно уходит по перепускной трубке *i*. Газообразный хлор выделяется через *f*; отверстия *g* устанавливают взаимные сообщения между газовым пространством всех 25 колоколов.

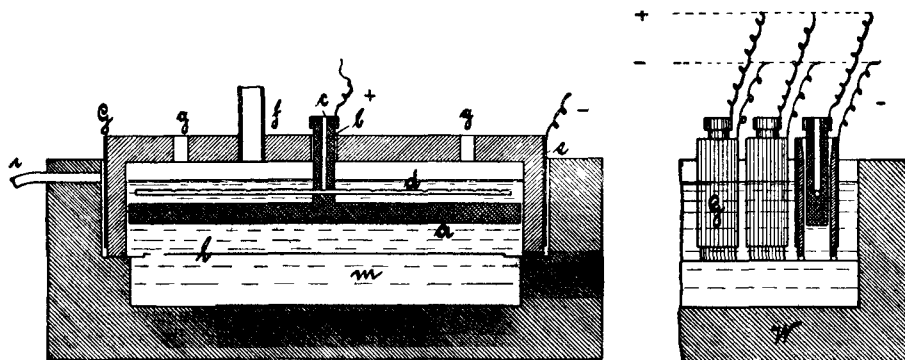


Рис. 64.

Щелочная катодная жидкость образует в нижней части колокола у *s* (рис. 65) резко ограниченный слой, сохранение которого является наиболее важной задачей в „колокольном“ способе. Этот ограниченный слой не должен подвергаться размыванию или значительному перемещению вверх или вниз. При периодическом производстве нейтральный слой передвигался бы кверху, вследствие передвижения (ОН)<sup>-</sup> ионов к аноду (в катодной жидкости электролизу подвергается преимущественно КОН, в анодной жидкости — KCl; начиная со среднего слоя ионы (ОН)<sup>-</sup> все больше и больше замещаются Cl<sup>-</sup> так что на анод разряжается, главным образом, Cl<sup>-</sup>); такое передвижение вперед сдерживается при постоянном производстве постоянным притоком свежего раствора KCl к аноду и этот приток должен быть, в зависимости от напряжения ванны и от температуры, урегулирован так, чтобы пограничный слой *s* в колоколе отстоял на достаточное число сантиметров от нижнего конца анода. Сильное нагревание электролита не должно быть допускаемо.

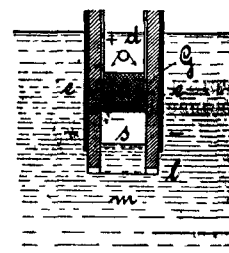


Рис. 65.

Колокольный способ дает щелока, значительно более богатые щелочью (до 125 гр. КОН в 1 литре), чем щелока по способу с диафрагмой; но и при нем нельзя довести электролиз хлористой соли до конца, так как, наряду с хлором, начинает выделяться все в большем и большем количестве кислород, который и окисляет угли. Точно так же хлор, растворенный в стекающей вниз анодной жидкости, образует некоторое количество хлорно-

ватистаго и хлорноватаго калия; впрочемъ, насыщенный растворъ хлористаго калия растворяетъ очень много хлора, а бôльшая часть хлорноватистой соли восстанавливается вновь на катодъ. Напряжение ванны держится въ 4—5 вольтъ, выходъ тока составляетъ 85—90%. Крупнымъ недостаткомъ метода являются малые размѣры аппаратовъ, такъ: въ Ауссигѣ производство идетъ не менѣе, какъ на 25,000 колоколахъ.

**Ртутный способъ.** По ртутному или амальгамному способу изъ раствора поваренной соли сначала получаютъ хлоръ и амальгама натрия, и потому для катода берутъ ртуть, съ которой соединяется разряжающійся ионъ натрия, не вступая въ реакцію съ водой. Эта амальгама въ другой ваннѣ приводится въ соприкосновение съ водой, при чемъ образуются NaOH и H и ртуть регенерируется. Способъ этотъ, принципиально весьма изящный, такъ какъ обходится безъ диафрагмъ, наталкивается на большія практическія затрудненія при его технической постановкѣ.

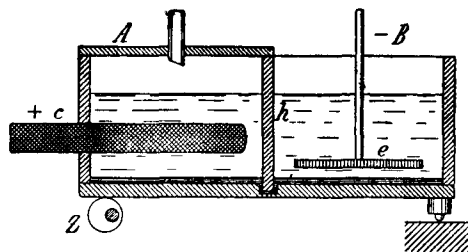


Рис. 66.

А ртуть служитъ катодомъ и принимаетъ ионы Na, переводя ихъ въ амальгаму, тогда какъ хлоръ съ помѣщенного горизонтально угольнаго электрода выделяется наружу. Въ отдѣленіи B, гдѣ амальгама разлагается, послѣдняя является анодомъ, а железный листъ e — катодомъ; здѣсь электролизу подвергается NaOH, который посылаетъ Na къ катоду, гдѣ онъ и разряжается, выделяя NaOH и H, тогда какъ (OH)' извлекаетъ изъ амальгамы Na и образуетъ новое количество NaOH.

При такомъ образованіи и разложеніи амальгамы натрия въ одной и той же цѣпи является необходимымъ постоянное передвиженіе образующейся въ A амальгамы въ отдѣленіе B. Это достигается медленнымъ покачиваніемъ ящика при помощи эксцентрика Z. Кроме того, въ B должно окисляться столько Na, сколько его восстанавливается въ A. Это условіе не выполнимо въ полной мѣрѣ, такъ какъ въ A часть натрия извлекается изъ амальгамы водой и хлоромъ; поэтому въ B получается избытокъ тока, который превращаетъ часть ртути въ окись ртути. Кастнеръ устраняетъ этотъ избытокъ, включая добавочное соединеніе между амальгамой и железннымъ электродомъ въ отдѣленіи B.

Сольвей употребляетъ простыя ванны, въ которыхъ онъ только подвергаетъ электролизу хлористую соль. Съ одной стороны къ ваннѣ медленно притекаетъ ртуть, съ другой же постоянно оттекаетъ въ сторону верхній, содержащій амальгаму, слой; растворъ хлористой соли течетъ въ обратномъ направленіи. Вытекающая амальгама съ содержаніемъ 0,2% Na подвергается въ особыхъ сосудахъ простой обработкѣ водянымъ паромъ безъ всякаго тока. Сольвей въ своихъ ваннахъ держитъ напряжение на 1 вольтъ больше, чѣмъ Кастнеръ, такъ какъ работа тока у Сольвея соответствуетъ химическому процессу:  $\text{NaCl} = \text{Na}(\text{Hg}) + \text{Cl}$ , тогда какъ у Кастнера:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{Cl}$ , т. е. процессъ, требующій значительно меньшее количество энергии (стр. 126).

Ртутный способъ даетъ прямо, не содержащій хлора, щелочной растворъ съ 20%-нымъ и бôлье содержаніемъ; какъ натровый щелокъ (Сольвей), такъ и хлоръ почти не содержатъ углекислоты.

**Акеръ-процессъ.** Компанія Акеръ-процесса на Ниагарѣ разлагаетъ электролитически расплавленный хлористый натрій въ ваннѣ, футерованной магниемъ; катодомъ служитъ жидкій свинецъ, который принимаетъ въ себя Na въ видѣ сплава свинца съ натріемъ (до 4% Na), анодъ — изъ графита. Сплавъ свинца и натрия разлагаютъ водянымъ паромъ на свинецъ и расплавленный NaOH. Ванна не получаетъ нагрѣва снаружи, но содержимое ея находится въ расплавленномъ состояніи на счетъ теплоты тока; т. плав.  $\text{NaCl} = 775^\circ$ . Напряжение въ ваннѣ — 6 вольтъ. Бôлье подробныхъ свѣдѣній объ этомъ способѣ не имѣется.

Кастнеръ-Келльнеръ Компанія ставитъ по Кастнеру этотъ методъ слѣдующимъ образомъ (схема на рис. 66). Въ ящикѣ изъ шиферныхъ плитъ AB, на днѣ его, находится тонкій слой ртути; по срединѣ его находится массивная цѣльная перегородка h, не доходящая вполнѣ до дна, такъ что растворы въ отдѣленіяхъ A и B вполнѣ отдѣлены другъ отъ друга. Въ анодной камерѣ A находится растворъ поваренной соли, въ катодной B — растворъ жидкаго натра. Токъ идетъ отъ анода c (уголь) черезъ ртуть къ катоду e (железо), такъ что ртуть является промежуточнымъ двуполуснымъ электродомъ. Въ электролизаторѣ

### Электролитическіе бѣлильные щелока.

Если электролизъ раствора поваренной соли ведется безъ діафрагмы и такъ, что анодная и катодная жидкости перемѣшиваются, то не получается ни газообразнаго хлора, ни ѣдкаго натра, но вслѣдствіе ихъ взаимодействія образуется хлорноватистая соль:  $2\text{NaOH} + 2\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Растворъ этотъ прямо идетъ на бѣленіе. Электролитическій способъ полученія бѣлильных солей основанъ Эрмитомъ и Келльнеромъ и все болѣе и болѣе примѣняется на заводахъ Келльнера, Эттеля, Шукерта и т. д.

Для электролиза берутъ 10%-ный нейтральный растворъ поваренной соли; работа ведется при охлажденіи и при высокой силѣ тока въ 1000—1500 амперъ на кв. метръ; наилучшими электродами являются электроды изъ придиистой платины. Выходъ тока по образованію хлорноватистой соли ( $\text{HClO} = 2\text{Cl}$ ) сначала превосходитъ 90%, но вскорѣ сильно падаетъ, такъ что для полученія бѣлильнаго щелока съ содержаніемъ болѣе 3% активнаго хлора требуется значительный расходъ электрической энергіи. Хлорноватистая соль у катода вновь восстанавливается въ хлористую соль, въ особенности при низкой плотности тока на катодѣ, и на анодѣ образуется все болѣе и болѣе хлорноватая соль. Въ концентрированныхъ растворахъ токъ лучше используется, чѣмъ въ болѣе слабыхъ, но соль затрачивается въ большемъ количествѣ, такъ, напр.: при 5%-омъ растворѣ поваренной соли получается щелокъ съ 0,3% дѣйствующаго хлора при выходѣ тока въ 50%; при 15%-омъ растворѣ и при томъ же выходѣ тока получается 1,4% дѣйствующаго хлора. При прибавленіи нѣкотораго количества хлористаго кальція выходъ дѣйствующаго хлора удваивается; прибавка двухромовокислаго калия даетъ еще лучше результаты, но его надобно удалить изъ раствора передъ тѣмъ какъ употреблять щелокъ для бѣленія (смотри хлорноватые соли). Расходъ на 1 кгр. дѣйствующаго хлора считаютъ равнымъ 10 кгр. соли.

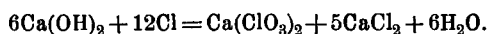
Келльнеровскій электролизаторъ для полученія бѣлильных щелоковъ содержитъ большое число электродовъ изъ придиистой платины въ видѣ стеклянныхъ пластинъ, обмотанныхъ проволокой; онѣ расположены въ ящикѣ изъ каменнаго матеріала по системѣ срединныхъ проводниковъ; центробѣжный насосъ забираетъ растворъ соли изъ резервуара, служащаго одновременно для охлажденія, и пропускаетъ его постоянно черезъ электролизаторъ.—Гаазъ и Эттель употребляютъ аналогично расположенныя угольныя пластины; электролизаторъ помѣщается въ большій сборникъ (служащій также для охлажденія), а циркуляція раствора соли изъ электролизатора и обратно производится при помощи выдѣляющагося водорода, который въ каждой ваннѣ вытѣсняетъ щелокъ черезъ мелкія отверстія наружу. Угольныя пластины изготовляются по особому способу, такъ что онѣ являются сравнительно устойчивыми и не окрашиваютъ щелока. Электролитическій бѣлильный щелокъ, разбавленный до содержанія хлора въ 0,1—0,5%, употребляется для бѣленія хлопка (идущаго на изготовленіе тканей) и целлюлозы для бумажнаго производства; онъ замѣняетъ собой растворъ бѣлильной извести, такъ какъ отбѣливаетъ лучше, чѣмъ послѣдняя, ибо обладаетъ болѣе слабой щелочной реакціей; вообще хлорноватистонатріевая соль лучше, чѣмъ кальціевая соль. Растворъ этотъ довольно устойчивъ, но перевозка его слишкомъ дорога. Стоимость электролитическаго способа бѣленія пока не ниже стоимости бѣленія хлорной известью.

### Хлорноватокислыя соли калия и натрія.

Хлорноватокислый калий  $\text{KClO}_3$  и хлорноватокислый натрій  $\text{NaClO}_3$  содержатъ дѣйствующій кислородъ въ количествѣ, соответствующемъ затраченному на ихъ изготовленіе хлору ( $6\text{Cl} = 3\text{O}$ ); кислородъ этотъ присоединенъ еще менѣе прочно, чѣмъ въ нитратахъ, такъ что эти соли широко примѣняются какъ окислительное средство при приготовленіи взрывчатыхъ веществъ, спичекъ, красящихъ веществъ и при печатаніи красками тканей. Соль калия трудно растворима въ холодной водѣ, легко кристаллизуется и потому легче получается; натріевая соль растворяется легко и въ холодной водѣ и потому является болѣе удобной при примѣненіи въ водныхъ растворахъ. Раньше хлорнова-

токислыя соли получались пропусканием въ известковое молоко газообразнаго хлора, въ особенности разбавленнаго хлора отъ Диконвскаго процесса и всякаго хлора, являющагося отбросомъ въ какомъ-либо производствѣ; полученная кальцевая соль, не кристаллизующаяся, превращалась двойнымъ обмѣномъ съ KCl или NaCl въ KClO<sub>3</sub> и NaClO<sub>3</sub> соответственно. Десять лѣтъ тому назадъ электролитическій способъ почти вполне вытѣснилъ старый способъ, пользуясь дешевой водяной силой въ Альпахъ, въ Швеціи и на Ніагарѣ; только «отбросный» хлоръ перерабатывается по старому способу (напр., въ Ренаніи).

*Старый способъ.* Газообразный хлоръ пропускаютъ въ известковое молоко, находящееся въ желѣзныхъ цилиндрахъ съ мѣшалками. Жидкость, вслѣдствіе протекающей реакціи, нагревается до 40—50°, благодаря чему ускоряется превращеніе первоначально образующейся хлорноватистой соли въ хлорноватую:



Окончаніе реакціи узнается по появленію розовой окраски, которая зависитъ отъ образованія слѣдовъ марганцовокислой соли. Усредненный и отфильтрованный растворъ обрабатываютъ KCl, при чемъ выкристалливывается хлорноватокислый калий; дальнѣйшее выдѣленіе KClO<sub>3</sub> достигается сильнымъ охлажденіемъ (при помощи холодильныхъ машинъ) щелока, содержащаго большія количества CaCl<sub>2</sub>. Сырая хлорноватокальцевая соль освобождается отъ примѣси хлористыхъ солей однократнымъ перекристаллизовываніемъ изъ воды. Для полученія хлорноватонатріевой соли тотъ же самый растворъ обрабатываютъ вмѣсто хлористаго калия хлористымъ натріемъ; затѣмъ даютъ сначала выкристаллизоваться CaCl<sub>2</sub>, осаждаютъ остальной кальцій глауберовой солью и раздѣляютъ кристаллизацией хлорноватокислый натрій отъ хлористаго натрія. 100 частей воды растворяютъ при 20° 99 частей NaClO<sub>3</sub> и всего 7,3 части KClO<sub>3</sub>.

Для полученія 1 кг. KClO<sub>3</sub> надобно затратить хлора въ 7 разъ болѣе, чѣмъ для 1 кг. бѣлильной извести; изъ затрачиваемаго хлора  $\frac{5}{6}$  его (теоретически, а въ дѣйствительности еще болѣе) переходитъ въ хлорокальцевый щелокъ, составляющій отбросъ, но зато этотъ хлоръ замѣщается эквивалентнымъ количествомъ активнаго кислорода.

#### Электролитическое полученіе хлорноватыхъ солей.

Почти одновременно съ введеніемъ электролитическаго способа полученія хлора и ѣдкаго кали въ Германіи, французы Галль и Монтлоръ въ 1890-мъ году примѣнили этотъ способъ для добыванія хлорноватокислаго калия (Валлорбъ въ Швейцаріи). Сначала работа велась съ діафрагмой и катодная жидкость постоянно подводилась къ аноду; теперь же средніе насыщенные растворы хлористаго калия электролизуются безъ діафрагмы при помощи анодовъ изъ иридиноплатиновой сѣтки; въ ванны помѣщаютъ простыя мѣшалки. Небольшое выдѣленіе хлора въ началѣ электролиза устраняютъ прибавкой небольшого количества KOH, но, благодаря этому, часть тока пропадаетъ безполезно. Лучшіе выходы получаются при работѣ въ слабо подкисленной ваннѣ: кажется, что свободная хлорноватистая кислота очень способствуетъ образованію хлорноватой соли:  $\text{NaCl} + 2\text{HOCl} = \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$ . Значительныя потери тока происходятъ вслѣдствіе возстановленія у катода первично образующейся хлорноватистой соли; для подавленія этого процесса прибавляютъ въ электролитъ около 0,2% хлористаго кальція или, еще лучше, немного двухромовокислаго кальція, при чемъ на катодѣ получается тонкій слой Ca(OH)<sub>2</sub> или Cr(OH)<sub>3</sub>, который, какъ діафрагма, уменьшаетъ процессъ возстановленія на катодѣ. Хлорноватая соль довольно устойчива по отношенію къ току; во время электролиза часть ея выкристалливывается.

Отъ прохожденія тока ванна нагревается до 40° и болѣе. Насыщенная KClO<sub>3</sub> (отчасти выкристаллизовавшимся) жидкость спускается изъ ванны и подвергается полной кристаллизацией; маточный растворъ отъ нея, насыщенный вновь KCl, возвращаютъ обратно въ ванну. Процессъ образованія хлорноватой соли происходитъ, въ общемъ, по уравненію:  $\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_3 + 6\text{H}$ , такъ что побочнымъ продуктомъ является только водородъ—

$\frac{1}{2}$  куб. м. на 1 кгр. хлорноватой соли. Расходъ тока на 1 мол.  $\text{KClO}_3 = 6\text{Cl}$  вычисляется =  

$$= \frac{96540 \times 6}{60 \times 60} = 161 \text{ амперочасу: } 1 \text{ амперъ въ 24 часа даетъ } 18,3 \text{ гр. } \text{KClO}_3. \text{—Хлорновато-}$$

*кислый натрій* получается такимъ же путемъ изъ  $\text{NaCl}$ ; только отдѣленіе его отъ  $\text{ClNa}$  фракціонированной кристаллизацией довольно затруднительно.

Если содержаніе хлористой соли въ электролитной жидкости падаетъ ниже 5%, то при электролизѣ образуется все болѣе и болѣе *хлорнокислый натрій*  $\text{NaClO}_4$ ; наиболѣе обильно онъ образуется при низкой температурѣ и слабой плотности тока, такъ что хлорноватая соль окончательно исчезаетъ. При содержаніи хлористой соли свыше 10% и при болѣе высокой температурѣ хлорнокислая соль не образуется.

Для опредѣленія активнаго хлора и выхода тока при электролитическомъ полученіи хлорноватистыхъ и хлорноватыхъ солей прибѣгаютъ къ слѣдующему способу. Въ одну цѣпь съ ванной включаютъ одновременно мѣдный и гремучегазовый вольтметръ. Количество осажденной мѣди указываетъ на размѣры потребленія тока: на 31,8 гр.  $\text{Cu}$  можно ожидать образованіе 35,5 гр. дѣйствующаго хлора, при чемъ надо считать 1 мол.  $\text{NaClO} = 2\text{Cl}$ , 1 мол.  $\text{NaClO}_3 = 6\text{Cl}$ . Дѣйствительное количество дѣйствующаго хлора опредѣляется путемъ перегонки опредѣленнаго объема раствора съ соляной кислотой, при чемъ хлоръ поглощается растворомъ іодистаго калия и выдѣлившійся іодъ титруется сѣрноватистокислымъ натріемъ. Хлоръ въ хлорноватистой соли титруется прямо мышьяковистой кислотой; хлоръ же хлорноватой соли или его кислородный эквивалентъ опредѣляется по разности. Потери тока вслѣдствіе разложенія воды опредѣляется путемъ сравненія количества выдѣляющагося кислорода съ количествомъ кислорода, выдѣлившимся въ гремучегазовомъ вольтметрѣ; потерю же вслѣдствіе восстановленія на катодѣ опредѣляютъ по недостатку водорода сравнительно съ количествомъ водорода, вычисленнымъ по даннымъ относительно дѣйствующаго хлора и кислорода.

## Соединенія азота.

Азотная кислота, амміакъ, ціанъ.

Лит.: *Semper und Michels*, Salpeterindustrie Chiles, 1904.—*Thiele*, Salpeterwirthschaft und Salpeterpolitik, 1905.—*Donath und Frenzel*, Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs, 1907.—*Lunge-Köhler*, Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, 1900.—*Bertelsmann*, Technologie der Cyanverbindungen, 1906.

Азотъ представляет собой существенную составную часть органическаго міра и имѣетъ громадное значеніе какъ составная часть растительныхъ и животныхъ питательныхъ веществъ. Міръ животныхъ можетъ ассимилировать только „органическій азотъ“ и получаетъ его изъ растительнаго міра, который, въ свою очередь, усваиваетъ азотъ азотнокислыхъ или амміачныхъ солей и въ исключительныхъ случаяхъ азотъ воздуха. Такъ какъ при гніеніи животныхъ и растительныхъ веществъ органическія азотистыя вещества превращаются обратно въ амміакъ и азотнокислыя соли (а также азотъ), то этимъ и завершается круговоротъ азота въ природѣ.

Селитра и амміачныя соли большей частью потребляются для удобренія растений (см. искусственныя удобрения); но количество ихъ, которымъ можно располагать для этой цѣли, весьма ограничено. Азотная кислота и ея соли получаютъ почти исключительно изъ южно-американской „чилиіской“ селитры, залежи которой будутъ выработаны до конца въ теченіе нѣсколькихъ десятилѣтій. Амміакъ добывается при сухой перегонкѣ каменнаго угля; количество его вполне зависитъ отъ производительности газовыхъ заводовъ и коксовальныхъ печей. Между тѣмъ спросъ на азотистое удобреніе можетъ еще сильно возрасти и потому одной изъ важнѣйшихъ задачъ для сельскаго хозяйства и для вопроса о добычѣ пищевыхъ веществъ является возможное пониженіе стоимости азотистаго удобренія; самымъ естественнымъ въ данномъ случаѣ является стремленіе перевести атмосферный азотъ въ вещества, которыя могли бы быть усваиваемы растениями. Задача утилизаціи атмосфернаго азота въ послѣднее время довольно удачно приближается къ своему разрѣшенію двумя путями: синтеза азотной кислоты изъ атмосфернаго воздуха при помощи электрическихъ разрядовъ и синтеза ціанамида кальція изъ азота и карбида кальція. Оба синтеза находятся пока въ стадіи разработки, но первыя встрѣтившіяся затрудненія уже удалось разрѣшить.

Техническое примѣненіе азотной кислоты имѣетъ мѣсто въ производствѣ взрывчатыхъ веществъ и пороха; амміакъ требуется при производствѣ тканей, для холодильныхъ машинъ, ціанъ же—при добычаніи золота.

---

### Азотнокислыя соли.

Азотная кислота является конечнымъ продуктомъ окисленія азотистыхъ органическихъ веществъ. Она образуется повсюду въ почвѣ изъ гнѣющихъ животныхъ и растительныхъ веществъ въ присутствіи оснований подъ вліяніемъ особыхъ микроорганизмовъ („селитряный ферментъ“) и въ странахъ,



бѣдныхъ дождемъ, можетъ скопляться въ видѣ большихъ залежей азотнокислыхъ солей. По стѣнамъ конюшенъ и отхожихъ мѣсть часто вывѣтриваются налеты селитры. Въ Остѣ-Индіи (Бенгалии, на Цейлонѣ) добываютъ значительныя количества селитры, выщелачивая богатую селитрой почву; годичный вывозъ Остѣ-Индіи въ настоящее время доходитъ до 20,000 тоннъ. Во Франціи, Германіи и другихъ европейскихъ странахъ не только раньше, но и въ 19-мъ столѣтіи существовали многочисленныя селитренныя, которыя доставляли государствамъ необходимый матеріалъ для изготовленія военнаго пороха.

Въ селитренныхъ „буртахъ“ (во Франціи—*nitrière*) въ плоскихъ, наваленныхъ сверху кучами земли ямахъ смѣшивали землю съ известью и содержащими азотъ кухонными отбросами; по временамъ эту смѣсь поливали мочей, навозной жижей и кровью и, для болѣе успѣшнаго доступа внутрь воздуха, часто перелопачивали; по прошествіи многихъ мѣсяцевъ и даже лѣтъ эту землю выщелачивали водой. Въ силезскихъ деревняхъ устраивали особыя стѣны, которыя поливали навозной жижей и т. д. и отъ времени до времени соскребывали съ нихъ верхній слой. Сырой матеріалъ, состоявшій, главнымъ образомъ, изъ азотнокислаго кальція, передавали на селитренныя заводы, гдѣ его осаждали древесной золой (поташемъ) и затѣмъ концентрировали до выкристаллизовыванія сырой, содержащей поваренную соль, селитры; рафинированіе ея производилось на пороховыхъ заводахъ.

*Чилийская, натріевая селитра*,  $\text{NaNO}_3$ . Открытая въ Чили въ 1825-мъ году залежи натріевой селитры сдѣлали излишнимъ существованіе старыхъ селитренницъ и сначала удовлетворяли требованіямъ пороховыхъ заводовъ, для чего только требовалось превращеніе при помощи соли калия натріевой селитры въ калиевую; но, благодаря идеямъ Либиха, чилийская селитра получила большое значеніе и какъ удобрение для растений. Въ 1901-мъ году изъ ввезенной въ Германію селитры 75% пошло для земледѣлія, 19% — на азотную кислоту, 3% — на калийную селитру и 2% — на камерный способъ полученія сѣрной кислоты. Въ сѣверной части Чили, между морскимъ берегомъ и Кордильерами, въ лишенныхъ дождя пустынныхъ мѣстностяхъ, находятся знаменитыя залежи чилийской селитры, мощностью въ  $\frac{1}{2}$ —4 метра подъ тонкой глинистой покрывкой. Землистая сырая соль — „калише“ — содержитъ въ среднемъ 18%  $\text{NaNO}_3$ , много  $\text{NaCl}$ , наоборотъ — немного  $\text{KNO}_3$ , хлорнокислый натрій  $\text{NaClO}_4$  и іодноватокислый натрій. Должно думать, что эта селитра образовывалась въ теченіе долгаго періода изъ гніющихъ растительныхъ и животныхъ веществъ и затѣмъ вода выщелачивала ее и уносила въ лишенные стока пустыни, гдѣ она постепенно и образовала мощныя залежи. Остающіеся еще въ Чили (Боливіи, Перу) запасы составляютъ по приблизительной оцѣнкѣ 75 мил. тоннъ. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ въ Калифорніи (Долина Смерти) найдены новыя залежи селитры, но онѣ, кажется, весьма незначительны.

На мѣстѣ нахожденія селитры около 70 заводовъ перерабатываютъ селитрянную землю на продуктъ, идущій въ продажу. Землю выщелачиваютъ въ желѣзныхъ ящикахъ горячей водой, отдѣляютъ отъ остатка и даютъ кристаллизоваться. Кристаллы слегка пробѣлываютъ водой и сушатъ на солнцѣ. Маточные растворы употребляются опять для выщелачиванія, а подъ конецъ перерабатываются на іодъ. Сырая селитра съ содержаніемъ 95—96%  $\text{NaNO}_3$  идетъ непосредственно на удобреніе. Мировое потребленіе ея составляло:

|                  |           |                  |             |
|------------------|-----------|------------------|-------------|
| въ 1850 году . . | 20,000 т. | въ 1890 году . . | 800,000 т.  |
| „ 1870 „ . .     | 150,000 „ | „ 1905 „ . .     | 1.600,000 „ |

Изъ этого количества около 75% потребляетъ Европа. Ввозъ въ Германію превышалъ вывозъ:

|                 |            |                 |                |
|-----------------|------------|-----------------|----------------|
| въ 1895 году на | 446,100 т. | по 155 марокъ = | 69 мил. марокъ |
| „ 1905 „ „      | 520,400 „  | „ 205 „ =       | 107 „ „        |

каліевой же селитры было вывезено болѣе, чѣмъ ввезено:

|                 |           |                 |                 |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------------|
| въ 1895 году на | 12,000 т. | по 390 марокъ = | 4,7 мил. марокъ |
| „ 1905 „ „      | 10,000 „  | „ 430 „ =       | 4,3 „ „         |

*Натріевая селитра* кристаллизуется въ видѣ ромбоэдровъ, изоморфныхъ съ известковымъ шпатомъ, и называется также „кубической“, въ отличіе отъ

„призматической“ калийной селитры. 95% -я селитра содержит еще немного NaCl, часто еще немного KNO<sub>3</sub> и хлорнокалиевой соли KClO<sub>4</sub>; последняя весьма нежелательна по своей ядовитости для растений. Достоинство селитры определяется по содержанию в ней азота, которое в чистой селитре достигает до 16,47% N, в калиевой же селитре азота всего 13,86%.

*Калиевая селитра*, KNO<sub>3</sub>, употребляется почти исключительно для приготовления пороха; спрос на нее сильно упал вследствие введения бездымного пороха. В Германии ее изготавливается в настоящее время еще 15—20,000 тонн. Натриевая селитра вследствие своей гигроскопичности идет на изготовление только дешевых сортов пороха для взрывов. Начиная с 1850 г. калиевая селитра изготавливается из чилийской под названием *конверсионной селитры*, для чего первоначально употребляли поташ, позже же исключительно стассфуртский хлористый калий. Вследствие легкой растворимости калиевой селитры в горячей воде и сравнительно малой—в холодной воде, превращение идет довольно легко. Берут 80%-ный, содержащий поваренную соль, хлористый калий, кипятят с эквивалентным количеством чилийской селитры и точно определенным количеством воды, так что KNO<sub>3</sub> вполне переходит в раствор, а NaCl остается большей частью в нерастворенном виде. 100 гр. воды растворяют:

|             | KNO <sub>3</sub> | NaNO <sub>3</sub> | NaCl   | KCl    |
|-------------|------------------|-------------------|--------|--------|
| при 20° . . | 32 гр.           | 88 гр.            | 36 гр. | 34 гр. |
| „ 100° . .  | 246 „            | 176 „             | 39,6 „ | 56,5 „ |

Соли в течение часа кипятят с водой при помощи глухого пара в железных чанах, снабженных мешалкой (85 частей чистого NaNO<sub>3</sub> и 74,5 KCl); при надлежащем количестве воды весь азотнокислый калий остается в растворе, а поваренная соль большей частью выделяется. Смесь отфильтровывают в фильтровальных котлах и промывают небольшим количеством горячей воды. В железных ящиках для кристаллизации выделяется из горячего раствора сырая селитра I, маточные же растворы сгущают посредством пара в железных чанах с двойным дном (при чем выделяющаяся во время кипения поваренная соль удаляется вычерпыванием) и охлаждают сгущенный прозрачный раствор для кристаллизации сырой селитры II. Маточный раствор от этой кристаллизации, по удалении из него известковых и магниевых солей посредством соды, снова возвращается в производство для растворения сырого материала. Раствор этот выбрасывают вон раз в два года, удалив из него предварительно накопившийся в нем иод.

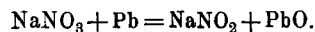
I и II сырую селитру промывают небольшим количеством холодной воды и еще раз перекристаллизуют из кипящей воды в медных сосудах, при „холодном“ перемешивании. Выделяющуюся при этом *селитрянную муку* промывают холодной водой, сушат на сковородах, снабженных мешалкой и двойным дном, прогреваемым паром, просеивают через решета и упаковывают в деревянные бочки. Для приготовления пороха продукт не должен содержать хлора; в Германии допускаемый максимум содержания хлористого натрия = 0,01%, в Англии 0,005%.

*Аммиачная селитра*. (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> также употребляется в технике взрывчатых веществ для приготовления „безопасных взрывчатых веществ“. Она весьма ценна в том отношении, что при взрыве не дает никакого остатка и при разложении на N<sub>2</sub> + O + 2H<sub>2</sub>O выделяет тепло; но, благодаря своей крайней гигроскопичности, она еще меньше, чем натриевая соль, пригодна для оружейного пороха. Аммиачная селитра крайне легко растворима даже в холодной воде (при понижении температуры до -16,7°), так что техническое получение ее конверсией натривой селитры с аммиачными солями до сих пор не удалось осуществить. Теперь ее готовят, пропуская аммиачный газ в слабую азотную кислоту.

*Бариевая селитра*, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, получается при двойном обмене чилийской селитры с BaCl<sub>2</sub>; она хорошо кристаллизуется и применяется, главным образом, для приготовления перекиси бария (стр. 115).— *Азотнокислый кальций*, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, очень легко растворимый и расплывающийся на воздухе, получается при синтезе азотной кислоты из воздуха (стр. 143).

*Азотистонатриевая соль* NaNO<sub>2</sub> применяется на заводах красящих веществ для получения диазосоединений (около 5,000 тонн ежегодно). Эта соль получается сплавлением

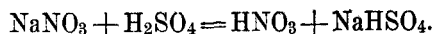
въ чугунныхъ котлахъ чилийской селитры (100 частей) съ металлическимъ свинцомъ (285 частей) при 420—500°:



Сплавъ выщелачиваютъ водой и растворъ выпариваютъ до кристаллизаціи. Окись свинца даетъ очень хорошій сурикъ и всегда на него перерабатывается.

### Азотная кислота.

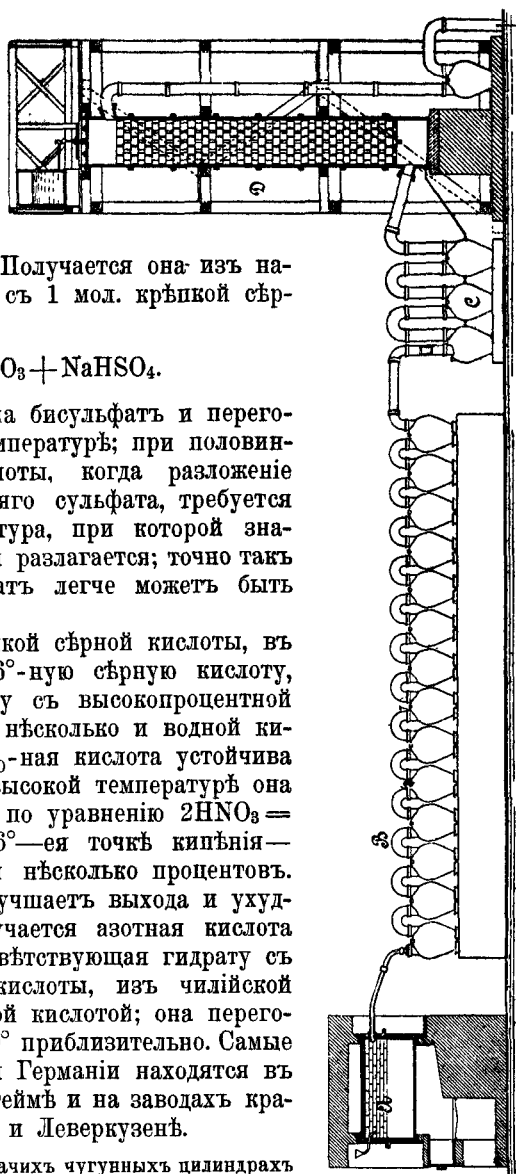
Дымящаяся азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , весьма ѣдкая жидкость съ т. к. 86°, уд. вѣса 1,53 при 15°, раньше изготовлялась въ небольшихъ количествахъ, послѣднія же 20 лѣтъ производство ея очень сильно возросло. Получается она изъ натріевой селитры перегонкой ея съ 1 мол. крѣпкой сѣрной кислоты:



Работаютъ обыкновенно на бисульфатъ и перегоняютъ при возможно низкой температурѣ; при половинномъ количествѣ сѣрной кислоты, когда разложение доводится до образованія среднего сульфата, требуется гораздо болѣе высокая температура, при которой значительная часть азотной кислоты разлагается; точно такъ же легко плавящійся бисульфатъ легче можетъ быть удаляемъ изъ реторты.

Для полученія самой крѣпкой сѣрной кислоты, въ 1,50—1,52 уд. вѣса, берутъ 66°-ную сѣрную кислоту, но и въ этомъ случаѣ, на ряду съ высокопроцентной азотной кислотой, перегоняется нѣсколько и водной кислоты. Дѣло въ томъ, что 100%-ная кислота устойчива только ниже 0°, при болѣе же высокой температурѣ она распадается все болѣе и болѣе по уравненію  $2\text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Уже при 86°-ей точкѣ кипѣнія—такому распаденію подвергается нѣсколько процентовъ. Избытокъ сѣрной кислоты не улучшаетъ выхода и ухудшаетъ бисульфатъ. Легче получается азотная кислота удѣльнаго вѣса 1,35—1,40, соответствующая гидрату съ 55—65%-нымъ содержаніемъ кислоты, изъ чилийской селитры съ 60-градусной сѣрной кислотой; она перегоняется безъ разложенія при 120° приблизительно. Самые большіе заводы азотной кислоты Германіи находятся въ Гриссгеймѣ, Вольгелегенѣ-Маннгеймѣ и на заводахъ красокъ въ Людвигсгафенѣ, Гёхтѣ и Леверкузенѣ.

Перегонку производятъ въ лежащихъ чугунныхъ цилиндрахъ въ 3 метра длины, закрытыхъ съ передней части чугунными или каменными плитами и иногда выложенныхъ внутри въ верхней половинѣ кислотоупорными камнями (см. рис. 67 А). Горячіе пары азотной кислоты почти не дѣйствуютъ на чугунъ, слабая же жидкая кислота сильно его разъѣдаетъ. Выдѣляющіеся черезъ шамотовую трубку пары кислоты сгущаются, проходя черезъ рядъ каменныхъ баллоновъ (bombonnes) В, въ которыхъ воды не наливаютъ. Не подвергшіеся сгущенію красные пары окисловъ азота поступаютъ въ оросительную башню D и здѣсь растворяются въ стекающей сверху водѣ, образуя слабую азотную кислоту, которая собирается въ баллонахъ С. Баллоны.



ближе всего стоящие къ печи, содержатъ азотную кислоту съ примѣсью сѣрной кислоты, въ послѣднихъ баллонахъ оказываются примѣси летучихъ хлористыхъ соединений, въ среднихъ же собирается почти чистая азотная кислота. Кислота, болѣе или менѣе окрашенная растворенными въ ней окислами азота, *отбѣливается* и совершенно освобождается отъ хлористыхъ соединений пропусканиемъ черезъ нее при нагреваніи воздуха; выдѣляющіеся при этомъ газы отводятся въ ту же промывную башню *D*. Для прочнаго соединенія между собой приемниковъ азотной кислоты служитъ замазка изъ тяжелаго шпата и растворимаго стекла съ асбестомъ или безъ него.

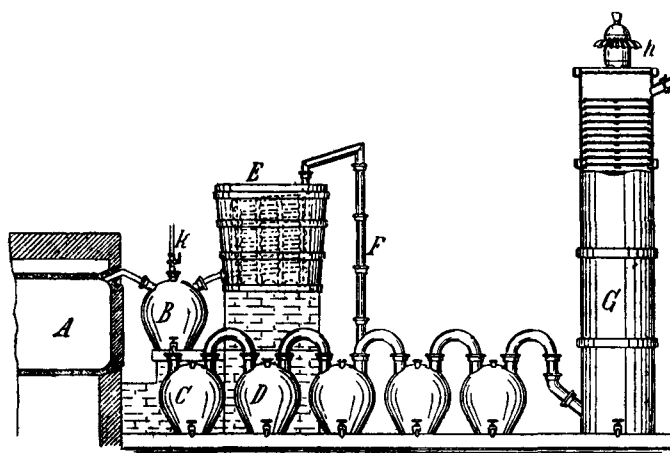


Рис. 68.

Громадный спрос на кислоту высокаго процентнаго содержанія, требуемую производствомъ взрывчатыхъ веществъ, привелъ къ существеннымъ улучшениямъ въ производствѣ азотной кислоты. Въ Гриссгеймѣ работаютъ съ системой конденсаціи, изображенной на рис. 68. Пары, выходящія изъ реторты *A*, проходятъ черезъ каменный баллонъ *B*, а отсюда въ шамотовый змѣвикъ *E*, погруженный въ чанъ съ водой. Смотря по температурѣ, которая поддерживается въ змѣвикѣ, конденсируется болѣе или менѣе

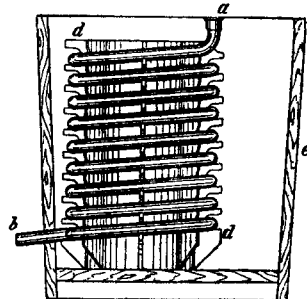
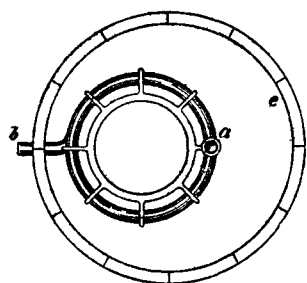


Рис. 69.

нѣе крѣпкая или слабая кислота, которая стекаетъ обратно въ *B*. Въ этомъ же мѣстѣ черезъ *K* вдвигается въ теплую кислоту воздухъ, который отбѣливаетъ кислоту и удаляетъ изъ нея хлоръ; газы же уходятъ черезъ *F* въ конденсаціонный проводъ къ системѣ баллоновъ и затѣмъ въ *плиточную башню G*, которая заплотнена правильно продырявленными, горизонтально лежащими шамотовыми плитами и орошается водой изъ распределителя *h*. Въ началѣ и въ концѣ перегонки идетъ водная азотная кислота, въ серединѣ же самая крѣпкая съ содержаніемъ 95% и болѣе. — Валентинеръ производитъ перегонку азотной кислоты въ вакуумѣ, благодаря чему сокращается продолжительность перегонки и уменьшается разложеніе крѣпкой кислоты; кромѣ того, перегонка въ вакуумнаппаратахъ даетъ возможность очищать и концентрировать разбавленную азотную кислоту и кислоту, являющуюся отбросомъ въ другихъ производствахъ.

Весьма существенное значеніе при конденсаціи азотной кислоты имѣютъ хорошіе змѣвики изъ кислотоупорнаго и устойчиваго при нагреваніи шамота, которые изготовляются Соединенными фабриками глиняныхъ издѣлій, Эйскирхеномъ и т. д. Изготавливаютъ также особые „свободные“ змѣвики (рис. 69, *ab*), которые хотя и подвергались обжигу одновременно съ шамотовой подставкой *dd*, на которой они лежатъ, но не приплавлены къ ней наглухо, а потому могутъ свободно подвергаться деформациямъ, связаннымъ съ измѣненіями температуры. Для пропусканія газовъ (окисловъ азота) черезъ приборы примѣняются глиняные эксгаусторы (см. стр. 53).

Крѣпкая азотная кислота уд. вѣса 1,50—1,52 представляетъ большія опасности при обращеніи съ ней: она зажигаетъ солому и дерево, и пересылать ее можно только въ стеклянныхъ баллонахъ съ упаковкой изъ кизельгура и притомъ въ особыхъ поѣздахъ для огнеопасныхъ веществъ. Въ смѣси съ крѣпкой сѣрной кислотой она примѣняется для полученія нитроглицерина и нитроклѣт-

чатки. Обыкновенно ее изготовляют на мѣстѣ потребления и сейчас же смѣшиваютъ съ сѣрной кислотой; такая смѣсь кислотъ, „сѣрноазотная кислота“, для нитроглицерина состоитъ, напр., изъ 36,5% азотной кислоты въ 91,6% и 63,5%  $\text{SO}_4\text{H}_2$  въ 97% съ 5% воды; она должна содержать не болѣе 0,2 — 0,3%  $\text{N}_2\text{O}_3$  и быть вполне свободной отъ хлора. Для приготовления нитробензола, пикриновой кислоты и другихъ настоящихъ нитросоединеній берутъ обыкновенно смѣсь болѣе слабой азотной кислоты, уд. вѣса 1,35—1,40, и 1—2 частей 66-градусной сѣрной кислоты. Значительныя количества крепкой азотной кислоты потребляются также на заводахъ сѣрной кислоты, работающих по камерному способу. Слабая азотная кислота примѣняется для растворенія металловъ, для травленія мѣдныхъ пластинокъ при гравированіи по мѣди, для полученія азотнокислаго серебра, азотнокислаго аммонія и другихъ азотнокислыхъ солей; раньше она примѣнялась при раздѣленія серебра отъ золота. Производство и потребление ея въ Германіи оцѣнивается въ 75,000 тоннъ, считая на 100%-ную кислоту.

*Красная дымящаяся азотная кислота* есть неочищенная азотная кислота уд. вѣса 1,4, окрашенная въ красный цвѣтъ вслѣдствіе присутствія большихъ количествъ двуокиси азота и азотистой кислоты. Она добывается изъ селитры перегонкой ея съ нѣсколько меньшимъ количествомъ сѣрной кислоты и при болѣе высокой температурѣ, или съ прибавкой небольшого количества крахмала, который легко возстановляетъ азотную кислоту. Она представляетъ болѣе сильный окислитель, чѣмъ безцвѣтная кислота.

Таблица процентнаго содержанія азотной кислоты (Лунге и Рей).

| Уд. в. (при 15° къ<br>водѣ при 4°). | Градусы Бомэ.  | 100 вѣс. ч. содерж.<br>$\text{HNO}_3$ въ грам. | 100 к. с. содерж.<br>$\text{HNO}_3$ въ грам. |
|-------------------------------------|----------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1,000 . . . . .                     | 0 . . . . .    | 0,10 . . . . .                                 | 0,1                                          |
| 1,025 . . . . .                     | 3,4 . . . . .  | 4,60 . . . . .                                 | 4,7                                          |
| 1,050 . . . . .                     | 6,7 . . . . .  | 8,99 . . . . .                                 | 9,7                                          |
| 1,075 . . . . .                     | 10,0 . . . . . | 13,15 . . . . .                                | 14,1                                         |
| 1,100 . . . . .                     | 13,0 . . . . . | 17,11 . . . . .                                | 18,8                                         |
| 1,125 . . . . .                     | 16,0 . . . . . | 21,00 . . . . .                                | 23,6                                         |
| 1,150 . . . . .                     | 18,8 . . . . . | 24,84 . . . . .                                | 28,6                                         |
| 1,175 . . . . .                     | 21,4 . . . . . | 28,63 . . . . .                                | 33,6                                         |
| 1,200 . . . . .                     | 24,0 . . . . . | 32,36 . . . . .                                | 38,8                                         |
| 1,225 . . . . .                     | 26,4 . . . . . | 36,03 . . . . .                                | 44,1                                         |
| 1,250 . . . . .                     | 28,8 . . . . . | 39,82 . . . . .                                | 49,8                                         |
| 1,275 . . . . .                     | 31,1 . . . . . | 43,64 . . . . .                                | 55,6                                         |
| 1,300 . . . . .                     | 33,3 . . . . . | 47,49 . . . . .                                | 61,7                                         |
| 1,325 . . . . .                     | 35,5 . . . . . | 51,53 . . . . .                                | 68,3                                         |
| 1,350 . . . . .                     | 37,4 . . . . . | 55,79 . . . . .                                | 75,3                                         |
| 1,375 . . . . .                     | 39,4 . . . . . | 60,30 . . . . .                                | 82,9                                         |
| 1,400 . . . . .                     | 41,2 . . . . . | 65,30 . . . . .                                | 91,4                                         |
| 1,425 . . . . .                     | 43,1 . . . . . | 70,98 . . . . .                                | 101,1                                        |
| 1,450 . . . . .                     | 44,8 . . . . . | 77,28 . . . . .                                | 112,1                                        |
| 1,475 . . . . .                     | 46,4 . . . . . | 84,45 . . . . .                                | 124,0                                        |
| 1,500 . . . . .                     | 48,1 . . . . . | 94,09 . . . . .                                | 141,1                                        |
| 1,510 . . . . .                     | 48,7 . . . . . | 98,10 . . . . .                                | 148,1                                        |
| 1,520 . . . . .                     | 49,4 . . . . . | 99,67 . . . . .                                | 151,5                                        |

*Азотная кислота изъ воздуха.* Уже со временъ Кавендиша стало извѣстно, что при прохожденіи черезъ воздухъ электрическихъ искръ въ немъ образуются небольшія количества окисловъ азота. При высокой температурѣ образуется только окись азота по уравненію:



процессъ этотъ эндотермическій и потому высокая температура ему благоприятствуетъ. При  $2000^{\circ}$  въ атмосферномъ воздухѣ устанавливается равновѣсiе съ содержанiемъ 1,2 об.  $\%$ , при  $2500^{\circ}$ —2,6 об.  $\%$  газообразной окиси азота (Нернстъ); при этомъ равновѣсiе при температурахъ въ  $2000^{\circ}$  и выше устанавливается въ теченiе нѣсколькихъ долей секунды, при  $1500^{\circ}$ —только въ теченiе нѣсколькихъ дней. Процессъ этотъ обратимъ по формулѣ:

$$\frac{C_{(O_2)} \cdot C_{(N_2)}}{C_{(NO)}^2} = K;$$

по мѣрѣ паденiя температуры выходъ NO опять падаетъ, и потому весьма важной задачей является возможно сильное нагрѣванiе воздуха и такое же быстрое охлажденiе его; ниже  $1500^{\circ}$  дальнѣйшаго распада ниcя опасаться нечего. Повышенiе содержанiя кислорода въ воздухѣ мало увеличиваетъ выходъ NO.

Впервые эта реакцiя была выполнена въ большомъ размѣрѣ Биркеландомъ и Эйде. Пользуясь водяной силой въ Нотоденѣ (Норвегiя), они получили

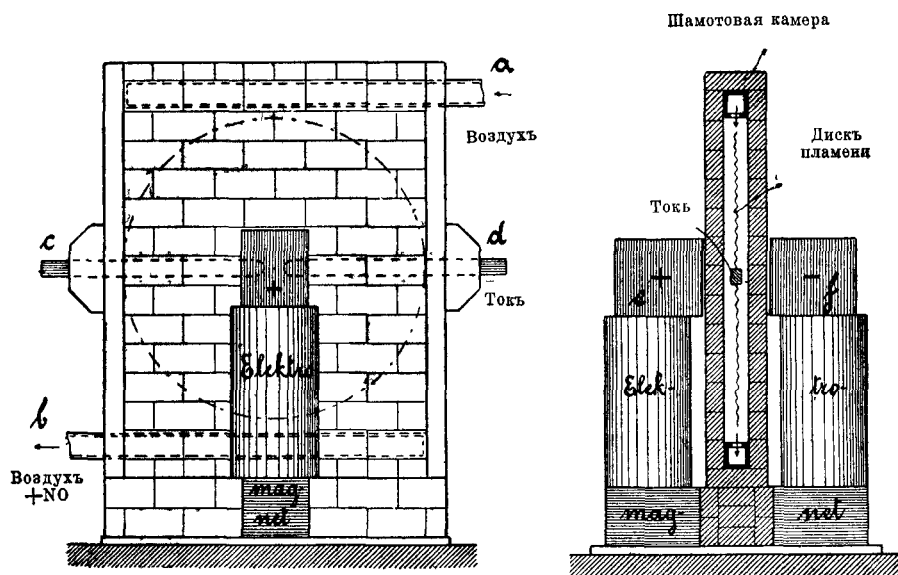


Рис. 70.

при переменномъ токѣ вольтову дугу, растянутую дѣйствiемъ магнита въ формѣ диска. Имъ также удалось преодолѣть и дальнѣйшiя практическiя затрудненiя при превращенiи образовавшейся окиси азота въ азотнокислый кальций, годный для продажи, который и появился на рынкѣ съ 1903 года. Съ того времени Баденскiй заводъ анилина и соды также выработалъ свой способъ и приступилъ къ устройству соответственнаго завода.

Селитряная печь Биркеланда и Эйде (рис. 70) состоитъ изъ шамотовой камеры, въ видѣ вертикальнаго диска, съ узкимъ внутреннимъ пространствомъ; при помощи дутья Рута черезъ него продуваютъ воздухъ, который входитъ у *a*, а выходитъ у *b* со скоростью 1—1½ куб. метра въ секунду. По серединѣ устанавливается вольтова дуга переменнымъ токомъ въ 5000 вольтъ между двумя мѣдными, охлаждаемыми водой электродами *c* и *d*; полюсы *e* и *f* мощнаго электромагнита отклоняютъ ее перпендикулярно къ силовымъ линiямъ, вслѣдствiе чего она расплывается во внутреннемъ пространствѣ камеры въ плоскiй круглый дискъ въ 2 метра діаметромъ. При такомъ устройствѣ нечи воздухъ, обогатившiйся окисью азота, очень быстро охлаждается настолько, что уходитъ изъ печи съ 1—2 об.  $\%$  окиси азота при  $700^{\circ}$  (въ обыкновенной вольтовой дугѣ окиси азота образуется мало). Горячiе газы нагрѣваютъ сначала котлы для выпариванiя и затѣмъ поступаютъ въ окисли-

тельную камеру, гдѣ они съ избыткомъ кислорода образуютъ двуокись азота  $\text{NO}_2$ ; отсюда они поступаютъ въ башни, орошаемая водой и наполненные кусками гранита или кварца, въ которыхъ ббольшая часть двуокиси азота растворяется въ водѣ въ видѣ азотной кислоты:  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$  или  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ ; при повторномъ возвращеніи полученной водной кислоты обратно въ башни для орошенія можно повысить содержаніе кислоты до 50%.

Газы проходятъ затѣмъ башни съ известковымъ молокомъ и камеры съ известнякомъ, въ которыхъ растворяется, главнымъ образомъ, азотистокальціевая соль. Кислоту смѣшиваютъ съ кальціевыми щелоками, при чемъ азотистая кислота выдѣляется и возвращается обратно въ оросительныя башни; въ заключеніе жидкость нейтрализуютъ  $\text{CaCO}_3$  и выпариваютъ до-суха.

Синтетическій, свободный отъ азотистокислыхъ солей, *азотнокислый кальцій* (кристал.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) поступаетъ въ продажу какъ удобрительное вещество или въ обезвоженномъ видѣ съ содержаніемъ 13% N (очень гигроскопиченъ), или же въ видѣ основной соли съ содержаніемъ 8—9% N. Издержки производства таковы, что уже допускаютъ возможность конкуренціи съ чилийской селитрой: 1 лш. сила въ годъ должна стоить только 25 марокъ; ежедневно можетъ изготовляться 1,500 кгр. азотной кислоты въ 3 печахъ по 500 килоуаттъ.

### Амміакъ.

Амміакъ образуется при сухой перегонкѣ и при гніеніи азотистыхъ органическихъ веществъ; добывается въ значительныхъ количествахъ при сухой перегонкѣ каменнаго угля на газовыхъ заводахъ и въ коксовальныхъ печахъ. При этомъ только небольшая часть азота, содержащагося въ углѣхъ (въ среднемъ это содержаніе составляетъ 1—2%), переходитъ въ амміакъ, а именно  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$  часть всего азота, въ зависимости отъ сорта угля и отъ способа нагрѣванія; одна или двѣ трети всего азота остаются въ коксѣ (даже при бѣломъ каленіи весь азотъ не можетъ быть удаленъ изъ кокса). Значительная часть выдѣляется въ видѣ свободного азота, при чемъ азотъ этотъ отчасти образуется изъ первоначально выдѣливаемаго амміака, который при 600—800° начинаетъ распадаться; небольшая же часть перегоняется въ видѣ синильной кислоты, пиридина и другихъ органическихъ соединений.

Такъ, при сухой перегонкѣ различныхъ сортовъ каменнаго угля содержащійся въ нихъ азотъ распредѣляется слѣдующимъ образомъ:

|                    | Вестфальскіе угли. |        | Саарскіе угли. | Англійскіе угли. |
|--------------------|--------------------|--------|----------------|------------------|
|                    | 1                  | 2      |                |                  |
| Въ коксѣ . . .     | 30,0%              | 35,6%  | 63,9%          | 48—65%           |
| „ видѣ своб. азота | 55,0 „             | 47,1 „ | 16,1 „         | 21—35 „          |
| „ „ амміака .      | 11,9 „             | 14,1 „ | 15,9 „         | 11—17 „          |
| „ „ ціана . .      | 1,8 „              | 1,8 „  | } 4,1 „        | 0,2—1,5 „        |
| „ смолѣ . . . .    | 1,3 „              | 1,4 „  |                | —                |

Въ среднемъ изъ 100 кгр. каменнаго угля получается 0,25—0,3 кгр. амміака или 1—1,2 кгр. сѣрноамміачной соли. При перегонкѣ каменнаго угля съ прибавкой нѣсколькихъ процентовъ извести выходъ амміака нѣсколько больше, но качество кокса ухудшается. Значительно больше амміака получается также при перегонкѣ съ водянымъ паромъ, какъ напр. при добываніи водяного газа изъ каменнаго угля; такъ, Мондъ извлекаетъ изъ получаемаго имъ такимъ образомъ смѣшаннаго газа изъ каменнаго угля передъ сжиганіемъ его въ печахъ 3 кгр. сѣрноамміачной соли на 100 кгр. угля.

Въ шотландскихъ домнахъ, работающих на каменномъ углѣ, получаютъ значительныя количества смолы и сѣрнокислаго аммонія. Точно такъ же въ Шотландіи извлекаютъ амміакъ изъ *смолистыхъ сланцевъ*, которые подвергаются

сухой перегонкѣ для получения параффина; на аналогичныхъ нѣмецкихъ заводахъ перегонки бурого угля получающійся при этомъ амміакъ (въ небольшомъ количествѣ) не используется. Значительныя количества углекислаго аммонія образуются при сухой перегонкѣ костей; но эта промышленность, раньше усиленно развивавшаяся и имѣвшая главной цѣлью получение животнаго угля, въ настоящее время имѣетъ весьма небольшіе размѣры. Въ послѣднее время стали готовить амміакъ и цѣанъ сухой перегонкой паточной барды (см. стр. 149).

При гніеніи мочи и экскрементовъ образуется амміакъ, въ особенности обильно изъ мочевины мочи. Франція добываетъ  $\frac{1}{4}$  часть своего сѣрно-кислаго аммонія перегонкой сборныхъ фекальных водъ изъ человѣческихъ жилищъ.

Синтетическіе способы получения амміака пока мало удовлетворительны; дѣлаются попытки получения его непосредственнымъ соединеніемъ элементовъ при помощи контактныхъ веществъ или же косвеннымъ путемъ—изъ металлическихъ нитридовъ, какъ напр. изъ нитрида магнія  $Mg_3N_2$  или же изъ азотистой извести (см. стр. 152).

Производство *сѣрнокислаго аммонія*, наиболее важной соли амміака, сильно возросло за послѣдніе 20 лѣтъ. Въ Германіи въ 1905-мъ г. было добыто 190,000 т., при чемъ  $\frac{8}{4}$ — $\frac{4}{5}$  было получено изъ коксовальныхъ печей. Если бы весь нѣмецкій каменный уголь подвергался коксованію и при этомъ получался бы 1% сѣрнокислаго аммонія, то въ Германіи ежегодно доставлялось бы на рынокъ  $1\frac{1}{4}$  мил. тоннъ сѣрнокислаго аммонія. Въ 1905-мъ г. Германія потребила 215,000 т. (въ 1895-мъ году всего 100,000 т.); такимъ образомъ, ввозъ превысилъ вывозъ на 20,000 т. Общая добыча амміака въ 1905-мъ году на всемъ земномъ шарѣ выразилась въ слѣдующихъ цифрахъ:

|                                       |               |
|---------------------------------------|---------------|
| Въ Англіи . . . . .                   | 269,000 т.    |
| „ Германіи . . . . .                  | 190,000 „     |
| „ Соедин. Штатахъ . . . . .           | 100,000 „ (?) |
| „ Франціи . . . . .                   | 48,000 „      |
| „ Бельгіи и Голландіи . . . . .       | 35,000 „      |
| „ Австріи, Россіи и Испаніи . . . . . | 45,000 „      |

Всего . . 687,000 т.

Въ Англіи въ 1905 г. 156,000 т. доставили газовые заводы, 46,300 т.—переработка сланцевъ, 30,700 т.—коксовальныя печи, 20,400 т.—доменные печи и 15,700 т.—генераторные газы;  $\frac{8}{4}$  этого количества были экспортированы. Во Франціи было добыто по 17,000 т. изъ газовыхъ заводовъ и коксовальныхъ печей и 13,000 т. изъ экскрементовъ (изъ нихъ 10,000 т. было добыто въ Парижѣ).

Цѣна на сѣрнокислый аммоній растетъ и падаетъ параллельно съ цѣнами на чилийскую селитру, въ зависимости отъ содержанія азота, которое (въ чистыхъ соляхъ) въ  $SO_4(NH_4)_2$  составляетъ 21,2%, въ  $NaNO_3$ —16,5% N. Въ 1905-мъ годахъ вследствие высокихъ цѣнъ на селитру (100 кгр.—20—21 мар.) 100 кгр. сѣрнокислаго аммонія шли по цѣнѣ 25—26 мар. Какъ амміакъ, такъ и сѣрнокислый аммоній примѣняются, главнымъ образомъ, какъ удобрение и, кромѣ того, для амміачной соды, холодильныхъ машинъ, мытья шерсти, красильныхъ фабрикъ и для химическихъ препаратовъ.

#### Газовая вода.

Добываемая на газовыхъ заводахъ и коксовальныхъ печахъ „газовая“ или „амміачная“ вода, собирающаяся въ холодильникахъ и, главнымъ образомъ, въ промывателяхъ, содержитъ 1,5—3% амміака въ соединеніи съ различными кислотами: углекислотой (преимущественно), сѣроводородомъ, роданистымъ водородомъ, тиосѣрной кислотой, сѣрной, соляной, цианистой и желѣзисто-синеродистоводородной кислотой. Однѣ изъ амміачныхъ солей летучи; это тѣ, которыя при кипяченіи съ водой подвергаются диссоціаціи и улетучиваются, какъ напр. углекислый, сѣрнистый и цианистый аммоній; тѣ же, изъ которыхъ амміакъ можетъ быть выдѣленъ кипяченіемъ съ известковымъ молокомъ, называются нелетучими. Содержаніе амміака въ газовой водѣ весьма измѣнчиво; такъ напр., въ 1 литрѣ содержится 15—25 гр. летучаго амміака (по большей части въ видѣ углекислаго аммонія) и 2—5 гр. въ видѣ нелетучихъ солей.



Количество амміака опредѣляется перегонкой небольшого (опредѣленнаго) количества газовой воды и улавливаніем  $\text{NH}_3$  въ титрованную сѣрную кислоту; опредѣленія содержанія амміака по удѣльному вѣсу весьма неточны. Кромѣ амміачныхъ солей, въ газовой водѣ содержится еще немного пиридиновыхъ солей, далѣе — пирроль, ацетонитрилъ, фенолы, углеводороды и деготь.

Газовую воду всегда подвергаютъ перегонкѣ, сначала безъ всякой прибавки, пока не выдѣлятся всѣ летучія амміачныя соли, а затѣмъ съ прибавкой известковаго молока въ количествѣ, соответствующемъ содержанію нелетучихъ амміачныхъ солей. Коксовальныя печи и большинство газовыхъ заводовъ имѣютъ свои собственные амміачные заводы, на которыхъ производится эта перегонка; газовая вода берлинскихъ газовыхъ заводовъ перерабатывается на химическомъ заводѣ Кунгейма. Обыкновенно выдѣляющіеся пары амміака проводятъ въ сѣрную кислоту 42—45 Вѣ и получаютъ *сѣрникоислый аммоній*, идущій прямо въ продажу; рѣже вмѣсто сѣрной кислоты берутъ соляную или фосфорную кислоту и получаютъ хлористый или фосфорнокислый аммоній.

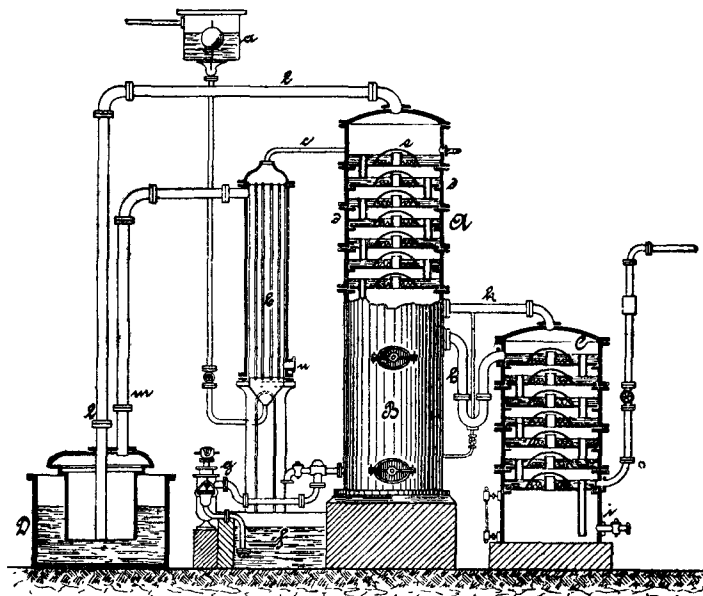


Рис. 71.

Значительныя количества газовой воды перерабатываются сначала на *концентрированный амміакъ*, сгущая отгоняющіеся пары въ водную жидкость съ содержаніемъ 15—20%  $\text{NH}_3$  (соединеннаго отчасти съ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ); такой растворъ идетъ для перевозки въ отдаленныя мѣста или на заводы амміачной соды, при чемъ дѣлается сбереженіе на сѣрной кислотѣ.

Для перегонки обыкновенно употребляютъ „колонныя“ аппараты, конструированные аналогично колоннамъ для перегонки бражки; въ верхней части этихъ аппаратовъ газовая вода подвергается кипяченію сама по себѣ, въ нижней же части ее кипятятъ съ прибавкой известковаго молока. На практикѣ оказались удобными аппараты Фельдмана, Грюнеберга и Блума, машиностроительнаго завода въ Берлинѣ-Ангальтѣ, Отто и Рупперта и т. д.

На рис. 71 изображенъ колонный аппаратъ Фельдмана. Амміачная вода течетъ черезъ регуляторъ притока *a* въ трубчатый *преднагрѣватель* (калоризаторъ) *b* и, нагрѣвшись здѣсь, поступаетъ черезъ *c* сверху въ колонну *A*. Последняя содержитъ, какъ и колонны

для спирта, рядъ днищъ съ перепускными (чересными) трубками *A*, черезъ которыя протекаетъ газовая вода, задерживаясь на днищахъ на опредѣленной высотѣ; черезъ другія открытыя трубки посрединѣ днищъ проходить водяной паръ и, такъ какъ эти трубки прикрыты опрокинутыми колпачками съ зубчатыми краями, то паръ принужденъ промываться черезъ слой жидкости на днищѣ, при чемъ онъ, конечно, увлекаетъ съ собою пары амміака. Газовая вода, освобожденная въ колоннѣ *A* отъ летучихъ амміачныхъ солей, поступаетъ въ *B*, куда насосомъ *g* постоянно накачивается изъ *f* известковое молоко; смѣсь жидкостей перетекаетъ черезъ сита по *h* сверху въ колонну *C*, въ которой поднимающійся снизу водяной паръ отгоняетъ амміакъ изъ нелетучихъ солей. Лишенный амміака растворъ выпускается изъ *i*, густой же известковый иль—внизу изъ *B*. Амміачные пары идутъ изъ *C* чрезъ *k* въ *A* и послѣ дефлегмаціи поступаютъ черезъ *l* въ сосудъ *D* (выложенный свинцомъ или гранитомъ) съ сѣрной кислотой подъ свинцовымъ колоколомъ; непоглощенные кислые газы проходятъ далѣе черезъ *m* и въ *b* подогреваютъ газовую воду.

Въ аппаратахъ машиностроительнаго завода Берлинъ-Ангальтъ подлѣ колонны находится еще особый сосудъ для смѣшенія, гдѣ стекающая изъ средней части колонны жидкость тщательно перемѣшивается съ известковымъ молокомъ и затѣмъ возвращается обратно въ нижнюю часть колонны.

Вмѣстѣ съ амміакомъ переходитъ углекислота, сѣроводородъ и синильная кислота и выдѣляются подъ колоколъ надъ сѣрной кислотой. Въ виду ихъ ядовитости они должны быть обезврежены, чего на небольшихъ заводахъ достигаютъ, проводя ихъ въ топку (при чемъ выдѣляется  $\text{SO}_2$ ). На большихъ заводахъ ихъ используютъ, или поглощая окисью желѣза (очистительная масса газовыхъ заводовъ), при чемъ получается сѣра и ціанъ, или же сжигаютъ по способу Ченса-Клауса, какъ это изложено въ описаніи переработки остатковъ отъ Леблановской соды (стр. 85), при чемъ получается только сѣра.

*Сѣрноамміачная соль*,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , выдѣляется въ видѣ кристалловъ въ ящикахъ съ сѣрной кислотой, достаточно чистая; ее отдѣляютъ на центрофугахъ по возможности въ сухомъ видѣ и затѣмъ пускаютъ прямо въ продажу какъ удобрительный матеріалъ и т. д. Въ ней должно содержаться не болѣе 1% свободной кислоты и 3% воды. Присутствіе въ ней роданистаго аммонія вредно для растений. Чистый сѣрнокислый аммоній получаютъ, перекристаллизовывая сырую соль.

*Хлористый аммоній*, нашатырь,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , получается пропусканіемъ амміачныхъ паровъ, выдѣляющихся изъ перегоннаго аппарата, въ соляную кислоту, при чемъ соляную кислоту слѣдуетъ впускать весьма постепенно, такъ какъ крѣпкая соляная кислота сильно дѣйствуетъ на свинецъ; можно также работать въ сосудахъ изъ осмоленнаго песчаника. Сырая соль окрашена отъ примѣси смолистыхъ веществъ; ее подвергаютъ осторожному прокаливанію и очищаютъ кристаллизацией (раньше возгонкой). Она кристаллизуется обыкновенно рыхлыми кристаллами, изъ щелочныхъ же растворовъ—въ видѣ большихъ твердыхъ октаэдровъ.

*Фосфорнокислый аммоній*,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , весьма цѣнный удобрительный матеріалъ, получается заводскимъ путемъ подобно сѣрнокислой соли—пропусканіемъ амміачныхъ паровъ въ концентрированный растворъ фосфорной кислоты, извлекаемой изъ фосфоритовъ разведенной сѣрной кислотой; растворъ затѣмъ фильтруютъ и выпариваютъ (стр. 158).

*Азотнокислый аммоній*  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (стр. 138).

*Углекислый аммоній* находится въ продажѣ въ видѣ кислой  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ , содержащей 21,5%  $\text{NH}_3$ , или—чаще въ видѣ смѣси этой соли съ баминовокислымъ аммоніемъ  $\text{NH}_2\text{—CO—O(NH}_4\text{)}$ , съ содержаніемъ 25—30%  $\text{NH}_3$ . Прежде эту соль добывали часто при сухой перегонкѣ костей, роговыхъ отбросовъ (соль оленьяго рога) и др. животныхъ веществъ; теперь же ее обыкновенно получаютъ путемъ возгонки смѣси сѣрноамміачной соли съ углекислой известью или соединеніемъ отгоняющихся амміачныхъ паровъ съ углекислотой. Конденсировавшіеся пары этой соли улавливаютъ въ свинцовыхъ камерахъ; очищаютъ же ее весьма медленной возгонкой въ желѣзныхъ чашахъ съ большими свинцовыми колпаками. Соль эта весьма летуча, сильно пахнетъ и диссоциируетъ

при улетучиваніи; составныя части ея при охлажденіи вновь соединяются въ упомянутые выше продукты измѣнчиваго состава. Ее примѣняютъ, главнымъ образомъ, при печеніи хлѣба и въ химическихъ лабораторіяхъ.

*Бѣдый амміакъ, нашатырный спиртъ*, можетъ быть полученъ изъ сѣрноамміачной соли перегонкой ея съ бѣдой известью или же прямо изъ газовой амміачной воды; послѣдній способъ чаще всего примѣняется. Къ газовой водѣ напередъ прибавляютъ такое количество бѣдой извести, которое бы связало всѣ кислоты, углекислоту и въ особенности весь сѣрнистый водородъ.

Газовая вода смѣшивается въ особомъ сосудѣ съ мѣшалкой съ соответственнымъ количествомъ известковаго молока, послѣ чего отсѣвшій известковый илъ спускаютъ въ другой, ниже стоящій, сосудъ, въ которомъ его кипятятъ при помощи водяного пара. Отстоявшуюся прозрачную жидкость переводятъ въ высоко расположенный приемникъ, откуда она постепенно стекаетъ въ колонну, въ которую снизу входятъ также пары амміака, выдѣляющіеся изъ ила. Въ сосудѣ для смѣшенія свѣжая амміачная вода смѣшивается съ известью и т. д., такъ что производство идетъ непрерывно. Выходящія изъ колонны амміачныя пары охлаждаются и проходятъ черезъ рядъ сосудовъ съ известковымъ молокомъ, которое связываетъ остатокъ  $H_2S$ , затѣмъ черезъ парафиновое масло, задерживающее часть смолы, и, наконецъ, черезъ нѣсколько фильтровъ изъ древеснаго угля, въ которыхъ задерживаются летучія, упорно остающіяся въ парахъ амміака, пригорѣлыя вещества.

Очищенный амміачный газъ или проводятъ (при охлажденіи) въ воду для полученія воднаго амміака, или же сгущаютъ его безводнымъ подъ давлениемъ и при охлажденіи; такой безводный жидкій амміакъ, съ т. к.  $-32^\circ$ , идетъ въ продажу въ особыхъ стальныхъ бутылкахъ и употребляется для амміачныхъ холодильныхъ машинъ (стр. 32), а также для мытья шерсти и др. цѣлей.

Содержаніе  $NH_3$  въ водныхъ растворахъ его опредѣляется по уд. вѣсу по таблицамъ Лунге (при  $15^\circ$ ):

| Уд. в.<br>при $15^\circ$ | 100 гр. раствора содержатъ<br>$NH_3$ въ граммахъ | 100 к. с. раствора содержатъ<br>$NH_3$ въ граммахъ |
|--------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 0,990 . . . . .          | 2,31 . . . . .                                   | 2,29                                               |
| 0,980 . . . . .          | 4,80 . . . . .                                   | 4,70                                               |
| 0,970 . . . . .          | 7,31 . . . . .                                   | 7,09                                               |
| 0,960 . . . . .          | 9,91 . . . . .                                   | 9,51                                               |
| 0,950 . . . . .          | 12,74 . . . . .                                  | 12,10                                              |
| 0,940 . . . . .          | 15,63 . . . . .                                  | 14,69                                              |
| 0,930 . . . . .          | 18,64 . . . . .                                  | 17,34                                              |
| 0,920 . . . . .          | 21,75 . . . . .                                  | 20,01                                              |
| 0,910 . . . . .          | 24,99 . . . . .                                  | 22,74                                              |
| 0,900 . . . . .          | 28,33 . . . . .                                  | 25,50                                              |
| 0,890 . . . . .          | 31,75 . . . . .                                  | 28,26                                              |
| 0,882 . . . . .          | 34,95 . . . . .                                  | 30,83                                              |

### Ціанистыя соединенія.

Ядовитый ціанистый калий до 1890-го года примѣнялся въ небольшихъ количествахъ въ гальваностегіи, для золоченія и серебренія и т. д. металлическихъ сосудовъ; примѣненіе его основано на томъ, что онъ легко растворяетъ соли золота, серебра, мѣди, никеля и цинка въ видѣ двойныхъ ціанистыхъ соединеній и что изъ такого раствора электрическій токъ выдѣляетъ металлы въ видѣ плотнаго слоя, прочно пристающаго къ стѣнкамъ сосуда, являющагося

при электролизѣ катодомъ. Для этого употреблялся содержащій циановую кислоту препаратъ, изготовляемый по Либиху сплавленіемъ желтой кровяной соли съ поташемъ; въ общемъ производство его во всѣхъ странахъ не превышало 100 тоннъ въ годъ. Начиная съ 1890-го года въ Трансвааль, Австраліи и Америкѣ стали примѣнять большія количества цианистаго калия для извлеченія золота изъ рудъ по способу Артура Форреста, влѣдствіе чего добычаніе ціана возвысилось до степени большого производства; въ настоящее время большія количества высокопроцентнаго цианистаго калия и цианистаго натрія получаютъ по новому способу изъ желтой кровяной соли и по различнымъ новымъ синтетическимъ способамъ.

Цианистыя щелочи въ водномъ растворѣ мало устойчивы; поэтому раньше при полученіи ихъ всегда переходили черезъ прочныя желѣзистосинеродистоводородныя соединенія, и въ настоящее время небольшія количества синильной кислоты, содержащейся въ сыромъ каменноугольномъ газѣ, выдѣляются изъ него въ видѣ желѣзистосинеродистой соли; сплавляя затѣмъ въ отсутствіи воздуха безводный желѣзистосинеродистый калий, получали неразлагавшуюся при этомъ плавкую цианистую щелочь. Въ настоящее время удалось преодолѣть трудности, сопряженныя съ выпариваніемъ водныхъ растворовъ цианистыхъ щелочей, такъ что при новыхъ синтетическихъ способахъ полученія синильной кислоты старый окольный путь оставленъ.

Синтетически синильная кислота получается при прокаливаніи угля, щелочи и азота, легче изъ азотистоводородныхъ соединеній; въ большомъ масштабѣ синтезъ ведется при помощи амміака, угля и поташа, или амміака, угля и натрія, или карбида кальція и азота и газовъ, получающихся при прокаливаніи барды.

Въ Германіи въ 1901-мъ году добыто цианистаго калия и натрія около 2,500—3,000 тоннъ, желѣзистосинеродистыхъ солей—3,000—3,500 тоннъ; производство этихъ продуктовъ въ Англіи болѣе значительно. Въ Германіи ввозъ превышалъ вывозъ:

|                                   | 1895 г.                | 1905 г.                |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|
| Цианистаго калия и натрія . . . . | 1,120 т. по 3,200 мар. | 4,000 т. по 1,300 мар. |
| Желѣзистосинеродистаго калия . .  | 237 " " 1,600 "        | 937 " " 900 "          |
| Желѣзистосинеродистаго натрія . . | 124 " " 1,250 "        | 376 " " 650 "          |
| Берлинской лазури . . . . .       | 607 " " 2,000 "        | 611 " " 1,280 "        |
| Всего на 5,3 мил. мар.            |                        | 7,07 мил. мар.         |

Добытые въ Германіи цианистый калий и натрій почти цѣликомъ идутъ для транспорта въ заморскія страны.

*Цианистый калий, KCN, и цианистый натрій, NaCN.* При нагрѣваніи обезвоженной желтой кровяной соли въ закрытыхъ желѣзныхъ тигляхъ до краснаго каленія она распадается на плавкій цианистый калий, углеродистое желѣзо и азотъ:  $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + 2N$ . Такимъ образомъ, изъ ціана желтой кровяной соли получается только  $\frac{2}{3}$  его и въ дѣйствительности даже меньше, такъ какъ расплавленный цианистый калий не можетъ быть слитъ вполнѣ съ остального осадка. Начиная съ 1890-го года желтая кровяная соль по Эрленмейеру сплавляется съ металлическимъ натріемъ такъ, что весь ціанъ переходитъ въ цианистую щелочь:  $K_4Fe(CN)_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$ . Позже такимъ же путемъ стали перерабатывать желѣзистосинеродистый натрій на цианистый натрій, который технически равноцѣненъ съ цианистымъ калиемъ при одинаковомъ содержаніи ціана.

Въ закрытыхъ чугунныхъ тигляхъ въ 30—40 сант. высоты смѣшиваютъ обезвоженную желѣзную кровяную соль съ кусками натрія и плавятъ на голомъ огнѣ. Цѣлый рядъ полученныхъ плавокъ выливаютъ въ подобный же желѣзный, стоящій на огнѣ, фильтровальный тигель, который имѣетъ фильтровальное дно изъ губчатого желѣза (полученнаго при плавкѣ) и спускную трубу. При помощи сжатого воздуха и пресса огненно-жидкая цианистая соль продавливается черезъ фильтрующую массу, вытекаетъ и затѣмъ, при охлажденіи, застываетъ

въ бѣлую кристаллическую массу. Въ этой массѣ содержатся примѣсы циановокислаго, углекислаго и ѣдкаго кали; но, такъ какъ въ немъ около  $\frac{1}{3}$  циана содержится въ видѣ цианистаго натрія и расчетъ ведется на цианистый калий (75,3 гр. NaCN равноцѣнны=100 гр. KCN), то, несмотря на примѣсы, получается „100%-ный“ цианистый калий.

Первый синтезъ цианистаго калия удалось осуществить Стассфуртскому химическому заводу путемъ прокаливанія, по способу Зиперманна, поташа и угля въ струѣ амміачнаго газа. Угольную мелочь освобождаютъ отъ воздуха, пропитываютъ растворомъ поташа, высушиваютъ въ отсутствіи воздуха и нагреваютъ въ струѣ амміачнаго газа до 900° въ стоячихъ желѣзныхъ трубкахъ. Слѣдуетъ избѣгать образованія циановокислой соли на счетъ кислорода воздуха, такъ какъ она трудно поддается восстановленію. Богатая содержаніемъ цианистой соли прокаленная масса подвергается систематическому выщелачиванію и растворъ выпаривается въ вакуумѣ до кристаллизаціи. Главное затрудненіе состоитъ въ выдѣленіи изъ водныхъ растворовъ годнаго для продажи цианистаго калия. Въ присутствіи щелочей цианистыя щелочи въ растворѣ могутъ быть выпариваемы, не подвергаясь особому разложенію; цианистый калий въ растворѣ поташа довольно трудно растворимъ и выдѣляется въ видѣ безводныхъ кристалловъ раньше, чѣмъ углекислая соль; напротивъ, цианистый натрій выкристаллизовывается послѣ выпаденія находившейся въ растворѣ соды и притомъ съ 2 молекулами кристаллизаціонной воды, если кристаллизація идетъ на холоду: выше 30° онъ кристаллизуется въ безводныхъ иглахъ, которымъ даютъ образовываться въ вакуумѣ, послѣ чего ихъ центрофугируютъ, сушатъ и плавятъ.

Наиболѣе важнымъ синтезомъ цианистаго натрія является синтезъ изъ амида натрія, поставленный на Франкфуртскомъ химическомъ заводѣ. При пропусканіи сухого амміачнаго газа надъ расплавленнымъ натріемъ образуется амидъ натрія  $\text{Na.NH}_2$  — кристаллическая масса, выдерживающая прокаливаніе до не очень высокой температуры въ отсутствіи воздуха; вещество это, между прочимъ, употребляется для синтеза индиго. Если въ этотъ расплавленный амидъ внести порошокъ угля, то сначала образуется *цианамидъ натрія*, натріевая соль цианамиды  $\text{CN.NH}_2$  или, правильнѣе,  $\text{C(NH)}_2$ , при чемъ четыре атома водорода замѣщаются однимъ атомомъ углерода:  $2\text{NaNH}_2 + \text{C} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{C} + 4\text{H}$ . Этотъ весьма устойчивый цианамидъ натрія при болѣе высокой температурѣ соединяется еще съ углеродомъ и даетъ цианистую соль:  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{C} + \text{C} = 2\text{NaCN}$ .

Способъ этотъ весьма простъ по выполненію, но требуетъ тщательнаго контроля за температурой въ отдѣльныхъ стадіяхъ процесса. Въ желѣзный тигель, нагрѣтый до 500°, вносится 70 кгр. древеснаго угля, который прокаливается въ медленной струѣ  $\text{NH}_3$ ; затѣмъ прибавляютъ 116 кгр. металлическаго натрія, усиливаютъ токъ амміачнаго газа и повышаютъ температуру до 600°, пока весь Na не превратится въ цианамидъ натрія; подъ конецъ, при 800°, происходитъ окончательное превращеніе въ цианистую соль. Процессъ протекаетъ почти количественно и доставляетъ годный для продажи продуктъ, который надо только профильтровать, — цианистый натрій съ содержаніемъ 120—130% (считая на KCN). Благодаря удешевленію натрія (стр. 95) этотъ изящный синтезъ вызвалъ прежде всего паденіе цѣны на цианистый калий съ 320 на 130 марокъ (стр. 148).

*Цианистый натрій изъ бардяныхъ газовъ.* Азотъ, содержащійся въ бардѣ изъ латоки, раньше терялся при обжиганіи сгущенной барды на бардяной уголь. Венсентъ во Франціи дѣлалъ въ 1878-мъ году попытки добыть этотъ азотъ въ видѣ метиламиновыхъ соединений, но только сахаро-рафинадному заводу въ Дессау удалось въ 1898-мъ году использовать его въ видѣ циана и амміака (заводы въ Дессау, Гильдесгеймѣ и Розицѣ). вмѣсто обжиганія барды въ открытыхъ пламенныхъ печахъ, ее сгущаютъ до удѣльнаго вѣса 1,4 и подвергаютъ сухой перегонкѣ въ закрытыхъ шмотовыхъ ретортахъ, при чемъ въ остаткѣ получается, какъ и прежде, бардяной уголь, но съ гораздо болѣе высокимъ содержаніемъ углерода. Выдѣляющіеся газы, содержащіе  $\text{CO}_2$ , CO, H,  $\text{CN}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , N,  $\text{NH}_3$ , много метиламиновыхъ оснований, а также нитрилы, но не цианъ, — проводятъ въ „перегрѣватель“ — большой цилиндръ, наполненный шмотовыми камнями, который предварительно нагревается топочными газами до 1000°, при чемъ въ немъ образуются изъ аминовъ значительныя количества синильной кислоты. „Цианизированные“ газы, содержащіе около 7 об. % HCN и столько же  $\text{NH}_3$ , проходятъ черезъ различные охладители, далѣе черезъ разбавленную сѣрную кислоту, поглощающую  $\text{NH}_3$ , и, наконецъ, черезъ цианистые абсорберы,

изъ которыхъ синильная кислота получается окончательно въ видѣ концентрированного раствора ціанистаго натрія. Остальные, не подвергшіеся поглощенію, газы идутъ на обогрѣваніе бардьяныхъ ретортъ. Аппаратъ, высасывающій газы, поддерживаетъ въ ретортахъ и газопроводахъ малое давленіе, благодаря чему ядовитые газы не могутъ выдѣлиться наружу.

Водный растворъ ціанистаго натрія выпаривается въ вакуум-аппаратахъ до кристаллизаціи; выкристаллизовавшаяся безводная соль центрофугируется, сушится и сплавляется. Такимъ путемъ изъ всего содержащагося въ бардѣ азота около  $\frac{1}{4}$  улавливается въ видѣ ціана и столько же въ видѣ амміака, остальная половина теряется въ видѣ свободного азота. 16 мил. тоннъ свекловицы (добытой въ Германіи въ 1904/1905-мъ году) даютъ 485,000 т. патоки или соответственно 170,000 т. густой барды съ содержаніемъ 4% N, а изъ нихъ можетъ быть получено 8,000 т. ціанистаго калия (100%) и столько же сѣрнистаго аммонія. —Этотъ способъ переработки барды и добыванія ціана изъ амида натрія сдѣлали совершенно не выгоднымъ старый способъ полученія ціанистыхъ щелочей изъ желтой кровяной соли.

### Желѣзистосинеродистыя соли.

*Желѣзистосинеродистый калий*,  $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ , желтая кровяная соль, и *желѣзистосинеродистый натрій*,  $Na_4FeCy_6 + 12H_2O$ , кристаллизуются большими желтыми кристаллами; оба легко растворимы въ горячей водѣ, въ холодной же довольно трудно, не ядовиты. Они легко образуются при обработкѣ ціанистыми щелочами соединеній желѣза, въ частности—сѣрнистаго желѣза;  $6KCy + FeS = K_4FeCy_6 + K_2S$ .

Старый способъ полученія *желтой кровяной соли* примѣняется весьма рѣдко. Содержащіе азотъ животные отбросы, какъ то: кровь, кожу, рога, волосы, шерсть,—вбрасываютъ порціями въ поташъ, расплавленный въ толстостѣнныхъ желѣзныхъ горшкахъ въ сильномъ краснокальномъ жару; въ плавѣ изъ органическаго азота образуется ціанистый калий. Изъ прибавленныхъ желѣзныхъ опилокъ и находящейся въ плавѣ сѣры образуется сѣрнистое желѣзо; при выщелачиваніи водой образующійся желѣзистосинеродистый калий переходитъ въ растворъ, при выпариваніи котораго онъ выкристаллизовывается, тогда какъ поташъ, остающійся въ маточномъ щелока, идетъ обратно въ производство. Способъ этотъ дорогъ, такъ какъ только часть азота добывается въ видѣ ціана; при плавленіи съ содой выходъ еще хуже. Оригинально то, что главнымъ продуктомъ этого стараго производства является остатокъ отъ выщелачиванія, богатый углеродомъ и кремнекислотой, такъ называемый „Schwärze“ (зап.); благодаря своей необыкновенно сильной способности задерживать красящія вещества онъ употребляется для очистки парафина и земляного воска.

Однимъ изъ важнѣйшихъ источниковъ для полученія желѣзистосинеродистыхъ соединеній является *каменноугольный газъ*. 100 кгр. каменнаго угля при сухой перегонкѣ даютъ 50—70 гр., или въ 100 объемахъ неочищеннаго газа содержится 0,15—0,20 объема газообразной синильной кислоты; въ коксовальныхъ печахъ изъ влажнаго угля получается нѣсколько менѣе, чѣмъ на газовыхъ заводахъ. Эта синильная кислота выдѣляется изъ газа (газовыхъ заводовъ, коксовальныхъ печей, а также изъ газовой (стр. 144) воды) при помощи „сухой очистительной массы“, состоящей изъ водной окиси желѣза; вмѣстѣ съ ней выдѣляется и сѣра изъ сѣроводорода. Окончательно использованная *очистительная масса* содержитъ 35—50% свободной сѣры, 10—15% ціана (считая на кристаллическій желѣзистосинеродистый калий), 1—4% роданистаго аммонія и 1—4% сѣрнистаго аммонія; она перерабатывается на особыхъ заводахъ, и, такъ какъ расщѣпляется исключительно по содержанію въ ней ціана, то на газовыхъ заводахъ стараются довести въ ней содержаніе ціана до высокой степени; амміакъ долженъ быть по возможности предварительно поглощенъ, такъ какъ онъ съ содержащимися въ очистительной массѣ ціаномъ и сѣрой образуетъ малоцѣнные роданистыя соединенія.

Выдѣленіе ціана изъ массы значительно затрудняется присутствіемъ сѣры. Сначала массу выщелачиваютъ водой и изъ раствора выдѣляютъ *роданистый*

*аммоній*  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Если не удастся отделить его дробной кристаллизацией от сѣрнокислаго аммонія, то растворъ кипятятъ съ известковымъ молокомъ, удавливаютъ выделяющійся амміачный газъ, отфильтровываютъ гипсъ и, прибавивъ сѣрнокислаго аммонія, переводятъ находящійся въ растворѣ роданистый кальцій въ роданистый аммоній или же осаждаютъ роданъ въ видѣ роданистой мѣди— $\text{CuCSN}$ .

Послѣ этого массу по способу Кунгейма смѣшиваютъ съ гашеной известью и нагреваютъ (при чемъ выделяется еще нѣсколько  $\text{NH}_3$ ) для перевода синеродистыхъ соединений желѣза въ растворимый желѣзистосинеродистый кальцій. Прибавивъ къ полученному раствору хлористаго калия, осаждаютъ въ видѣ мелкихъ кристалловъ очень трудно растворимую чистую желѣзистосинеродистую соль калия и кальція  $\text{K}_2\text{CaFeCu}_6$ , а затѣмъ при помощи вычисленнаго количества углекислаго калия ее переводятъ въ желѣзистосинеродистый калий. Такъ какъ растворы его при кипяченіи нѣсколько разлагаются, то выпариваніе ихъ всегда производится въ вакуумѣ.—Освобожденные отъ ціана остатки очистительной массы поступаютъ на заводы сѣрной кислоты, гдѣ содержащаяся въ остаткахъ сѣра используется сжиганіемъ ея въ особыхъ печахъ.

Многіе газовые заводы въ послѣдніе годы ведутъ очистку газа по способу Буба, по которому изъ газа извлекается весь ціанъ въ двойномъ и даже тройномъ количествѣ сравнительно съ прежнимъ. *Ціановый илз* по Бубу содержитъ, главнымъ образомъ, нерастворимую желѣзистосинеродистоаммоніевую соль особаго состава  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCu}_4$  или  $\text{FeCu}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cu}$ , кромѣ того много раствореннаго сѣрнокислаго и углекислаго аммонія. Сначала кипяченіемъ удаляютъ летучія амміачныя соли, отфильтровываютъ на фильтрпрессахъ растворъ сѣрнокислаго аммонія, переводятъ остающійся осадокъ ціанистаго соединения нагреваніемъ съ известью (при чемъ опять выделяется  $\text{NH}_3$ ) въ желѣзистосинеродистый кальцій, а растворъ послѣдняго—содой въ желѣзистосинеродистый натрій. Такая прямая переработка на натріевую соль возможна въ данномъ случаѣ благодаря большой чистотѣ раствора желѣзистосинеродистаго кальція; переработка же сухой очистительной массы должна производиться околнымъ путемъ, переходя черезъ труднорастворимую желѣзистосинеродистую соль калия и кальція, и изъ нея можно получить только калийную желтую кровяную соль, но не натріевую, ибо аналогичной трудно растворимой желѣзистосинеродистой соли натрия и кальція не существуетъ.

*Желѣзосинеродистый калий*,  $\text{K}_2\text{FeCu}_6$ , красная кровяная соль, безводная, содержитъ трехатомное желѣзо— $3\text{KCu} \cdot \text{FeCu}_3$ . Она образуется при окисленіи желтой соли и получается насыщеніемъ раствора послѣдней хлоромъ или электролизомъ ея въ присутствіи небольшого количества кальціевой соли, при чемъ выделяющійся на анодѣ кислородъ производитъ полное окисленіе. Соль эта примѣняется какъ окислитель въ красильномъ дѣлѣ, далѣе—для полученія свѣтовыхъ копій съ техническихъ рисунковъ: бумагу смазываютъ растворомъ двойной щавелевокислой или лимоннокислой соли желѣза и аммонія и освѣщаютъ, помѣстивъ ее подъ прозрачный рисунокъ; окись желѣза восстанавливается на свѣту, такъ что послѣ смачиванія бумаги въ ваннѣ изъ красной кровяной соли получается бѣлая копія рисунка на синемъ фонѣ.

*Берлинская лазурь*—прекрасная синяя минеральная краска, весьма устойчивая по отношенію къ свѣту и кислотамъ, но зато легко измѣняющаяся отъ дѣйствія оснований; она открыта въ 1700-мъ году въ Берлинѣ и, на ряду съ ультрамариномъ и дегтярными красками, имѣетъ попрежнему большое значеніе, какъ краска для живописи и для окрашиванія бумаги и обоевъ. Для печатанія тканей готовая краска почти не примѣняется, но ее производятъ на ткани; печатая рисунокъ желтой кровяной солью и затѣмъ „запаривая“ (паровая синь). Болѣе тонкіе сорта ея идутъ въ продажу подъ названіемъ «парижской» сини; низшіе сорта „минеральной сини“ подмѣшиваются гипсомъ, тяжелымъ шпатомъ и крахмаломъ. Берлинская лазурь—окисная соль желѣза желѣзистосинеродитоводородной кислоты.  $\text{Fe}_7\text{Cu}_{18}$  или  $\text{Fe}_4(\text{FeCu}_6)_3$ , или  $3\text{FeCu}_2 \cdot 4\text{FeCu}_3$ ; она всегда содержитъ большія или меньшія количества калия въ видѣ нерастворимаго въ водѣ соединенія.

Берлинскую лазурь получаютъ, осаждая растворъ соли окиси желѣза (желѣзный купоросъ, окисленный смѣсью азотной и сѣрной кислотъ) растворомъ желтой кровяной соли или же щелокомъ желѣзистосинеродистаго кальція (см. выше); точно такъ же смѣши-

вають желѣзисто-синеродистый калий съ растворомъ соли закиси желѣза и затѣмъ окисляютъ образующійся сначала бѣлый осадокъ азотной кислотой или хлоромъ. Обыкновенная берлинская лазурь нерастворима въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ; она растворяется только въ щавелевой кислотѣ съ темносинимъ цвѣтомъ. „Растворимая“ лазурь получается при осторожномъ вливаніи по каплямъ соли окиси желѣза въ избытокъ желѣзистосинеродистаго калия; она состоитъ изъ желѣзистосинеродистой соли желѣза и калия  $\text{FeKFe(CN)}_6$ ; нерастворима въ растворахъ солей, но въ чистой водѣ растворяется. Щелочи, разбавленные и на холоду, даже мыльный растворъ—легко разлагаютъ берлинскую лазурь, выдѣляя водную окись желѣза и образуя растворимую желѣзистосинеродистую соль щелочнаго металла.

Для открытія синильной кислоты изслѣдуемый газъ пропускаютъ черезъ крѣпкій растворъ ѣдкаго натра, къ которому прибавлено немного раствора желѣзнаго купороса, затѣмъ нагреваютъ и подкисляютъ соляной кислотой; малѣйшіе слѣды синильной кислоты даютъ синій осадокъ.

#### Азотистая известь.

Когда, десять лѣтъ тому назадъ, появился на рынокъ карбидъ кальція, то, въ надеждѣ на его большую реакціонную способность, рассчитывали при помощи азота перевести его въ ціанистое соединеніе:  $\text{CaC}_2 + 2\text{N} = \text{Ca(CN)}_2$ . Но такимъ путемъ реакція не идетъ, скорѣе при пропускании азота надъ карбидомъ при  $1000^\circ$  образуется ціанамидъ кальція  $\text{CaC}_2 + 2\text{N} = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ , аналогично синтезу двухнатріевого ціанамидъ (стр. 149). Этотъ ціанамидъ кальція при прокаливаніи съ содой даетъ ціанистый натрій, а при обработкѣ паромъ высокаго давления выдѣляетъ азотъ въ видѣ амміака; но, кромѣ того, нашли, что такой сырой ціанамидъ кальція съ содержаніемъ около 20% азота представляетъ непосредственно превосходное азотистое удобреніе (А. Франкъ); подъ названіемъ „Kalkstickstoff“ или „Stickstoffkalk“ оно выпущено на рынокъ Компаніей производства азотистыхъ удобреній въ Вестергелънѣ, а въ настоящее время устраивается рядъ новыхъ заводовъ для его добыванія. Необходимый для этого азотъ получаютъ по способу Линде (стр. 30), при чемъ кислородъ является цѣннымъ побочнымъ (!) продуктомъ.—Изъ кальціевой соли легко можно выдѣлать полимерный *диціандіамидъ*  $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ , который предполагаютъ примѣнять какъ добавку къ бездымному пороху.



## Искусственные удобрения.

Лит.: Wolff, Düngerlehre, 1904.—Schucht, Fabrikation des Superphosphats und Thomasphosphatmehls, 1903.—Schucht, Chemische Düngerindustrie, 1906.—Schlöpff, Handbuch der Landwirtschaft, 1905.

Въ то время какъ органическія питательныя вещества—бѣлки, жиры и углеводы—при обмѣнѣ веществъ, происходящемъ въ животномъ организмѣ, окисляются въ угольную кислоту, воду и амміакъ (мочевина), въ зеленыхъ частяхъ растений эти сложныя органическія вещества снова возсоздаются, благодаря восстановленію конечныхъ продуктовъ животнаго обмѣна, такъ называемой „ассимиляціи“, происходящей подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта. Угольную кислоту растеніе черпаетъ изъ воздуха, воду и азотъ—послѣдній обыкновенно въ видѣ амміака или азотной кислоты—изъ почвы. Только немногія изъ растений, „собиратели азота“, именно мотыльковыя (бобовыя): клеверъ, люцерна, дупинъ, бобы и горохъ,—берутъ азотъ прямо изъ воздуха при содѣйствіи корневыхъ бактерій.

Зеленая растительная кѣтка, подобно животному организму, окисляетъ органическія питательныя вещества, но преобладающею ея функціей является созиданіе нужныхъ для нея питательныхъ веществъ (запасныхъ веществъ) посредствомъ процесса восстановления. Лишенные хлорофилла грибы, а также зеленыя растенія, находящіяся въ темнотѣ, не обладаютъ способностью возстановлять.

Кромѣ угольной кислоты, воды, азота (и кислорода), къ ряду веществъ, служащихъ пищей для растений, относятся, какъ это доказалъ Либихъ, составныя части золы растений—соли; изъ нихъ для растений безусловно необходимы:

|              |                            |
|--------------|----------------------------|
| Кали         | Сѣрная кислота             |
| Известь      | Фосфорная кислота          |
| Магnezія     | Хлоръ                      |
| Окись желѣза | Натръ и кремневая кислота. |

Растеніе можетъ обходиться безъ двухъ послѣднихъ, напр.: злаки, если нѣтъ кремневой кислоты, потребляютъ вмѣсто нея известь.

Какую роль въ организмѣ растений играетъ каждая соль въ отдѣльности, это выяснено только отчасти. Сѣрная кислота и фосфорная доставляютъ S и P для бѣлковыхъ веществъ; желѣзо является составной частью хлорофилла; известь требуется для строенія скелета растенія и необходима вмѣстѣ съ калиемъ для образованія растительныхъ кислотъ и углеводовъ.

Нѣкоторыя изъ этихъ питательныхъ веществъ: магnezія, желѣзо и сѣрная кислота—находятся въ почвѣ въ такомъ изобиліи, что она не испытываетъ недостатка въ нихъ даже при интенсивной культурѣ. Известь обыкновенно находится тоже въ достаточныхъ количествахъ; почвы, бѣдныя ею, удобряютъ известковымъ мергелемъ или гипсомъ, а кислыя почвы даже ѣдкой известью. Но, съ другой стороны, наши культурныя растенія ежегодно извлекаютъ изъ почвы громадныя количества фосфорной кислоты, азота и калия, запасъ которыхъ въ почвѣ очень ограниченъ и вслѣдствіе этого долженъ быть пополняемъ при помощи искусственныхъ удобрений.

Зерновые хлѣба, бобовыя растенія и картофель очень богаты содержаніемъ фосфорной кислоты и калия; азота же особенно много въ травахъ и соломахъ. Средній жатвенный сборъ ежегодно извлекаетъ изъ 1 гектара земли:

|                          | $P_2O_5$ | N       | $K_2O$  |
|--------------------------|----------|---------|---------|
| Зерновые хлѣба . . . . . | 30 кгр.  | 60 кгр. | 50 кгр. |
| Бобы . . . . .           | 50 "     | 200 "   | 125 "   |
| Картофель . . . . .      | 30 "     | 75 "    | 110 "   |
| Сѣно . . . . .           | 20 "     | 80 "    | 90 "    |

Эти вещества въ прежнее время возвращались почвѣ исключительно въ видѣ навоза, который обогащаетъ ее вовсе не углеродомъ, какъ это было принято думать до Либиха, а минеральными и азотистыми веществами, извлекаемыми изъ нея жатвой. Кромѣ того, навозъ доставляетъ почвѣ необходимыя бактеріи, а также гумусъ, т. е. перегнившія органическія вещества, которыя разрыхляютъ и согреваютъ почву и задерживаютъ влагу и минеральныя соли.

Пока произведенія почвы потреблялись человѣкомъ и животными на мѣстѣ, такой способъ возврата почвѣ ея составныхъ частей былъ до извѣстной степени удовлетворительнымъ. Такъ какъ все-таки плодородіе почвы при этомъ падало, то раньше оставляли почву подъ *паръ*, оставляя ее въ бездѣйствіи на годъ или на нѣсколько лѣтъ, пока, подъ дѣйствіемъ воздуха и углекислоты почвы, часть находящихся въ почвѣ нерастворимыхъ фосфатовъ не дѣлалась въ достаточной степени растворимой и, слѣдовательно, годной для ассимиляціи. Или же почву засѣвали клеверомъ—растеніемъ, которое способно поглощать азотъ изъ атмосферы и, при запахиваніи его въ почву, обогащало послѣднюю азотистыми соединеніями.

Но, съ тѣхъ поръ какъ сношенія народовъ другъ съ другомъ достигли той ступени развитія, на которой они находятся въ настоящее время, той почвѣ, съ которой снимается жатва, возвращается лишь ничтожная часть этой послѣдней. Сельскохозяйственные продукты: хлѣбныя зерна, свекловичная патока, картофель, молоко, яйца и пр., вывозимые въ большихъ количествахъ въ страны съ сильно развитой технической промышленностью,—уносятъ съ собой изъ почвы громадные запасы содержащихся въ послѣдней питательныхъ веществъ. Волѣдствие этого сдѣлалось необходимымъ примѣненіе искусственнаго удобрения, особенно при современной интенсивной системѣ земледѣлія. Газенклеверъ вычислялъ, что въ Германіи сельское хозяйство ежегодно беретъ изъ почвы 640,000 т.  $P_2O_5$  и что весь навозъ, доставляемый находящимися въ ней людьми и животными, содержитъ лишь 550,000 т.  $P_2O_5$  и 1,3 мил. т.  $K_2O$ . Если изъ этого количества животныхъ отбросовъ теряется только одна треть, то ежегодная потеря почвы составитъ 250,000 т.  $P_2O_5$ , которыя надо покрыть примѣненіемъ искусственнаго удобрения.

Благодаря искусственному удобренію сборъ сельскохозяйственныхъ продуктовъ въ Германіи въ теченіе 19-го столѣтія возросъ въ болѣе степени, чѣмъ народонаселеніе. Даже плохая песчаная почва можетъ дать теперь хорошую жатву. Тѣмъ не менѣе доходность земледѣлія можетъ быть еще значительно повышена, какъ это видно на примѣрѣ Голландіи и Даніи. Рѣзче всего замѣтенъ успѣхъ при удобреніи суперфосфатами, такъ какъ въ почвѣ чаще всего оказывается недостатокъ въ растворимой  $P_2O_5$ . Удобреніе калиемъ и азотистыми веществами вначалѣ имѣло мало успѣха; въ настоящее время мы знаемъ причины этого. Если въ почвѣ мало фосфорной кислоты, то азотъ и калий скорѣе могутъ принести вредъ, чѣмъ пользу. Хотя чилийская селитра вызываетъ быстрое развитіе корней и стеблей, но при этомъ также быстро потребляются имѣющіяся на лицо питательныя соли, такъ что позднѣе, когда наступаетъ созрѣваніе зеренъ, оказывается недостатокъ въ фосфорной кислотѣ: растеніе роскошно развивается, но зерна получается очень мало. Гораздо лучше результаты получаются, если прибавить не слишкомъ много селитры, но въ то же

время внести въ почву и фосфорную кислоту. Съ другой стороны, самыя лучшія фосфорнокислыя удобрения не принесутъ пользы при недостаткѣ азота и калия. Такимъ образомъ, искусственное удобрение приноситъ пользу лишь въ томъ случаѣ, если имѣется на лицо достаточное количество и фосфорной кислоты, и калия, и азотистыхъ веществъ; лишь для собирателей азота (бобовыхъ) азотистое удобрение—излишне.

Въ прежнее время, чтобы составить правильную смѣсь веществъ, нужныхъ для питанія каждаго отдѣльнаго рода растений, исходили изъ состава его золы; но, говоря вообще, такой пріемъ не всегда правиленъ. Нѣтъ свекловичнаго или картофельнаго удобрения, годнаго для всѣхъ случаевъ; напротивъ, удобрение должно быть хорошо сообразовано со свойствами почвы и съ мѣстными метеорологическими условіями, особенно въ виду того, что культивируемыя нами растенія нуждаются въ питаніи, которое не нормально для растений. Въ самомъ дѣлѣ, культивируя хлѣбныя растенія, мы стремимся достигнуть развитія зерна и того, чтобы это зерно было богато крахмаломъ и азотистыми веществами. Напротивъ, сахарная свекла должна быть богата сахаромъ и бѣдна азотистыми веществами.

Минеральныя удобрения представляютъ только одинъ изъ факторовъ, необходимыхъ для роста растенія; физическія свойства почвы, ея рыхлость и способность поглощать воду и минеральныя соли могутъ имѣть еще большее значеніе. Въ этомъ смыслѣ весьма необходимымъ является *гумусъ* и его вводятъ или, какъ въ былое время, въ видѣ навоза, или при помощи вошедшаго въ употребленіе въ новѣйшее время *зеленаго удобрения*, запахивая травы, лучше всего—клеверъ. Дальнѣйшимъ факторомъ являются *почвенныя бактеріи*. Значеніе ихъ для земледѣлія стало предметомъ изслѣдованій лишь въ позднѣйшее время.

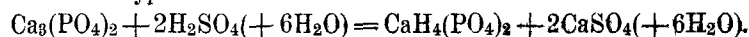
Германія ежегодно употребляетъ искусственныхъ удобрений на сумму около 300 милліоновъ марокъ:

|                         |               |                              |
|-------------------------|---------------|------------------------------|
| Суперфосфатовъ . . . .  | 1 мил. тоннъ, | стоимостью въ 90 мил. марокъ |
| Фосфатныхъ шлаковъ. . . | 1 " "         | " " 30 " "                   |
| Костяной муки, гуано    | 150,000 " "   | " " 15 " "                   |
| Чилийской селитры. . .  | 400,000 " "   | " " 80 " "                   |
| Сѣрнокислаго аммонія    | 150,000 " "   | " " 35 " "                   |
| Солей калия . . . . .   | 2 мил. " "    | " " 35 " "                   |

Изъ числа перечисленныхъ веществъ составляютъ исключительно предметъ ввоза чилийская селитра, гуано и сырые матеріалы, служащіе для приготовления суперфосфатовъ. Именно, фосфатовъ было ввезено (1905 годъ): изъ сѣверной Америки 300,000 тоннъ, изъ Алжира и Туниса 97,500 тоннъ, изъ Бельгіи 53,000 тоннъ, а всего 500,000 тоннъ, на сумму въ 23 милліона марокъ. Всѣ потребляемые шлаковые фосфаты и калийныя соли—мѣстнаго происхожденія и вывозятся изъ Германіи въ другія страны въ большомъ количествѣ. Въ Германіи насчитывается около 130 суперфосфатныхъ фабрикъ. Наиболѣ крупныя изъ нихъ—Stettiner Union и фабрика Альберта и К<sup>о</sup> въ Бибрихѣ. Суперфосфатная промышленность является главнымъ производителемъ и главнымъ потребителемъ сѣрной кислоты.

### Суперфосфаты.

Либихъ въ 1840-мъ году показалъ, что средній фосфорнокислый кальцій, чтобы быть годнымъ для усвоенія его растеніями, долженъ быть обработанъ сѣрной кислотой, т. е. переведенъ въ растворимое состояніе. Хотя корни растений и могутъ при помощи своихъ кислыхъ соковъ постепенно разлагать и растворять нерастворимыя соли и даже самыя твердыя камни, но, если хотятъ, чтобы удобрение оказало свое вліяніе на ближайшую жатву, то фосфорнокислая соль должна быть растворимой въ водѣ. Трехкальціевый фосфатъ разлагается сѣрной кислотой согласно уравненію:



Получающаяся смѣсь монокальціевого фосфата, гипса и воды называется *суперфосфатомъ*. Въ чистомъ состояніи она содержитъ около 23% фосфорной кислоты, растворимой въ водѣ ( $P_2O_5$ ).

Въ прежнее время въ качествѣ сырого матеріала употребляли „*копролиты*“, окаменѣвшіе экскременты первобытныхъ животныхъ, состоящіе преимущественно изъ трехкальціевого фосфата, и тѣ остатки костяного угля (*крупки*), которые являются отбросомъ на сахарныхъ заводахъ, а также костяную золу съ южно-американскихъ заводовъ мясного экстракта. Впослѣдствіи были найдены *минеральные фосфаты*, фосфориты [апатитъ — состава  $3Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2(CaCl_2)$ ] въ Эстремадурѣ (Испанія), Норвегіи, по Соммѣ во Франціи (песчаниковый фосфатъ). Начиная съ 1888-го года открыты громадныя залежи фосфоритовъ во Флоридѣ и Южной Каролинѣ, а позже въ Тунисѣ и Алжирѣ. Нѣкоторымъ значеніемъ обладаютъ *гуано-фосфаты* приморскихъ береговъ центральной Америки и Африки, которые по большей части образовались, вѣроятно, минерализаціей птичьяго помета (гуано). Въ Германіи есть только по Лану малоцѣнные, богатые желѣзомъ фосфориты, въ большей части выработанные уже. Въ Россіи есть много залежей фосфоритовъ и притомъ весьма цѣнныхъ; залежи эти находятся въ Подольской губ. (силурійская формація), во всей средней Россіи отъ южной части Смоленской губ. до Волги (юрская и мѣловая формаціи) и въ Кіевской губ. (третичная формація).

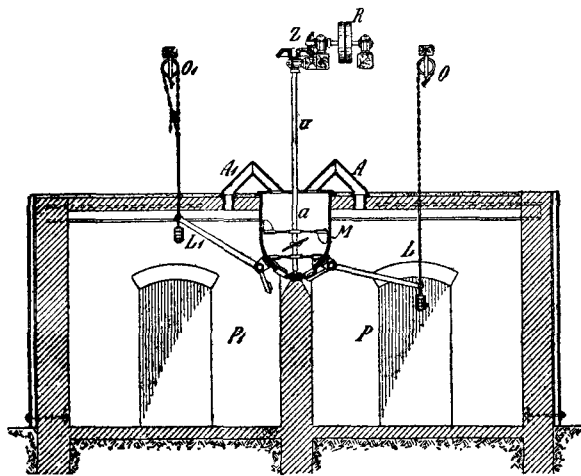


Рис. 72.

Флоридскіе фосфориты обыкновенно представляютъ твердые желваки свѣтлаго или темнаго цвѣта и содержатъ 75—80% трехкальціевого фосфата, 1%  $Fe_2O_3$ , 1%  $Al_2O_3$ , 2—5% фтора, а также нѣкоторое количество силиката кальція и его углекислой соли. Фосфоритъ тщательно измельчается, а затѣмъ обрабатывается камерной кислотой въ 50—55° Вѣ, при чемъ имѣющаяся на лицо вода связывается образующимся сѣрнокислымъ кальціемъ. Кислоты берется такое количество, чтобы на одну молекулу  $Ca_3(PO_4)_2$  приходились двѣ молекулы  $H_2SO_4$  и чтобы все количество желѣза, окиси алюминія и другихъ оснований переводилось въ среднія сѣрнокислыя соли. При работѣ съ легкоразлагающимися гуанофосфатами вычисленное количество кислоты оказывается достаточнымъ. Напротивъ, при работѣ съ минеральными фосфатами, особенно если они богаты желѣзомъ, необходимъ небольшой избытокъ кислоты, величину котораго опредѣляютъ путемъ опыта. При разложеніи фосфорита, повидимому, сначала образуется свободная фосфорная кислота, которая реагируетъ съ остальной частью фосфата, образуя монокальціевую соль. При работѣ съ избыткомъ  $H_2SO_4$  нѣкоторая часть  $H_3PO_4$  остается свободной: она необходима, чтобы воспрепятствовать образованію нерастворимыхъ солей фосфорной кислоты. Но присутствіе свободной  $H_3PO_4$  затрудняетъ сушеніе.

Фосфатъ превращается въ тонкую муку при посредствѣ поставовъ, шаровыхъ мельницъ и т. п., а затѣмъ перемѣшивается съ сѣрной кислотой въ закрытомъ чугунномъ приборѣ, предназначенномъ для этой цѣли. Такъ какъ при этой операци выдѣляются вредные газы—фтористый водородъ и фтористый кремній, приборъ для разложенія долженъ быть соединенъ съ приспособленіями

Флоридскіе фосфориты обыкновенно представляютъ твердые желваки свѣтлаго или темнаго цвѣта и содержатъ 75—80% трехкальціевого фосфата, 1%  $Fe_2O_3$ , 1%  $Al_2O_3$ , 2—5% фтора, а также нѣкоторое количество силиката кальція и его углекислой соли. Фосфоритъ тщательно измельчается, а затѣмъ обрабатывается камерной кислотой въ 50—55° Вѣ, при чемъ имѣющаяся на лицо вода связывается образующимся сѣрнокислымъ кальціемъ. Кислоты берется такое количество, чтобы на одну молекулу  $Ca_3(PO_4)_2$  приходились

для поглощения этих газов. По той же причине производить разложение в открытых сковородах нельзя.

На рис. 72 изображен весьма распространенный аппарат Лоренца (и относящиеся к нему погребы) фирмы Гартманна и Бенкера в Висбадене. Аппарат состоит из чугунного котла  $M$  с мешалкой, ось которой  $a$  приводится во вращение при помощи шкива  $K$  и зубчатого колеса  $Z$ . Воронка, служащая для засыпки фосфоритной муки, и свинцовая трубка для вливания серной кислоты опущены на рисунок. Котел помещен сверху между двумя погребями  $P$  и  $P_1$  и может быть опорожнимся на обе стороны; для закрывания и открывания служат два клапана с рычагами  $L$  и цѣпями, перекинутыми через блоки  $O$ . Фтористые газы также отводятся в погреб по деревянным трубам  $A$ . Аппарат служит собственно только для перемѣшиванія сырыхъ матеріаловъ, такъ что ежедневно при помощи одного такого аппарата на 300 кгр. фосфорита можно наполнить погребъ 100 тоннами суперфосфата; на слѣдующій день такимъ же путемъ наполняютъ второй погребъ и въ то же время выгружаютъ затвердѣвшее содержимое перваго погребя. При такомъ способѣ работы въ погребяхъ утилизируется теплота, развивающаяся при реакціи. На счетъ ея разложение доходитъ почти до конца, такъ что вся работа ведется очень цѣлесообразно.

При работѣ съ минеральными фосфатами получающійся продуктъ, пролежавъ нѣсколько дней въ сараяхъ, обыкновенно становится настолько сухимъ, что его можно молотъ. Въ противномъ случаѣ этотъ продуктъ долженъ быть высушенъ искусственно при температурѣ, не превышающей  $120^{\circ}$ . Для этой цѣли служатъ, напримѣръ, вращающіеся сушильные барабаны Мёллера и Шейфера (рис. 73). Выложенный шамотнымъ камнемъ

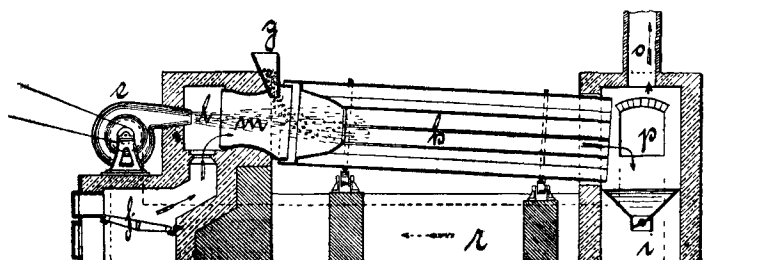


Рис. 73.

цилиндръ  $h$  вращается въ нѣсколько наклонномъ положеніи на двухъ парахъ катковъ. Влажный матеріалъ, въ видѣ не слишкомъ большихъ кусковъ, поступаетъ сверху черезъ воронку  $g$  и струей горячаго воздуха, поступающаго изъ вентилятора  $l$ , у  $m$  уносится распыленный въ цилиндръ, изъ котораго выходитъ высушеннымъ у  $p$ . Горячіе топочные газы изъ точки  $f$  проходятъ черезъ цилиндръ вмѣстѣ съ высушиваемымъ матеріаломъ; послѣдній въ сыромъ состояніи безъ вреда выдерживаетъ дѣйствіе болѣе горячихъ газовъ, чѣмъ въ сухомъ состояніи. Часть выходящаго изъ аппарата воздуха, насыщеннаго водянымъ паромъ, возвращается черезъ каналъ  $r$  къ вентилятору. Такимъ образомъ уменьшается расходъ топлива и достигается возможность произвольно регулировать температуру.

Для измельченія не вполне высушенной, слипшейся массы служитъ дезинтеграторъ, изобрѣтенный Карромъ. Въ немъ измельченіе является слѣдствіемъ внезапнаго уничтоженія живой силы быстро движущихся массъ. На рис. 74 данъ разрѣзъ и наружный видъ одного изъ такихъ дезинтеграторовъ (Бринка и Гюбнера въ Мангеймѣ). Матеріалъ, предназначенный для измельченія, всыпается черезъ  $a$  въ два барабана  $B$  и  $C$ , вставленныхъ одинъ въ другой и изъ которыхъ каждый содержитъ по два (или по три), всего четыре (шесть) концентрическихъ ряда желѣзныхъ перекладинъ 1, 2, 3 и 4, укрѣпленныхъ попеременно въ барабанахъ  $B$  и  $C$ . При помощи шкивовъ  $E$  и  $F$ , надѣтыхъ на оси  $D$  и  $G$ , оба барабана приводятся въ быстрое, но противоположное вращательное движеніе вокругъ горизонтальной оси со скоростью 500 оборотовъ въ 1 минуту; измельчаемая масса, увлекаемая центробѣжной силой отъ перваго ряда перекладинъ, ударяется во 2-ой рядъ, который движется въ обратномъ направленіи, и потомъ направляется далѣе черезъ ряды 3 и 4 наружу, при чемъ всякій разъ, благодаря ударамъ о перекладки, движеніе массы уничтожается и измѣняется въ обратное. Если суперфосфатъ представляетъ сильно липкую массу, то для измельченія его цѣлесообразнѣе примѣнять другіе аппараты, напримѣръ, "терочную машину", которая наскрѣбываетъ кусочками входящія въ нее массы и вмѣстѣ съ тѣмъ высушиваетъ ихъ горячей струей воздуха, поднимающейся вверхъ.—Для перевозки служатъ джутовые мешки, вмѣщающіе 50—100 килограммовъ.

Фтористые газы, по большей части  $\text{SiF}_4$ , высасываются изъ погребовъ вентиляторами и конденсируются въ особыхъ камерахъ путемъ впрыскиванія воды. Для впрыскиванія воды въ видъ самаго мелкаго дождя здѣсь, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, служитъ пульверизаторъ Кёртинга (рис. 75). Вода входитъ подъ давленіемъ въ *A* и, пройдя спиральный путь вокругъ центральной массивной штанги, выходитъ при *B* въ видъ конуса мельчайшей водяной пыли и легко конденсируетъ растворимые въ водѣ газы. Изъ фтористаго кремнія получается твердая кремневая кислота и водный растворъ кремнефтористоводородной кислоты. Последнюю превращаютъ въ нерастворимую натріевую соль кремнефтористоводородной кислоты или же въ искусственный криолитъ, прибавляя къ раствору въ первомъ случаѣ хлористаго натрія, а во второмъ—глинозема и соды. Оба названные продукта применяются для стекляннаго производства.

Обыкновенный суперфосфатъ содержитъ 16—19% растворимой въ водѣ фосфорной кислоты и много гипса. Нѣкоторыя фабрики готовятъ значительно болѣе богатый фосфорной кислотой и не содержащій гипса *двойной суперфосфатъ*, разлагая фосфоритную муку фосфорной кислотой, которая имѣетъ

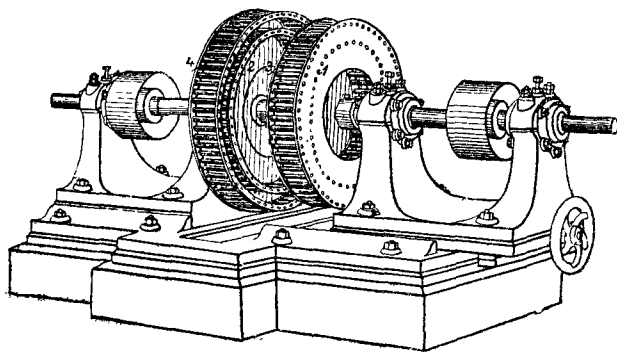
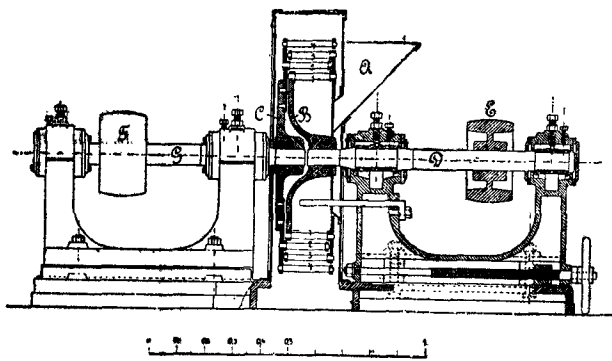


Рис. 74.

сиропообразную консистенцію. Фосфорную кислоту получаютъ, обрабатывая фосфаты избыткомъ *слабой* сѣрной кислоты. Окись желѣза не переходитъ въ получающійся растворъ, такъ что для производства пригодны богатые желѣзомъ бельгійскіе и нѣмецкіе фосфориты. Получающійся слабый растворъ фосфорной кислоты отфильтровывается отъ гипса и т. п. при посредствѣ фильтр-прессовъ изъ смолистаго дерева Pitch-pine и концентрируется до 50° Вѣ, верхнимъ нагрѣвомъ въ каменныхъ, выложенныхъ свинцовыми листами скоровородахъ, послѣ чего перемѣшивается съ хорошей фосфатной мукой. Такимъ образомъ получается монокальціевый фосфатъ, свободный отъ гипса, который долженъ быть только высушенъ.—Тотъ же самый

растворъ фосфорной кислоты служитъ для полученія фосфорнокислаго аммонія, применяемаго для удобренія (стр. 146), а также для приготовленія чистаго фосфорнокислаго натрія и калия. Последніи получаютъ согласно уравненію:

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Химически чистая фосфорная кислота получается изъ фосфора.

Въ Германіи и Англіи достоинство суперфосфата опредѣляютъ по количеству содержащейся въ немъ растворимой въ водѣ фосфорной кислоты. Это количество опредѣляютъ, взбалтывая 20 гр. суперфосфата съ 800 гр. воды въ соответствующемъ аппаратѣ, разбавляя ее затѣмъ до 1000 к. с., фильтруя и, наконецъ, осаждающа въ 25 к. с. фильтрата  $\text{P}_2\text{O}_5$  лимоннокислымъ методомъ или же при посредствѣ молибденовокислаго аммонія. Недостаткомъ суперфосфатовъ является т. наз. „ретроградированіе“ фосфорной кислоты, т. е. переходъ части

ея въ нерастворимое состояніе. Это явленіе особенно часто наблюдается у желѣзо-содержащихъ фосфоритовъ; поэтому такіе фосфориты, которые содержатъ болѣе 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , не перерабатываются. Фосфорнокислосое желѣзо трудно переходитъ въ растворъ при дѣйствіи сѣрной кислоты, такъ какъ реакція  $2\text{FePO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ , — обратима и такъ какъ, кромѣ того, монокальціевая соль фосфорной кислоты реагируетъ съ сѣрнокислой окисью желѣза, давая нерастворимую двукальціевую соль фосфорной кислоты, нерастворимое фосфорнокислосое желѣзо и свободную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Большая примѣсь глинозема или силикатовъ также вызываетъ переходъ фосфорной кислоты въ нерастворимое состояніе. Далѣе, фосфорная кислота „ретроградируетъ“ при лежаніи суперфосфата въ высокихъ кучахъ, такъ какъ при этомъ частицы суперфосфата, благодаря давленію, приближаются другъ къ другу, а также вслѣдствіе нагрѣванія. Напротивъ, присутствіе свободной кислоты препятствуетъ ретроградированію. Фосфорная кислота, перешедшая въ нерастворимое въ водѣ состояніе, растворима въ лимонной кислотѣ. Если фосфориты были хорошо обработаны сѣрной кислотой и если полученный суперфосфатъ лежалъ не слишкомъ долго, будучи сложенъ правильно, то онъ обыкновенно содержитъ не болѣе 1/2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , растворимаго въ лимоннокислыхъ щелочахъ.

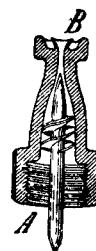


Рис. 75.

### Шлаки Томаса.

При добываніи стали по основному способу Гильхриста-Томаса фосфоръ извлекаютъ изъ чугуна, прибавляя въ аппаратъ для бессемерованія извести и переводя его въ шлакъ въ видѣ фосфорнокислой извести. Такіе „шлаки Томаса“ въ среднемъ имѣютъ составъ:

|                                            |         |                                 |          |
|--------------------------------------------|---------|---------------------------------|----------|
| $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .           | 12—20%  | $\text{MnO}$ . . . . .          | 3—15%    |
| $\text{CaO}$ . . . . .                     | 30—50 „ | $\text{S}$ . . . . .            | до 0,6 „ |
| $\text{MgO}$ . . . . .                     | 2—6 „   | $\text{SiO}_2$ . . . . .        | 2—20 „   |
| $\text{FeO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . | 4—30 „  | $\text{Vd}_2\text{O}_5$ . . . . | 0,1—2 „  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .          | 1—3 „   |                                 |          |

Когда, 25 лѣтъ тому назадъ, поставленъ былъ вопросъ о возможности вносить въ почву въ видѣ удобренья тѣ громадныя количества фосфорной кислоты, которыя заключаются въ шлакахъ Томаса, не имѣвшихъ прежде никакой цѣны, то разрѣшеніе его представляло задачу крупнаго экономическаго значенія. Сначала думали, что шлаки Томаса содержатъ трехкальціевый фосфатъ и имѣютъ мало цѣнности въ качествѣ матеріала для удобрения. Полагали также, что желѣзо и сѣра будутъ вредить растеніямъ, и пытались извлекать изъ шлака фосфорнокислый кальцій съ тѣмъ, чтобы перевести его въ растворимое состояніе. Однако, опытъ показалъ, что эти примѣси не вредны и что шлаки Томаса, будучи тщательно измолоты, примѣнимы непосредственно, представляя прекрасное удобрение, которое извѣстно подъ названіемъ „томасовой муки“ или же „шлаковой муки“ (Гойерманнъ).

Примѣнимость шлаковъ Томаса объясняется тѣмъ, что входящая въ ихъ составъ фосфорная кислота, будучи нерастворима въ водѣ, растворяется въ слабомъ растворѣ лимонной кислоты. Именно, по Гильгенштоку, въ лимонной кислотѣ растворяется та часть шлаковъ, которая представляетъ тетракальціевую соль состава  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 = 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (четырехосновная кислота, соответствующая этой соли, до сихъ поръ неизвѣстна). Въ однихъ шлакахъ Томаса больше фосфорной кислоты, растворимой въ лимонной кислотѣ, въ другихъ — меньше. Тѣ шлаки, которые бѣдны растворимой фосфорной кислотой, обыкновенно со-

держатъ мало  $\text{SiO}_2$  и много  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Сплавляя ихъ съ нѣкоторымъ количествомъ песка, часто удается повысить количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , растворимаго въ лимонной кислотѣ (благодаря разложенію фосфорнокислаго желѣза?). Такую же самую тетракальціевую соль фосфорной кислоты готовятъ, сплавляя минеральные фосфаты съ содою: Wiborgh-фосфатъ.

Переработка шлака Томаса, доставляемаго съ желѣзныхъ заводовъ на фабрики искусственныхъ удобрений, сводится только къ тщательному измельченію шлака.

Измельченіе шлаковъ Томаса, вслѣдствіе ихъ большой твердости, примѣси металлическаго желѣза и вслѣдствіе попутнаго образованія вредной для здоровья пыли, представляетъ значительныя трудности. Въ настоящее время измельченіе шлаковъ производятъ въ шаровыхъ мельницахъ, барабанъ которыхъ сдѣланъ изъ самой твердой литой стали; внутри наложены шары, также изъ твердой стали, которые при вращеніи барабана раздробляютъ засыпанный матеріалъ. Эти мельницы устроены такъ, что готовый измельченный матеріалъ непрерывно выбрасывается изъ нихъ во время хода работы. На рис. 76 изображена такая

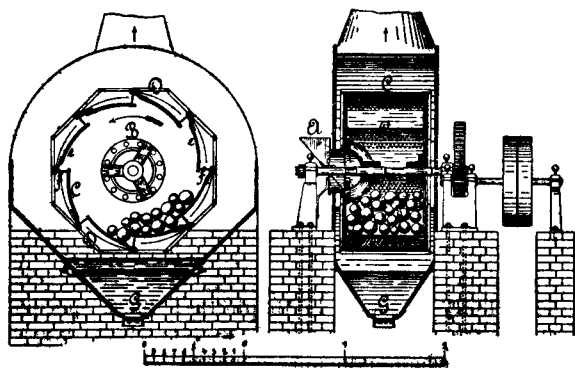


Рис. 76.

мельница Лёнера въ Бромбергѣ; другой очень распространенный типъ мельницы изготовляется на заводѣ Грузона въ Магдебургѣ. Окружность барабана сдѣлана изъ отдѣльных продыравленныхъ пластинокъ *e*, соединенныхъ между собой рѣшетками *f*. Куски шлака поступаютъ черезъ *A*; мелкій и крупный порошокъ, проходя черезъ отверстія въ стальномъ цилиндрѣ *C*, попадаетъ въ промежуточное пространство, образованное послѣднимъ и внѣшнимъ рѣшетчатымъ барабаномъ *D*, откуда только готовая мелкая мука выходитъ наружу въ *G*, проходя черезъ сѣтки (изъ латунной сѣтки) барабана *D*, между тѣмъ какъ недостаточно измельченныя части снова отбрасываются внутрь черезъ рѣшета *f*, при вращеніи мельницы въ направленіи стрѣлки. Твердость шлаковъ очень различна. Примѣшанное къ шлакамъ металлическое желѣзо сплющивается во время работы мельницы и иногда причиняетъ поломку ея. Вся мельница находится въ закрытомъ футлярѣ и снабжена тягой, уносящей вредную пыль. Мука готова, когда 80% ея проходитъ черезъ сито, на квадратномъ сантиметрѣ котораго помѣщается 1600 отверстій съ діаметромъ 0,15—0,2 миллим.

Достоинство шлаковой муки опредѣляютъ по количеству содержащагося въ ней  $\text{P}_2\text{O}_5$ , растворимаго въ лимонной кислотѣ. По Вагнеру, это количество опредѣляютъ, взбалтывая 5 гр. муки съ 500 куб. с. 2%-наго раствора лимонной кислоты въ предназначенномъ для такого рода цѣлей аппаратѣ, отфильтровывая и осаждая  $\text{P}_2\text{O}_5$  въ 50 куб. с. фильтрата при помощи цитратнаго метода или же при посредствѣ молибденовокислаго аммонія. Впрочемъ, „растворимость въ лимонной кислотѣ“ не представляетъ точно опредѣленнаго понятія: она измѣняется въ зависимости отъ состава растворителя, а также отъ способа, который былъ примѣненъ при извлеченіи лимонной кислотой. Такимъ образомъ, сравнимые результаты получаются лишь при работѣ по одному, заранее условленному, методу.

Мука Томаса быстро дѣйствуетъ только на кислыхъ болотистыхъ и луговыхъ почвахъ. Въ другихъ же случаяхъ она дѣйствуетъ медленно, чѣмъ суперфосфатъ, и лучше годится для удобрения про запасъ на почвахъ, бѣдныхъ фосфорной кислотой, для плодовыхъ деревьевъ, виноградниковъ и т. д. Высокіе урожаи хлѣбовъ, получаемые съ суперфосфатами уже при ближайшей жатвѣ, вообще не могутъ быть достигнуты при помощи томасовой муки. Но она дѣйствуетъ гораздо быстрее, чѣмъ не переведенные въ растворимое состояніе фосфориты, и, такъ какъ цѣна ея сравнительно низка (1 кгр.  $\text{P}_2\text{O}_5$  въ томасовой



мукѣ стоитъ приблизительно  $\frac{2}{3}$  того, что стоитъ 1 кгр.  $P_2O_5$  въ суперфосфатѣ), то понятно, что шлаки Томаса являются удобрениемъ, на которое существуетъ въ настоящее время большой спросъ.

### Азотное, калийное и смѣшанное удобрение.

Вообще говоря, пахотная почва не бѣдна азотомъ, но она по большей части бѣдна легко ассимилируемой формой его. Быстрѣ всего растеніями поглощается азотъ селитры; *чильйская селитра* (стр. 137) является главнѣйшимъ азотистымъ удобрениемъ. Второе мѣсто занимаетъ добываемый въ Германіи *сѣрнокислый аммоній*; азотъ амміака ассимилируется медленнѣе, чѣмъ азотъ селитры, и какъ удобрение цѣнится ниже. Цѣна нормируется по содержанию азота; въ чистомъ сѣрнокисломъ аммоніи содержится 21,2% N, въ чистомъ азотнокисломъ натріи — 16,5% N. Въ послѣднее время къ числу азотистыхъ удобрений прибавилась азотистая известь, которую получаютъ синтетически, утилизируя азотъ воздуха. Азотистая известь содержитъ азотъ въ видѣ ціанаміда кальція (стр. 152). Этотъ послѣдній, попадая въ почву, повидимому, разлагается, образуя амміакъ. Насколько можно судить по произведеннымъ до настоящаго времени опытамъ, азотъ азотистаго кальція по свойствамъ стоитъ не ниже азота, входящаго въ составъ амміака. Въ продажѣ появился также и синтетически полученный азотнокислый кальцій, употребляемый главнымъ образомъ какъ удобрение.

Вопросъ относительно способа ассимиляціи азота растеніями не вполне выясненъ, и господствующія въ настоящее время теоріи не всегда согласуются съ данными, которыя доставляетъ практическое земледѣліе. Большимъ шагомъ впередъ было открытіе Гелльригеля (1885), показавшаго, что бобовыя способны ассимилировать атмосферный азотъ, то есть, что эти растенія являются „собирающими азота“ и не нуждаются въ азотистомъ удобрении. Сельскіе хозяева уже за нѣсколько столѣтій до этого знали о томъ благотворномъ вліяніи, которое оказываетъ разведеніе клевера на сохраненіе плодородія почвы, но объясненіе отмѣченнаго факта было дано лишь Гелльригелемъ. На корняхъ бобовыхъ развиваются бактеріи, имѣющія форму клубеньковъ (клубеньковыя бактеріи). Эти бактеріи живутъ въ симбіозѣ съ растеніями семейства бобовыхъ (а можетъ-быть, являются паразитами ихъ), и онѣ-то именно являются факторомъ, обуславливающимъ способность бобовыхъ ассимилировать атмосферный азотъ. Разводя чистыя культуры этихъ бактерій, извѣстныя подъ названіями „алинната“ и „нитражина“, и заражая ими почву или же разсѣивая ихъ по почвѣ, достигаютъ нѣкотораго успѣха. Однако, болѣе благоприятные результаты достигаются путемъ запахиванія въ почву бобовыхъ растеній.

Азотъ пахотной земли постоянно испытываетъ круговоротъ. Съ одной стороны, азотъ органическихъ соединений, входящихъ въ составъ удобрений, превращается бактеріями почвы въ амміакъ, азотистую кислоту, азотную кислоту и даже выдѣляется этими бактеріями въ свободномъ состояніи. Съ другой стороны, водоросли и плѣсневые грибки ассимилируютъ азотъ, входящій въ составъ азотной кислоты и амміака, образуя на счетъ его азотъ-содержащія органическія вещества. Благодаря этому даже при обильномъ удобреніи азотнокислыми солями черезъ короткое время въ почвѣ нельзя обнаружить присутствія азотной кислоты. Ближайшее изслѣдованіе почвенныхъ бактерій представляетъ важную задачу современной агрономической химіи.

Въ *каліи* растенія чувствуютъ меньше недостатка, такъ какъ обыкновенно почва не бѣдна имъ. Калийное удобрение въ особенности полезно на песчаныхъ и болотистыхъ почвахъ, для луговыхъ травъ, клевера, табака, хлопчатника, кофе, корневыхъ, клубневыхъ (картофель, свекловица), а также бобовыхъ и хлѣбныхъ растеній,—но важно брать надлежащее его количество. Въ качествѣ калийнаго удобрения употребляются: сырой *кайнитъ* и богатые калиемъ — *калійномагнезіальный* и *калійный сульфаты* и смѣшанныя калийныя удобрительныя соли. Въ Германіи особенно дешевыми для сельско-хозяйственныхъ цѣлей являются послѣднія соли (ср. стр. 100) съ содержаніемъ 20 — 42%  $K_2O$ . Для вывоза за границу, на далекія разстоянія, идетъ также 80% хлористый калий = 50%  $K_2O$ ; однако нѣкоторыя растенія, напримѣръ табакъ и виноградъ, хлористыхъ

соединений не выносятся. Вследствие этого сырой карналлит мало применяется. Больше всего ценится фосфорнокислый калий,  $K_2HPO_4$ , добываемый на заводах двойного суперфосфата. Прежде в качестве калийного удобрения употреблялась только древесная зола.

Но как в древности, так и в настоящее время основным удобрением является навоз. Он состоит из кала, мочи и соломы и содержит не только все вещества, необходимые для питания растений, но, кроме них, еще и гумус-образующие вещества. Можно считать, что 100 кгр. свежего навоза, в среднем, содержат 0,4 кгр. N, 0,5 кгр.  $K_2O$ , 0,15 кгр.  $P_2O_5$  и 0,45 кгр. CaO. Наиболее важно количество азота, содержащегося в навозе. В овечьем и лошадином навозе количество азота значительно больше, чем в навозе свиней и рогатого скота. К сожалению, навоз при лежании теряет часть заключающегося в нем азота в виде аммиака или же свободного азота. Поэтому следовало бы применять свежий навоз. Пытались „консервировать“ навоз посредством прибавления к нему серной кислоты или же суперфосфатного гипса, так как эти вещества связывают выделяющийся  $NH_3$ ,—но попытки дали мало удовлетворительные результаты.

В качестве смешанного удобрения очень ценится *гуано*—помет доисторических, а также и живущих в настоящее время птиц. Залежи гуано встречаются на некоторых морских берегах и на некоторых островах, образуя иногда высокие холмы. Давно известное перуанское гуано, лучшие сорта которого уже выработаны, содержало 20—30% фосфорнокислого кальция в виде легко усвояемой формы и 10—15% N, частью в виде мочевокислого и щавелевокислого аммония. Ввозимое в настоящее время перуанское гуано, а также гуано, добываемое на других берегах Южной и Средней Америки и на берегах Восточной и Западной Африки, уже утратило, благодаря минерализации, входившие в его состав органические азот-содержащие соединения и состоит преимущественно из трехкальцевого фосфата, так что это гуано подвергается обработке серной кислотой (гуано-суперфосфат Олендорфа).

Из искусственно приготовляемых смесей удобрительных материалов наиболее важны *аммиачные суперфосфаты*. Их готовят, смешивая в различных отношениях готовый суперфосфат и сернокислый аммоний. Так, продукт, обозначаемый как AS 7+9, содержит 7% аммиачного азота и 9% растворимого в воде  $P_2O_5$ . В названной смеси, благодаря обратному разложению, образуется некоторое количество фосфорнокислого аммония и сернокислого кальция. Последний, связывая воду, вызывает затвердевание смеси, так что последнюю необходимо измельчать через некоторое время после того, как она приготовлена.—Смеси суперфосфатов с азотнокислыми солями не встречаются благосклонного приема, так как в них развивается свободная азотная кислота, которая разъедает мешки для упаковки, а иногда и вызывает воспламенение их.

*Фекальное гуано, пудреть.* Сдвзать испражнения человека полезными для сельскохозяйственных целей—это задача, к которой стремятся уже давно. В среднем каждый человек ежегодно выделяет:

|              | Сухого вещ.  | N       | $P_2O_5$  | $K_2O$    |
|--------------|--------------|---------|-----------|-----------|
| Кала . . . . | 48,5 кгр. сь | 11 кгр. | 0,8 кгр.  | 0,24 кгр. |
| Мочи . . . . | 438 „        | 23 „    | 4,4 „     | 0,63 „    |
| Всего .      | 486,5 кгр.   | 34 кгр. | 5,2 кгр.  | 1,15 кгр. |
|              |              |         | 1,15 кгр. | 1,08 кгр. |

Если 1 кгр. N стоит 1 мар., 1 кгр.  $P_2O_5$ —0,4 мар. и 1 кгр.  $K_2O$ —0,3 мар., то каждый человек ежегодно выделяет испражнений в среднем на 6 мар., из них 4,4 мар. приходится на долю азота одной только мочи. Лучше всего использовать испражнения для целей удобрения при помощи полей орошения (стр. 43). Подевильсь выпаривает твердый кал (без мочи) после слабого подкисления серной кислотой в вакуум-аппаратах и продает сухой остаток, содержащий 3%  $P_2O_5$ , 3% кали и 7,5% N под названием *фекального гуано, фекального экстракта, пудрети* (Грац, Бремень, Киль)

*Мясное гуано, трупная мука.* Въ большихъ городахъ удаление павшихъ и зараженныхъ животныхъ и гнющихъ отбросовъ боевъ представляетъ извѣстные затрудненія; зарываніе ихъ въ землю опасно. Подевильтъ предложилъ безопасный и въ то же время дающій возможность ихъ утилизировать способъ переработки. Трупъ или мясные остатки вносятся въ желѣзный цилиндръ съ двойными стѣнками, вращающійся вокругъ горизонтальной оси; внутрь его (а также и въ окружающій кожухъ) вводится водяной паръ. Паръ при  $150^{\circ}$ — $160^{\circ}$  превращаетъ трупъ въ нѣсколько часовъ въ жижу, растворяетъ мясо, лишаетъ клея кость и выплавляетъ жиръ. Послѣ отстаиванія жиръ отводится въ другой сосудъ, а мясную кашу высушиваютъ сухимъ паромъ въ вакуумѣ, при чемъ съ помощью валковъ и ножей она превращается въ порошкообразную массу, почти лишенную всякаго запаха. Выдѣляющіеся неприятно пахнущіе водяные пары конденсируютъ отдѣльно, а выдѣляющіеся газы—сжигаютъ.

Аппараты Подевильта работаютъ, напримѣръ, въ Гамбургѣ и Дрезденѣ. Гамбургская живодерня въ 1904 году приготовила изъ 630,5 тоннъ труповъ 129 тоннъ трупной муки, содержащей 6%  $P_2O_5$  и 8% N, а также 45 тоннъ жира для мыловаренныхъ и свѣчныхъ заводовъ. Кроме того, изъ 12,4 тоннъ рыбныхъ отбросовъ она приготовила 2,8 тонны „рыбной муки“ и изъ 116 тоннъ крови—20,3 тонны кровяной муки.

#### Костяная мука.

*Обработка костей.* Кости употребляются въ качествѣ удобрения въ различномъ видѣ; кроме того, изъ нихъ получаютъ костяной уголь, костяной клей, жиръ, фосфоръ, также аммиакъ и пиридиновые основания. Свѣжія кости, въ среднемъ, содержатъ 50% минеральныхъ веществъ. При сжиганіи костей эти послѣднія получаютъ въ видѣ бѣлой „костяной золы“, которая состоитъ изъ трехкальціевого фосфата, смѣшаннаго съ нѣсколькими процентами углекислаго кальція и магнезійныхъ солей и съ 0,5% фтористаго кальція; фосфорной кислоты, то-есть  $P_2O_5$ , содержится около 19% на 100 ч. костей. Кроме минеральныхъ веществъ, въ костяхъ содержится около 25% дающаго клей вещества—„костяного хряща“—съ 4% N, 5—15% жира, пропитывающаго остовъ костей, и 10% воды.

Прежде, когда на сахарныхъ заводахъ примѣнялся костяной уголь, большое количество костей подвергали сухой перегонкѣ, накаливая ихъ безъ доступа воздуха въ глиняныхъ горшкахъ или въ желѣзныхъ ретортахъ. При этомъ органическое вещество костей разрушалось, выдѣляя уголь, и получался нелетучій остатокъ чернаго цвѣта—костяной уголь. Этотъ послѣдній состоитъ изъ минеральныхъ веществъ и приблизительно 10% мелкаго порошка углерода (см. сахарное производство). Летучіе продукты, получающіеся при сухой перегонкѣ костей, состоятъ изъ большого количества углекислаго аммонія и водянистой жидкости, такъ называемаго „масла Диппеля“, которая содержитъ аммиакъ, пиридиновые основания, пирролы, нитрилы и пр.

Полнаго раздѣленія составныхъ частей костей достигаютъ, погружая ихъ въ 8%-ный растворъ соляной кислоты. Черезъ нѣсколько дней все минеральное вещество кости растворяется, а костный хрящъ остается неизмѣненнымъ, представляя легкую, пористую и эластическую массу, которая имѣетъ форму кости. Одновременно съ этимъ изъ ткани кости выдѣляется большая часть жира, образуя слой, который плаваетъ на поверхности кислаго раствора и легко можетъ быть собранъ. Чистый хрящъ служитъ для приготовленія превосходнаго клея: онъ легко растворимъ въ кипящей водѣ (см. „клей“). Солянокислый растворъ обрабатывается такимъ количествомъ известковаго молока, чтобы вся фосфорная кислота осыла въ видѣ соли состава  $CaHPO_4$ . Эта соль растворима въ лимонной кислотѣ и является прекраснымъ удобряющимъ веществомъ. Но въ настоящее время она слишкомъ дорога, чтобы ее можно было примѣнять для удобрения. Поэтому ее примѣняютъ въ качествѣ „соли для кормленія“, прибавляя ее къ корму для рогатаго скота, если этотъ кормъ бѣденъ фосфорной кислотой. Вслѣдствіе такого назначенія кальціевой соли соляная кислота, примѣняемая для обработки костей, не должна содержать мышьяка.

На многочисленныхъ фабрикахъ искусственнаго удобрения кости обыкновенно перерабатываютъ по слѣдующему способу. Прежде всего въ большихъ приборахъ для обезжириванія извлекаютъ при помощи паровъ бензина костяной жиръ (см. о жирѣ). Затѣмъ отгоняютъ бензинъ при посредствѣ водяного пара.

При дѣйствиі послѣднихъ кости становятся настолько хрупкими, что легко могутъ быть измельчены. Ихъ разламываютъ и раздробляютъ, просѣивая получающійся порошокъ, который называется „клеѣмъ содержащей костяной муки“. Содержа 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N, онъ представляетъ очень цѣнное удобрѣніе, такъ какъ входящіе въ его составъ азотъ и  $P_2O_5$  легко ассимилируются растеніями. Повторно обрабатывая обезжиренныя и измельченныя кости перегрѣтой водой, изъ нихъ извлекаютъ большую часть клеѣа, а затѣмъ выпариваютъ полученный растворъ, при чемъ получаютъ *костяной клеѣ* (см. клеѣ). Этимъ путемъ не удастся вполне извлечь изъ костей содержащее азотъ вещество въ видѣ клеѣа, такъ какъ это вещество образуетъ прочное соединеніе съ фосфатомъ. Остатокъ—*костяная мука, не содержащая клеѣа*—заключаетъ 0,5—1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N и 30—35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  $P_2O_5$ . Благодаря тому, что большая часть послѣднего является въ формѣ соединенія, растворимаго въ лимонной кислотѣ, фосфорная кислота этого сорта костяной муки обладаетъ, въ качествѣ удобрѣнія, такою же цѣнностью, какъ фосфорная кислота шлаковъ Томаса. Иногда эту костяную муку обрабатываютъ сѣрною кислотой, получая „суперфосфатъ изъ костяной муки“. Наконецъ, иногда пользуются тѣмъ, что лишенная клеѣа костяная мука легко реагируетъ съ сѣрною кислотой, прибавляя эту муку къ готовымъ минеральнымъ суперфосфатамъ для нейтрализаціи свободной сѣрной кислоты. Въ настоящее время экстрагированіе жира бензиномъ не окупается, если не сопровождается полученіемъ костяного клеѣа. Если кости прокалены, то входящая въ ихъ составъ фосфорная кислота нерастворима въ лимонной кислотѣ и, въ качествѣ удобрѣнія, обладаетъ не большей цѣнностью, чѣмъ природныя фосфориты. Въ Германіи ежегодно готовится 75,000 тоннъ костяной муки.

## Соединенія глинозема.

Лит.: *Jurisch*, Tonerdesulfat aus Bauxit, 1894.

Извѣстные еще съ глубокой древности *квасцы* представляютъ собой двойную сѣрноокислую соль глинозема и окиси калия  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующуюся въ большихъ правильныхъ октаэдрахъ. Аллюминіево-каліевые квасцы являются важнѣйшимъ представителемъ класса квасцовъ, члены котораго изоморфны и обладаютъ аналогичнымъ составомъ. Калиевые квасцы растворимы приблизительно въ 10 частяхъ холодной воды, обладаютъ вязущимъ вкусомъ и слабо-кислотными свойствами. Они окрашиваютъ индикаторы такъ же, какъ свободная кислота, растворяютъ металлическое желѣзо и глиноземъ; изъ растворовъ, содержащихъ избытокъ глинозема, квасцы выкристаллизовываются въ видѣ „кубическихъ квасцовъ“, образуя кубы, которые, однако, обладаютъ такимъ же составомъ, какъ октаэдры. При прокаливаніи квасцы теряютъ свою кристаллизационную воду и часть входящей въ ихъ составъ сѣрной кислоты.

До того времени, какъ стали извѣстны стассфуртскія соли калия, приготавливали большія количества амміачно-аллюминіевыхъ квасцовъ, которые также отличаются трудною растворимостью. Въ новѣйшее время все большее и большее значеніе приобрѣтаютъ натріево-аллюминіевые квасцы, приготовленіе которыхъ въ чистомъ состояніи теперь не сопряжено съ какими-либо затрудненіями: эти квасцы легко растворимы, содержатъ больше глинозема, чѣмъ калиевые квасцы, и стоятъ дешевле послѣднихъ. Кромѣ перечисленныхъ квасцовъ, фабричнымъ путемъ приготавливаютъ хромово-каліевые квасцы,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , и желѣзо-амміачные квасцы,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Для всѣхъ техническихъ примѣненій аллюминіевыхъ квасцовъ имѣетъ значеніе только глиноземъ, входящій въ составъ квасцовъ. Вслѣдствіе этого въ теченіе 30 послѣднихъ лѣтъ квасцы все болѣе и болѣе вытѣсняются сѣрно-кислымъ аллюминіемъ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , и были бы вытѣснены имъ совершенно, если бы удалось найти способъ получать легко растворимый и плохо кристаллизующійся сѣрно-кислый аллюминій въ такомъ же чистомъ состояніи, какъ квасцы. Но сѣрно-кислый аллюминій, растворимый въ 1 части холодной воды, нельзя совершенно очистить отъ свободной сѣрной кислоты и желѣза. Обыкновенно онъ встрѣчается въ продажѣ въ видѣ плотныхъ кристаллическихъ кусковъ; но, если растворъ его во время кристаллизаціи приводитъ въ движеніе (способъ Бока), то сѣрно-кислый аллюминій получается въ видѣ мелкихъ, не связанныхъ другъ съ другомъ кристалловъ, которые не содержатъ свободной кислоты. Сѣрно-кислый аллюминій содержитъ 14—14,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (химич. чистый 15,3%), калиевые квасцы — только 10,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и натріевые — 11,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Чтобы опредѣлить количество свободной сѣрной кислоты, содержащейся въ сѣрно-кисломъ аллюминіи, глиноземъ этой соли осаждаютъ сѣрно-кислымъ аммоніемъ и спиртомъ въ видѣ амміачныхъ квасцовъ, а затѣмъ титруютъ свободную сѣрную кислоту въ фильтратѣ.

Квасцы и сѣрно-кислый аллюминій служатъ въ качествѣ протравъ при крашеніи, для закрѣпленія красящихъ веществъ на хлопчатой бумагѣ и на шерсти. Для этой цѣли требуются очень чистыя соединенія аллюминія; въ частности,

при крашеніи ализариномъ примѣнимы только препараты, содержащіе менѣе 0,01% и даже 0,001% желѣза, а такой степени чистоты можно достигнуть только съ квасцами. Еще большее количество соединений алюминія примѣняется для проклеиванія бумаги; для этой цѣли берутъ сѣрноокислый алюминій, такъ какъ небольшая примѣсь желѣза и свободной кислоты не вредна. Прежде проклеивали только писчую бумагу, чтобы не растекалось чернило, примѣняя животный клей. Теперь же проклеиваютъ всѣ сорта писчей бумаги и бумаги для печатанія „растительнымъ“ клеемъ. Съ этой цѣлью бумажную массу смѣшиваютъ съ смолянокислымъ натріемъ (канифоль, частью растворенная въ NaOH), крахмаломъ и сѣрноокислымъ алюминіемъ, при чемъ въ массѣ образуется клейкій осадокъ смолянокислаго алюминія и пр., который склеиваетъ разрозненные волокна другъ съ другомъ.

Подобнымъ же образомъ готовятъ *непроницаемыя для воды ткани*: ткань пропитываютъ растворомъ мыла или растворомъ казеина въ мылѣ и затѣмъ аппретируютъ уксуснокислымъ алюминіемъ. Въ противопожарномъ отношеніи наиболѣе надеженъ способъ, состоящій въ пропитываніи дерева сѣрноокислымъ алюминіемъ; тотъ же способъ даетъ наиболѣе надежные результаты при предохраненіи дерева отъ гніенія. Для уплотненія песчаныхъ камней служить „тесталингъ“ — олеиновокислый алюминій: камни пропитываются щелочными солями олеиновой кислоты, а затѣмъ уксуснокислымъ алюминіемъ. Для производства сыромятной кожи служатъ сѣрноокислый алюминій или квасцы и поваренная соль. — Обыкновенный сѣрноокислый алюминій служитъ вмѣстѣ съ гашеной известью для освѣтленія мутной воды, вызывая осажденіе мелкихъ частицъ органическихъ веществъ, суспендированныхъ въ водѣ. — Очень важное примѣненіе находятъ безводная окись алюминія,  $Al_2O_3$ , служа для производства металлическаго алюминія; этотъ препаратъ долженъ содержать возможно меньшія количества  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $Na_2O$ .

Далѣе, при окрашиваніи тканей и ситцепечатаніи въ качествѣ протравы примѣняется *уксуснокислый алюминій*. По большей части его готовятъ сами красильныя фабрики въ видѣ раствора, разлагая сѣрноокислый алюминій или квасцы уксуснокислымъ свинцомъ или же растворяя въ уксусной кислотѣ основную сѣрноокислую соль, осажденную изъ раствора сѣрноокислаго алюминія; при низкой температурѣ растворъ уксуснокислаго алюминія выпаривается, оставляя твердую кристаллическую массу не разложившейся соли. *Алюминатъ натрія*,  $Al(ONa)_3$ , растворимый порошокъ, который получаютъ, обрабатывая водой сплавъ боксита съ содой и выпаривая полученный растворъ, также находятъ примѣненіе при крашеніи. *Хлористый алюминій*,  $AlCl_3$ , получаютъ, растворяя въ HCl гидратъ окиси алюминія. Такой воду содержащій препаратъ примѣняется для карбонизаціи шерсти.

Наиболѣе важнымъ сырымъ матеріаломъ для полученія соединений алюминія является *бокситъ*; кромѣ того, исходными соединениями служатъ *алюнитъ*, *каолинъ* и, рѣдко, *криолитъ*.

| Въ Германіи было приготовлено:   | 1874 г.  | 1900 г.  | } Стоимостью<br>въ 5 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> мил.<br>марокъ. |
|----------------------------------|----------|----------|------------------------------------------------------------------|
| Квасцовъ . . . . .               | 2,500 т. | 6,000 т. |                                                                  |
| Сѣрноокислаго алюминія . . . . . | 2,500 „  | 58,000 „ |                                                                  |
| Окиси алюминія . . . . .         | —        | 10,000 „ |                                                                  |

Въ 1905-мъ году изъ Германіи было вывезено въ общей сложности 34,600 т. алюминевыхъ препаратовъ, на сумму 3 милліона марокъ. Самая большая фабрика Германіи принадлежитъ Бергіусу и находится въ Гольдшмиденѣ; между прочимъ, она доставляетъ для вывоза за границу большое количество безводнаго глинозема, служащаго для производства алюминія. Въ Соединенныхъ Штатахъ въ 1904-мъ году было приготовлено 10,000 т. квасцовъ и 67,000 т. сѣрноокислаго алюминія. Всѣ фабрики металлическаго алюминія приготавливаютъ 9,000 т. алюминія, расходуя приблизительно 20,000 т. окиси алюминія, что соотвѣствуетъ 140,000 т. сѣрноокислаго алюминія.

Бокситъ добываютъ въ Соединенныхъ Штатахъ, Франціи и Англіи (Ирландія). Въ Германію въ 1905-мъ году было ввезено 39,100 т. боксита на сумму 1,6 милліона марокъ.

*Алюнитъ, квасцовый камень*, раньше всѣхъ другихъ сырыхъ матеріаловъ сталъ служить для добыванія соединений алюминія. Онъ представляетъ основную сѣрноокислую соль калия и алюминія,  $K(AlO)_3 \cdot (SO_4)_2 + 3H_2O$ , кристаллическую, не растворимую въ водѣ горную породу, которая является продуктомъ дѣйствія сѣрнистой кислоты на лаву и иногда, благодаря вывѣтриванію, бываетъ покрыта кристаллами квасцовъ. Пользуются извѣстностью залежи алюнита у Чивита-Веккіа, которыя открыты уже давно и которыя до настоящаго времени служатъ для приготовления „римскихъ квасцовъ“. Алюнитъ подвергаютъ осторожному нагреванію при  $600^\circ$ , съ такимъ расчетомъ, чтобы онъ не терялъ  $H_2SO_4$ , а затѣмъ оставляютъ вывѣтриваться на воздухѣ, часто смачивая его водой. Изъ обработанной такимъ образомъ массы квасцы извлекаютъ водой. При этомъ большая часть глинозема остается нерастворенной, благодаря чему желѣзо почти совершенно не растворяется (окись желѣза вытѣсняется изъ сѣрноокислаго раствора при дѣйствіи большого количества окиси алюминія) и квасцы выдѣляются въ видѣ кристалловъ кубической формы, очень цѣнившихся раньше.

Подобные же квасцовые камни встрѣчаются въ Венгріи, по верхнему теченію рѣки Тейсы, а также въ Соединенныхъ Штатахъ и въ Австраліи. Они перерабатываются на рядѣ большихъ заводовъ, какъ мѣстныхъ, такъ и заграничныхъ, при чемъ въ настоящее время наиболѣе рациональнымъ является способъ, состоящій въ томъ, что эти камни обжигаютъ, затѣмъ измельчаютъ на мельницахъ, тотчасъ обрабатываютъ полученный продуктъ сѣрною кислотой и, наконецъ, даютъ выкристаллизоваться квасцамъ, а послѣ нихъ—сѣрноокислому алюминію.—До 1870 г. въ Германіи главными сырыми матеріалами служили квасцовый сланецъ и купоросный сланецъ, при вывѣтриваніи которыхъ получались сѣрнокислыя соли алюминія и желѣза (ср. стр. 59); въ настоящее время эти сырые матеріалы не употребляются, такъ какъ желаемой цѣли можно достигнуть быстрѣе и дешевле, примѣняя готовую сѣрную кислоту.

*Бокситъ*. Наиболѣе богатъ глиноземомъ минералъ бокситъ, впервые найденный въ 1858 г. въ Южной Франціи у Les Beaux. Онъ состоитъ изъ гидрата окиси алюминія, къ которому примѣшанъ гидратъ окиси желѣза, а также нѣкоторое количество кремневой и титановой кислоты. Такимъ образомъ, онъ является промежуточнымъ членомъ между рѣдко встрѣчающимся діаспоромъ,  $Al_2O_3$ ,  $H_2O$  и бурой желѣзной рудой состава  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . Его составъ колеблется въ предѣлахъ чиселъ: 50—70%  $Al_2O_3$ ; 1—20%  $Fe_2O_3$ ; 2—20%  $SiO_2$  и  $TiO_2$ ; 10—20%  $H_2O$ . Наилучшими являются сорта, содержащіе мало желѣза и окрашенные въ свѣтлый цвѣтъ.

Бѣдные желѣзомъ бокситы переводятся въ растворъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты. Обожженные и измолотые бокситы, при постоянномъ перемѣшиваніи, обрабатываются сѣрною кислотой въ  $45—50^\circ$  Вѣ (камерной кислотой) въ чугунныхъ котлахъ, выложенныхъ свинцовыми листами, до тѣхъ поръ, пока большая часть кислоты вступитъ въ реакцію. Готовый растворъ спускаютъ съ остатка, даютъ отстояться и выпариваютъ его до кристаллизаціи или прямо, или же послѣ того, какъ выдѣлятъ изъ него растворенное желѣзо. Нѣкоторое количество желѣза переходитъ въ растворъ даже въ томъ случаѣ, когда имѣется на лицо избытокъ глинозема. При работѣ съ малыми количествами это желѣзо удалить легко, такъ какъ, въ отличіе отъ глинозема, выдѣляющаго растворенное желѣзо не полно, перекись свинца осаждаетъ его полностью въ видѣ  $Fe_2O_3 \cdot PbO_2$ . Обработывая этотъ осадокъ азотною кислотой, которая извлекаетъ изъ него только  $Fe_2O_3$ , можно регенерировать  $PbO_2$ . При работѣ же съ большими количествами желѣзо осаждаютъ кровяною солью. Но, въ виду того, что берлинская лазурь осаждается медленно и для осажденія ея необходимо брать разведенные растворы, осажденіе желѣза при крупномъ производствѣ по большей части оказывается слишкомъ дорогою стоящею операциею. Соответственно этому, въ громадномъ большинствѣ случаевъ растворы прямо кипятятъ въ открытыхъ свинцовыхъ сосудахъ до тѣхъ поръ, пока получится кристалличе-

ская масса— „обыкновенный“ сѣрноокислый алюминій. Эта масса содержитъ 14—14,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; постоянными примѣсами ея являются: нѣкоторое количество свободной кислоты, большее или меньшее количество желѣза, свинца и т. д. Иногда кристаллическую массу отжимаютъ на прессахъ, нѣсколько очищая ее такимъ образомъ. Маточные растворы перерабатываются на квасцы.

Значительно чаще бокситъ разлагаютъ по щелочному методу, нагревая сухой минераль съ сухой содой. Такимъ путемъ глиноземъ превращаютъ въ растворимый алюминатъ натрія, благодаря чему удается легко и полно отдѣлить желѣзо. Это обстоятельство позволяетъ примѣнять для производства богатые желѣзомъ бокситы. На одну молекулу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  берутъ 1,8 молекулы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , такъ что, на ряду съ нормальнымъ алюминатомъ,  $\text{Al}(\text{ONa})_3$ , образуется болѣе бѣдный щелочью моноалюминатъ—  $\text{AlO—ONa}$ . При стояннн растворовъ послѣдняго постепенно выдѣляется глиноземъ. По возможности тонкій порошокъ боксита и кальцинированная сода тщательно перемѣшиваются и затѣмъ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ накаливаются въ пламенной печи до свѣтло-краснаго каленія. При этомъ, однако, слѣдуетъ, чтобы масса не плавилась, такъ какъ, при несоблюденіи этого условія, образуется большое количество растворимаго силиката. При плавленнн угольная кислота соды выдѣляется. Полученная послѣ прокаливанія зеленоватая масса систематически выщелачивается кипящею водою съ такимъ расчетомъ, чтобы получались растворы въ 35° Вѣ. Затѣмъ слѣдуетъ фильтрованіе черезъ фильтр-прессы. Нерастворимый остатокъ содержитъ всю окись желѣза и большую часть кремневой кислоты, а также нѣкоторое количество глинозема и щелочи; онъ примѣняется, между прочимъ, для очищенія свѣтлнснаго газа (масса Люкса). Растворы, изъ которыхъ уже при стояннн мало-по-малу выдѣляется глиноземъ, насыщаются угольною кислотою, приводимую изъ известеобжигательныхъ печей, благодаря чему весь глиноземъ осаждается въ видѣ гидрата. При этомъ, если растворъ достаточно концентрированъ, получается кристаллическій, легко промывающійся гидратъ состава  $\text{Al}(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . Обыкновенный студенистый гидратъ, при заводскомъ производствѣ, отфильтровать нельзя. Растворъ соды выпаривается, и полученная такимъ образомъ сода снова идетъ въ дѣло.

По Байеру разложеніе бокситовъ можно осуществить и мокрымъ путемъ, подвергая порошокъ этого минерала дѣйствию концентрированного раствора ѣдкаго натра (1,3 экв.) подъ высокимъ давленіемъ въ котлахъ съ мѣшалками. Нѣсколько разбавивъ полученный растворъ алюмината и освѣтливъ его, въ него вводятъ нѣкоторое количество кристаллическаго гидрата глинозема и взбалтываютъ растворъ въ присутствіи послѣдняго, вызывая этимъ осажденіе большей части раствореннаго глинозема безъ участія  $\text{CO}_2$ . Отдѣливъ отъ осадка растворъ щелочи, который содержитъ еще нѣкоторое количество глинозема, этотъ растворъ концентрируютъ и примѣняютъ затѣмъ для разложенія новаго количества боксита. Такимъ путемъ получаютъ только два продукта: глиноземъ и отбросы производства. Но съ необходимыми для производства котлами трудно обращаться, и, кромѣ того, щелочь растворяетъ кремневую кислоту.

Тотъ гидратъ глинозема, который получается изъ щелочнаго раствора алюмината непосредственно, содержитъ высушенный около 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и, кромѣ того, нѣкоторое количество  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ; желѣза же въ немъ содержатся только слѣды. Большія количества этого глинозема примѣняются для полученія лучшихъ сортовъ *сѣрноокислаго алюминія*. Именно, глиноземъ растворяется въ вычисленномъ количествѣ 66%-ной сѣрной кислоты; при охлажденіи горячаго раствора непосредственно получается готовый къ употребленію *сѣрноокислый алюминій*, иногда очень чистый. Такъ какъ, однако, качество получаемаго продукта не всегда одинаково, то красильщикамъ не приходится отказываться отъ примѣненія квасцовъ, на которые всегда можно положиться. Кромѣ производства сѣрноокислаго алюминія, алюминатный способъ очень важенъ для полученія металлическаго алюминія, такъ какъ только по этому способу получается безводный глиноземъ съ 98—99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , необходимый для алюминія; препаратъ примѣнимъ въ томъ случаѣ, если содержитъ не болѣе 0,2%  $\text{SiO}_2$  и 0,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ .



**Бѣлая глина.** Для приготовленія менѣе чистаго сѣрноокислаго алюминія часто примѣняется бѣлая глина, содержащая мало желѣза, т. наз. каолинъ (Амбергъ, Пфальцъ, англійскій каолинъ „China clay“). Способъ полученія состоитъ въ разложеніи каолина сѣрной кислотой. Чистый каолинъ обладаетъ составомъ, который отвѣчаетъ формулѣ  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  и содержитъ 39,2%  $Al_2O_3$ . При дѣйствіи сѣрной кислоты въ ней растворяется только глиноземъ каолина, тогда какъ кремневая кислота остается не растворенной, въ видѣ ангидрида. Каолинъ прокаливаютъ, чтобы лишить его жирныхъ свойствъ и увеличить его способность разлагаться при дѣйствіи сѣрной кислоты, а затѣмъ обрабатываютъ въ деревянныхъ, выложенныхъ свинцомъ, чанахъ такимъ количествомъ камерной кислоты, которое не вполне достаточно для растворенія  $Al_2O_3$ ; масса пѣнится и разогрѣвается. Пока она еще горяча, ее фильтруютъ черезъ фильтр-прессы, а затѣмъ обрабатываютъ растворъ такъ, какъ указано при бокситѣ. Концентрированная сѣрная кислота разлагаетъ глину сравнительно трудно. Если взять, напр., 100 кгр. China clay, содержащаго 37%  $Al_2O_3$ , то получаютъ: 187,5 кгр. сѣрноокислаго алюминія, въ составъ котораго входятъ 14%  $Al_2O_3$  (0,12% Fe и 0,3% свободной кислоты), и 59 кгр. остатковъ, которые, въ сухомъ состояніи, содержатъ еще 15%  $Al_2O_3$ . Сдѣланъ былъ рядъ попытокъ примѣнить эти остатки для фабрикаціи цемента и ультрамарина.

**Кріолитъ.** Интереснымъ минераломъ, содержащимъ алюминій, является также кріолитъ, двойное фтористое соединеніе алюминія и натрія,  $AlF_3 \cdot 3NaF$ . Онъ образуетъ въ Гренландіи мощныя залежи, лежащія на гранитѣ вдоль морского берега и распространяющіяся даже подъ поверхность моря. По своему составу онъ отвѣчаетъ алюминатамъ, отличаюсь отъ нихъ тѣмъ, что вмѣсто кислорода содержитъ фторъ, количество котораго превышаетъ 50%. Залежи кріолита, пригодныя для разработки, встрѣчаются только въ Гренландіи. Большая часть его идетъ въ Сѣверную Америку, гдѣ, на большомъ заводѣ въ Натронѣ, изъ него готовятъ соединенія глинозема и соду. Германія употребляетъ ежегодно 900 тоннъ кріолита, тонна котораго стоитъ 550 марокъ. Общее количество кріолита, добываемаго въ Гренландіи, достигаетъ 10000 тоннъ и болѣе.

Кріолитъ перемалываютъ и, перемѣшавъ его затѣмъ тщательно съ углекислой известью, прокаливаютъ въ пламенныхъ печахъ; при этомъ образуются алюминаты натрія и фтористый кальцій:  $AlF_3 \cdot 3NaF + 3CaCO_3 = Al(ONa)_3 + 3CaF_2 + 3CO_2$ . Прокаленную массу выщелачиваютъ и осаждаютъ растворъ, какъ и при переработкѣ боксита, угольной кислотой. Кромѣ соды, въ данномъ случаѣ образуется еще въ видѣ побочнаго продукта фтористый кальцій. Въ Европѣ это производство давно прекратилось, такъ какъ кріолитъ—слишкомъ дорогъ для этой цѣли. Кріолитъ служитъ, главнымъ образомъ, для полученія лучшихъ сортовъ молочнаго стекла. Онъ же служитъ плавнемъ при производствѣ алюминія.

## Алюминій.

Впервые алюминій былъ полученъ Вёлеромъ въ 1828 г. при возстановленіи безводнаго хлористаго алюминія металлическимъ натріемъ. Затѣмъ, начиная съ 1854 г., большія количества алюминія приготовлялъ С. Клеръ-Девиль, которому оказывалъ поддержку Наполеонъ III. Предпринявъ работу, Девиль прежде всего значительно упростилъ способъ полученія натрія и примѣнилъ въ качествѣ исходнаго матеріала двойную хлористоводородную соль натрія и алюминія. Но блестяще-бѣлое „серебро изъ глины“ сдѣлалось сравнительно распространеннымъ лишь послѣ того, какъ былъ открытъ значительно болѣе дешевый способъ его полученія, электролитическій, благодаря введенію котораго цѣна за килограммъ алюминія понизилась съ 300 марокъ (1856 г.) и съ 70 марокъ (1886 г.) до 2—3 марокъ. На заводахъ всего свѣта въ 1890 г. было получено 330 тоннъ алюминія, а въ 1905 г.—9000 тоннъ; изъ этого числа свыше 3000 т. было получено въ Сѣверной Америкѣ (Pittsburg Reduction-Co. на Ніагарѣ); наибольшая фабрика Европы находится въ Нейгаузенѣ—Рейнфельденѣ и работаетъ на счетъ силы Рейнскаго водопада.

Алюминій обладаетъ такимъ же бѣлымъ свѣтомъ, какъ олово, и характеризуется малымъ удѣльнымъ вѣсомъ, равнымъ 2,64—2,70. Сопротивленіе разрыву у алюминія такое же, какъ у цинка; по твердости алюминій занимаетъ среднее положеніе между цинкомъ и оловомъ; способность алюминія плющиться и вытягиваться близка къ соответствующей способности серебра; алюминій ковокъ, трудно сваривается; въ общемъ, обработка его трудна; онъ плавится при 657°. Онъ мало измѣняется на воздухѣ, такъ какъ покрывается тонкимъ слоемъ

гидрата окиси, который предохраняет от дѣйствія воздуха остальную массу. Алюминій легко растворимъ въ соляной кислотѣ и въ растворахъ щелочей. Небольшія количества примѣсей, именно: кремнія, желѣза и въ особенности натрія—очень вредно отзываются на цѣнныхъ свойствахъ алюминія. Самое важное примѣненіе алюминія основано на томъ, что онъ обладаетъ высокой тепло-той горѣнія; при температурѣ краснаго каленія онъ отнимаетъ отъ окисловъ тяжелыхъ металловъ весь входящій въ ихъ составъ кислородъ, превращаясь въ  $Al_2O_3$ ; если прибавить очень небольшое количество алюминія въ бессемеровскую грушу, гдѣ готовится желѣзо, то получающееся плавленное желѣзо представляетъ плотную массу, не содержащую газовъ и окисловъ. На этомъ же свойствѣ алюминія основано примѣненіе его для получения не содержащаго углерода марганца, хрома и т. д. изъ чистыхъ окисловъ этихъ металловъ, а также для получения высокихъ температуръ (стр. 10). При помощи новаго метода свариванія Гереусъ prepares большіе сосуды изъ чистаго алюминія. Алюминій примѣняется также для изготовленія предметовъ обычнаго обихода, частей автомобилей и велосипедовъ, частей судовъ, солдатской посуды и научныхъ инструментовъ, короче—для изготовленія всѣхъ такихъ предметовъ, которые должны быть легкими. Такъ какъ алюминій является хорошимъ проводникомъ электричества, дѣлаютъ попытки замѣнить имъ мѣдь. Успѣху этихъ попытокъ мѣшаетъ то обстоятельство, что алюминій легче мѣди поддается дѣйствию воздуха, если этотъ послѣдній содержитъ примѣси кислотнаго характера.

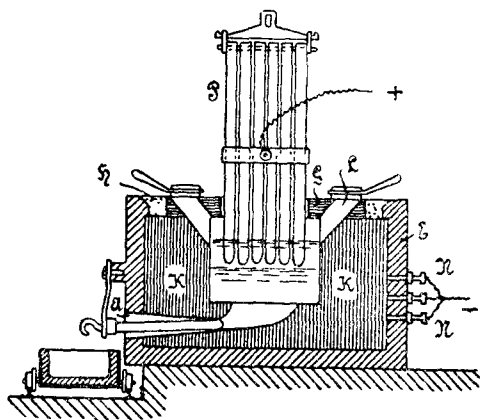


Рис. 77.

Изъ сплавовъ алюминія важна *алюминіевая бронза*, содержащая 5—10% Al и 95—90% Cu; она обладаетъ золотисто-желтымъ цвѣтомъ, красивымъ блескомъ, легко обрабатывается и при ударѣ издаетъ пріятный звукъ. Сплавы мѣди съ большими количествами алюминія хрупки. О *магналии* см. стр. 107.

Въ настоящее время алюминій получается исключительно электролитическимъ путемъ, при чемъ въ Европѣ примѣняется способъ Геру (1887), а въ Сѣверной Америкѣ—Галля. Оба способа основаны на электролизѣ сплавленной окиси алюминія, производимомъ при посредствѣ угольныхъ анодовъ. Исход-

нымъ матеріаломъ служитъ самая чистая безводная окись алюминія. Угольные аноды должны содержать возможно меньше золу-образующихъ веществъ; тѣмъ не менѣе въ получаемый металлъ изъ угольныхъ анодовъ переходитъ 0,2—0,5% Si. Для производства является существеннымъ то обстоятельство, что нѣтъ необходимости расплавлять окись алюминія, подогревая ее извнѣ. Для плавленія можно использовать теплоту тока, точнѣе—теплоту, развивающуюся благодаря сопротивленію, которое оказываетъ расплавленный электролитъ прохожденію тока.

На рис. 77 представленъ аппаратъ Геру. Желѣзный ящикъ, установленный на изолирующей подставкѣ, выложенъ слоемъ толстыхъ угольныхъ плитъ и находится въ соединеніи съ отрицательнымъ полюсомъ источника тока при помощи мѣдныхъ стержней N. Анодомъ служитъ пучекъ угольныхъ стержней P, которые соединены другъ съ другомъ посредствомъ рамы такимъ образомъ, что могутъ быть поднимаемы и опускаемы. Сверху ящикъ закрытъ графитовой плитой, въ которой имѣются отверстія L, служащая для всыпанія сырого матеріала и для выпуска газовъ. Алюминій выпускаютъ черезъ отверстіе A, которое

закрывается угольным стержнем. Так как чистая  $Al_2O_3$  не плавится даже при очень высоких температурах, к ней прибавляют смеси криолита,  $AlF_3 \cdot 3NaF$ , с  $CaF_2$ ,  $NaCl$  и т. под. Надлежащим образом составленная смесь плавится при 800—900°, обильно растворяя безводный глинозем. Удельный вес расплавленного растворителя глинозема должен быть меньше удельного веса алюминия для того, чтобы этот последний мог собираться на дне ящика.

Сначала криолит расплавляют в вольтовой дуге. Затем всыпают  $Al_2O_3$ , а анод несколько поднимают. При действии тока разлагается только  $Al_2O_3$ , при чем получается два продукта: металлический алюминий и окись углерода, выделяющаяся на аноде. Выделяющаяся благодаря окислению угольных электродов энергия действует в таком же направлении, как работа тока и значительно поддерживает электролиз при минимальном напряжении в 2,2 вольта. Аноды быстро сгорают. Металлический алюминий периодически выпускают из ящика. Для того, чтобы получить алюминиевую бронзу, в ящик перед началом работы вводят медь.

Раньше применялся также электротермический способ братьев Каульс. Он состоял в том, что, нагревая пламенем вольтовой дуги до очень высокой температуры смесь  $Al_2O_3$ , угольного порошка и окиси меди, получали алюминиевую бронзу. Теперь этот способ оставлен. Получить алюминий путем электролиза водных растворов солей алюминия невозможно.

### Ультрамаринъ.

Лит.: *Reinh. Hoffmann, Ultramarin, 1902.*

Синее красящее вещество ультрамарина находится в редком минерале, *лазоревои камне*, который был известен уже в древности. Этот минерал встречается в Бадакшане у Гиндукуша и у Байкальского озера. Измельчая лазоревый камень и тщательно отмучивая полученный порошок, изготовляли очень дорогую краску, применявшуюся в живописи. Минерал этот состоит, главным образом, из содержащего сере двойного силиката глинозема и натрия и, в виде примесей, содержит родственные ему содалит, нозеант и гаюинт. После того как в содовых и известеобжигательных печах неоднократно было замечено образование соединений синего цвета, в 20 годах прошлого столетия Гиме во Франции и одновременно с ним Гмелину и Коттигу в Германии удалось приготовить ультрамарин искусственно. Заводское производство этого продукта в Германии было создано Леверкусом (Леверкузен у Кельна) и Лейкауфом (Нюрнберг). Теперь в Германии готовят не только синий, но и зеленый ультрамарин.

Ультрамарин—одна из важнейших минеральных красок синего цвета. Из красок этого цвета прежде всех начали получать *шмальту* (кобальтовую краску) на саксонских заводах, начиная с 1650 года. В 1701-м году была открыта берлинская лазурь. В 1800-м году стали известны медные краски. Все перечисленные краски, начиная с 1870 г., встретили сильную конкуренцию со стороны синих красок из каменноугольного дегтя. В девяностых годах производство ультрамарина в Германии пережило тяжелый кризис, принудивший закрыться многие заводы и вызвавший образование в 1890-м году акционерного общества „Союз ультрамариновых заводов, бывших прежде Леверкуса, Целтнера и Конс.“, управление которого находится в Кельне. В 1901/2 году в Германии было 12 заводов, на которых было приготовлено приблизительно 5,500 тонн ультрамарина. В 1905 году вывоз ультрамарина из Германии на 4,740 тонн превышал ввоз этого продукта в Германию; тонна стоила около 500 марок. Из остальных 19 фабрик ультрамарина по 4 завода находятся во Франции, в Англии и в России, 3—в Австрии, по 2—в Бельгии и в Северной Америке. В 1901 г. они приготовили около 8,750 тонн ультрамарина.

Синий ультрамарин нерастворим ни в одном растворителе. Он вполне прочен по отношению к свету, воздуху и мылу, как ни одна другая краска. Но он крайне неустойчив по отношению даже к самым слабым кислотам, которые его разлагают с выделением сероводорода и сере.

Ультрамаринъ находятъ себѣ примѣненіе въ производствѣ обоевъ и цвѣтной бумаги, въ живописи и какъ водяная краска для стѣнной живописи; въ послѣднемъ случаѣ его особенно цѣнятъ въ виду его неядовитости. Далѣе, ультрамаринъ служить для обезцвѣчиванія желтоватыхъ веществъ, напр.: бѣлой бумаги (шмальта для этой цѣли не такъ хороша, такъ какъ портитъ перья), для „подсиниванія“ бѣлья и сахара (такой сахаръ не годится для варенія плодовъ и фруктовъ, такъ какъ растительныя кислоты выдѣляютъ изъ него  $H_2S$ ). Въ ситцепечатномъ дѣлѣ ультрамаринъ отчасти вытѣсняется метиленовой синью и другими смоляными красками. Зеленый ультрамаринъ примѣняется для тѣхъ же цѣлей, какъ синій, но имѣетъ меньшее значеніе.

Различаютъ *содовый* и *сульфатный* ультрамарины. Первый изъ нихъ содержитъ меньше кремневой кислоты, чѣмъ второй. Болѣе давняго происхожденія, сульфатный ультрамаринъ получается прокаливаніемъ сульфата —  $Na_2SO_4$  съ каолиномъ и углемъ или смолой. Сначала получается зеленая масса, которая переходитъ въ синюю при вторичномъ прокаливаніи съ сѣрой при ограниченномъ доступѣ воздуха. Бюхнеръ предложилъ получать синій ультрамаринъ, прокаливая только одинъ разъ смѣсь каолина, соды, угля или смолы и избытка сѣры. Этотъ способъ и является въ настоящее время обычнымъ, тогда какъ сульфатъ входитъ въ смѣсь лишь при приготовленіи зеленого ультрамарина. Большимъ спросомъ пользуется богатый кремневой кислотой содовый ультрамаринъ. Для того, чтобы получить такой ультрамаринъ, къ исходной смѣси, кромѣ каолина, прибавляютъ кремневой кислоты, вслѣдствіе чего получаемый продуктъ становится болѣе прочнымъ по отношенію къ обладающему слабокислой реакціей сѣрнокислому алюминію (что важно при употребленіи его для подсиниванія бумаги) и въ то же время пріобрѣтаетъ красноватый оттѣнокъ.

Въ качествѣ глины берутъ чистый, бѣлый, съ малымъ содержаніемъ желѣза каолинъ, глиноземъ и кремнеземъ котораго находятся другъ къ другу въ отношеніи  $1Al_2O_3:2-3SiO_2$ . Кремневую кислоту для кремнеземаго ультрамарина берутъ въ видѣ кварца, песка, также употребляютъ остатки, получаемые при переработкѣ каолина на сѣрнокислый алюминій, и инфузорную землю. Въ качествѣ сульфата употребляется обыкновенный леблановскій сульфатъ, съ возможно меньшимъ содержаніемъ хлора и желѣза. Сода должна представлять плотную массу, поэтому не совсѣмъ чистая 92—96%-ная леблановская сода обыкновенно предпочитается амміачной содѣ. Для того, чтобы образовались окрашивающія сѣрнистыя и многосѣрнистыя соединенія, къ смѣсямъ, содержащимъ сульфатъ, прибавляются восстанавливающія это соединеніе вещества, именно: древесный уголь, смола изъ каменнаго или бураго угля. Къ смѣсямъ, содержащимъ соду, прибавляютъ избытокъ сѣры, свободной отъ мышьяка, и сосновой смолы (канифоли) или древеснаго угля.

Ходъ производства основанъ на чисто эмпирическихъ данныхъ. Высушенные сырые матеріалы подвергаются тонкому измельченію сперва отдѣльно, а затѣмъ совмѣстно и при этомъ тщательно перемѣшиваются. Измельченіе производится горизонтальными жерновами, шаровыми мельницами или дезинтеграторами. Смѣшеніе производится по опредѣленнымъ рецептамъ, точно соответствующимъ какъ свойствамъ сырыхъ матеріаловъ, такъ и способу обжиганія. Ниже приведены примѣры хорошихъ составовъ смѣси:

| Сульфатный ультрамаринъ |         | Содовый ультрамаринъ     |         |
|-------------------------|---------|--------------------------|---------|
|                         |         | a                        | b       |
| Бѣлая глина.....        | 100     | Бѣлая глина и $SiO_2$ .. | 100 100 |
| Сульфатъ.....           | 105—130 | Сода.....                | 70 82   |
| Смола.....              | 25—30   | Смола .....              | 14 —    |
|                         |         | Древесный уголь .....    | — 10    |
|                         |         | Сѣра .....               | 80 71   |

Обжигание смѣси производится въ *тигляхъ* или большихъ *муфеляхъ*. Тигли изъ песчанистой глины, въ 30—40 сант. вышиною, приготовленные на самомъ ультрамариновомъ заводѣ, плотно набиваютъ смѣсью и крышку замазываютъ глиной. Въ тигельной сводчатой печи, напоминающей по формѣ сундукъ, устанавливаютъ ряды такихъ тиглей; черезъ подъ печи, снабженный рядомъ отверстій, прохлѣть топочные газы и охватываютъ тигли со всѣхъ сторонъ. Нагрѣваніе ведутъ медленно въ теченіе 24—40 часовъ и доводятъ до свѣтло-краснаго каленія ( $800^{\circ}$ ), потомъ, закрывъ дымовые ходы, даютъ печи медленно охлаждаться въ продолженіе 10—14 дней. Такой способъ дорогъ и представляетъ не мало затрудненій; тигли выдерживаютъ только небольшое число обжиганій, но зато продуктъ получается весьма однороднаго свойства, такъ какъ температура легко устанавливается на одномъ уровнѣ вплоть до самой внутренней части тиглей; затрата топлива также не велика.

При работѣ въ муфельныхъ печахъ можно сразу перерабатывать большія массы матеріала, и на многихъ большихъ заводахъ обжиганіе ведется только въ такихъ печахъ. Муфельная печь представляетъ собой, какъ то показано на рис. 78, шамотовый муфель *A*, въ 4—6 м. длиной, сложенный изъ отдѣльныхъ плитъ и снабженный внутри подпорной стѣнкой *B*. Въмѣсто закрывающей входное отверстіе плиты употребляются также небольшіе кирпичи, которые вынимаютъ при разгрузкѣ муфеля. При помощи двухъ топковъ *C* муфель обогрѣвается сверху и снизу, а болѣе крупныя муфеля—еще и съ боковъ. Смѣсь также плотно утрамбовываютъ въ муфель, нагрѣваютъ въ теченіе 2—4 дней и затѣмъ, при закрытыхъ дымовыхъ ходахъ, оставляютъ охлаждаться на 2—4 недѣли.

На заводѣ Курпиуса въ Дуйсбургѣ работаютъ 140 муфельныхъ печей, изъ которыхъ каждая заряжается 2—2½ тоннами смѣси. Такъ какъ трудно нагрѣть до высокой температуры серединную часть муфеля, не подвергнувъ при этомъ пережиганію болѣе наружныя слои засыпки, то содержимое муфеля часто представляетъ массу неравномѣрной окраски. Впрочемъ, на нѣкоторыхъ заводахъ умѣютъ изготовлять въ муфеляхъ ультрамаринъ равнаго снѣгаго цвѣта во всей толщинѣ обжигаемой смѣси. Топливо затрачивается въ данномъ случаѣ въ два или три раза большею количествѣ, чѣмъ въ тигельныхъ печахъ.

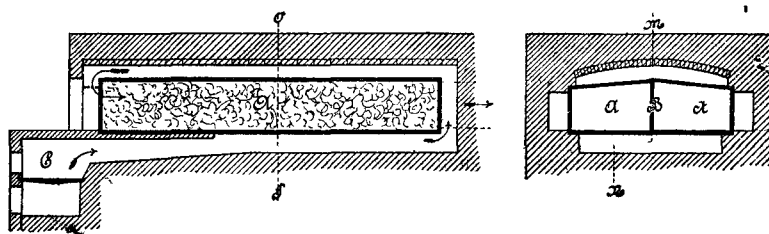


Рис. 78.

За ходомъ прокаливанія слѣдятъ по пирометрамъ. Кромѣ того, о немъ судятъ по цвѣту и по оттѣнкамъ вынимаемыхъ пробъ. Во время прокаливанія сначала образуется основное вещество краски, сѣру-содержащій двойной силикатъ, т. наз. бѣлый ультрамаринъ. Затѣмъ этотъ послѣдній превращается въ темную массу грязно-зеленаго цвѣта. Образование зеленаго сульфатнаго ультрамарина, а равнымъ образомъ и снѣгаго содоваго ультрамарина заканчивается лишь во время охлажденія, подъ влияніемъ кислорода воздуха, медленно проникающаго въ тигли или муфели. Соответственно этому, сосуды для прокаливанія должны быть пористыми. Но слишкомъ большое количество воздуха снова разрушаетъ красящее вещество, сожигая сѣрнистыя соединения. Удачный результатъ прокаливанія обусловленъ точнымъ до педагантичности соблюденіемъ правилъ работъ, установленныхъ эмпирически. Лишь меньшая половина тѣхъ 60—80 частей сѣры, которыя входятъ въ составъ смѣсей съ содой, вступаетъ въ реакцію, образуя ультрамаринъ. Большая же часть сѣры улетучивается изъ приборовъ для обжиганія, образуя сѣристый газъ. Такъ какъ значительныя количества  $SO_2$  при выпусканіи въ воздухъ причиняли бы окрестностямъ большой вредъ, то вслѣдствіе этого ультрамариновые заводы должны устраивать дорого стоящіе приборы для поглощенія сѣристаго газа.

Прокаленная масса, вынутая изъ муфеля (тиглей) послѣ полного охлажденія, часто обладаетъ неравномѣрной окраской: внѣшняя кора обожжена до бѣлаго цвѣта, внутренняя же масса еще зелена. Продуктъ грубо сортируютъ, а затѣмъ плохо окрашенную часть его снова тщательно обжигаютъ въ чугунныхъ ретортахъ съ прибавкой сѣры, или пропускаютъ въ нихъ паръ. Остальную часть продукта разбиваютъ на куски и систематически выщелачиваютъ мягкой водой, которая извлекаетъ 15—20% сѣрнисто-кислаго и сѣрноватисто-кислаго натрія. Затѣмъ массу размалываютъ съ водой въ особыхъ мельницахъ, состоящихъ изъ

неподвижного нижнего камня и ходящего по нему каменного бѣгуна, который сложенъ изъ 4 сегментовъ; діаметръ у обоихъ камней одинаковъ. Мельчайшее раздробленіе вещества безусловно необходимо, такъ какъ краска нерастворима въ водѣ и болѣе крупныя зерна ея дали бы неровное окрашиваніе. Послѣ размолы высокіе сорта порошка кипятятъ еще разъ съ мягкой водой; жесткая вода дѣлаетъ краску зернистой. Затѣмъ краску подвергаютъ отмучиванію: въ особомъ чану порошокъ разбалтываютъ съ водой и спускаютъ получающееся при этомъ синее молоко въ четыре поставленныхъ уступами ящика. Въ чану остаются болѣе тяжелыя примѣси; въ верхнихъ ящикахъ осѣдаетъ болѣе крупный зернистый зеленоватосиній порошокъ; въ слѣдующемъ за ними—продуктъ чистаго темносиняго цвѣта и въ послѣднемъ тончайшій свѣтло-голубой порошокъ, который долго остается суспендированнымъ въ водѣ, но тотчасъ осаждается при прибавленіи нѣкотораго количества  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{NaCl}$  (аналогія съ коллоидальными растворами). Въ заключеніе краску сушатъ въ желѣзныхъ эмалированныхъ ящикахъ, перемалываютъ въ сухомъ видѣ на шаровыхъ мельницахъ и просѣиваютъ черезъ цилиндрическія сита изъ тончайшаго шелковаго газа на центробѣжныхъ простѣвалкахъ.

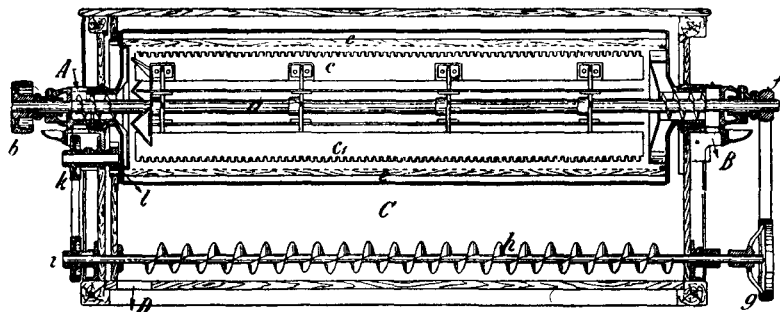


Рис. 79.

На рис. 79 и 80 изображена одна изъ такихъ простѣвальныхъ центрофугъ съ завода Лютера въ Брауншвейгѣ, служащая для просѣиванія ультрамарина и другихъ порошковыхъ минеральныхъ красокъ. Въ деревянномъ неподвижно установленномъ ящикѣ медленно вращается горизонтально лежащій цилиндръ для просѣиванія *de*, сдѣланный изъ тончайшаго шелковаго газа или изъ металлической сѣтчатой ткани (фосфорной бронзы, стальной проволоки). Послѣдняя при одинаковомъ діаметрѣ отверстій является менѣе производительной, чѣмъ шелковый газъ, такъ какъ составляющія ее металлическія нити толще, чѣмъ шелковыя нити. Ткань натянута на деревянные рамы, такъ что при порчѣ можно легко перемѣнять отдѣльныя ея части. Внутри цилиндра быстро вращается въ противоположномъ съ нимъ направленіи валъ *a* съ четырьмя зубчатыми крыльями *cc*<sub>1</sub>. Предназначенная для измѣльченія масса вводится у *A* при помощи шнека, подхватывается крыльями вала и отбрасывается на стѣнки цилиндрическаго сита, при чемъ косо поставленные зубцы крыльевъ передвигаютъ ее постепенно вправо. Тончайшая мука проходитъ черезъ сито въ *C* и оттуда передвигается шнекомъ *h* къ выпускному отверстию *D*. Болѣе крупный порошокъ выбрасывается у *B* и передается обратно на шаровыя мельницы. Аппаратъ приводится въ дѣйствіе слѣдующимъ образомъ.

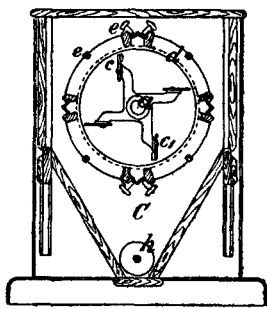
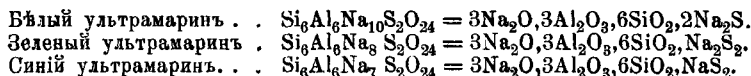


Рис. 80.

Приводя въ движеніе шкивъ *b*, заставляютъ вращаться ось *c*<sub>1</sub>. Движеніе ея черезъ *f* передается шкиву *g*, затѣмъ шкиву *i* и черезъ него шкиву *k*. Послѣдній при посредствѣ зубчататаго колеса *l* соединенъ съ зубчатымъ кругомъ, сдѣланнымъ на внутренней поверхности барабана для просѣиванія. Благодаря тому, что барабанъ съ ситомъ и валъ съ крыльями движутся въ противоположныхъ направленіяхъ, производительность аппарата значительно повышается.

Изъ 100 частей смѣси сырыхъ матеріаловъ получается 60 частей неочищеннаго продукта и 45—50 чистаго ультрамарина. Заводы готовятъ болѣе 100 различныхъ оттѣнковъ ультрамарина, начиная отъ зеленого и зеленоватосиняго до синяго съ сильно краснымъ оттѣнкомъ. Покровная способность этихъ сортовъ также очень различна. Часто для измѣненія послѣдней, а также оттѣнковъ ультрамарина прибавляютъ гипсъ, мѣлъ или крахмалъ.

*Составъ и теорія.* Химическая природа ультрамарина не выяснена до настоящаго времени, хотя она служила предметомъ многихъ обстоятельныхъ изслѣдованій. Не установлена даже эмпирическая формула ультрамарина. Нагрѣвая съ растворомъ азотнокислаго серебра синій сульфатный ультрамаринъ, Гейманнъ получилъ это серебряное производное въ видѣ кристаллической массы желтоватаго цвѣта. Изучая его производное, а также соотношение, которое существуетъ между ультрамариномъ и неокрашеннымъ минераломъ *гаюиномъ*, Гейманнъ пришелъ къ выводу, что составъ ультрамарина отвѣчаетъ формулѣ  $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}_2$ . Напротивъ, Р. Гоффманнъ думаетъ, что существуетъ четыре различныя формы синяго ультрамарина: 1) бѣдная кремневой кислотой съ малымъ количествомъ сѣры; 2) бѣдная кремневой кислотой съ большимъ, чѣмъ предыдущая, количествомъ сѣры; 3) бѣдная кремневой кислотой, съ большимъ количествомъ сѣры; 4) богатая кремневой кислотой съ большимъ количествомъ сѣры. Кромѣ того, Гоффманнъ думаетъ, что каждой изъ перечисленныхъ формъ соответствуетъ особая форма зеленого и бѣлаго ультрамарина. Лучше всего изслѣдованы бѣдые кремневой кислотой и сѣрой продукты прокаливанія сульфатныхъ смѣсей. Для нихъ Р. Гоффманнъ даетъ слѣдующія формулы:



При нагрѣваніи сульфатной смѣси сначала образуется бѣлый ультрамаринъ, а изъ него при дѣйствіи  $\text{SO}_2$  (а равнымъ образомъ и  $\text{HCl}$ —газа) и кислорода воздуха получается зеленый ультрамаринъ, который при вторичномъ прокаливаніи, благодаря дѣйствію тѣхъ же реагентовъ, превращается въ синій ультрамаринъ. Роль  $\text{SO}_2$  и кислорода воздуха заключается въ томъ, что они извлекаютъ изъ массы натрій, переводя его въ растворимый сѣрнокислый натрій. По Гоффманну, вся сѣра бѣлаго ультрамарина входитъ въ составъ сѣрнистаго соединенія, вслѣдствіе чего выдѣляется кислотами въ видѣ  $\text{H}_2\text{S}$ ; половина сѣры зеленого ультрамарина входитъ въ составъ сѣрнистаго соединенія, а вторая половина—въ составъ полусѣрнистаго соединенія; наконецъ,  $\frac{1}{4}$  сѣры синяго ультрамарина входитъ въ составъ сѣрнистаго соединенія, а остальныя  $\frac{3}{4}$ —въ составъ полисѣрнистаго соединенія; при дѣйствіи кислотъ сѣра полисѣрнистыхъ соединеній выдѣляется въ свободномъ видѣ. Такъ какъ сѣру-содержащія соединенія ультрамариновъ не растворимы въ водѣ, то трудно думать, чтобы они представляли сѣрнистый натрій. Вѣроятнѣе, что сѣра ультрамарина входитъ въ составъ какого-то нерастворимаго сульфосиликата. Съ этимъ предположеніемъ согласуется фактъ, что въ составъ ультрамарина входитъ тѣмъ больше сѣры, чѣмъ больше этотъ ультрамаринъ содержитъ  $\text{SiO}_2$ .

Для получаемаго въ настоящее время богатаго кремневою кислотой и сѣрою синяго ультрамарина болѣе подходитъ формула  $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ . Соотношеніе между Si и Al колеблется въ предѣлахъ  $1\text{Si}:1-0,6\text{Al}$ , въ зависимости отъ состава исходной смѣси. Количество сѣры равно 6—15%.

натр. Анализы дали:

|          | Синій ультрамаринъ    |                        | Вычислено по<br>Гейманну   | Вычислено по<br>Р. Гоффманну |
|----------|-----------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------|
|          | бѣдный $\text{SiO}_2$ | богатый $\text{SiO}_2$ |                            |                              |
| Si . . . | 16,9—19,1%            | 17,3—19,3%             | $\text{Si}_4$ . . . 16,7%  | $\text{Si}_6$ . . . 18,1%    |
| Al . . . | 15,2—17,8 "           | 12,5—13,9 "            | $\text{Al}_4$ . . . 15,9 " | $\text{Al}_6$ . . . 17,3 "   |
| Na . . . | 15,6—18,0 "           | 14,2—16,7 "            | $\text{Na}_6$ . . . 20,3 " | $\text{Na}_7$ . . . 17,1 "   |
| S . . .  | 6,4—8,4 "             | 11,4—15,3 "            | $\text{S}_2$ . . . 9,4 "   | $\text{S}_2$ . . . 6,8 "     |

Интересны, но техническаго значенія не имѣютъ, ультрамарины *фіолетовый* и *розовый*. Если обработать при нагрѣваніи синій ультрамаринъ влажнымъ хлорнымъ или хлористоводороднымъ газомъ или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то окраска становится фіолетовой. Подъ вліяніемъ паровъ азотной кислоты въ извѣстныхъ условіяхъ фіолетовая окраска переходитъ въ красную и, наконецъ, въ свѣтло-розовую. Этотъ процессъ можно считать дальнѣйшей фазой реакціи, слѣдующей за образованіемъ синяго ультрамарина изъ бѣлаго ультрамарина: названные реагенты отнимаютъ отъ синяго ультрамарина натрій, образуя на счетъ его растворимыя соли.

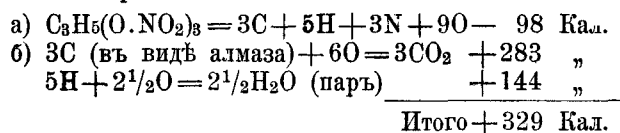
## Взрывчатые вещества.

Лит.: *Berthelot*, Sur la force des matières explosives, 1883.—*Guttmann*, Explosivstoffe, 1895; und Schiess- und Sprengmittel, 1900.—*Escales*, Explosivstoffe 1904/1905.—*Heise*, Sprengstoffe und Zündung. 1904.—*Von Romocki*, Geschichte der Explosivstoffe, 1896.—*Чельцовъ*, Взрывчатые вещества.

Взрывчатые вещества, употребляемые для стрельбы и для взрывовъ, суть такія химическія соединенія или смѣси, которыя подъ влияніемъ небольшихъ импульсовъ (нагрѣванія, удара) внезапно превращаются въ другія вещества, образуя при этомъ газы и развивая тепло. Хлористый азотъ  $\text{NCl}_3$  при одномъ къ нему прикосновеніи распадается на составляющіе его газообразные элементы, при чемъ на 1 кгр. выделяется около 320 Кал.; ацетиленъ въ сгущенномъ состояніи взрывчатъ и распадается по уравненію:  $\text{C}_2\text{H}_2 = 2\text{C} + 2\text{H} + 60$  Кал. Всѣ взрывчатые вещества „эндотермичны“: группы атомовъ находятся въ нихъ въ неустойчивомъ равновѣсіи, аналогичномъ равновѣсію шара на концѣ острія. Они стремятся перейти въ болѣе устойчивыя молекулы съ выдѣленіемъ тепла, при чемъ не всегда получается система, образующаяся съ наибольшимъ выдѣленіемъ тепла. По аналогіи съ паденіемъ шара сила, превращающая систему, быстро возрастаетъ съ возрастаніемъ превращенія; повышеніе температуры можетъ довести процессъ до взрыва.

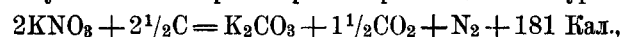
Не всѣ эндотермическія соединенія взрывчаты, такъ напр. не взрывчаты  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ . Сжатые въ жидкость газы, какъ напр.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}$ , не могутъ быть отнесены къ взрывчатымъ веществамъ: въ нихъ находится запасъ не химической, а механической энергіи, и при испареніи ихъ получается сильное охлажденіе, дѣйствующее замедляющимъ образомъ на процессъ испаренія.

Взрывчатые вещества могутъ быть твердыя (гремучая вата), жидкія (нитроглицеринъ) и газообразныя (гремучій газъ), однородныя или смѣси (черный порохъ). Во главѣ ихъ стоитъ *нитроглицеринъ*,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}.\text{NO}_2)_3$ , въ которомъ при взрывѣ связанный непрочно съ азотомъ кислородъ соединяется съ углеродомъ и водородомъ. Для вычисленія термического эффекта взрыва процессъ представляютъ происходящимъ въ двѣ стадіи:



Такимъ образомъ, 1 мол. нитроглицерина, 227 гр., развиваетъ 329 Кал. или 1 кгр.—1450 Кал. при постоянномъ давленіи (атмосферномъ); при расчетѣ на жидкую воду—тепловой эффектъ=1570 Кал. (при постоянномъ объемѣ въ закрытомъ пространствѣ получается нѣсколько болѣшая величина).

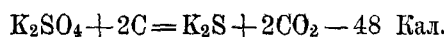
Теплота взрыва обусловливается по большей части, какъ и для нитроглицерина, процессами окисленія; это имѣетъ мѣсто, напр., и при взрывѣ обыкновеннаго пороха, представляющаго смѣсь горючихъ веществъ (С, S) съ селитрой. Такъ, для смѣси угля съ селитрой взрывъ происходитъ по уравненію:



такъ что вслѣдствіе преобладающей теплоты горѣнія весь процессъ является экзотермичнымъ.



Еще больше тепла выделяют смеси, содержащая хлорноватые соли, так как они уже сами по себе выделяют тепло, распадаясь на хлористую соль и кислород. Смесь же сернокислого калия с углем или серой не взрывается, несмотря на то, что  $K_2SO_4$  содержит почти столько же кислорода (37%), как и  $KClO_3$  (39%), так как:



Скрытая теплота взрывчатых веществ, их потенциальная энергия, их „потенциал“ проявляется сначала в форме тепла; теплота же взрыва представляет собой меру той механической работы, которую взрывчатые вещества могут доставить. Помножая калории на механический эквивалент тепла—425, мы получаем механическую работу в килограммометрах:

|                                  | Калорий | Килограммометров |
|----------------------------------|---------|------------------|
| 1 кгр. взрывчатой желатины (93%) | 1520    | 650,000          |
| 1 „ нитроглицерина               | 1450    | 620,000          |
| 1 „ нитроглицеринового пороха    | 11—1200 | 500,000          |
| 1 „ кизельгурь-динамита          | 1090    | 460,000          |
| 1 „ пироксилина (13,4% N)        | 1050    | 450,000          |
| 1 „ пироксилинового пороха       | 8—950   | 370,000          |
| 1 „ пикриновой кислоты           | 800     | 340,000          |
| 1 „ обыкновенного пороха         | 6—700   | 275,000          |
| 1 „ гремучей ртути               | 400     | 170,000          |

Превращение теплоты взрыва в механическую работу совершается благодаря расширению газов, развивающихся при взрыве.

При взрывах работопроизводительность их зависит от газового давления, а это давление  $P$  вычисляется (предполагая идеальный, происходящий моментально взрыв) из объема, который должны были бы занять газы под атмосферным давлением при температуре взрыва, при сравнении его с объемом пространства, в котором происходит взрыв (зарядной камеры), т. е. с плотностью заряжения „Ladedichte“  $\Delta$ .

Удельный объем получающихся при взрыве газов  $V_0$ , т. е. объем их при 0° и 760 мм. давления (вода считается в виде пара) составляет для 1 кгр. нитроглицерина 713 литров, для 1 кгр. пироксилина (13,4% N)—860 л. и для обыкновенного пороха около 280 литров. Температуру взрывов до сих пор нельзя определить с достаточной точностью, так как не известна величина теплоемкостей  $CO_2$  и водяного пара при высоких температурах<sup>1)</sup>. Если для нитроглицерина принять температуру взрыва равной 3000°, то

объем газов повышается от 713 литров до  $713 \left(1 + \frac{3000}{273}\right)$  литров, т. е. до 8550 л.

и если газы эти должны образоваться в объеме 1 литра, т. е. при плотности заряжения  $\Delta = 1$ , то образуется давление в 8,550 атм. Нитроглицерин, обладающий удельным весом 1,6, имеет наивысшую плотность заряжения—1,6 и потому соответствующее давление при взрыве  $= 1,6 \times 8550 = 13,680$  атм.; при  $\Delta = 0,1$  оно будет всего 855 атм.

Вообще давление взрыва вычисляется по формуле  $P = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \Delta$ . При больших плотностях заряжения давления еще выше: газы перестают следовать закону Мариотта и газовые молекулы принуждены занимать собою дополнительный объем, называемый „коволумом“, который таким образом теряется для зарядного пространства; вследствие этого, когда  $\Delta$  для нитроглицерина достигнет величины 1,4, а для пироксилина 1,2 и больше, то давления взрыва становятся бесконечно велики. Повышение давления отмечается и в случае присутствия твердых остатков взрыва (причины как и при уменьшении коволюма).

<sup>1)</sup> Для изменения теплоемкостей при постоянном объеме с температурой принимают следующие уравнения: для  $CO_2$  (граммомолекула)  $= 6,26 + 0,0037 t$ ; для  $H_2O = 5,61 + 0,0033 t$ ; для  $CO, O, N, H = 4,80 + 0,0006 t$ .

Сила взрыва весьма зависит (кроме потенціала и плотности заряженія) еще и отъ *бризантности*, т. е. отъ скорости развитія взрыва. Различаютъ бризантныя (дробящія) и не бризантныя взрывчатые вещества. Прежній обыкновенный черный порохъ взрываетъ сравнительно медленно, не бризантно; наоборотъ, бризантны—нитроглицеринъ, пироксилинь, пикриновая кислота, смѣси хлорноватыхъ солей и гремучая ртуть; наиболѣе бризантенъ хлористый азотъ, который, взрывая на открытомъ воздухѣ, пробиваетъ лежащую подъ нимъ желѣзную пластинку. Должно, впрочемъ, замѣтить, что бризантность не представляетъ собой строго опредѣленной величины для каждаго взрывчатого вещества: она измѣняется въ зависимости отъ измѣненія физическихъ свойствъ, отъ давленія и отъ характера начального запала. Нитроглицеринъ, пироксилинь и т. д., даже гремучая ртуть, медленно сгораютъ при зажиганіи на открытомъ воздухѣ; при ударѣ же гремучая ртуть взрываетъ бризантно, точно такъ же и нитроглицеринъ—отъ толчка, сообщаемого ему взрывомъ гремучей ртути. Въ желатинированномъ состояніи и нитроглицеринъ и пироксилинь могутъ медленно взрывать при дѣйствіи не особенно сильнаго запала изъ гремучей ртути и потому являются годными для стрѣльбы.

Для веществъ, примѣняемыхъ для взрывовъ, въ общемъ желательна болѣшая бризантность: чѣмъ быстрѣе развиваются газы, тѣмъ больше—давленіе и взрывное дѣйствіе. При медленномъ взрывѣ значительная часть газовъ выдѣляется безъ пользы черезъ трещины горной породы и черезъ отверстие, въ которое вставленъ зажигательный шнуръ; такъ какъ бризантныя взрывчатые вещества содержатъ большой запасъ энергіи, то это даетъ возможность работать съ меньшимъ числомъ буровыхъ скважинъ. При взрываніи мягкихъ каменныхъ породъ и соляныхъ залежей болѣе пригоднымъ является обыкновенный порохъ, который отламываетъ большіе куски и меньше дробитъ ихъ, чѣмъ динамитъ. Бризантныя гранаты, которыя должны разлетаться на мелкіе куски заряжаются бризантно дѣйствующей пикриновой кислотой.

Вещества, примѣняющіяся для стрѣльбы изъ орудій всякаго рода, должны обладать другими свойствами, чѣмъ взрывчатые вещества: давленіе, проявляющееся при ихъ взрывѣ, должно дѣйствовать не моментально, но въ теченіе того времени пока пуля или ядро находится въ стволѣ орудія (стр. 194). Давленіе газовъ не должно быть слишкомъ велико, и полное выдѣленіе газовъ должно произойти послѣ того, какъ ядро начало двигаться. Бризантныя взрывчатые вещества безусловно непригодны для стрѣльбы, такъ какъ они разрываютъ на куски стволъ орудія; чѣмъ тяжелѣе ядро, чѣмъ больше его инерція, тѣмъ медленнѣе долженъ сгорать пороховой зарядъ. Только часть энергіи используется при этомъ: расширение газовъ по выходѣ изъ ствола, нагрѣваніе ствола и ядра и отдача составляютъ часть энергіи, потерянную для производства работы. Полезный эффектъ при стрѣльбѣ составляетъ 20—30% общаго запаса энергіи, при взрывныхъ же работахъ онъ обыкновенно еще менѣе.

Для измѣренія силы взрыва служитъ свинцовая ступка Трауцля, цилиндрической кусокъ свинца съ цилиндрической дырой опредѣленнаго діаметра, въ которомъ взрываютъ 10 гр. взрывчатого вещества съ 2 гр. гремучей ртути, прикрытыхъ слоемъ песку. Получающееся при этомъ расширение внутренняго пространства является мѣрой силы взрыва. Такъ напр., обыкновенный порохъ увеличиваетъ объемъ въ 61 куб. сант. до 112 к. с., пикриновая кислота до 365 к. с. и нитроглицеринъ до 563 куб. сант. Должно, впрочемъ, замѣтить, что получающіяся по этому способу числа имѣютъ значеніе только при сравненіи сходныхъ взрывчатыхъ веществъ и потому обыкновенный порохъ, сильно различающійся отъ нитроглицерина, оказывается изъ этихъ опытовъ обладающимъ гораздо меньшей взрывной силой, чѣмъ то имѣетъ мѣсто въ дѣйствительности. При стрѣльбѣ давленіе взрыва въ стволѣ измѣняется при помощи особаго аппа-

рата (кремера) Нобля. На дно патрона кладут небольшой цилиндр из мѣди, сжатіе котораго и указывает на размѣры давленія при взрывѣ.

Послѣ того какъ китайцы и арабы въ началѣ 13 вѣка по Р. Х. изобрѣли первыя селитряныя смѣси и стали примѣнять ихъ въ качествѣ не подвергающихся гашенію зажига- тельныхъ составовъ, въ Европѣ приблизительно съ 1300 г. стали употреблять порохъ для стрѣльбы (Вертольдъ Шварцъ во Фрейбургѣ), что повлекло за собой паденіе рыцарства. Начиная съ 17-го вѣка его стали употреблять также для мирныхъ цѣлей: для инженерныхъ работъ, при устройствѣ альпійскихъ дорогъ, въ рудникахъ и въ каменоломняхъ, а съ 1867 г. Нобелевскіе динамиты открыли для желѣзныхъ дорогъ и мореплаванія совершенно новые пути. Большое изобиліе сортовъ современныхъ взрывчатыхъ веществъ привело къ такой широкой спеціализаціи въ технику взрывчатыхъ веществъ, употребляемыхъ для стрѣльбы, какая была невозможна при старомъ черномъ порохѣ. Многія изъ взрывча- тыхъ веществъ технически не примѣнимы: хлористый азотъ и діазосоединенія, въ виду большой опасности, представляемой ими при обращеніи съ ними, не примѣнимы на прак- тикѣ, какъ и чистый нитроглицеринъ. При взрывныхъ работахъ въ коняхъ, получающіеся отъ взрыва газы не должны быть ядовиты ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Гремучіе газы для взрывныхъ работъ не пригодны, но ихъ используютъ для газовыхъ двигателей, и это обстоятельство подаетъ поводъ надѣяться, что въ будущемъ удастся примѣнить для такихъ работъ и обыкновенныя взрывчатые вещества (динамитные моторы).

Изготовление взрывчатыхъ веществъ производится какъ на частныхъ, такъ и на го- сударственныхъ заводахъ. Наибольше крупной частной компаніи является международный Нобелевскій динамитный трѣстъ съ акціонернымъ капиталомъ въ 57 мил. марокъ, который готовитъ содержащія нитроглицеринъ взрывчатые вещества и порохъ на 13-ти заводахъ. Соединенные германскіе пороховые заводы Кёльна-Роттвейля (Рейнско-Вестфальскій, Роттвейль-Гамбургъ, Крамеръ и Бухгольцъ, Вольфъ и К<sup>о</sup>) въ 1905-мъ году изготовили на 32-хъ заводахъ 5000 тоннъ пороха равныхъ сортовъ. Прусскій военный порохъ изготов- ляетъ само государство въ Шпандау и Ганау, а также необходимый для этого пироксилинъ. Превышеніе вывоза Германіи надъ ввозомъ въ 1905-мъ году составило 4,200 т. взрывчатыхъ веществъ, 1950 т. пороха и 1460 т. зажигательныхъ веществъ на сумму 13,9 мил. марокъ.— Правила изготовленія и храненія взрывчатыхъ веществъ установлены закономъ 1884-го года; то и другое запрещается лицамъ, не получившимъ на то спеціальнаго разрѣшенія. Для на- учнаго и техническаго изученія взрывчатыхъ веществъ устроена съ большими затратами центральная станція въ Нейбабельсбергѣ, вблизи порохового завода и полигона для стрѣльбы.

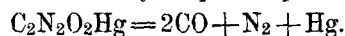
### Гремучая ртуть.

Это взрывчатое вещество само по себѣ не служитъ для стрѣльбы и взры- вовъ, но, съ тѣхъ поръ какъ оставлено примѣненіе фитилей и кремневаго огня, оно употребляется для зажигания, какъ „запаль“ для другихъ взрывчатыхъ веществъ, употребляемыхъ для взрывовъ и для стрѣльбы. Взрывая отъ срав- нительно слабого удара, она воспламеняетъ другія вещества, какъ выдѣляемой ею при взрывѣ теплотой, такъ и въ особенности рѣзкимъ ударомъ газообраз- ныхъ продуктовъ взрыва, которые развиваются въ высшей степени брызгантно. Приготовленіе гремучей ртути, открытой Говардомъ въ 1799 г. и подробнѣе изученной Либихомъ, до сихъ поръ еще производится по старому способу— дѣйствіемъ спирта на азотную кислоту и азотнокислую ртуть.

Въ 2-хъ литровой колбѣ растворяютъ небольшими порціями 10 гр. ртути въ 130 гр. азотной кислоты уд. в. 1,36, прибавляютъ потомъ въ одинъ или въ два приѣма 100 куб. с. 96% спирта и осторожно нагреваютъ. Тотчасъ же начинается бурная реакція; ее уми- ряютъ, прекращая нагреваніе. Гремучая ртуть выдѣляется въ видѣ тяжелыхъ блѣлыхъ кри- сталликовъ, которые отфильтровываютъ и промываютъ холодной водой. При заводскомъ производствѣ берутъ сразу  $\frac{1}{2}$  кгр. ртути; выдѣляющіеся пары этиловыхъ соединеній азо- тистой кислоты сгущаютъ и послѣ перегонокъ надъ известью вновь вводятъ въ производство. На большой капсюльной фабрикѣ въ Троиздорфѣ ежедневно тремя рабочими перерабаты- вается въ стеклянныхъ ретортахъ 120 кгр. ртути и получается 130% гремучей ртути, выш- сто вычисленныхъ 142%. Ртуть, остающуюся въ маточныхъ растворахъ, осаждаютъ сѣр- нистымъ кальціемъ.

Гремучая ртуть имѣетъ составъ  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$  и, вѣроятно, должна быть раз- сматриваема какъ ртутная соль *гремучей* кислоты  $\text{HO}-\text{N}=\text{C}$  (*карбонил- оксима*), изомерной съ кислотами ціановой и изоціановой и неизвѣстной въ свободномъ видѣ. Гремучая ртуть образуетъ безцвѣтные кристаллы, которые можно перекристаллизовывать изъ кипящей воды и которые въ холодной водѣ

почти нерастворимы. Она очень ядовита; во влажном состояніи совѣсьмъ не взрываетъ, сухая же отъ сильного удара взрываетъ съ громадной силой. При зажиганіи она только даетъ вспышку. Взрывъ происходитъ согласно уравненію:



Чтобы увеличить ея чувствительность къ удару, къ ней примѣшиваютъ хлорноватокаліевую соль и сѣрнистую сурьму; если же хотятъ, чтобы она сгорала медленно (капсюли для обыкновеннаго пороха), то примѣшиваютъ пороховой мякоти и другихъ веществъ. Смѣшиваніе ея съ другими веществами производится во влажномъ состояніи, наполненіе же ею мѣдныхъ капсюлей совершается по высыханіи ея (очень опасная работа). Для предохраненія ея отъ влажности готовые капсюли покрываютъ внутри металлической фольгой или слоемъ лака.

Въ капсюли для ружейныхъ патроновъ кладутъ 15 миллиграммовъ (для обыкновеннаго пороха) или 40—45 мгр. (для бездымнаго пороха); для зажиганія обыкновеннаго пороха требуется острое пламя, для бездымнаго же сильный ударъ. Металлическіе патроны для орудій также зажигаются при помощи капсюлей; картуши воспламеняются при помощи фрикціонныхъ запаловъ, состоящихъ изъ смѣси бертоллетовой соли и сѣрнистой сурьмы, обложенной слоемъ пороха, которая взрываетъ при протягиваніи черезъ нее терочной проволоки. Взрывныя капсюли (запалы) представляютъ собой нѣсколько большіе мѣдные цилиндры, содержащіе отъ 0,3 до 3 гр. гремучей ртути (обыкновенно съ примѣсью 15%  $\text{KClO}_3$ ); онѣ служатъ для взрыванія динамита, пироксилина и пикриновой кислоты, для взрыванія каменистыхъ породъ, для подводныхъ минъ и т. д.; онѣ зажигаются, въ свою очередь, при помощи: а) зажигательныхъ шнуровъ (полый джутовый шнуръ, внутренность котораго наполнена пороховой мякотью, горитъ со скоростью 1 сант. въ 1 секунду; б) электрическихъ искръ или калильных зажигалокъ, при чемъ эти искры или накаленная проволока сперва зажигаютъ смѣсь  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , а затѣмъ уже и самыя капсюли.

### Обыкновенный (черный) порошокъ.

Обыкновенный порошокъ, употребляемый для стрѣльбы, всегда готовился изъ смѣси калийной селитры, угля и сѣры, взятыхъ въ различныхъ пропорціяхъ, по большей части приблизительно въ отношеніи 6:1:1. Хотя теплота сгорания угля больше, чѣмъ сѣры, но смѣси изъ селитры и одного угля не годятся для стрѣльбы, именно: сѣра придаетъ имъ легкую воспламеняемость и быстроту сгорания. Прежній прусскій военный порошокъ содержалъ 76%  $\text{KNO}_3$ , 15% угля и 9% S, кромѣ того 0,85—1%  $\text{H}_2\text{O}$ ; охотничій порошокъ 77—78%  $\text{KNO}_3$ , 12—13% угля и 10% S; въ минномъ порошокѣ количество селитры часто падаетъ до 60%. Смотря по содержанію селитры, различаютъ 60, 70 и 75%-ный порошокъ; изъ нихъ послѣдній проявляетъ наиболѣе энергичное дѣйствіе.

Селитра и сѣра должны быть химически чистыми, въ особенности въ селитрѣ долженъ отсутствовать хлоръ. Натріевая селитра гигроскопична и годится только для миннаго пороха. Еще болѣе гигроскопична амміачная селитра, въ сущности, наилучшая изъ селитръ, такъ какъ сама по себѣ взрывчата и при этомъ не даетъ никакого остатка; она употребляется на безопасныя взрывчатые вещества. Въ качествѣ угля служить пористый, мягкій и легко сгорающій древесный уголь, лучше всего—уголь крушины (*Rhamnus frangula*), или же ольхи и тополя. Обыкновенный „черный уголь“ получается обугливаніемъ дерева при 300—400°; въ немъ содержится 80—90% C, 2—3% H и 7,5—5% O вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ золы, такъ что его нельзя считать за чистый углеродъ. Рѣже употребляется „красный уголь“, получаемый ниже 300°, съ содержаніемъ 70—75% C (см. древесный уголь).

Тонкоизмельченная смѣсь этихъ трехъ матеріаловъ называется *пороховой мякотью*. Она не годится ни для стрѣльбы, ни для взрывовъ, такъ какъ слишкомъ медленно сгораетъ, а также легко распыливается и постепенно раздѣляется на свои составныя части; ее надо уплотнить и сдѣлать зернистой. Пороховая мякоть примѣняется только для фейерверковъ и для зажигательныхъ шнуровъ.

Измельчение и смѣшение производятся въ шаровыхъ мельницахъ и притомъ въ два приема: а)  $\text{KNO}_3$  съ углемъ; б) угля съ сѣрой; барабаны сдѣланы изъ чугуна, шары изъ бронзы. Образование тройной смѣси производится въ кожаныхъ барабанахъ съ шарами изъ бакаутоваго дерева, затѣмъ смѣсь, смоченная 5—10% воды, переводится на бѣгуны.

*Бѣгуны* представляютъ собой весьма важный аппаратъ для многихъ отраслей промышленности: они служатъ для измельченія горныхъ породъ, для раздробленія бумажной массы и маслянистыхъ сѣмянъ, а также для смѣшенія различныхъ материаловъ. Одинъ изъ такихъ аппаратовъ съ Грузиновскаго завода Круппа изображенъ на рис. 81. По чугунной или каменной плитѣ (*тарелкѣ*) *A* перекачиваются вокругъ вертикальной оси *B* два тяжелыхъ бѣгуна *L* и *L*<sub>1</sub>, сдѣланныхъ для измельченія горныхъ породъ изъ закаленнаго чугуна, для бумажной массы и т. д. — изъ гранита или песчаника. Нижний конецъ вертикальнаго вала лежитъ въ подпятникѣ *F*, а верхній проходитъ черезъ втулку. Вращение вала производится снизу при помощи коническихъ зубчатыхъ колесъ *C* и ременнаго шкива *E*; нѣрѣдко приводъ помѣщается сверху надъ бѣгунами. Оба бѣгуна *L* и *L*<sub>1</sub> не насажены, какъ въ прежнихъ системахъ, на одну общую горизонтальную ось, а имѣютъ отдѣльныя кривошипныя оси *G* и *G*<sub>1</sub>, которыя въ совокупности образуютъ двойное колѣно и одной цапфой входятъ въ верхнюю часть вертикальной оси; на другую же цапфу посаженъ бѣгунъ осевымъ отверстіемъ; этимъ достигается то, что каждый бѣгунъ можетъ двигаться по неровной поверхности, не нарушая своего горизонтальнаго положенія параллельно нижней плитѣ, на которую онъ давитъ

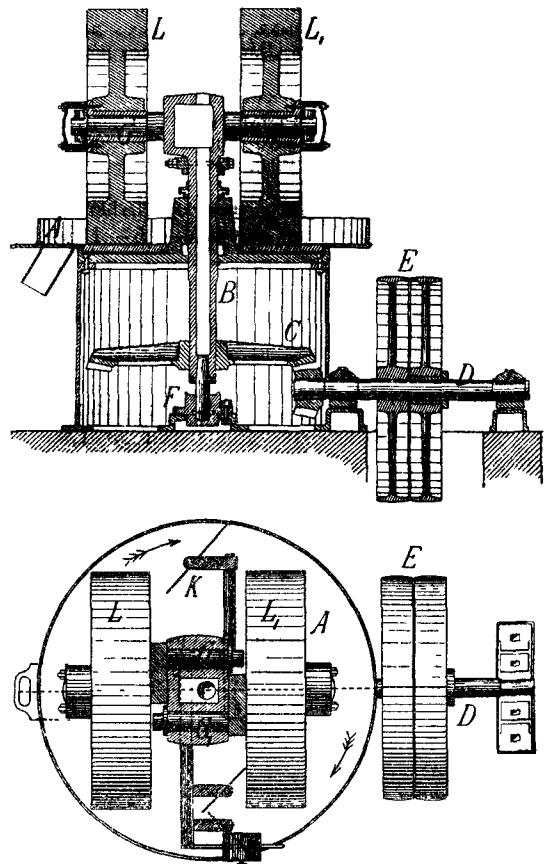


Рис. 81.

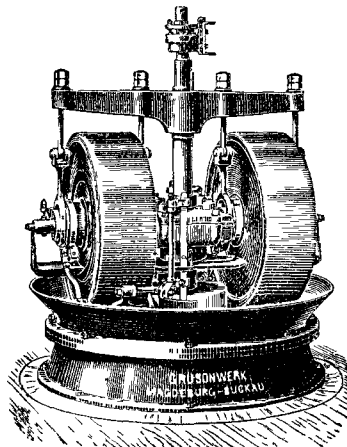


Рис. 82.

всей своей тяжестью. Такъ какъ внѣшнія части бѣгуновъ описываютъ большіе круги, чѣмъ внутреннія, то катки не только катятся (какъ это имѣетъ мѣсто для коническихъ катковъ), но еще скользятъ, благодаря чему бѣгунный аппаратъ и проявляетъ особое растирающее и раздавливающее дѣйствіе и, кромѣ того, перемѣшиваетъ. Помѣщенные сзади бѣгуновъ скребки *K* подвигаютъ размалываемую массу вновь подъ бѣгуны.

Бѣгунный аппаратъ той же фирмы, но специально предназначенный для обыкновеннаго пороха, изображенъ на рис. 82. Этотъ послѣдній отличается отъ изображеннаго на рис. 81, главнымъ образомъ, тѣмъ, что оба чугунные бѣгуна подвѣшены каждый при помощи двухъ штангъ на горизонтальной поперечинѣ, укрѣпленной на главной оси такъ, что бѣгуны хотя и лежатъ всей своей тяжестью на пороховой смѣси, но не касаются нижней плиты. Этимъ значительно уменьшается опасность взрыва. Разстояніе между бѣгунами и тарелкой

можно устанавливать по произволу. Катящаяся поверхность бѣгуновъ отшлифована и, кромѣ того, къ нимъ приспособлены щетки, такъ что пороховая смѣсь не можетъ выбрасываться наружу. Бѣгунные аппараты устанавливаются на пороховыхъ заводахъ подъ легкими навѣсами; ихъ останавливаютъ и пускаютъ въ ходъ снаружи завода и въ занимаемое ими помѣщеніе во время работы не входятъ. Благодаря обработкѣ въ такихъ аппаратахъ, порохъ пріобрѣтаетъ значительно большую скорость сгоранія, чѣмъ при простомъ смѣшеніи въ барабанахъ.

Послѣ обработки на бѣгунахъ пороховая смѣсь подвергается гидравлическому прессованію между бронзовыми или мѣдными плитами въ лепешки опредѣленной плотности; эти лепешки зернятъ въ особыхъ дробильныхъ машинахъ, отсѣиваютъ, сушатъ и полируютъ во вращающихся барабанахъ. Благодаря полировкѣ острые углы у зеренъ нѣсколько закругляются и зерна становятся болѣе гладкими, блескъ же придается зернамъ путемъ полирования съ небольшими количествами графита; впрочемъ, послѣдній вредно вліяетъ на воспламеняемость пороха. Такъ какъ трудно получать одинаковыя партіи пороховыхъ продуктовъ, то для полученія продажнаго пороха съ опредѣленнымъ составомъ и опредѣленнымъ дѣйствіемъ при стрѣльбѣ смѣшиваютъ между собой нѣсколько отдѣльныхъ партій пороха.

Зерна охотничьяго пороха имѣютъ величину въ 0,3—0,5 мм., порохъ старыхъ маузеровскихъ орудій—0,5—1 мм., порохъ для прежней полевой артиллеріи С/73—4—9 мм. при удѣльномъ вѣсѣ 1,5—1,6; для большихъ же крѣпостныхъ и морскихъ орудій, съ цѣлью нѣсколько замедлить сгораніе, изготовляютъ прессованный порохъ, состоящій изъ крупныхъ равномерныхъ зеренъ, вѣсомъ каждое отъ 40 до 100 гр. Прессованіе и формованіе зернистаго пороха производится въ весьма остроумно устроенныхъ машинахъ (гидравлически или при помощи эксцентрика), въ стальныхъ гильзахъ съ латуннымъ поршнемъ, при чемъ уд. в. пороха доводится до 1,9. Черезъ такія цилиндрическія или призматическія зерна проходитъ нѣсколько сквозныхъ отверстій, чтобы дать возможность равномерной вспышкѣ всего порохового заряда. Раньше весьма былъ распространенъ очень медленно сгорающій *бурый призматическій порохъ* С/82, состоящій изъ 79%  $\text{KNO}_3$ , 3%  $\text{S}$  и 18% краснаго угля, но теперь онъ также вытѣсненъ бездымнымъ порохомъ.

При сгораніи пороха образуется около 43% газовъ, главнымъ образомъ, угольной кислоты, азота и окиси углерода и 57% твердыхъ продуктовъ ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{S}$ ), производящихъ сильный дымъ. Смотря по составу пороха и давленію, при которомъ происходитъ сгораніе, продукты горѣнія бываютъ нѣсколько различны и потому процессъ горѣнія пороха не можетъ быть выраженъ опредѣленнымъ химическимъ уравненіемъ. Энергія пороха соответствуетъ 6—700 Кал., удѣльный объемъ его газовъ около 250 литровъ. Въ пустотѣ обыкновенный порохъ сгораетъ очень медленно, подъ давленіемъ же быстрѣе, чѣмъ на открытомъ воздухѣ. Смѣси съ натріевой селитрой сгораютъ медленно, чѣмъ смѣси съ калиевой селитрой.

*Порохъ съ хлорноватокалиевой солью.* Уже въ концѣ 18-го вѣка Лавуазье и Бертолле производили опыты съ порохомъ, содержащимъ вмѣсто селитры хлорноватокалиевую соль, но одинъ взрывъ, имѣвшій непріятныя послѣдствія, показалъ большую опасность обращенія съ такими смѣсями хлорноватокалиевой соли. Порохъ, содержащій эту послѣднюю, когда въ него входитъ еще сѣра, крайне легко загорается, а дѣйствіе его слишкомъ дробяще для стрѣльбы, притомъ образующіеся газы развѣдаютъ оружейные стволы. Даже перевозка его опасна, что мѣшаетъ примѣненію его и въ минномъ дѣлѣ, гдѣ онъ очень бы годился по причинѣ своего сильнаго дробящаго дѣйствія. Смѣси изъ хлорноватокалиевой соли и сѣрнистой сурьмы служатъ, подобно гремучей ртуті, для приготовленія запаловъ (капсюлей).

## Нитроглицеринъ.

Новая эпоха для взрывчатыхъ веществъ началась съ открытія Шёнбейномъ и Бётгеромъ (1846 г.) пироксилина (гремучей ваты) и Собrero (1846 г.)—нитроглицерина, но только съ 1867 г. стали готовить первые технически пригодные образцы современныхъ взрывчатыхъ веществъ: динамитъ (Нобель)

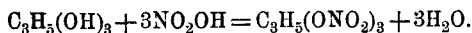
и бездымный пироксилиновый порошок (Вьелль, 1886 г.). Пироксилинъ и нитроглицеринъ суть эфиры многоатомныхъ спиртовъ, неправильно называемые нитросоединениями:

$C_3H_5(ONO_2)_3$  — азотнокислый эфиръ глицерина, нитроглицеринъ.

$C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$  — азотнокислый эфиръ клѣтчатки, гексанитроклѣтчатка, пироксилинъ, гремучая вата.

Аналогичныя соединенія: азотнометиловый эфиръ  $CH_3ONO_2$ , азотноголиколевый эфиръ  $C_2H_4(ONO_2)_2$ , нитроэритритъ  $C_4H_6(ONO_2)_4$ , нитропентаэритритъ, нитроманнитъ  $C_6H_8(ONO_2)_6$  — также взрывчаты, но до сихъ поръ еще не употребляются въ качествѣ взрывчатыхъ веществъ. Всѣ эти азотные эфиры легко обмыливаются спиртовой щелочью; изъ нихъ такъ же, какъ изъ азотной кислоты, можно легко выдѣлить количественно азотъ въ видѣ окиси азота при помощи хлористаго желѣза и  $HCl$  и опредѣлить въ видѣ  $NO$ .

*Приготовленіе нитроглицерина,  $C_3H_5(O-NO_2)_3$ .* Нитроглицеринъ легко получается дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты или, еще лучше, смѣси гидратовъ азотной и сѣрной кислотъ на безводный глицеринъ по уравненію:



Сѣрная кислота связываетъ воду, которая выдѣляется при реакціи, способствуетъ теченію реакціи, образуя промежуточные продукты — сѣрноазотные эфиры. Глицеринъ долженъ быть чистымъ и безводнымъ. На 100 кгр. глицерина уд. в. 1,27 ( $=31^0$  Вѣ) берутъ 300 кгр. азотной кислоты уд. в. 1,5 ( $=48$  Вѣ) и 500 кгр. сѣрной кислоты уд. в. 1,84 ( $66^0$  Вѣ). Реакцію ведутъ въ свинцовомъ чану, снабженномъ деревяннымъ кожухомъ (рис. 83 по Гутману).

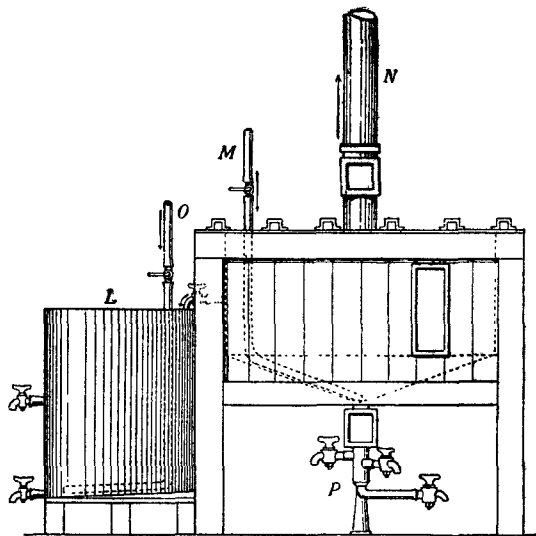


Рис. 84.

нитроглицерина спускаютъ въ сосудъ съ водой  $L$ , гдѣ его сейчасъ же многократно промываютъ водой, перемѣшивая при помощи сжатого воздуха (черезъ трубку  $O$ ); потомъ его

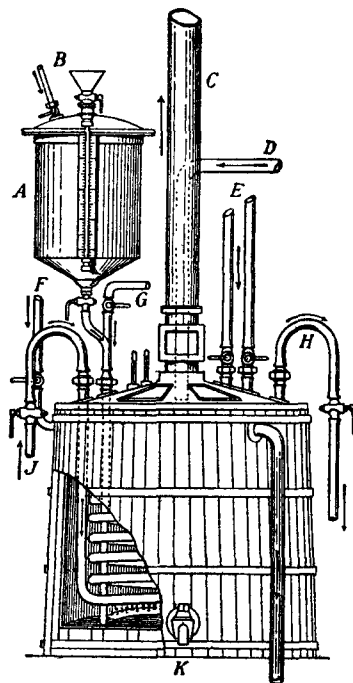


Рис. 83.

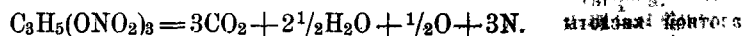
Изъ  $D$  наливаютъ въ чанъ смѣсь кислотъ, а затѣмъ, при постоянномъ размѣшиваніи и охлажденіи, пускается тонкой струей глицеринъ изъ мѣрника  $A$ . Перемѣшиваніе производится вдуваніемъ сжатого воздуха (черезъ трубки  $E$  и  $F$ );  $J$  и  $H$  — свинцовые змѣйки для охлажденія;  $C$  — труба для отвода газовъ; кромѣ того, въ чанъ помѣщается термометръ. Главная трудность заключается въ наблюденіи за тѣмъ, чтобы температура не поднялась выше  $25-30^0$ ; при  $30^0$  начинаютъ выдѣляться пары краснаго цвѣта, что ведетъ затѣмъ по большей части ко взрыву. Наилучшій выходъ получается при  $20-25^0$ . Затѣмъ жидкость перепускаютъ въ раздѣлительную воронку (рис. 84 по Гутману), гдѣ она раздѣляется на два слоя; поверхъ болѣе тяжелаго слоя кислотъ плаваетъ нитроглицеринъ. Стекланная окошки, вставленныя въ свинцовый конически суживающійся книзу сосудъ, а также у  $P$  и  $N$ , служатъ для наблюденія. Отдѣлившійся слой

тщательно нейтрализуютъ растворомъ соды, снова промываютъ и, наконецъ, фильтруютъ черезъ слой поваренной соли или соды. Кислотный слой оставляютъ стоять для дальнѣйшаго выдѣленія остатковъ нитроглицерина. Тщательно отдѣленные отъ нитроглицерина кислотные остатки регенерируютъ въ особомъ отдѣленіи завода; окислы азота удаляютъ вдуваніемъ въ кислотную смѣсь горячаго воздуха паровъ воды и сгущаютъ ихъ въ азотную кислоту; сѣрную же кислоту сгущаютъ выпариваніемъ.

Изъ 100 частей глицерина получаютъ отъ 210 до 220 ч. чистаго тринитроглицерина (вмѣсто 246,6); подъ конецъ реакція идетъ труднѣе, такъ что всегда остается немного глицерина и моонитроглицерина, которые растворяются въ кислотѣ. Производство это, если приняты всѣ мѣры предосторожности, вполне безопасно.

Нитроглицеринъ представляетъ безцвѣтное, по большей части слегка желтоватое масло уд. в. 1,60, сладковатаго вкуса, ядовитое, мало летучее; пары его вызываютъ головную боль и головокруженіе. Въ водѣ онъ почти нерастворимъ. при  $+10^{\circ}$  затвердѣваетъ и въ такомъ замороженномъ состояніи весьма опасенъ. Если онъ чистъ и не содержитъ кислотъ, то можетъ сохраняться въ теченіе многихъ лѣтъ въ неизмѣненномъ видѣ, въ нечистомъ же состояніи онъ скоро самъ собою разлагается. При нагреваніи въ пробиркѣ до  $70^{\circ}$  на водяной банѣ, онъ долженъ только черезъ 15 минутъ слабо окрашивать въ синій цвѣтъ іодцинкакрахмальную бумажку.

Небольшія количества его при зажиганіи на открытомъ воздухѣ сгораютъ съ шумомъ. При быстромъ нагреваніи до  $180^{\circ}$ , отъ удара, толчка или взрыва патрона гремучей ртути, онъ взрываетъ съ страшной силой. Взрывъ происходитъ по уравненію:



Въ противоположность пироксилину, въ немъ, такимъ образомъ, содержится кислорода больше, чѣмъ сколько нужно для полнаго сгоранія. При медленномъ сгораніи или уменьшенномъ давленіи образуется также двуокись азота и окись углерода. Объ энергіи и степени дробящаго дѣйствія его смотри стр. 177.

Большая опасность, представляемая замершимъ нитроглицериномъ, побудила къ поискамъ другихъ нитроглицериновъ. Динитроглицеринъ,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{O}.\text{NO}_2)_2$  получается при нитрированіи глицерина азотной кислотой уд. вѣса 1,5 и безъ сѣрной кислоты; онъ растворимъ въ водѣ и кислотѣ, такъ что при нейтрализаціи избытка кислоты  $\text{CaCO}_3$  онъ выдѣляется; или же нитруютъ глицеринъ азотной кислотой съ прибавкой небольшого количества сѣрной кислоты, такъ что получается смѣсь три- и динитроглицерина, которая при отношеніи 60:40 не замерзаетъ при зимнихъ холодахъ (Кастропъ).—Динитрохлоргидринъ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{O}.\text{NO}_2)_2$ , получается при нитрированіи моноклоргидрина,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH})_2$ , обыкновенной смѣсью  $\text{NO}_3\text{H}$  и  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; онъ представляетъ собой нерастворимое, не замерзающее масло. Полиглицерины также могутъ быть подвергнуты нитрированію, при чемъ, напр., получается тетранитродиглицеринъ. Будутъ ли имѣть какое-либо значеніе эти новые нитроглицерины, пока остается неизвѣстнымъ.

## Динамитъ.

Чистый нитроглицеринъ никогда не употребляется для взрывовъ, такъ какъ онъ можетъ взорвать уже при перевозкѣ. Первоначально Нобель пытался сдѣлать нитроглицеринъ способнымъ къ перевозкѣ прибавкой къ нему метилового спирта, но въ 1867-мъ году онъ разрѣшилъ вопросъ, открывъ динамитъ, т. е. смѣсь нитроглицерина съ кизельгуромъ. Рыхлый люнебургскій кизельгуръ можетъ вбирать въ себя тройное по вѣсу количество нитроглицерина, при чемъ получается пластическая масса, вполне безопасная при обращеніи съ ней. Этотъ кизельгурный динамитъ послужилъ прототипомъ для цѣлаго ряда динамитовъ, т. е. смѣсей нитроглицерина съ различными пористыми веществами.

А. Динамиты съ недѣльными основаніями: кизельгурный динамитъ, Нобелевскій динамитъ № 1. Въ немъ содержится обыкновенно 75% нитроглицерина и 25% кизельгура съ примѣсью  $\frac{1}{2}\%$  соды. Другія индифферентныя вещества, какъ: каолинъ, мѣлъ, охра,—менѣе пригодны для этой цѣли. Смѣсь



спрессовываютъ въ формѣ патроновъ, длиной въ 6—10 сант. и толщиной въ 1—2 сант. и завертываютъ въ промасленную бумагу; патроны не должны давать капли.

Кизельгурный динамитъ переносить хорошо тряску при перевозкѣ, но взрываетъ отъ ударяющаго ядра. При простомъ зажиганіи одинъ патронъ сгораетъ безъ взрыва, большія же количества могутъ взорвать. Если его нагревать долгое время при температурѣ выше 60°, напр. на печи, или быстро нагрѣть до 180°, то онъ взрываетъ. Капсюль изъ гремучей ртуты, взрывая и производя большое давленіе, всегда вызываетъ взрывъ динамита, сопровождающійся большимъ дробящимъ дѣйствіемъ; при неудовлетворительномъ запалѣ можетъ вмѣсто взрыва произойти медленное сгораніе, при которомъ, между прочимъ, образуется масса газообразныхъ окисловъ азота.

Для взрывовъ подъ водой динамитъ мало пригоденъ, такъ какъ съ водой выдѣляетъ нитроглицеринъ.

В. *Динамиты съ дѣтельными основаніями.* Кизельгуръ является недѣтельнымъ балластомъ, увеличивающимъ объемъ и уменьшающимъ количество производимой работы. Его можно отчасти или вполне замѣнить другими твердыми веществами, принимающими участіе во взрывѣ, особенно углеродистыми, которыя связывали бы избытокъ кислорода нитроглицерина. Примѣси прибавляются также для того, чтобы сдѣлать дѣйствіе менѣе дробящимъ или удешевить взрывчатое вещество. Въ *целлюлозномъ динамитѣ* всасывающимъ веществомъ являются полубугленныя древесныя волокна; *карбониты* фабрики Шлебуша содержатъ азотнокислыя соли и муку; *Нобелевскій динамитъ* № 3: 15% нитроглицерина и 85% порошка, состоящаго изъ 84,5%  $\text{NaNO}_3$ , 0,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 15% каменноугольнаго порошка (называется также *рекситомъ*) и многіе другіе. Но наиболѣе важнымъ изъ всѣхъ динамитовъ является

### Взрывчатая желатина,

приготавливаемая Нобелемъ съ 1875 года; по энергіи и безопасности она далеко превосходитъ кизельгурный динамитъ и все болѣе и болѣе вытѣсняетъ послѣдній. Взрывчатая желатина состоитъ изъ 91—93% нитроглицерина и 7—9% коллодіоннаго хлопка, который также взрывчатъ. Послѣдній растворяется въ нагрѣтомъ до 50° нитроглицеринѣ въ количествѣ до 10%; при охлажденіи смѣсь застываетъ въ твердый прозрачный студень уд. в. 1,6, который легко мѣется и формируется въ патроны. Коллодіонный хлопокъ (см. стр. 189) долженъ содержать по возможности больше азота, но вмѣстѣ съ тѣмъ быть растворимымъ въ нитроглицеринѣ. Смѣшеніе обоихъ матеріаловъ производится въ большихъ мѣдныхъ водяныхъ баняхъ при 45°, при помѣшиваніи деревянной лопаткой.

Взрывчатая желатина обладаетъ среди всѣхъ техническихъ взрывчатыхъ веществъ наивысшей энергіей и превосходитъ въ этомъ отношеніи даже чистый тринитроглицеринъ, такъ какъ избыточный кислородъ послѣдняго сжигаетъ избыточный С и Н коллодіоннаго хлопка. Она еще менѣе чувствительна, чѣмъ кизельгурный динамитъ, и можетъ взрывать только отъ специальныхъ, весьма энергичныхъ запаловъ, но зато взрываетъ навѣрняка и съ крайне бризантнымъ дѣйствіемъ. Нитроглицеринъ изъ нея не вытекаетъ и потому она устойчива и подъ водой.

Для производства взрывовъ также широко примѣняются *желатиновые динамиты*, состоящіе изъ смѣси взрывчатой желатины съ большимъ или меньшимъ количествомъ различныхъ порошкообразныхъ веществъ; примѣси эти дѣлаются для удешевленія взрывчатыхъ веществъ, а также для уменьшенія ихъ бризантности. Такъ напр., при прокладкѣ Симплонскаго туннеля, кромѣ взрывчатой желатины, примѣнялись еще: желатина II, состоящая изъ 83% нитроглицерина, 6% коллодіоннаго хлопка, 9%  $\text{NaNO}_3$  и 3% древесныхъ опилокъ, и желатина III, содержащая тѣ же самыя вещества въ отношеніи 57,5; 2,5; 32 и 8%. Весьма сильный эффектъ даютъ смѣси желатиннаго динамита съ аммоніевой селитрой (ср. стр. 190).

## Пироксилинъ (хлопчатобумажный порошок).

Клѣтчатка,  $\text{pC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , легко превращается смѣсью сѣрной и азотной кислотъ въ эфиръ азотной кислоты; смотря по крѣпости кислоты, въ одну частицу клѣтчатки вступаетъ отъ 2 до 6 нитро группъ. Техническое значеніе имѣютъ:

Тетранитроклѣтчатка, коллодіонный хлопокъ  $\text{pC}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6(\text{ONO}_2)_4$  съ 11,11% N

Пентанитроклѣтчатка, пироксилинъ  $\text{pC}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5(\text{ONO}_2)_5$  съ 12,75% N

Гексанитроклѣтчатка, пироксилинъ  $\text{pC}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{ONO}_2)_6$  съ 14,14% N

Исходнымъ матеріаломъ до сихъ поръ служить очищенная и лишенная жира вата, рѣже — целлюлоза изъ дерева, такъ какъ она, вслѣдствіе трудностей очистки, оказывается слишкомъ дорогой.

Нитрованіе ведется, какъ и при глицеринѣ, смѣсью кислотъ — 1 ч.  $\text{NO}_3\text{H}$  съ 2—3 частями  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , содержащей 5—15% воды; для высоко нитрированного хлопка требуется очень крѣпкая смѣсь, для коллодіонного хлопка — содержащая большее количество воды. Степень нитрированія зависитъ отъ концентраціи кислоты, а также отъ относительнаго содержанія  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , но не отъ продолжительности дѣйствія. Такъ какъ наполненные воздухомъ полости волоконъ затрудняютъ прониканіе въ нихъ кислоты, то оставляютъ стоять съ кислотой на 1—2 часа. Вслѣдствіе большого объема, свойственнаго хлопку, приходится работать съ большимъ избыткомъ кислоты, которую вновь пускаютъ въ работу послѣ подбавки свѣжей смѣси.

Лучше всего идетъ работа въ нитрирующихъ центрофугахъ Сельвига и Ланге, изображенныхъ на рис. 85. Въ кожухѣ  $g$  изъ чугуна или желѣза, укрѣпленномъ на прочномъ каменномъ фундаментѣ, вращается вертикальная ось  $a$  съ продырявленнымъ желѣзнымъ барабаномъ  $T$ , имѣющимъ въ діаметръ 1000 мм. Ось поворачивается своимъ нижнимъ концомъ въ подпятникъ при  $f$ , верхній же

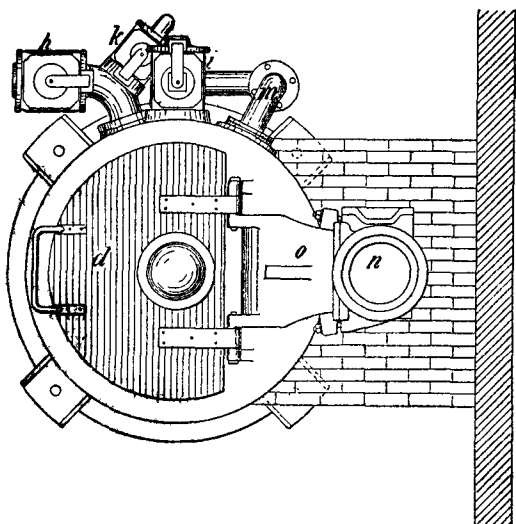
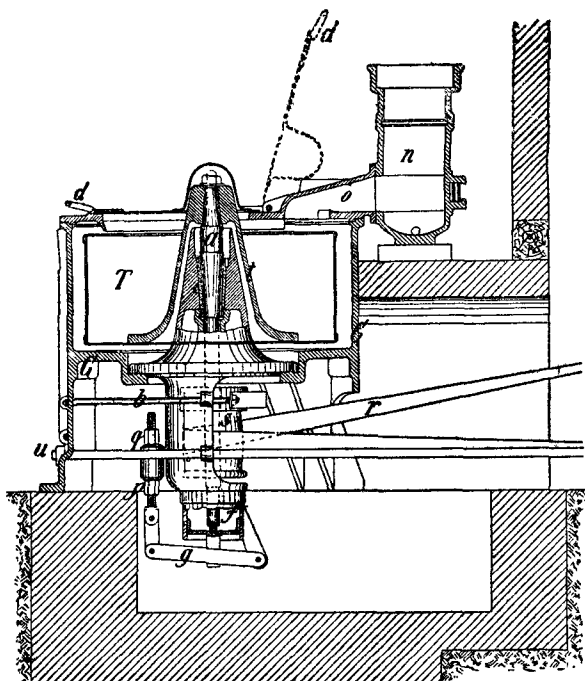


Рис. 85.

ея конецъ проходить черезъ коническую втулку *с*. Приборъ приводится въ движеніе изъ сосѣдняго помѣщенія при помощи передаточнаго ремня *г* и укрѣпленнаго на оси шкива *з*. Посредствомъ штанги *и* можно сдвинуть въ сторону ремень и остановить центрофугу тормозомъ *б*. По мѣрѣ изнашиванія втулки ось спускаютъ ниже при помощи рычага *д* и установочныхъ винтовъ *р* *q*. Для впуска и спуска нитрующей кислоты служатъ трубки *h* *i* *k* *т*. Кислые пары отсасываются черезъ чугунную насадку *о* въ глиняную трубу *п*; *д*—легкая крышка изъ желѣза или алюминія; подшипники по возможности защищены отъ соприкосновенія съ кислотой и кислыми парами.

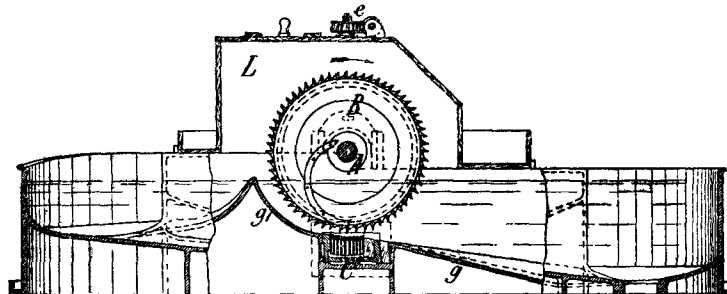


Рис. 86.

Прежде всего наполняютъ барабанъ и кожухъ нитрующей смѣсью, потомъ вносятъ 12—13 кгр. ваты, которую сильно уминаютъ алюминиевыми вилами. Кислые пары, свободные отъ примѣси паровъ азотистой кислоты, отсасываются (крышка въ это время остается открытой) при помощи глиняныхъ эксгаусторовъ (стр. 53); при маломъ числѣ оборотовъ кислота циркулируетъ въ барабанѣ. Послѣ окончанія реакціи открываютъ спусковой кранъ

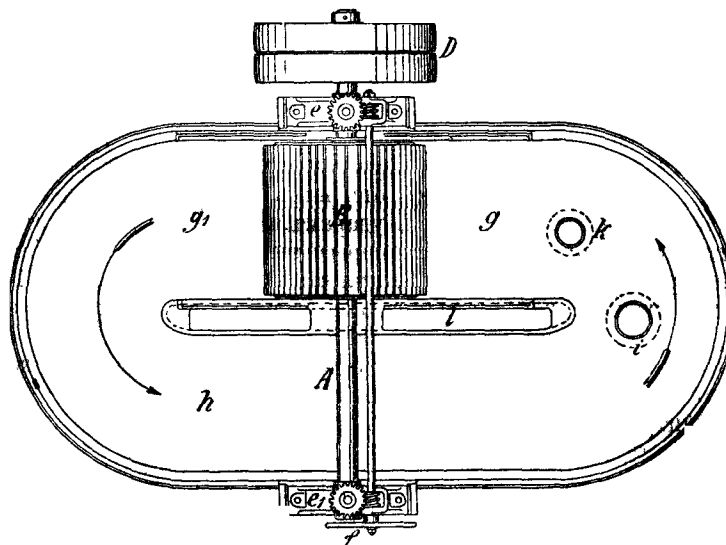


Рис. 87.

и спускаютъ главную массу кислоты, остальную же часть жидкости отдѣляютъ, пуская въ дѣйствіе центрофугу и закрывъ при этомъ крышку; не вполне свободный отъ кислоты, легко воспламеняющійся хлопчатобумажный порошокъ переноситъ въ рядомъ находящійся наполненный текучей водой аппаратъ, откуда токомъ воды онъ относится въ промывное отдѣленіе. Одна центрофуга при 8 зарядахъ въ 10 часовъ доставляетъ 135 кгр. пироксилина изъ 100 кгр. хлопка.

Далѣе слѣдуетъ промываніе и варка съ водой, затѣмъ разрѣзаніе въ разрѣзывающемъ голлендерѣ, повторное многочасовое кипяченіе съ водой и тщательная промывка въ

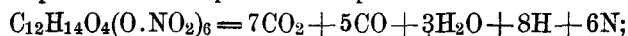
аппаратахъ съ мѣшалками, при чемъ иногда примѣшиваютъ 0,5% углекислаго кальція; въ заключеніе слѣдуетъ отжиманіе на центрофугахъ. Вывариваніе является безусловно необходимымъ для приданія устойчивости продукту; продолжительность вывариванія можетъ быть сокращена, если его вести въ котлахъ подъ давленіемъ 3—5 атмосферъ; сушеніе въ сушильных камерахъ при 30—40° сопряжено съ опасностью, потому что сухая гремучая вата способна электризоваться и при треніи давать искры; поэтому воду вытѣсняютъ промывкой спиртомъ и для этого центрофугируютъ продуктъ со спиртомъ въ особыхъ центрофугахъ. Послѣ этой операціи продуктъ, предназначенный для выдѣлки бездымнаго пороха, поступаетъ непосредственно въ сосуды для желатинированія (см. стр. 192).

Рис. 86 и 87 изображаютъ голлендеръ (для измельченія и разрыванія пироксилина) Грузоновскаго завода Фридриха Круппа; совершенно такой же голлендеръ примѣняется обыкновенно для приготовленія бумажной массы изъ тряпья или клѣтчатки. Измельчаемая масса, размѣшенная съ водой, приводится въ круговое движеніе въ чугунномъ корытѣ съ продольной стѣнкой *l* и съ своеобразно волнистымъ дномъ. Разрывъ, данный на рисункѣ, изображаетъ въ серединѣ одну часть, а по бокамъ—другую часть формы дна. Около горизонтальной оси *A* вращается барабанъ *B* съ посаженными на него бронзовыми ножами; подъ нимъ, въ части дна, поднимающейся въ видѣ сѣдла, находится планка (порогъ) *C* со стоячими бронзовыми ножами, такъ что масса, приводимая въ движеніе вращающимся барабаномъ, разрывается, проходя между двумя рядами ножей. Барабанъ, на которомъ насажены ножи, можно подымать и опускать при помощи маховичка *f* и винтовыхъ шпинделей *e e*. Деревянная крышка *L* мѣшаетъ разбрызгиванію жидкости; отверстія *i* и *k* служатъ для опоражниванія аппарата.

Въ голлендерѣ для промыванія съ одной стороны находится мѣшалка, съ другой, вмѣсто барабана съ ножами, поставленъ промывной барабанъ, обтянутый шелковымъ газомъ, который пропускаетъ въ себя кислыя промывныя воды, но задерживаетъ волокна; въ аппаратѣ постоянно притекаетъ свѣжая вода.

Пироксилинъ, хлопчатобумажный порошокъ, гремучая вата гекса- и пента-нитроклѣтчатка, изготовляется съ содержаніемъ 13,4—12,6% азота. По своей виѣшней рыхлой волокнистой структурѣ онъ вполне похожъ на обыкновенную вату, но весьма легко загорается; на открытомъ воздухѣ онъ вспыхиваетъ безъ всякаго треска и сгораетъ безъ дыма и остатка. Вначалѣ, вплоть до 1870 года, не удавалось получить его въ видѣ прочныхъ устойчивыхъ препаратовъ: незначительные остатки кислотъ и другихъ непостоянныхъ примѣсей вызываютъ при лежаніи его постепенное саморазложеніе, которое можетъ закончиться взрывомъ. Абель въ Англіи (начиная съ 1870 года) сталъ дѣлать устойчивымъ пироксилинъ, подвергая его размалыванію и т. д. (стр. 187), и показалъ, что сильно спрессованный пироксилинъ, снабженный сильными запалами изъ гремучей ртуты, взрывается отъ нихъ со страшной силой, но нечувствителенъ по отношенію къ слабымъ ударамъ. Еще менѣе чувствителенъ онъ во влажномъ состояніи; поэтому его спрессовываютъ подъ давленіемъ 500—1000 атм. въ призмы уд. вѣса 1,1—1,3, при чемъ въ немъ остается до 10% воды. Такіе влажные куски можно распиливать и пробуривать, но отъ запала съ сухимъ пироксилиномъ они взрываютъ весьма бризантно.

Кислородъ въ нитроцеллюлозахъ содержится въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ сколько его требуется для полного сгоранія. Подъ большимъ давленіемъ взрывъ гексанитросоединеній протекаетъ приблизительно по такому уравненію:



при болѣе слабомъ давленіи образуется болѣе  $\text{CO}$  и  $\text{H}$ , а также окислы азота и  $\text{HCN}$ ; при болѣе сильномъ—болѣе  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ . Теплота взрыва для пироксилина съ 13,4%  $\text{N}$  равняется приблизительно 1050 Кал. (вода въ видѣ пара подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ); для коллоиднаго хлопка съ 11%  $\text{N}$  теплота эта—около 850 Кал. Температура при взрывѣ гораздо ниже, чѣмъ у нитроглицерина, такъ какъ и выдѣляющаяся теплота меньше и удѣльный объемъ газа болѣе (стр. 177).

Высоконитрованный хлопокъ растворяется только въ ацетонѣ или уксусномъ эфирѣ (съ трудомъ), продуктъ же съ содержаніемъ 12,7%  $\text{N}$  разбухаетъ въ студень въ смѣси спирта и эфира. Содержаніе азота опредѣляется въ нитрометрѣ. Для испытанія на устойчивость нагреваютъ до 135° и измѣряютъ время, въ теченіе котораго появляются красныя пары (25—30 минутъ), или же точно опредѣляютъ количество выдѣляющейся при 135° въ единицу

времени окиси азота. Прибавление основных веществ не повышает устойчивости доброкачественных продуктов. Получить нитроцеллюлозу с содержанием азота выше 13,9% до сих пор не удалось. По всей вероятности, все разновидности нитроклѣтчатки являются производными не самой клѣтчатки, а гидроцеллюлозы высокаго молекулярнаго состава, которые соответствуют декстринамъ. Для обыденныхъ взрывныхъ работъ пироксилинъ мало примѣняется, такъ какъ онъ и дороже, и обладаетъ меньшей взрывной силой, чѣмъ динамитъ. Онъ примѣняется: 1) для изготовленія военнаго бездымнаго пороха, 2) какъ военное взрывное вещество для взрыва туннелей, мостовъ и минъ (на ряду съ пикриновой кислотой), 3) въ морскомъ дѣлѣ для торпедъ и подводныхъ минъ, которые заряжаются исключительно мокрымъ прессованнымъ пироксилиномъ. Обыкновенныя торпеды, въ формѣ рыбы, содержатъ въ головной части зарядъ въ 50—100 кгр. пироксилина, сжатого гидравлическимъ прессомъ въ форму сахарной головы до уд. вѣса 1,3; движеніе торпеды производится при помощи сжатого воздуха.

*Коллодіоннымъ* хлопкомъ называютъ тѣ сорта слабо нитрованной целлюлозы, которые легко растворяются въ смѣси спирта и эфира (2:1); главнымъ образомъ, сюда относится тетранитросоединеніе съ содержаніемъ около 11% N. Существуютъ, впрочемъ, и болѣе богатыя содержаніемъ азота нитроцеллюлозы (у которыхъ, вѣроятно, значительно проявленъ гидролизъ молекулы целлюлозы), растворимыя въ смѣси спирта и эфира; съ другой стороны, имѣются и нерастворимыя тетранитросоединенія. Въ техникѣ взрывчатыхъ веществъ коллодіонный хлопокъ употребляется для желатинированія нитроглицерина (взрывчатая желатина, нитроглицериновый порохъ), и въ такомъ случаѣ онъ долженъ легко растворяться въ нитроглицеринѣ и обладать большимъ содержаніемъ азота.

Растворъ коллодіоннаго хлопка въ смѣси спирта и эфира называется *коллодіемъ*; при испареніи раствора остается прозрачная эластичная кожа. Коллодій находитъ примѣненіе въ фотографіи, хирургіи, въ производствѣ лаковъ, фильмовъ, для пропитыванія аэровскихъ тканей и для многихъ другихъ цѣлей. Сильно концентрированный растворъ коллодіа является исходнымъ матеріаломъ для полученія *искусственнаго шелка* Шардонне.

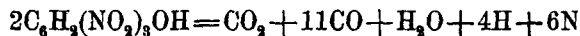
Весьма большое значеніе имѣетъ *целлюлоидъ*, изготовляемый изъ коллодіоннаго хлопка и камфоры. Тонко измельченный, вываренный въ водѣ коллодіонный хлопокъ отжимаютъ на центрофугахъ и пробѣливаютъ спиртомъ; далѣе его желатинируютъ камфорой (1 ч. на 2—3 ч. коллодіоннаго хлопка) и спиртомъ, мѣсятъ вальцами, прессуютъ въ тепломъ состояніи въ куски, разрѣзываютъ, сушатъ и отпрессовываютъ между полированными металлическими досками; при нагреваніи камфора (т. пл. 175°) дѣйствуетъ на коллодіонный хлопокъ какъ растворяющее, желатинизирующее вещество. Целлюлоидъ представляетъ собою эластичный, а при нагреваніи проявляющій пластическія свойства продуктъ; онъ обладаетъ красивымъ блескомъ и, при изготовленіи его изъ самыхъ чистыхъ, хорошо отбѣленныхъ матеріаловъ, вполне безцвѣтенъ; въ тонкихъ листикахъ онъ прозраченъ какъ стекло. Обладаетъ слабымъ камфорнымъ запахомъ и можетъ принять различную окраску, даже узорчатую, если при изготовленіи его добавить красящихъ веществъ. Изъ него выдѣлываютъ мячи, гребенки, ручки для палокъ, фильмыя пленки и всякія имитации слоновой кости, черепахи, янтара и твердаго каучука; по сравненію съ послѣднимъ онъ имѣетъ то преимущество, что можетъ быть какъ безцвѣтнымъ, такъ и окрашеннымъ въ какой угодно цвѣтъ. При зажиганіи онъ сгораетъ быстро, но безъ взрыва и не долженъ подвергаться измѣненіямъ при нагреваніи до 125° и выше; всякія минеральныя подмѣси понижаютъ его горючесть. Такъ какъ природная японская камфора  $C_{10}H_{16}O$  послѣднее время сильно вздорожала, то недавно открытый синтезъ камфоры долженъ имѣть большое значеніе для целлюлоидной промышленности. Былъ предложенъ цѣлый рядъ суррогатовъ коллодіоннаго хлопка для указанныхъ цѣлей, но на практикѣ они не привились.

### Пикриновая кислота.

Высоко нитрированные настоящіе нитросоединенія ароматическаго ряда обладаютъ взрывчатыми свойствами, подобно азотнокислымъ эфирамъ глицерина и клѣтчатки. Примѣняются *тринитробензолъ*  $C_6H_3(NO_2)_3$  съ т. пл. 121°, *тринитротолуолъ* —  $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$  съ т. пл. 82°, *динитробензолъ*, *динитротолуолъ* и т. д.; но, въ виду недостаточнаго содержанія въ нихъ кислорода, ихъ употребляютъ только въ смѣси съ азотнокислыми солями и т. д.

Наиболѣе важнымъ представителемъ этой группы взрывчатыхъ веществъ является *пикриновая кислота*, *тринитрофенолъ*  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ , извѣстная

уже около 100 летъ и примѣнявшаяся какъ желтая краска; выдающіяся взрывчатые свойства ея были открыты только въ 1885 году Тюреномъ (мелинитъ). Пикриновая кислота кристаллизуется свѣтложелтыми листочками съ т. пл. 122°; въ холодной водѣ она плохо растворима, въ горячей довольно легко; она обладаетъ сильно горькимъ вкусомъ, весьма ядовита и проявляетъ свойства сильной кислоты. При зажиганіи или при умеренномъ ударѣ она не взрываетъ, но отъ запала гремучей ртути взрываетъ съ громадной брызгантностью, въ особенности если находится въ сплавленномъ или спрессованномъ состояніи; точно такъ же, если большія количества ея загорѣлись, то отъ получающагося газоваго давления можетъ произойти брызгантный взрывъ (Гриссгеймъ 1901). Разложеніе при взрывѣ совершается по уравненію:



съ выдѣленіемъ 800 Калорій; кромѣ того, обыкновенно образуются въ нѣкоторомъ количествѣ ядовитая синильная кислота и окислы азота.

Для получения ея смѣшиваютъ равномолекулярныя количества чистаго фенола  $C_6H_5OH$  и 66°-ной сѣрной кислоты, нагреваютъ, чтобы образовалась фенол-сульфокислота и нитрируютъ холодною азотной кислотой; фенолъ при этомъ отчасти осмоляется. Всю эту операцию проводятъ въ большихъ каменныхъ сосудахъ съ мѣшалками и паровыми кожухами; подъ конецъ температуру доводятъ до 100°. Выкристаллизовавшуюся сырую пикриновую кислоту пробѣлываютъ и перекристаллизовываютъ изъ воды. Болѣе трехъ нитрогруппъ въ фенолѣ ввести не удалось.

Пикриновая кислота примѣняется какъ военное взрывчатое вещество для взрыванія туннелей, мостовъ и т. д. (вмѣстѣ съ пироксилиномъ); въ другихъ странахъ она идетъ на приготовленіе „брызгантныхъ“ гранатъ въ формѣ мелинита, лиддита, эвразита. Въ гранатахъ ее прессуютъ или же вводятъ въ видѣ сплавленныхъ кусковъ; чтобы уменьшить опасность взрыва при расплавленіи, къ ней прибавляютъ 5—10% тринитротолуола съ т. пл. 82°, понижающаго ея точку плавленія. Въ горномъ дѣлѣ пикриновая кислота не примѣняется изъ-за развиваемыхъ ею ядовитыхъ газовъ.

Пикриновыя соли взрываютъ гораздо легче, чѣмъ сама кислота; соли калия и натрія взрываютъ уже при слабомъ давленіи и при зажиганіи, соль аммонія—пикратъ аммонія  $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ —нѣсколько труднѣе. Во Франціи и Англіи дѣлаютъ попытки примѣненія пикратовъ для начинки гранатъ и для оружіяго пороха, но въ настоящее время попытки эти оставлены.

### Безопасныя взрывчатые вещества.

Въ каменноугольныхъ копяхъ требуются такія „безопасныя взрывчатые вещества“, которыя не могли бы вызывать взрывовъ рудничнаго газа и смѣси угольной пыли съ воздухомъ. Такая относительная безопасность достигается пониженіемъ температуры взрыва (1800—2000°) и болѣе краткой продолжительностью воспламененія; такое же вліяніе оказываютъ болѣе низкое давленіе газовъ и короткое пламя. Наиболѣе опаснымъ является обыкновенный порохъ, который хотя и не даетъ высокой температуры при воспламененіи, но послѣднее происходитъ сравнительно долго; въ виду этого употребленіе его въ каменноугольныхъ копяхъ воспрещено въ Рурской области съ 1902-го года. Точно такъ же признаны опасными и обыкновенные сорта динамита въ виду высокой температуры ихъ воспламененія и высокаго давленія образуемыхъ ими газовъ.

Существуетъ два типа безопасныхъ взрывчатыхъ веществъ: 1) съ амміачной селитрой и 2) карбониты. Главной составной частью первыхъ является азотнокислый аммоній  $NH_4NO_3$ , который самъ по себѣ взрываетъ при дѣйствіи энергичныхъ запаловъ. Разложеніе его происходитъ по уравненію  $NO_3NH_4 = N_2 + 2H_2O + O$ , при чемъ на 1 кгр. выдѣляется около 300 Кал. (вода въ парообразномъ состояніи); газы разложенія состоятъ, главнымъ образомъ, изъ водяного пара. При зажиганіи и при дѣйствіи слабыхъ ударовъ азотнокислый аммоній является весьма индифферентнымъ веществомъ. При смѣшеніи

его съ небольшимъ количествомъ углеродистыхъ примѣсей, рассчитаннымъ на выделяющійся при разложеніи кислородъ, получаются весьма энергичныя по своему дѣйствию смѣси; благодаря большому объему газовъ онѣ имѣютъ низкую температуру взрыва, вполне безопасны при обращеніи съ ними, устойчивы на холоду, не даютъ удушливыхъ газовъ, но очень гигроскопичны; онѣ нуждаются въ хорошей упаковкѣ, которая, впрочемъ, часто уменьшаетъ ихъ безопасность.

Еще болѣе безопасными являются *карбониты*, представляющіе смѣси взятыхъ въ различныхъ отношеніяхъ нитроглицерина, селитры и муки; они содержатъ въ избыткѣ углеродъ и даютъ много дыма съ большимъ содержаніемъ окиси углерода. Въ большомъ употребленіи находятся „желатинные карбониты“ и „фёрдитъ“, представляющіе желатинированныя смѣси нитроглицерина, азотно-амміачной соли и т. д. съ прибавкой 20—25%  $\text{NaCl}$  ( $\text{KCl}$ ); послѣднее вещество, затрачивая на свое испареніе тепло, понижаетъ температуру взрыва. Въ Рурской области изъ многочисленныхъ сортовъ безопасныхъ взрывчатыхъ веществъ примѣняютъ, главнымъ образомъ, слѣдующіе:

Даменитъ А (Кастроцъ).

91,3%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   
6,5 „ нафталина  
2,5 „  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Кал. : 914

Темпер. (вычисл.) : 2064°.

Робуритъ І (Виттенъ).

87,5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   
7,0 „  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$   
0,5 „  $\text{KMnO}_4$   
5,0 „  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Кал. : 912

Темпер. (вычисл.) : 1616°.

Угольный карбонитъ (Шлебушъ).

25% нитроглицерина  
34 „  $\text{KNO}_3$   
1 „  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   
39,5 „ ржаной муки (съ 2,5%  $\text{H}_2\text{O}$ )  
0,5 „  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Кал.: 628

Темп. (вычисл.) : 1845°.

Фёрдитъ І (Фёрде).

25,5% нитроглицерина  
1,5 „ коллодіоннаго хлопка.  
5,0 „ нитротолуола  
4,0 „ декстрина  
3,0 „ глицерина  
37,0 „ аммоніевой селитры  
24,0 „  $\text{KCl}$

Кал. : 774

Темп. (вычисл.) : 2287°.

Въ Рурской области въ 1898-мъ году угольная промышленность израсходовала для своихъ нуждъ: 332 тонны обыкновеннаго пороха, 2248 тоннъ динамита, 427 тоннъ карбонита и 1026 тоннъ взрывчатыхъ веществъ, содержащихъ азотнокислый аммоній; динамитъ (главнымъ образомъ, желатинированный динамитъ) употреблялся для взрыва каменныхъ породъ. Для добыванія 1 тонны угля расходовалось 79 гр. взрывчатыхъ веществъ (включая запалы) цѣной въ 10,6 пфен.

### Бездымный порошокъ.

Обыкновенный черный порошокъ, въ сущности, не подвергался измѣненіямъ въ теченіе нѣсколькихъ столѣтій; только при примѣненіи его для большихъ орудій стали, въ виду необходимости замедлить сгораніе порохового заряда, готовить болѣе крупныя пороховыя зерна и уплотнять его; такимъ путемъ и былъ выработанъ прессованный порошокъ (черный и бурый). Но основныя матеріалы, изъ которыхъ изготовлялся обыкновенный порошокъ, не давали возможности удовлетворить требованія на порошокъ съ большей энергіей.

Въ 1870—1875-мъ годахъ во Франціи былъ сдѣланъ цѣлый рядъ опытовъ по приготовленію „пикратнаго пороха“: таковъ, напр., порошокъ Брюжера съ 43% пикрата аммонія и 57%  $\text{KNO}_3$ , проявляющій значительно большую энергію, чѣмъ обыкновенный порошокъ. Далѣе, были поставлены опыты надъ желатинообразными смѣсями пикриновой кислоты съ коллодіемъ (Тюрпенъ), которые и привели Вьелля (въ 1886-мъ году) къ изобрѣтенію бездымнаго по-

роха. Вследствие удалось при зажигании пироксилина запалом из гремучей ртути понизить бризантность темъ, что вследствие обработки искуснымъ эфиромъ пироксилинъ принималъ плотное „желатинированное“ состояніе, чего нельзя было достигнуть простымъ прессованіемъ. Въ 1888-мъ году появились сорта нитроглицеринового пороха Нобеля, и съ тѣхъ поръ во всѣхъ арміяхъ прежній черный порохъ уступилъ мѣсто бездымному пороху.

Для ружей, которыми снабжена пѣхота, почти повсюду теперь примѣняется бездымный порохъ. Для него берутъ пироксилинъ съ содержаніемъ около 12—12,8% N (т. е. по составу близкій къ пентанитроклѣтчаткѣ) и желатинируютъ его смѣсью спирта и эфира. Полное желатинированіе, которое получается при дѣйствіи искуснаго эфира или ацетона, въ данномъ случаѣ излишне; смѣсь же спирта и эфира желатинируетъ только отчасти. Смоченный спиртомъ пироксилинъ (см. стр. 188) замѣшиваютъ съ желатинирующей жидкостью въ особыхъ сосудахъ, при чемъ онъ превращается въ просвѣчивающую, буроватую пластическую массу, которую затѣмъ раскатываютъ въ тонкія пластины или прессуютъ въ квадратныя палочки и затѣмъ разрѣзаютъ на тонкіе листики (листовой порохъ), или же прессуютъ на штампахъ въ длинныя трубочки, которыя потомъ разрѣзываются на длинныя или короткіе кусочки (трубочный порохъ). Затѣмъ еще разъ вывариваютъ съ водой, высушиваютъ и подъ конецъ слегка покрываютъ графитомъ, для устраненія появленія электричества отъ тренія. Часть желатинирующаго состава остается въ порохѣ.

Для германскихъ военныхъ ружей модели 1888 г. употребляется порохъ въ листочкахъ съ поверхностью въ 1,7 кв. мил. и 0,25 мил. толщины. Ихъ готовятъ, желатинируя 100 частей гремучей ваты (12,6—12,8% N)—2-мя частями камфоры, 70 ч. искуснаго эфира и 30 ч. спирта; въ готовомъ видѣ онъ слегка пахнетъ искуснымъ эфиромъ. Новый S-порохъ для модели 1898-го года состоитъ изъ листочковъ въ 1 кв. мил. поверхности; порохъ желатинированъ камфорой и смѣсью спирта съ эфиромъ, при чемъ содержащаяся въ немъ камфора нѣсколько понижаетъ скорость горѣнія. Аналогичнымъ образомъ изготовляются военные пороха Австріи, Франціи, Россіи, Японіи и Соединенныхъ Штатовъ, а также порохъ для нѣмецкихъ полевыхъ орудій C/96, который, впрочемъ, имѣетъ форму длинныхъ тонкихъ трубочекъ.

*Нитроглицериновый порохъ* Нобеля первоначально состоялъ изъ 50% нитроглицерина и 50% коллодіоннаго хлопка; при особыхъ условіяхъ (подъ водой при 50°) эти вещества, взятые въ указанномъ соотношеніи, превращаются въ однородную желатинообразную массу. Прототипомъ такого пороха являлась Нобелевская взрывчатая желатина, бризантность которой была значительно понижена путемъ уменьшенія содержанія нитроглицерина. Послѣ многолѣтняго употребленія его, впрочемъ, оказалось, что такой высокопроцентный нитроглицериновый порохъ, вследствие развитія высокой температуры при его горѣніи, быстро выжигалъ внутренній ходъ стволовъ ружей и орудій, такъ что теперь повсюду стали примѣнять болѣе низкіе нитроглицериновые пороха съ содержаніемъ 30—20% нитроглицерина и 70—80% коллодіоннаго хлопка. Для изготовленія такого хлопка необходима, впрочемъ, прибавка еще одного растворителя и, кромѣ того, для повышенія устойчивости—примѣсь 1—2% дифениламина (Кольнъ-Роттвейль). Такая смѣсь служитъ военнымъ порохомъ въ Италіи подъ названіемъ „филита“—въ видѣ нитей—и „баллистита“—въ видѣ кубиковъ (кубическій порохъ); кромѣ того, она примѣняется въ видѣ кубиковъ, призмъ и трубокъ для тяжелыхъ полевыхъ и морскихъ орудій въ большинствѣ странъ, а также и въ Германіи.

Весьма похожъ на баллиститъ—англійскій *кордитъ* въ видѣ шнуровъ, употребляемый въ сухопутной арміи и во флотѣ; онъ изобрѣтенъ въ 1889-мъ году Абелемъ и Дьюаромъ и состоитъ изъ 58% нитроглицерина, 37% пироксилина съ 13,3% N и 6% вазелина, желатинированныхъ при помощи ацетона; изготовлялся онъ на государственныхъ заводахъ



въ Вельсемскомъ аббатствѣ и на большомъ заводѣ въ Ардирѣ (Шотландія), принадлежащемъ Нобелевскому тресту. Кордита такого состава, съ большимъ содержаніемъ нитроглицерина, въ настоящее время замѣненъ въ Англіи *МД—кордитомъ* съ 30% нитроглицерина, 65% пироксилина и 5% вазелина; послѣдній имѣетъ назначеніе замедлять горѣніе и смазывать стволъ орудія.

На рис. 88 и 89 изображенъ тонкопрокатный вальцевый станокъ для бездымнаго пороха Грузонозскаго завода Фр. Круица. Оба гладкихъ изъ отбѣленного чугуна валка *А* и *В* внутри имѣютъ полость и снабжены сальниками *п* и *о* для введенія теплой или холодной воды; скребокъ *т* не позволяетъ пороховой массѣ приставать къ валкамъ. Нижній валокъ установленъ неподвижно, верхній же можно передвигать при помощи винтового шпинделя и маховичка *h* и устанавливать строго (до  $\frac{1}{100}$  мм.) параллельно нижнему валку; послѣ установки его прочно закрѣпляютъ въ такомъ положеніи. Нижній валокъ приводится въ движеніе при помощи ременнаго шкива *С* и зубчатаго колеса *Е*, верхній же при помощи *f* и *g*. Прежде чѣмъ поступить въ вышеописанный аппаратъ желатинированная масса предварительно пропускается черезъ подготовительный вальцовый станокъ. По выходѣ изъ тонко-прокатнаго стана желатинный пластъ переходитъ на рѣзальную машину, гдѣ валки съ ножами разрѣзываютъ его на длинныя полосы, а вращающіеся поперечные ножи разрѣзываютъ эти полосы на отдѣльные листочки.

Въ качествѣ охотничьяго пороха служатъ сорта *зернистаго* бездымнаго пороха, прототипомъ которыхъ можно считать порохъ Шульце, самый старый изъ всѣхъ видовъ пироксилиноваго пороха. Онъ состоитъ изъ маленькихъ бѣлыхъ круглыхъ зернышекъ и представляетъ смѣсь баритовой селитры съ пронитрованной древесной мукой. Тройндорфскій охотничій порохъ состоитъ изъ пироксилина (преимущественно), баритовой селитры и небольшого количества калийной селитры. Сырую смѣсь зернять протираніемъ черезъ сито, округляють во вращающихся барабанахъ, сушатъ и, наконецъ, слабо желатинируютъ смѣсью спирта и эфира. Прибавленіе селитры необходимо для того, чтобы этотъ порохъ могъ вспыхивать и отъ тѣхъ обыкновенно слабыхъ пистоновъ, которые употребляются для охотничьихъ ружей. Такой же приблизительно составъ имѣютъ и другіе сорта охотничьяго пороха, которые постепенно вытѣсняють обыкновенный черный порохъ. Чистые желатинированные пироксилиновые пороха сгорають въ охотничьихъ ружьяхъ слишкомъ медленно.

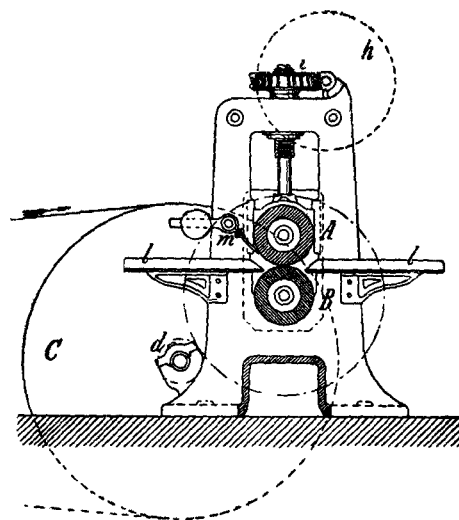


Рис. 88.

Бездымные сорта пороха сгорають почти совсѣмъ безъ остатка и образуютъ только небольшое, быстро исчезающее, облачко водяныхъ паровъ. При зажиганіи на открытомъ воздухѣ они горятъ медленно, чѣмъ черный порохъ; въ орудіяхъ же, гдѣ они находятся подъ сильнымъ давленіемъ, и при воспламененіи гремучей ртутью, они сгорають вполне и быстро, въ особенности нитроглицериновые пороха. Скорость горѣнія можетъ быть при помощи сильнаго запала доведена до бризантности, увеличеніе размѣровъ зерна уменьшаетъ ее. Важнѣйшимъ свойствомъ такого пороха является его громадная энергія, обусловливаемая большой теплотой взрыва: 1 кгр. пироксилиноваго пороха выдѣляетъ 850—950 Кал.; 1 кгр. нитроглицериноваго пороха (съ содержаніемъ 20—30% нитроглицерина) 1150—1200 Кал. При помощи такихъ сортовъ бездымнаго пороха можно сообщить зарядамъ большую живую силу, а слѣдовательно, и большую начальную скорость, болѣе длинную и выпрямленную траекторію полета и большую пробивающую силу.

Приведенныя ниже данныя относительно трехъ нѣмецкихъ системъ ружей прекрасно иллюстрируютъ успѣхи въ техникѣ огнестрѣльныххъ орудій.

|  | Маузеровское ружье<br>модель 1871/84 г.<br>(черный порох) | Магазинное ружье<br>модель 1888 г.<br>пироксил. порох | Магазинное ружье<br>модель 1898 г.<br>пироксил. порох |
|--|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|--|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|

|                                    |             |             |             |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Калибр . . . . .                   | 11 мил.     | 7,9 мил.    | 7,9 мил.    |
| Вѣсъ пороха . . . . .              | 5 гр.       | 2,63 гр.    | 3,5 гр.     |
| Вѣсъ пули . . . . .                | 25 гр.      | 14,7 гр.    | 10 гр.      |
| Живая сила $L_0$ . . . . .         | 241 кгр. м. | 307 кгр. м. | 395 кгр. м. |
| Начальная скорость $V_0$ . . . . . | 435 м/сек.  | 640 м/сек.  | 880 м/сек.  |
| Высота полета на пѣль въ 600 м.    | —           | 2,50 м.     | 1,15 м.     |
| Наивысшее давление около . . .     | 1800 атм.   | 3,200 атм.  | 3,200 атм.  |

Для преодоленія значительнаго сопротивленія воздуха понадобилось уменьшить калибръ, а при ружьѣ „модель 1898 г.“ дать пулѣ тонкое остріе; одновременно пришлось удлинить пулю, чтобы придать ей устойчивость при движеніи и достаточную ударную силу;

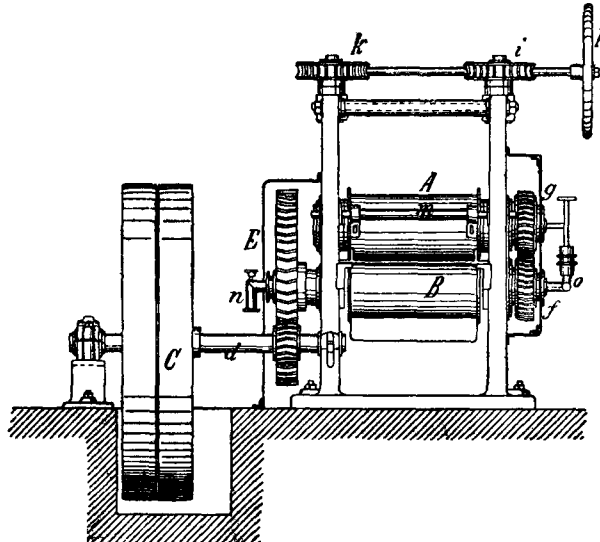


Рис. 89.

для устойчивости же свинцовая пуля снабжена тонкой поникелированной стальной оболочкой. Вѣсъ пули и пороха значительно уменьшены, такъ что солдатъ можетъ нести при себѣ гораздо большее количество патроновъ; точно такъ же магазины для ружей содержать по 5 патроновъ. Для модели 1898 употребляется болѣе сильный зарядъ пороха, чѣмъ для модели 1888 года, благодаря чему болѣе легкая пуля получаетъ на 90 кгр. м. болѣе сильную ударную силу; одновременно скорость горѣнія является нѣсколько уменьшенной.

Живая сила ядра по выходѣ его изъ дула— $L_0$ —выражается въ килограммметрахъ произведеніемъ изъ вѣса ядра  $P$  на квадратъ скорости  $V_0$ , дѣленнымъ на удвоенное ускореніе ( $g=9,808$  м.), т. е.

$$L_0 = \frac{PV_0^2}{2g}$$

та горѣнія пороха для модели 1898 г.  $= 3,5 \times 0,900 = 3,15$  Кал.  $= 1340$  кгр. м., то, слѣдовательно, при ударной силѣ пули равной 395 кгр. м. энергія пороха использована на 30%; для черного пороха коэффициентъ полезнаго дѣйствія значительно ниже.

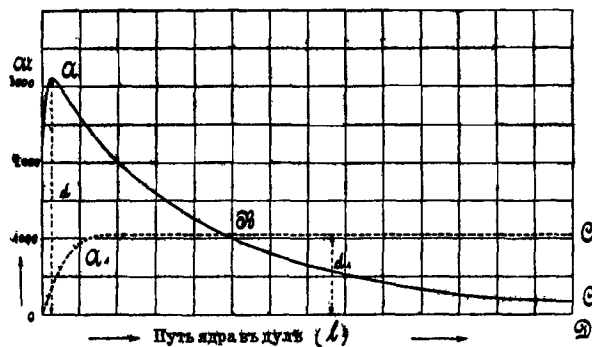


Рис. 90.

кривой  $OA_1C_1$  на рис. 90, высота которой  $h$  представляетъ давление, а длина—путь ядра въ стволѣ орудія. Наблюдаемыя въ дѣйствительности давления въ ружьяхъ системъ М/88 и М/98 могутъ быть приблизительно выражены кривой  $OABC$ : начальное максималь-

Работа надъ дальнѣйшимъ усовершенствованіемъ техники огнестрѣльнаго оружія продолжается весьма энергично. Идеальный порохъ, проявляя возможно болѣе большую энергію, долженъ производить возможно равномерное давление на дно пули во время прохожденія ея вдоль ствола орудія; для этого скорость горѣнія его должна быть сначала не велика, но потомъ, по мѣрѣ возрастанія объема, въ которомъ происходитъ горѣніе, она должна пропорціонально возрастать. Идеальная кривая давления въ стволѣ орудія должна была бы имѣть видъ

ное давление  $d$  почти въ 3,2 раза болѣе среднего давления  $d$  и затѣмъ оно понижается до весьма малой величины  $CD$ . Работа пороховыхъ газовъ до выхода пули изъ дула равна произведенію изъ давленія на пройденный путь  $=dl$ , т. е. изображается на рисункѣ площадями  $OABCD$  и  $OA_1C_1DO$ ; если объ площади равны между собой, то пуля въ обоихъ случаяхъ содержитъ одинаковый запасъ энергіи, такъ какъ  $dl = \frac{PV_0^2}{2g}$ .

Если порохъ имѣетъ форму массивныхъ кусковъ, листовъ или нитей, то по зажиганіи горящая поверхность постепенно уменьшается; у трубчатого пороха она почти не измѣняется; наоборотъ, при горѣніи большихъ призмъ, пронизанныхъ многочисленными узкими отверстиями, она возрастаетъ. Последняя форма придается пороху для большихъ орудій, благодаря чему существенно парализуется паденіе давленія во время прохожденія снаряда по стволу орудія. Первоначальное давленіе всегда выше у нитроглицеринового пороха, чѣмъ у пироксилинового, но регулированіе времени горѣнія при помощи соответственнаго зерненія лучше удается для перваго типа пороха. Грубо-зернистый пироксилиновый порохъ весьма часто не вполне сгораетъ, будучи заключенъ въ трубку. Чтобы достигнуть уменьшенія первоначальнаго давленія уменьшаютъ плотность заряжанія; при удлинении же ствола получается болѣе полное сгораніе и большее полезное дѣйствіе. Наконецъ, стремятся еще достигнуть отсутствія пламени у дула орудія; для этой цѣли необходимо пониженіе температуры горѣнія.

Полевые орудія С/96 въ германской артиллеріи сдѣланы изъ никелевой стали, имѣютъ калибръ въ 7,7 сант. и стрѣляютъ шрапнелью вѣсомъ въ 6,85 кгр., наполненной 300-ми пулями изъ гартблея по 10 гр. каждая и начиненной чернымъ порохомъ; вмѣсто шрапнели можно класть бризантныя гранаты, начиненныя пикриновой кислотой. Для заряда служатъ латунные патроны, содержащіе 0,57 кгр. пироксилинового трубчатого пороха. Снарядъ выходитъ изъ дула орудія со скоростью  $V_0$  въ 466 м. и съ живой силой  $L_0$  въ 75,500 кгр. м. Наиболѣе крупное крупнокалиберное орудіе С/99 въ 30,5 сант. и длиной въ 13,7 метровъ ( $L/45=45$  калибръ) бросаетъ снаряды въ 350—445 кгр., первоначальная скорость которыхъ = 845 и 953 метра, а живая сила  $L_0=15,250$  и 16,200 метротоннъ.

## Спички и фосфоръ.

Лит.: Jettel, Zündwarenfabrication, 1897.

Лѣтъ 70 съ лишнимъ тому назадъ въ качествѣ зажигательныхъ средствъ служили кремень, сталь и трутъ вмѣстѣ съ сѣрными спичками. Въ 1823 г. Доберейнеръ изобрѣлъ водородное огниво, къ сожалѣнію, мало пригодное для повседневнаго обращенія. Первые образчики спичекъ, зажигавшихся треніемъ, были снабжены зажигательной массой, содержащей хлорноватые соли, но онѣ не могли войти во всеобщее употребленіе, такъ какъ вспышка ихъ имѣла характеръ взрыва; нѣкоторое распространеніе получили спички, зажигавшіяся погруженіемъ въ смоченный сѣрной кислотой азбестъ, головки которыхъ содержали хлорноватокислый калий и сахаръ или сѣру (вмѣстѣ съ клеемъ). Начиная съ 30 годовъ фосфорныя спички вытѣснили всѣ остальные, а съ 1870 г. ихъ мѣсто заступили безопасныя, не содержащія фосфора, спички.

Фосфоръ добывается на немногихъ заводахъ. Годичная добыча его опредѣляется въ 1000 тоннъ. Въ прежнее время матеріаломъ для его производства служила костяная зола, теперь же преимущественно — болѣе дешевые минеральные фосфаты. Ихъ разлагаютъ сѣрной кислотой, гипсъ удаляютъ, а растворъ, содержащій свободную фосфорную кислоту и небольшое количество однокальціевого фосфата, выпариваютъ до сиропообразнаго состоянія; затѣмъ тщательно перемѣшиваютъ эту массу съ древеснымъ углемъ или порошокомъ кокса и перегоняютъ изъ глиняныхъ ретортъ въ *галерныхъ печахъ* при температурѣ желтаго каленія, подобно тому какъ это дѣлается при полученіи дымящейся сѣрной кислоты. Способъ приготовленія, который, повидимому, преобладаетъ въ настоящее время, — это электротермическая перегонка фосфора изъ смѣси трехкальціевого фосфата, угля и кремневой кислоты при помощи вольтовой дуги по Ридманну. Собираемый въ воду сырой фосфоръ очищается вторичной перегонкой изъ желѣзныхъ ретортъ, фильтруется черезъ кожу и формуется въ палочки (объ послѣдній операціи производятся подъ водой). Красный аморфный фосфоръ готовятъ долгимъ нагреваніемъ желтаго въ эмалированныхъ желѣзныхъ котлахъ безъ доступа воздуха на песчаныхъ баняхъ при температурѣ 250°, промываютъ сѣрнистымъ углеродомъ и вывариваютъ съ натровой щелочью.

*Фосфорныя спички.* Для приготовленія спичекъ древесное бревно размягчается паромъ, обтесывается въ форму цилиндра и посредствомъ особыхъ спирально нагрѣвающихъ машинъ превращается въ листъ толщиной въ спичку; листъ этотъ затѣмъ разрѣзывается на 4-угольныя спички. Круглыя спички получаютъ при помощи строгальныхъ машинъ съ трубчатыми ножами. Высушенныя палочки раскладываются остроумными наборными маши-

нами на бороздчатых дощечках такъ, что за край выдаются только головки, и прочно закрѣпляются въ рамахъ. Прежде всего спичечныя головки погружаются въ расплавленную сѣру или лучше въ парафинъ или стеаринъ; назначеніе этихъ веществъ—служить передатчикомъ вспышки отъ зажигательной массы дереву. Затѣмъ слѣдуетъ обмакиваніе въ зажигательную массу. Для составленія ея берутъ только 4—7% фосфора, 50% и больше перекиси свинца или вмѣсто нея,—что нѣсколько хуже,—селитру, сурикъ, азотнокислый свинецъ или перекись марганца; хлорноватокаліевыя соли вслѣдствіе взрывчатости ихъ смѣсей не употребляются. Для скрѣпленія массы обыкновенно служитъ декстринъ (30—35%) въ 13—15% водномъ растворѣ, также клей. Массу можно подкрашивать мѣломъ, хромовой желтью, ультрамариномъ и т. д. Для того чтобы предупредить медленное окисленіе фосфора и чтобы спички не издавали запаха, головки лучшихъ сортовъ ихъ покрываются тонкимъ слоемъ лака. Пропитывая предварительно дерево сѣрнистымъ или фосфорнокислымъ аммоніемъ, ему придаютъ свойство не тлѣть послѣ сгорания и отгорѣвшія части при этомъ не отпадаютъ отъ спички.

*Безопасныя спички.* Ядовитость желтаго фосфора уже въ 50-хъ годахъ побудила Шрёттера, открывшаго красный фосфоръ, примѣнить послѣдній для приготовленія спичекъ; но только въ концѣ 60-хъ годовъ „безвредныя“ или „шведскія“ спички изъ Швеціи распространились по всему міру. Спички эти не содержатъ совсѣмъ фосфора; зажигательная масса состоитъ изъ хлорноватокаліевой соли, сѣры или сѣрнистой сурьмы (двухромовокаліевой соли, перекиси марганца), раствора камеди или декстрина и индифферентныхъ примѣсей въ родѣ порошка стекла, умбры, саут mortuum и т. д.; кромѣ того, дерево пропитывается парафиномъ, также фосфорнокислымъ аммоніемъ. Для того чтобы воспламенить такую массу, ее нужно потереть объ особую поверхность, покрытую смѣсью краснаго фосфора, сѣрнистой сурьмы и раствора декстрина. Отъ теплоты, развиваемой треніемъ, часть краснаго фосфора превращается въ желтый и спичка загорается.

Въ Германіи въ 1901-мъ году ежедневный расходъ спичекъ на каждую голову народонаселенія равнялся 4,2 безопаснымъ и 2,6 фосфорнымъ спичкамъ; въ общемъ въ годъ расходовалось 150 милліардовъ спичекъ на сумму 25—30 милл. марокъ. Фосфорныя спички запрещены во многихъ странахъ, въ Германіи съ 1907 года. Другого состава зажигательныя массы, не содержащія бѣлаго фосфора и достаточно легко загорающіяся при треніи о любую шероховатую поверхность, какъ напр. сѣрнистый фосфоръ  $P_4S_8$ , плумбатъ кальція съ краснымъ фосфоромъ и  $KClO_3$ ,—не вошли въ практику.

## Известь и цементъ.

Лит.: *Feichtinger*, Mörtelmaterialien, 1885.—*Schoch*, Mörtelmaterialien, 1904.—*Schmidt*, Der Portlandzement, 1906.—*Büsing-Schumann*, Der Portlandzement, 1905.—*Naske*, Der Portlandzement, 1903.

### Жженная известь.

*Окись кальція, жженная известь*— $\text{CaO}$ —представляет собой одинъ изъ наиболѣ древнихъ продуктовъ химической промышленности. Не говоря о разнообразномъ примѣненіи ея въ различныхъ производствахъ—содовомъ, амміачномъ, изготовленіи Томасовской стали, сахаровареніи, а также для цѣлей дезинфекціи, очистки сточныхъ водъ и удобренія,—она съ давнихъ поръ служила для приготовленія „известковаго раствора“, смѣси песку и гашеной извести, которая, благодаря отвердѣванію на воздухъ вслѣдствіе поглощенія углекислоты и выдѣленія воды, прочно скрѣпляетъ между собой кирпичи и камни при постройкахъ разнаго рода.

Известь получается путемъ обжиганія углекислой извести; послѣдняя выдѣляетъ углекислоту тѣмъ легче, чѣмъ выше температура и чѣмъ ниже давленіе углекислоты. Если углекислота не можетъ удаляться, то для разложенія требуется болѣе высокая температура обжиганія, чѣмъ на открытомъ воздухѣ; наоборотъ, обжиганіе совершается гораздо легче, когда токъ постороннихъ газовъ постоянно уноситъ выдѣляющуюся углекислоту или когда разложеніе происходитъ въ вакуумѣ. Если парціальное давленіе углекислоты равняется 1 атм., то для полного разложенія чистаго  $\text{CaCO}_3$  необходима температура въ  $812^\circ$ , при давленіи же въ 46 милл.—всего  $610^\circ$ . Въ заводскихъ известеобжигательныхъ печахъ, гдѣ черезъ печь проходитъ постоянный токъ воздуха и топочныхъ газовъ, вполне достаточной оказывается температура средняго краснаго каленія—даже для большихъ кусковъ известняка.

Обжиганіе извести есть эндотермическій химическій процессъ. Для разложенія 1-го кгр. углекислой извести надобно затратить 425 Кал.; на 100 кгр.— $\frac{425 \times 100}{8140} = 5,2$  кгр. углерода въ видѣ горючаго матеріала, а на 100 кгр.

ѣдкой извести—10—12 кгр. хорошаго каменнаго угля. Кромѣ того, при обжиганіи извести должно принять въ расчетъ еще то количество тепла, которое затрачивается на нагрѣваніе углекислой извести до краснаго каленія, а также теряется вслѣдствіе лучеиспусканія и проводимости. Въ печахъ наилучшаго устройства, а именно въ Гофманновскихъ кольцевыхъ печахъ на 100 кгр. извести ( $100 \text{ CaO} = 178 \text{ CaCO}_3$ ) затрачивается 16—20 кгр. каменнаго угля, а въ печахъ періодическаго дѣйствія—30—40 кгр.

Химически чистая углекислая известь, известковый шпатъ и мраморъ—слишкомъ дорогой матеріалъ для обжиганія на известь; для этого берутъ менѣе чистыя разновидности ея, какъ обыкновенный известнякъ, встрѣчающійся въ старыхъ и новыхъ напластованіяхъ въ видѣ плотнаго известняка, раковистаго известняка, мѣла и т. д., окрашеннаго въ свѣтлые и темные желтые, бурые и голубоватые цвѣта; наиболѣе обыкновенными примѣсами въ этихъ породахъ являются глина, углекислая магнезія, водная окись желѣза, щелочи и органическія вещества. При обжиганіи известнякъ становится пористымъ, такъ какъ при потерѣ вѣса въ 44% объемъ его уменьшается всего на 10—20%. Чистая окись кальція не плавится и не спекается при самыхъ высокихъ температурахъ печей (она плавится только въ электрической печи). Если известь содержитъ мало постороннихъ примѣсей, то она переноситъ высокую температуру обжиганія; обожженная, она быстро гасится водой, выделяя большое количество тепла и образуя при „вспучиваніи“ очень объемистую, рыхлую массу гидрата окиси кальція; послѣдняя при размѣшиваніи съ водой образуетъ вязкую, жирную, бѣлую, тѣстообразную массу—„жирную известь“.

Если известняки содержатъ примѣсь глины, то обжигъ ихъ долженъ производиться осторожно, такъ какъ при ярко-красномъ каленіи они спекаются съ образованіемъ силиката и алюмината кальція; полученная жжена известь является плотной, плохо гасится водой и даетъ тяжелый зернистый гидратъ и „тощую“ известь сѣроватаго цвѣта; при приготовленіи раствора изъ такой

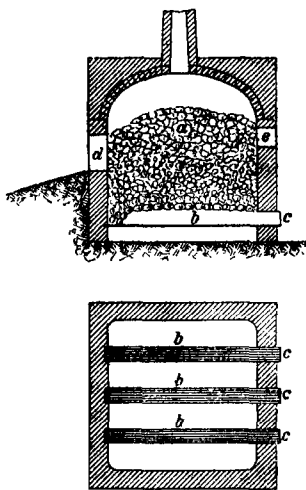


Рис. 91.

извести надо брать песокъ въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ для жирной извести. При высокой температурѣ глинистый известнякъ пережигается „на-мертво“, т. е. куски его при дѣйствіи воды не гасятся ею до конца. При содержаніи глины свыше 5% известнякъ уже не годится для воздушной извести; его употребляютъ какъ известковый мергель для получения гидравлической извести и цемента (стр. 203). Доломитные, т. е. содержащіе магнезію известняки, вообще говоря, пригодны для воздушной извести: хотя изъ обжига они выходятъ болѣе плотными, но тѣмъ не менѣе въ кускахъ они достаточно гасятся водой. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ они находятся въ большомъ употребленіи. Окислы желѣза способствуютъ спеканію при обжиганіи и придаютъ желтоватый цвѣтъ извести; щелочи также сильно увеличиваютъ спекаемость. Органическія примѣси, окрашивающія часто известковую породу въ голубоватый и даже черный цвѣтъ вполне безвредны, такъ какъ при обжиганіи выгораютъ. Въ Германіи за нормальную известь считается известь, выжженная изъ Эльбингеродскаго известняка (98—99%  $\text{CaCO}_3$ ).

**Известковая печь.** Въ мѣстностяхъ съ мало развитой системой путей сообщенія обжиганіе извести производится часто въ печахъ весьма несовершеннаго устройства (періодически дѣйствующихъ) и съ большою затратой топлива. Къ числу періодически дѣйствующихъ печей относятся костровыя, полевые (напольныя) и пламенные печи. На рис. 91 изображена одна изъ такихъ костровыхъ печей (Дейстера), представляющая квадратную (сложенную изъ шамотовыхъ камней) камеру съ сводчатымъ потолкомъ и дымовой трубой; известнякъ вносится въ печь черезъ *d* и раскладывается на трехъ длинныхъ рѣшеткахъ *b* (составленныхъ изъ колосниковъ, вращающихся около своей оси) такъ, чтобы надъ рѣшетками образовались сводчатые каналы изъ кусковъ известняка для помѣщенія въ нихъ горючаго матеріала. По достиженіи краснаго каленія огонь тушатъ и открываютъ заслонки у *d* и *e* для быстрого охлажденія извести.

Съ гораздо большей выгодой ведется работа въ непрерывно дѣйствующихъ печахъ; ихъ можно раздѣлить на „шахтенныя“ печи съ вертикальной шахтой, въ которой произ-

водится обжиганіе, и „кольцевыя“ печи съ горизонтально расположеннымъ обжигательнымъ каналомъ. Стоячія шахтенныя печи, бывшія лѣтъ 10 тому назадъ весьма распространенными, такъ напр. „Рюдерсдорфскія“ печи на Рюдерсдорфскихъ заводахъ извести около Берлина, или „Румфордовскія“ въ Силезіи и т. д., въ настоящее время въ большинствѣ случаевъ не примѣняются на большихъ заводахъ. Такія печи бываютъ двухъ типовъ: печи съ „короткимъ“ пламенемъ и печи съ „длиннымъ“ пламенемъ. Въ печахъ перваго типа известнякъ и топливо загружаются попеременно слоями сверху въ полость шахты; въ печахъ съ длиннымъ пламенемъ шахты загружены только известнякомъ, топливо же (главнымъ образомъ длиннопламенные угли) сжигается внизу на боковыхъ, находящихся внѣ шахты, топочныхъ рѣшеткахъ, такъ что пламя проходитъ вверхъ черезъ всю загрузку известняка. Въ такихъ печахъ можно использовать болѣе плохіе сорта топлива, тогда какъ въ печахъ съ короткимъ пламенемъ приходится жечь бѣдное золой, по возможности чистое топливо, чтобы избѣжать сильнаго загрязненія извести шлаками, которые могутъ въ расплавленномъ видѣ покрывать слоемъ известъ; такой слой въ значительной степени мѣшаетъ затѣмъ гашенію водой.

Въ настоящее время шахтенныя печи устраиваются, главнымъ образомъ, при сахарныхъ и содовыхъ заводахъ, гдѣ постоянно есть требованіе на нѣкоторое количество фдкой извести и одновременно на углекислоту; обыкновенно примѣняются печи съ короткимъ пламенемъ. На рис. 92 изображена подобная шахтенная печь для сахарнаго завода, конструируемая машиностроительнымъ заводомъ въ Зангергаузенѣ. Стѣнки шахты *ABC* выведены изъ достаточно крупныхъ шамотовыхъ кирпичей и снаружи одѣты желѣзнымъ кожухомъ; вся печь поддерживается столбами *EE*. Черезъ колошникъ *A*, который можно закрывать, загружается попеременно известнякъ и коксъ; жженая известь, скопляющаяся въ пространствѣ между *C* и *D*, извлекается снизу черезъ отверстіе *C*, при чемъ осталная загрузка въ шахтѣ опускается понемногу внизъ. Наиболѣе высокая температура развивается у *B*, въ *AB* происходитъ предварительное подогрѣваніе загрузки, въ *BC* готовая известь охлаждается и одновременно подогрѣвается поступающій у *C* воздухъ, необходимый для горѣнія топлива. Для облегченія передвиженія внизъ загрузки шахта между *A* и *B* нѣсколько расширена; кромѣ того, имѣются отверстія *l*, черезъ которыя можно кочергами помогать осѣданію внизъ загрузки. При закрытомъ колошникѣ углекислота отсасывается черезъ *H* или же выпускается черезъ дымовой ходъ *FG*. При засыпкѣ нагрузки колошниковый затворъ у *A* поднимается вверхъ при помощи приспособленія *K*.

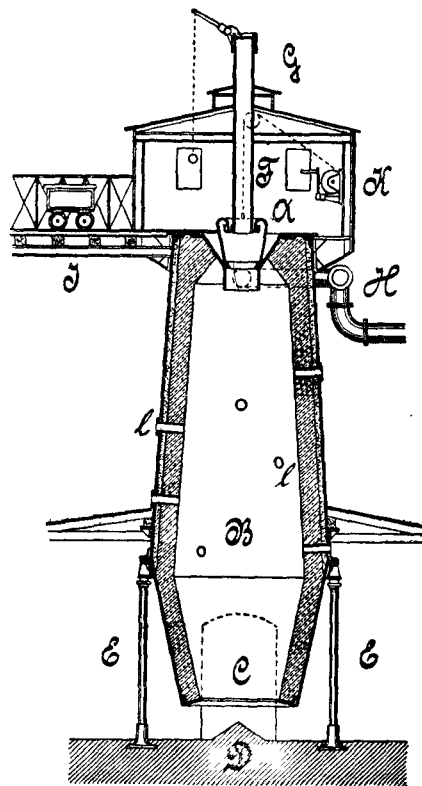


Рис. 92.

Наиболѣе совершенной изъ печей для обжиганія извести, а также кирпичей является *кольцевая печь Гофманна*. Она даетъ возможность весьма производительнаго использования топлива, такъ какъ пользуется теплотой отходящихъ дымовыхъ газовъ для предварительнаго подогрѣванія свѣжаго необоженного матеріала; теплота же, содержащаяся въ свѣжеобожженномъ и, слѣдовательно, накалиномъ матеріалѣ, служитъ для подогрѣванія воздуха, потребнаго для горѣнія топлива. Попытки кольцевого расположенія нѣсколькихъ печей съ цѣлью лучше использовать тепло, уходящее изъ печи, были сдѣланы еще до Гофманна; въ открытіи же Гофманна (1858 г.) новымъ и существеннымъ обстоятельствомъ явилось предварительное подогрѣваніе воздуха на счетъ тепла горячихъ печныхъ стѣнокъ и раскаленнаго, готоваго уже, матеріала, который

во всякомъ случаѣ подлежитъ охлажденію. Кольцевыя печи Гофманна, вообще говоря, составили эпоху въ вопросѣ объ использованіи тепла въ технику; онѣ распространились по всей землѣ въ тысячахъ экземпляровъ и служатъ для обжиганія кирпичей, извести и цементовъ. Примѣненіе ихъ для получения известки возможно, впрочемъ, при большомъ и притомъ равномерномъ сбытѣ (такъ какъ известка не можетъ долго сохраняться безъ порчи), и потому ими пользуются только на большихъ, все болѣе и болѣе централизуемыхъ известе-

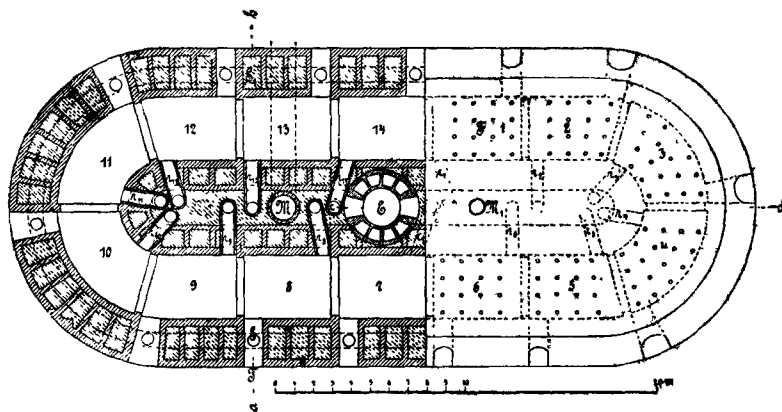


Рис. 93.

обжигательныхъ заводахъ въ Вестфаліи (Бекумъ, Летматъ), въ Рюдерсдорфѣ (около Берлина), въ верхней Силезіи (Тоголинъ), во Фреденѣ и Маріенгагенѣ (Ганноверъ). Самыя крупныя кольцевыя печи доставляютъ ежедневно 50—70 тоннъ извести.

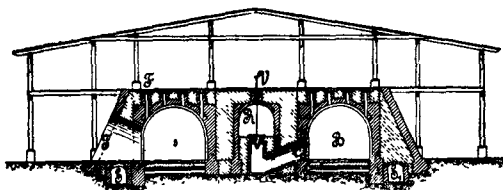


Рис. 94.

Кольцевая печь Гофманна (рис. 93—95) состоитъ изъ 12—20 отдѣленій, которыя раньше располагали по кругу, въ настоящее же время по эллипсису; каждое изъ отдѣленій печи отдѣляется отъ сосѣднихъ при помощи бумажныхъ щитовъ. Тѣ отдѣленія печи, которыя находятся въ работѣ, не изолируются другъ отъ друга, а, напротивъ, составляютъ сплошной печной каналъ. Въ каждомъ отдѣленіи имѣется входное отверстіе *T* для заполнения и разгрузки,

которое во время обжиганія наглухо замуровывается, и затѣмъ ведущій къ общей дымовой камерѣ *R* дымовой каналъ *r*, который можно по желанію закрывать или открывать при помощи колокола *V* или заслонки.

Положимъ, что отдѣленія 1—12 на рис. 93 загружены камнемъ; въ одномъ изъ отдѣленій—положимъ, въ шестомъ—сжигается твердое топливо, которое забрасываютъ въ камеру черезъ многочисленныя отверстія *F* (рис. 94), находящіяся на крышѣ и закрываемыя при помощи колоколообразныхъ затворовъ. Дабы топливо могло быть распределено по всему пространству печного отдѣленія, при загрузкѣ послѣдняго камнемъ противъ отверстій остаются вертикальные каналы. Топочные газы идутъ изъ отдѣленія 6-го черезъ 7-ое и слѣдующія отдѣленія до 12-го, гдѣ они, встрѣчая перегородку между 12 и 13-мъ отдѣленіями, поворачиваютъ черезъ открытый дымовой каналъ *r*<sub>12</sub> въ сборную дымовую камеру *R*, а оттуда въ дымовую трубу; остальные дымовые каналы въ этотъ моментъ должны быть закрыты.

Проходя длинный путь черезъ отдѣленія 7—12, горячіе газы отдаютъ часть своего тепла, кромѣ того, которое необходимо для поддержанія тяги въ дымовой трубѣ, и нагреваютъ содержимое этихъ отдѣленій. Воздухъ, необходимый для горѣнія, входитъ въ открытое спереди отдѣленіе 1, проходитъ черезъ нагрѣтыя и содержащія уже готовый обожжен-



ный материал отдѣленія 1—5, охлаждаетъ ихъ и самъ нагревается, такъ что въ отдѣленіи 6, гдѣ происходитъ горѣніе, воздухъ входитъ уже совершенно горячимъ; изъ перваго же отдѣленія выгружается совершенно готовая и охлажденная известь. Отдѣленія 13 и 14 разгружаются и затѣмъ вновь загружаются свѣжимъ известнякомъ. По истеченіи нѣсколькихъ часовъ, напр., черезъ 12 час., начинаютъ топить въ 7-мъ отдѣленіи; газы, поступающіе въ отдѣленіе 12, имѣютъ уже болѣе высокую температуру и по открытіи заслонки въ дымовомъ каналѣ 13-го отдѣленія сожигаютъ бумажный щитъ и проходятъ черезъ свѣжезагруженное отдѣленіе 13 въ дымовую трубу. Бумажный щитъ находится въ настоящий моментъ между 13 и 14-мъ отдѣленіями, а изъ дымовыхъ каналовъ открыть только 13-й, остальные же всѣ закрыты; воздухъ для горѣнія входитъ черезъ 2-ое отдѣленіе, а 1-ое отдѣленіе подвергается выгрузкѣ. Такимъ образомъ обжиганіе, нагрузка и выгрузка идутъ непрерывно по очереди черезъ всѣ отдѣленія.



Рис. 95.

быстромъ испареніи этой воды кирпичи могутъ, сжимаясь, дать рядъ трещинъ. Для противодѣйствія этому и служатъ шмаухъ-каналы, которые на рис. 94 изображены внизу при  $S S_1$ , или же находятся сверху и сбоку въ стѣнахъ камеры. Одно изъ находящихся въ работѣ горячихъ отдѣленій соединяютъ съ тѣмъ отдѣленіемъ, въ которомъ находятся влажные кирпичи, при помощи шмаухъ-канала, открывая отверстие у  $T$ , отдѣляютъ послѣднее отдѣленіе отъ другихъ смежныхъ съ нимъ при помощи бумажныхъ щитовъ и слегка приотворяютъ его дымовой каналъ; въ такомъ случаѣ дымовая труба протягиваетъ во влажное отдѣленіе часть горячихъ газовъ черезъ шмаухъ-каналъ и содержащаяся въ отдѣленіи вода при этомъ медленно испаряется.

Послѣднее время кольцевыя печи какъ для извести, такъ и для кирпичей устраиваютъ по системѣ Зимона и Роста съ верхнимъ отводомъ дымовыхъ газовъ (рис. 96). Въмѣсто того, чтобы направлять дымовые газы въ каналы, выходящіе изъ-подъ отдѣльныхъ камеръ, ихъ выпускаютъ при помощи четырехъ желѣзныхъ трубъ изъ отверстій въ печномъ сводѣ послѣдней изъ введенныхъ въ производство камеръ  $A$ —въ дымовой сборникъ  $B$ , по мѣрѣ передвиженія впередъ огня трубы изъ положенія  $a b$  перекладываютъ въ  $a_1 b_1$  и т. д. При такой конструкціи дымовые каналы, вентили и (для глиняныхъ издѣлій) шмаухъ-каналы являются излишними; выдѣляющаяся при высушиваніи влага уходитъ вверхъ и поступаетъ въ дымовой сборникъ  $B$ , все устройство печи гораздо проще и отходящие газы уходятъ изъ печи съ болѣею легкостью.

При обжиганіи извести и цемента пропусканіе воздуха черезъ уже обожженный товаръ нельзя производить слишкомъ долго, какъ то имѣетъ мѣсто при обжиганіи кирпичей, такъ какъ известь поглощаетъ на холоду углекислоту изъ воздуха, а цементъ рассыпается въ порошокъ. Въ виду этого необходимый для горѣнія воздухъ пропускаютъ только черезъ небольшое число отдѣленій съ готовымъ обожженнымъ материаломъ и разгружаютъ раньше, чѣмъ то дѣлается при обжиганіи кирпичей.

Этажныя печи Дитша. Для небольшого производства оказались весьма практичными этажныя печи Дитша, въ которыхъ теплота топочныхъ газовъ используется аналогичнымъ,

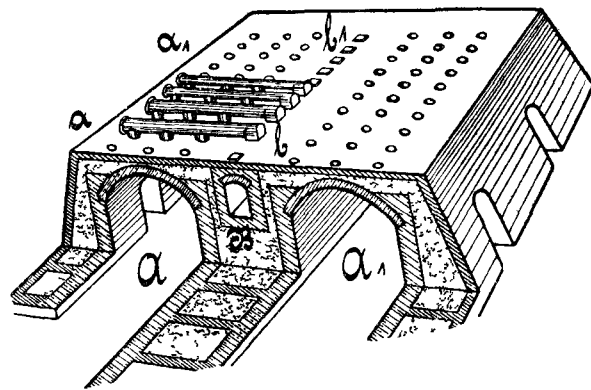


Рис. 96.

хотя и не столь совершеннымъ образомъ, какъ въ кольцевыхъ печахъ; въ такихъ печахъ известъ, подвергаясь охлажденію, теряетъ тепло, не находясь въ продолжительномъ соприкосновеніи съ токомъ воздуха, и, кромѣ того, пламя соответственно своей природѣ поднимается снизу вверхъ. На рис. 97 изображена такая этажная печь Дитша—кольчатая шахтенная печь. Известнякъ загружается въ печь сверху черезъ отверстіе *f* и прогревается отходящими топочными газами въ верхнемъ вертикально расположенномъ отдѣленіи печи *A*; въ горизонтальномъ отдѣленіи печи *B* известъ лежитъ, пока не начнетъ подвергаться обжиганію. *C*—есть обжигательное отдѣленіе, въ которомъ известъ обжигается при помощи твердаго топлива, вносимаго черезъ *e*; ее передвигаютъ въ необходимомъ количествѣ при помощи лома изъ отдѣленія *B* въ отдѣленіе *C*. Кольцообразное устройство печи имѣетъ цѣлью дать мѣсто для топлива, количество котораго можетъ быть строго регулировано, а также устранить большое давленіе вверху лежащихъ массъ на слои, находящіеся въ обжигательномъ отдѣленіи; въ противномъ случаѣ раскаленные нижніе слои подвергались бы сильному сдавливанию, что нежелательно—въ особенности для цемента—и, кромѣ того, приплавлялись бы къ стѣнкамъ печи. Въ виду этого печи Дитша можно строить болѣе высокими, чѣмъ шахтенныя печи безъ кольца. Въ холодильномъ помѣщеніи *D* готовая известъ подвергается охлажденію токомъ входящаго у *R* воздуха, потребнаго для горѣнія, и въ опредѣленные промежутки времени выгребаются черезъ *K*. Подобная печь можетъ служить для одновременнаго полученія углекислоты, которую можно отсасывать черезъ трубу *g*.

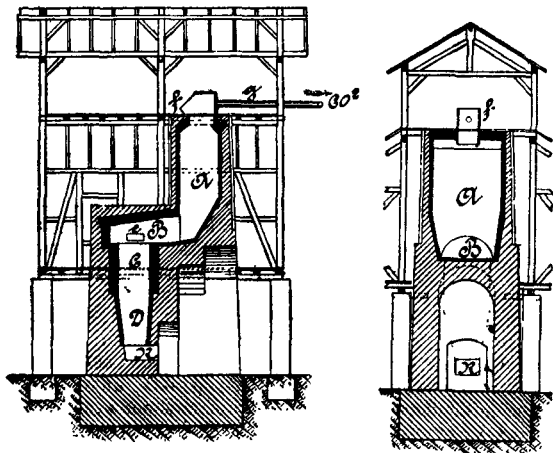


Рис. 97.

Существуютъ шахтенныя печи и съ газовыми топками для обжиганія извести (печи Штеймана и др.), но онѣ сравнительно рѣдко примѣняются. Чаше можно встрѣтить кольцевыя печи съ газовыми топками для обжиганія глиняныхъ издѣлій (см. далѣе).

Существуютъ шахтенныя печи и съ газовыми топками для обжиганія извести (печи Штеймана и др.), но онѣ сравнительно рѣдко примѣняются. Чаше можно встрѣтить кольцевыя печи съ газовыми топками для обжиганія глиняныхъ издѣлій (см. далѣе).

### Воздушные цементы.

Для соединенія кирпичей или камней между собой, а также для покрытія ихъ слоемъ штукатурки примѣняются разнообразныя связующія вещества—цементы. *Воздушными цементами* называются такіе, которые затвердѣваютъ только на воздухѣ; тѣ же, которые твердѣютъ и въ водѣ, носятъ названіе *гидравлическихъ* или водныхъ цементовъ. Обыкновенный воздушный цементъ (*известковый растворъ*) представляетъ густую смѣсь гашеной извести и песку съ водой. Гашеніе извести производится въ ямахъ (*творило*), гдѣ ее сначала гасятъ небольшимъ количествомъ воды, вслѣдствіе чего она сильно разогрѣвается, а затѣмъ уже прибавляютъ большее количество воды и, смѣшавъ, оставляютъ, прикрывъ ее на болѣе продолжительное время; гашеніе происходитъ при этомъ болѣе полное и въ концѣ концовъ получается густое, жирное тѣсто, въ которое съ трудомъ проникаетъ угольная кислота; примѣси растворимыхъ солей просачиваются съ водой въ землю черезъ стѣнки ямы. Изъ одного куб. метра жженой извести ( $\text{CaO}$ ) получается около  $2\frac{1}{2}$  куб. м. густой известки. Къ одному объему густого известковаго тѣста прибавляется около 3 объемовъ песку; при тощей извести—нѣсколько меньше. На мѣстѣ постройки или въ особомъ помѣщеніи—къ массѣ примѣшиваютъ столько воды, чтобы „растворъ“ стекалъ съ лопатки въ видѣ связной массы. Кирпичи смачиваютъ водой или совершенно пропитываютъ ею.

потомъ накладываютъ толстымъ слоемъ известковый *растворъ*. Затвердѣваніе происходитъ въ двѣ стадіи: сначала происходитъ *связываніе, схватываніе* вслѣдствіе высыханія смѣси, а затѣмъ собственно „затвердѣваніе“, т. е. превращеніе въ камень, благодаря поглощенію угольной кислоты изъ воздуха и одновременному выдѣленію гидратной воды изъ гидрата извести; образующійся при этомъ углекислый кальцій связываетъ песокъ, прибавленный къ извести, и кирпичи; постепенный переходъ  $\text{CaCO}_3$  въ кристаллическое состояніе существенно усиливаетъ твердость и прочность всей кладки. Песокъ является лишь разбавляющимъ матеріаломъ для облегченія доступа угольной кислоты и для предохраненія отъ слишкомъ большого ссыханія и образованія трещинъ, что имѣетъ мѣсто при употребленіи чистаго известковаго тѣста. Слишкомъ мелкій песокъ затрудняетъ затвердѣваніе, слишкомъ крупный требуетъ большого количества извести.

Затвердѣваніе „раствора“ вслѣдствіе поглощенія угольной кислоты затрудняется какъ въ случаѣ избытка воды, такъ и при ея недостаткѣ. Поглощеніе  $\text{CO}_2$  совершается легче всего, если послѣ схватыванія содержаніе воды въ растворѣ упадетъ до 5—10%. Дома становятся годными для обитанія только послѣ того, какъ въ „растворѣ“ и въ штукатуркѣ осталось воды 1—1½%. Выдѣленіе механически и химически (т. е. той, которую гидратъ извести отдаетъ въ обмѣнъ на  $\text{CO}_2$ ) связанной воды, происходящее зимой очень медленно, ускоряютъ сжиганіемъ кокса, подвѣсивая его въ проволочныхъ корзинахъ, что даетъ возможность избѣгнуть вреднаго для здоровья проживанія въ высыхающихъ домахъ. Такъ какъ при горѣніи коксъ долженъ давать не только тепло, но и, главнымъ образомъ, углекислоту, то усиленной вентиляціи въ этомъ случаѣ дѣлать нельзя. Однако слишкомъ быстрое высыханіе можетъ ухудшить процессъ затвердѣванія. Для толстыхъ стѣнъ и фундаментовъ опасно брать чистый воздушный цементъ, въ особенности если для кладки берутъ необтесанные, неправильной формы камни: въ такомъ случаѣ растворъ можетъ оставаться долгое время мягкимъ и все сооруженіе можетъ рухнуть. Въ такомъ случаѣ къ нему прибавляютъ цемента, напр. трасса. Для полного превращенія ѣдкой извести въ углекислую, если стѣны толсты, часто требуются столѣтія. Напр., 300-лѣтняя бастионная стѣна въ Вѣнѣ до сихъ поръ въ настоящее время показываетъ во внутреннихъ частяхъ щелочную реакцію и оказывается содержащей вмѣсто 23,7% угольной кислоты, какъ того требовало бы содержаніе извести и магнезіи, всего лишь 10,3%. Въ бастионной стѣнѣ Страсбурга, которой 150 лѣтъ, растворъ оказался внутри еще свѣжимъ и мягкимъ. Необыкновенная прочность древне-римскихъ построекъ зависитъ не отъ употребленія лучшаго сорта цемента, превосходящаго теперешніе, но отъ полного превращенія извести въ углекислую и отъ перехода аморфной углекислой извести въ кристаллическую вслѣдствіе давности. Употребляемый для раствора песокъ долженъ быть просѣянъ, не содержать пыли; зерна его не должны быть особенно крупными, но имѣть острые края. При процессѣ затвердѣванія онъ, собственно говоря, не играетъ никакой химической роли, такъ какъ на холоду ѣдкая известь не дѣйствуетъ на кремневую кислоту кварцевыхъ зеренъ; кромѣ того, оказывается, что кварцевый песокъ совершенно свободно, безъ ущерба для прочности, можетъ быть замѣненъ пескомъ изъ известняка, полевого шпата или слюды. Тѣмъ не менѣе существуютъ особые сорта „строительнаго“ песка, которые съ известью даютъ растворъ высокаго качества; въ такихъ пескахъ содержатся вывѣтрившіеся силикаты, которые, подобно цементу, образуютъ съ известью силикаты, вслѣдствіе чего прочность связывающаго матеріала значительно повышается. Точно такъ же въ известкѣ изъ древнихъ построекъ оказываются по большей части небольшія количества образовавшихся силикатовъ.—Вода для раствора должна содержать мало солей; прибавки поваренной соли,  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{MgCl}_2$ , которыя предлагались съ цѣлью воспрепятствовать замерзанію раствора во время зимнихъ холодовъ, неблагоприятно дѣйствуютъ на растворъ и даютъ матеріалы для весьма неприятныхъ вывѣтровъ на стѣнкахъ. Во время морозовъ всякая кладка должна быть прекращена.

### Гидравлическіе цементы.

Послѣ того какъ въ теченіе по меньшей мѣрѣ 5000 лѣтъ при всякихъ постройкахъ единственнымъ связующимъ матеріаломъ (не считая гипса и природныхъ пуццоланъ) являлся обыкновенный известковый растворъ, лѣтъ 150 тому назадъ на подмогу ему появились цементы; въ особенности большое значеніе приобрѣлъ употребляющійся уже около 80 лѣтъ *портландскій цементъ*, изобрѣтеніе котораго можно считать однимъ изъ важнѣйшихъ приобретѣній

современной техники. Подъ „цементомъ“ подразумѣвается такой связующій матеріалъ, который затвердѣваетъ только отъ воды, безъ всякаго участія углекислоты; такіе „гидравлическіе“ цементы всегда готовятся изъ „растворимыхъ“ силикатовъ съ большимъ содержаніемъ извести или изъ смѣсей ѣдкой извести съ „растворимой“ кремнекислотой, которые, будучи превращены въ порошокъ, обладаютъ свойствомъ соединяться съ водой, затвердѣвая въ плотную массу. Вслѣдствіе этого цементы пригодны какъ для воздушныхъ построекъ, такъ и для подводныхъ; известковый растворъ для послѣднихъ не годится, такъ какъ въ водѣ слишкомъ мало углекислоты.

Для приготовленія цементовъ часто берутъ природные „растворимые“ силикаты; обыкновенно же для этого готовятъ обжиганіемъ глинистые известняки, мергеля подходящаго состава.

Всѣ цементы можно подраздѣлить на:

А) портландскій цементъ и В) романскій цементъ, изъ природныхъ глинистыхъ известняковъ съ содержаніемъ около 25% глины;

С) гидравлическую известь изъ известняковъ съ 10—15% глины;

Д) пуццолановый цементъ съ преобладаніемъ  $\text{SiO}_2$ .

Цементы (*caementum*) были прекрасно извѣстны древнимъ римлянамъ въ видѣ природныхъ пуццолановъ (*Pulvis Puteolanus*, *P. Bajanus*), которые они употребляли, въ смѣси съ гашеной известью, для подводныхъ построекъ. Еще и въ новѣйшее время, до середины 18-го столѣтія, такой цементъ служилъ предметомъ вывоза большей частью изъ Италіи. Впервые искусственный продуктъ былъ изготовленъ въ Англіи Смитомъ, который съ помощью его въ 1756 г. построилъ знаменитый Эддиствоновскій маякъ. Продуктъ этотъ онъ получилъ обжиганіемъ глинистаго известняка, глина котораго, по его мнѣнію, и придавала гидравлическія свойства продукту обжиганія. Въ 1796 г. въ Англіи Паркеръ взялъ патентъ на приготовленіе гидравлической извести путемъ обжиганія глинистыхъ известняковъ, которые встрѣчаются по берегамъ Темзы, Канала и на островѣ Ченей въ видѣ желваковъ, вкрапленныхъ въ глину (*Londonclay*), и назвалъ этотъ продуктъ романскимъ цементомъ. Наконецъ, въ Англіи въ 1824 г. каменщикъ Джонъ Асдинъ впервые приготовилъ портландскій цементъ обжиганіемъ искусственныхъ смѣсей известняка и глины до спеканія. Название это произошло отъ сѣрозеленой окраски цемента, которая похожа на окраску извѣстнаго въ Англіи въ качествѣ строительнаго матеріала портландскаго камня. Столь распространенное въ настоящее время производство портландскаго цемента непосредственно было затѣмъ введено во Франціи Вика, а въ 1855 г.—Блейбтрейемъ въ Германіи.

### А. Портландскій цементъ.

Наилучшимъ и наиболѣе важнымъ изъ цементовъ является портландскій цементъ, который рѣзко отличается отъ другихъ цементовъ, хотя его химическій составъ можетъ колебаться въ довольно широкихъ границахъ. По опредѣленію союза нѣмецкихъ заводчиковъ портландскаго цемента, послѣдній представляетъ „продуктъ, образующійся путемъ обжиганія до спеканія тщательно перемѣшанной смѣси, главную часть которой составляютъ глинистые и известковые матеріалы, и измельченія полученнаго продукта въ мельчайшій порошокъ“. Портландскій цементъ отличается существенно отъ другихъ цементовъ тѣмъ, что его обжигаютъ до спеканія и потомъ очень тонко измельчаютъ; кромѣ того, при испытаніи его общепринятыми приемами онъ долженъ проявить опредѣленную прочность. При обжиганіи известь дѣйствуетъ разлагающе на глину и получаютъ сильно основные известковые силикаты, легко разлагаемые соляной кислотой, а также соединенія извести съ глиноземомъ и окисью желѣза съ преобладающимъ содержаніемъ извести. Въ послѣднее время къ вышеприведенному опредѣленію цемента добавляютъ еще, что онъ долженъ обладать удѣльнымъ вѣсомъ не менѣе 3,1, гидравлическимъ модулемъ (см. далѣе) не менѣе 1,7 и что послѣ обжига къ нему не должны быть примѣшиваемы какіе бы то ни было матеріалы.

До 40-х годовъ 19-го столѣтія Англія занимала на мировомъ рынкѣ первое мѣсто въ производствѣ портландскаго цемента. Въ настоящее время въ большей части культурныхъ странъ умѣютъ изготовлять хорошій цементъ, германскій же портландскій цементъ, несомнѣнно, признается обладающимъ наивысшими качествами. Въ Германіи справедливо обращается большое вниманіе на химическіе анализы: только при одинаковомъ химическомъ составѣ одинаковое обжиганіе можетъ дать одинаковый продуктъ. Кромѣ того, на качество нѣмецкихъ портландскихъ цементовъ существенное вліяніе было произведено общепринятыми съ 1878-го года „нормами для однообразной приемки и испытанія портландскаго цемента“. Такія нормы существуютъ также въ Австріи, Россіи, Швейцаріи и т. д. и въ Англіи, но вмѣстѣ съ тѣмъ должно замѣтить, что нормы эти не считаются обязательными ни для властей, ни для частныхъ лицъ, въ противоположность тому, что имѣетъ мѣсто въ Германіи.

Союзу нѣмецкихъ заводовъ портландскаго цемента, признающему „нормы“, принадлежатъ почти всѣ заводы, а именно: въ 1905 г. ему принадлежало 93 германскихъ завода съ производствомъ 20 милл. бочекъ (3,4 милл. тоннъ). Превышеніе вывоза изъ Германіи надъ ввозомъ въ 1905 г. составило 440,000 т. Вслѣдствіе перепроизводства цѣна упала до 27—30 марокъ за тонну. Весьма сильно возросло производство цемента въ С.-Амер. Соединенныхъ Штатахъ: на 84 заводахъ въ 1900-мъ году было изготовлено  $8\frac{1}{2}$  милл., а въ 1905-мъ году уже 30 милл. тоннъ; вслѣдствіе этого вывозъ изъ Европы въ Америку, конечно, прекратился. Въ Россіи въ настоящее время существуетъ 35 заводовъ портландскаго и романскаго цемента.

*Сырыми матеріалами* для портландскаго цемента служатъ смѣси изъ 75% углекислаго кальція и 25% глины (силиката алюминія) съ обыденными примѣсями въ родѣ окиси желѣза.

Нерѣдко въ природѣ встрѣчается смѣсь сырыхъ матеріаловъ въ требуемыхъ отношеніяхъ, въ видѣ цементныхъ камней или мергелей, такъ что ихъ непосредственно можно подвергать обжигу; но обыкновенно готовятъ искусственную смѣсь въ подходящемъ соотношеніи изъ: а) бѣдныхъ глиной *известняковъ*, известковыхъ мергелей и б) *глинъ* или глинистыхъ мергелей. Въ качествѣ известняка охотнѣе всего употребляютъ мягкіе, болѣе молодые известняки прѣсноводнаго происхожденія, болѣе или менѣе глинистые известняки и мергеля, а также (только въ Англіи) мѣль; доломитные известняки, богатые магнезійю, не пригодны для этой цѣли. Въ качествѣ глины служатъ глины, богатая кремневой кислотой, какъ съ большимъ, такъ и съ малымъ содержаніемъ извести, но безъ грубыхъ примѣсей, лучше всего такого состава: 60—70%  $\text{SiO}_2$  на 15—25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 5—12%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; въ Англіи берутъ иль изъ Темзы. Каолины, бѣдные кремневой кислотой, не годятся: слишкомъ большое количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  въ глинѣ дѣлаетъ смѣсь трудноплавкой.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и особенно щелочи понижаютъ температуру спеканія, вслѣдствіе чего иногда примѣшиваютъ немного соды или огарковъ отъ обжиганія колчедановъ.

*Измельченіе и смѣшеніе* обыкновенно производятъ „сухимъ“, рѣже „мокрымъ“ способомъ: при последнемъ способѣ получается смѣсь болѣе тонкая и болѣе однородная; по сухому же способу легче достигнуть правильнаго соотношенія составныхъ ея частей. Однако мокрый способъ является необходимымъ, если сырые матеріалы содержатъ гравій или кремни и ихъ приходится предварительно отмучивать. Заводы въ Мизбургѣ у Ганновера, наиболѣе крупномъ мѣстѣ производства портландскаго цемента въ Германіи, работаютъ по сухому способу. Устроенные въ этомъ мѣстѣ 6 заводовъ, какъ напр. самый старшій „Ганновера“ и „Германія“, производящіе отъ 800,000 до 1 мил. бочекъ, располагаютъ на мѣстѣ залежами превосходныхъ, болѣе поздняго образованія, известковыхъ и глинистыхъ мергелей. Влажный сырой матеріалъ измельчаютъ до величины горошины на бѣгуновыхъ поставкахъ съ вращающимся дномъ; затѣмъ, по смѣшеніи въ надлежащемъ отношеніи, его высушиваютъ въ сушильныхъ цилиндрахъ въ родѣ сушилокъ Мёллера и Пфейффера (стр. 157) и затѣмъ измельчаютъ въ тончайшій порошокъ и смѣшиваютъ въ горизонтальныхъ поставкахъ или въ „трубочныхъ“ мельницахъ. Полученный сухой порошокъ анализируютъ и, въ случаѣ указанія анализа, исправляютъ его составъ; затѣмъ къ нему примѣшиваютъ до 10% воды и прессуютъ въ „ударныхъ“ прессахъ въ кирпичи, аналогичные по формѣ и величинѣ обыкновеннымъ кирпичамъ. Прибавленіе воды необходимо для формованія массы; содержаніе воды всего въ 10% даетъ возможность прямо ставить ихъ въ печь. Если работаютъ по „мокрому“ способу или по „смѣшанному“, какъ на заводѣ Дикергофа въ Бибрихѣ на Рейнѣ, то измельченіе производятъ на „мокрыхъ“ дробилкахъ и затѣмъ богатую водой массу формуютъ въ глиномѣильныхъ машинахъ; въ последнемъ случаѣ кирпичи должны быть высушены передъ помѣщеніемъ въ печь; для этого ихъ, напр., складываютъ въ штабели на платформѣ кольцевой печи по системѣ Кора.

На ряду съ шаровыми, трубочными, Гриффиновскими мельницами, дезинтеграторами, бѣгунами и другими подобными машинами горизонтальный мельничный поставъ является однимъ изъ важнѣйшихъ приборовъ, служащихъ для измельченія хлѣбныхъ зеренъ, камней, цемента, минеральныхъ красокъ и т. д. Существенную часть его составляютъ два горизонтальныхъ жернова, на внутренней поверхности которыхъ сдѣланы насѣчки; одинъ изъ нихъ приводится во вращеніе. Смотра по тому, который камень вращается—верхній или нижній—, различаютъ поставъ съ нижнимъ или верхнимъ бѣгуномъ. Вторые употребляются чаще. И тѣ и другіе можно примѣнять для мокраго размола, производя измельченіе подъ водой.

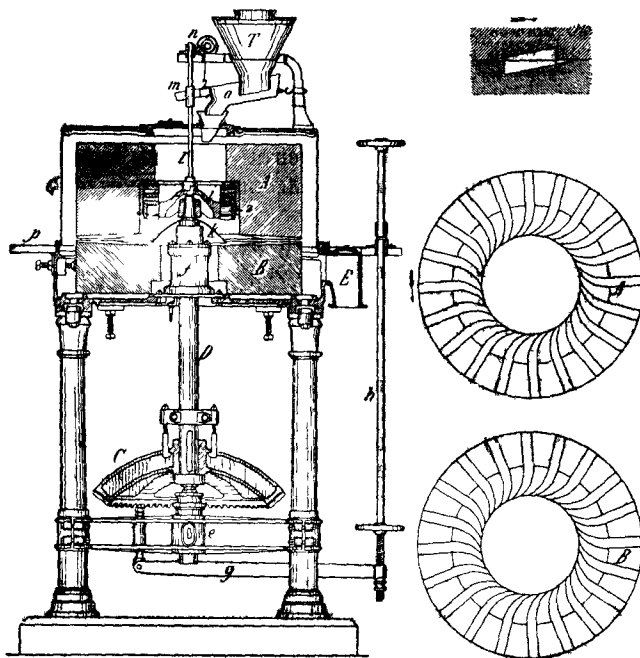


Рис. 98.

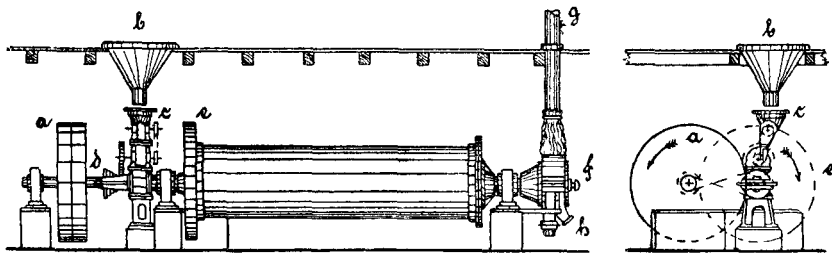
На рис. 98 изображенъ мельничный поставъ съ верхнимъ бѣгуномъ для измельченія цемента (съ завода Г. Лютера въ Брауншвейгѣ). Въ чугунномъ кожухѣ, покоящемся на двухъ колоннахъ, неподвижно закрѣпленъ при помощи боковыхъ винтовъ нижній жерновъ (нижнякъ) *В*. Въ отверстіи, сдѣланномъ на серединѣ его (глазѣ), на основной плитѣ лежитъ втулка *f* (кружловина) вертикальной оси (веретена). Промежутокъ между подшипникомъ и камнемъ заполняется измельчаемымъ матеріаломъ. Подпятникъ (оси) лежитъ на поперечникѣ. Бѣгунъ *у* е приводится въ движеніе при помощи конического зубчатого колеса *С*. Надъ кружловиной на оси надѣта „парашлица, или „порхлица“,—свободно балансирующая стальная поперечина *i* съ двумя цапфами *З*. На этихъ цапфахъ при помощи соответственныхъ гнѣздъ въ глазѣ лежитъ верхній жерновъ (верхнякъ, бѣгунъ), онъ

покоится на нихъ всей своей тяжестью и слѣдуетъ движенію вращающейся оси. Вслѣдствіе того, что часть *i* свободно балансируетъ, верхній жерновъ всегда можетъ устанавливаться параллельно нижнему, а также измѣнять свое положеніе, встрѣчая болѣе крупныя и твердые куски размалываемаго матеріала. Плитки, положенныя между порхлицей и бѣгуномъ, позволяютъ опускать его внизъ по мѣрѣ изнашивания. При изнашиваніи нижняго камня, его поднимаютъ выше посредствомъ винтовъ, для того чтобы зубчатая колеса могли сохранить свое положеніе.

Жернова дѣлаются изъ самыхъ твердыхъ кварцевыхъ камней (Франція, Карпаты) въ  $1\frac{1}{2}$  м. въ діаметрѣ при 120 оборотахъ въ минуту. Мелюща поверхности ихъ покрываютъ бороздами—„настѣлами“,—, которыя такъ расположены по касательнымъ къ небольшому кругу или же въ видѣ опредѣленныхъ кривыхъ, чтобы при вращеніи совмѣстно работающія борозды обоихъ жернововъ дѣйствовали бы наподобіе ножницъ. Въ серединѣ, куда черезъ глазъ верхняго жернова попадаетъ размалываемый матеріалъ, борозды глубже, чѣмъ у периферіи. Матеріалъ непрерывно поступаетъ черезъ воронку *Т* и качающійся „баумакъ“ *о*. Послѣдній приводится въ сотрясеніе при помощи штанги *l* съ эксцентрикомъ *т*, укрѣпленной на оси, и пропускаетъ тѣмъ больше матеріала, чѣмъ ниже онъ опустился, благодаря приспособленію у *п*. При помощи тарелки *k* матеріалъ разбрасывается наружу въ крытый желѣзный кожухъ, изъ котораго онъ попадаетъ далѣе черезъ отверстіе *Е* на сита. Кожухъ этотъ соединенъ съ вентиляторами, вытѣгивающими пыль.

Болѣе точную установку жернововъ производить при помощи винтового шпинделя *h* и рычага *g*, которые даютъ возможность опускать или поднимать нижній подпятникъ вмѣстѣ съ осью и бѣгуномъ. Самая тонкая мука получается въ томъ случаѣ, когда верхній жерновъ лежитъ на нижнемъ всей тяжестью, но при этомъ трата силы и изнашиваніе жернововъ сильно увеличиваются. Вслѣдствіе необходимости производить неоднократно новыя наѣжки жернова (послѣ того, какъ они стерлись), масса послѣдняго постепенно уменьшается; для противодѣйствія этому обратную сторону жернова наращиваютъ соответственнымъ по величинѣ слоємъ цемента; хорошіе жернова при размолѣ цемента выдерживаютъ работу 3—6 мѣсяцевъ.

На ряду съ мельничными поставами, въ цементномъ производствѣ весьма привились *трубочные* мельницы, какъ для размола сырыхъ матеріаловъ, такъ въ особенности для размола твердыхъ обожженныхъ клинкеровъ (см. ниже). Въ сущности—это шаровыя мельницы, которыя, вращаясь около горизонтальной оси, размалываютъ загруженный въ нихъ матеріалъ при помощи твердыхъ шаровъ (обыкновенно кремневыхъ). Онѣ отличаются отъ шаровыхъ мельницъ для томазовскихъ шлаковъ тѣмъ, что вращающійся барабанъ сдѣланъ



въ видѣ длинной трубы-цилиндра и что матеріалъ непрерывно поступаетъ съ одного конца цилиндра, а измельченный продуктъ постоянно удаляется изъ другого конца. Вслѣдствіе значительной длины цилиндра матеріалъ при прохожденіи черезъ него размалывается въ столь мелкій порошокъ, что дальнѣйшее просѣиваніе является излишнимъ, что весьма важно для готового порландскаго цемента. На рис. 99 изображена подобная „крупчатая“ мельница для порландскаго цемента Грузонозскаго завода бр. Крупшъ; вращеніе барабана производится при помощи зубчатого колеса *c*; раздробленный сырой матеріалъ подается у *bc* распределительными валиками, готовый же тонкій порошокъ выходитъ у *fh*; *g* ведетъ къ ловушкѣ для пыли.

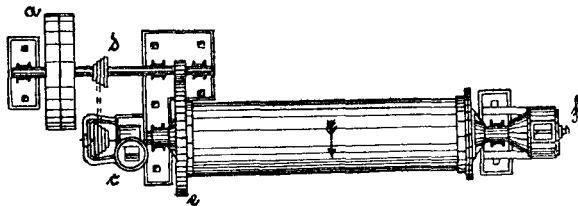


Рис. 99.

Для обжига въ Германіи по большей части употребляютъ кольцевыя печи; тамъ, гдѣ послѣднія оказываются слишкомъ велики для размѣровъ даннаго производства, употребляютъ шахтенныя печи различной конструкціи, въ особенности этажныя печи Дитца. Примѣненіе кольцевыхъ печей въ 18 и болѣе камеръ, съ годовымъ производствомъ въ 100,000 бочекъ, встрѣтило на практикѣ большія затрудненія, такъ какъ правильное обжиганіе цементныхъ кирпичей, сильно сжимающихся подъ конецъ операціи, представляетъ большія трудности. Устройство низко спускающихся подпружныхъ арокъ между отдѣльными камерами даетъ возможность проводить низко пламенные газы, стремящіеся вверхъ, отверстія же дымовыхъ каналовъ устроены попеременно то на внутренней, то на вышней сторонѣ камеръ. Внутри камеры выложены шамотовыми кирпичами, а въ нижней части—основными. Цементные кирпичи укладываются правильными рядами; въ качествѣ горючаго матеріала служитъ коксъ, бѣдный золою, или хорошій каменный уголь; огонь передвигаютъ изъ одной камеры въ другую черезъ каждые 18—24 часовъ. Температура повы-

шается до желтого каления, пока масса не начнет спенаться, но не плавится. Обожженные уже кирпичи (*клинкера*), сильно спавшиеся и деформированные, не слѣдуетъ слишкомъ долго оставлять въ токъ воздуха, такъ какъ они при этомъ часто распадаются въ порошокъ.

Въ послѣднее время въ Германіи стали примѣнять весьма интересныя американскія вращающіяся печи—длиныя (20—30 метровъ) трубы изъ литой стали съ каменной футеровкой; просвѣтъ трубъ  $1\frac{1}{2}$ —2 метра. Отапливаются эти трубы угольной пылью (въ Америкѣ также и нефтяными остатками). Смѣсь сырыхъ материаловъ, не подвергаясь формованію, поступаетъ непрерывно въ печь и примѣрно черезъ часъ удаляется въ видѣ высокаго достоинства клинкеровъ. На рис. 100 изображена подобная вращающаяся печь Полизуса въ Дессау.

Труба для обжига *AB* опирается въ слегка наклонномъ положеніи тремя стальными шинами *g* на пары роликковъ и приводится въ медленное вращеніе зубчаткой *f*. Тонко измельченный, содержащій мало золы, спекающійся уголь вдувается вмѣстѣ съ необходимымъ количествомъ воздуха снизу у *b* въ трубу при помощи вентилатора *c*; онъ сгораетъ при этомъ длиннымъ свѣтлымъ пламенемъ. Правильно составленная смѣсь сырыхъ материаловъ вносится въ сухомъ или влажномъ состояніи сверху у *a* (для влажнаго материала трубу дѣлаютъ нѣсколько болѣе длинной); по мѣрѣ вращенія трубы смѣсь постепенно и медленно подвигается внизъ, теряя при этомъ сначала воду, а затѣмъ углекислоту, и обжигается въ нижней самой горячей зонѣ въ небольшіе спекшіеся шарики; шарики эти у *d* сваливаются въ небольшую, снабженную внутри желѣзными ребрами охладительную трубку *C* и по охлажденіи ихъ токомъ воздуха выпадаютъ у *e*. Шамотовая футеровка трубы, покрыта въ самой горячей части слоемъ очень устойчиваго цементнаго бетона. Подобный аппаратъ большихъ размѣровъ вырабатываетъ ежедневно до 300 бочекъ цемента, расходуя на это до 25% угля.

Обжиганіе во всѣхъ случаяхъ ведется до наступленія сильнаго спеканія. Въ зависимости отъ состава смѣси, температура спеканія лежитъ при № 11—16 Зегеровскихъ кеглей, т. е. между  $1350^{\circ}$ — $1450^{\circ}$ . Сначала выдѣляются вода и угольная кислота; при темно-красномъ каленіи смѣсь представляетъ еще желтоватый рыхлый порошокъ, въ которомъ много свободной ѣдкой извести, силикаты уже разложены („слабый обжигъ“); при спеканіи появляется характерная сѣро-зеленая окраска, обусловливаемая силикатами желѣза и марганцевыми соединеніями. Если температура слишкомъ высока, то окраска становится голубовато-зеленой и, наконецъ, масса плавится, образуя черное стекло, похожее на обсидіанъ. Только очень богатый известью цементъ выносить нагрѣваніе до сплавления, обыкновенно

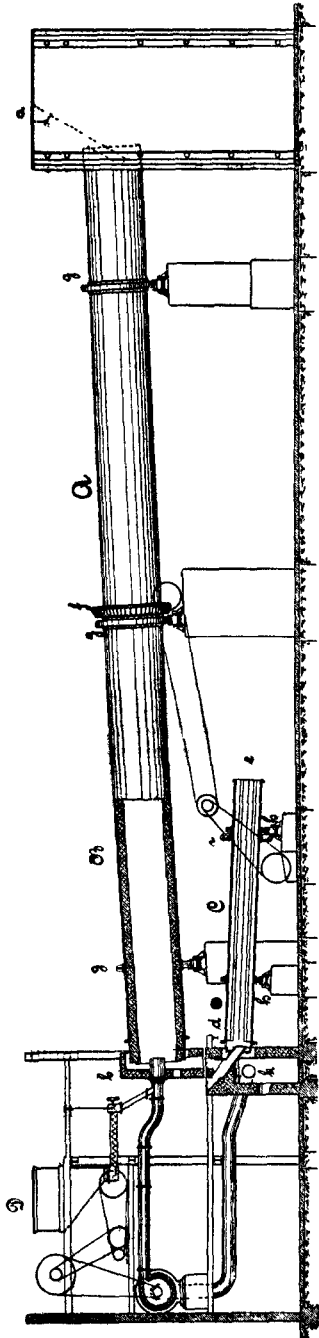


Рис. 99.

же онъ при этомъ обжигается „на-мертво“, т. е. при смѣшеніи съ водой онъ уже не можетъ въ достаточной степени затвердѣвать.



Очень твердые „цементные клинкера“ предварительно грубо раздробляются и затѣмъ подвергаются измельченію въ тончайшую муку при помощи жернововъ или, обыкновенно, трубочныхъ мельницъ, т. е. такихъ же приспособленій, какія служатъ для размалыванія сырыхъ матеріаловъ. Размолъ долженъ быть доведенъ до такой степени, чтобы большая часть порошка проходила черезъ сито съ 5,000 отверстій на квадратный сантиметръ. При размолѣ жерновыми необходимо затѣмъ отсѣваніе въ цилиндрическихъ ситахъ; при трубочныхъ мельницахъ такое отсѣваніе излишне и степень измельченія не зависитъ отъ внимательности рабочаго. Одинъ поставъ, приводимый въ движеніе двигателемъ въ 20 лошадиныхъ силъ, даетъ въ часъ около 1000 кгр. цементной муки. Выдѣляющаяся пыль отсасывается вентиляторами и собирается на фильтрахъ. Цементные заводы имѣютъ обыкновенно двѣ обширныя станціи для размола сырыхъ матеріаловъ и клинкеровъ; обѣ эти станціи обыкновенно помѣщаются отдѣльно по обѣимъ сторонамъ печи. Для экспорта цемента обыкновенно служатъ деревянные бочки въ 180 кгр. брутто, содержащихъ около 170 кгр. цемента (около 10 пудовъ); для внутренняго же употребленія его пакуютъ въ мѣшки вмѣстимостью въ  $\frac{1}{4}$  бочки.

Химическій составъ хорошихъ нѣмецкихъ портландскихъ цементовъ обыкновенно лежитъ въ слѣдующихъ предѣлахъ:

|                                      |           |                                                               |           |
|--------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| CaO .....                            | 57—66%    | Щелочей .....                                                 | слѣды—3 % |
| MgO .....                            | слѣды—3 „ | SO <sub>3</sub> .....                                         | —2 „      |
| SiO <sub>2</sub> .....               | 19—26 „   | Нераствор. въ СН ..                                           | —2,5 „    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 4—10 „    | Потеря при прокаливаніи (H <sub>2</sub> O и CO <sub>2</sub> ) | „ —3 „    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 2—5 „     |                                                               |           |

Въ виду этого можно сказать, что портландскій цементъ есть смѣсь „разложенныхъ“ „вскрытыхъ“ сильно основныхъ силикатовъ, алюминатовъ и ферратовъ кальція; глиноземъ и окись желѣза приходится отнести вмѣстѣ съ кремнекислотой къ кислымъ составнымъ частямъ. Определенной формулы для цемента дать нельзя.

Отношеніе основаній къ кислотамъ, выраженное въ вѣсовыхъ частяхъ

$$\frac{\text{CaO} (+ \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3},$$

называется „гидравлическимъ“ модулемъ; величина его можетъ колебаться между 1,8 и 2,2, но не должна падать ниже 1,7 и превышать 2,4. Каждый заводъ готовитъ продуктъ опредѣленнаго состава, точно соответствующаго температурѣ обжига.

**Свойства.** Портландскій цементъ представляетъ тонкій зеленовато-сѣрый порошокъ уд. в. отъ 3,1 до 3,2 (свѣжепрокаленный 3,15—3,25), который, при замѣшиваніи съ водой, очень скоро, едва замѣтно разогрѣваясь и поглощая отъ 12 до 15% воды, сначала «схватывается», т. е. дѣлается настолько твердымъ, что образуетъ связную массу, потомъ же, по истеченіи мѣсяцевъ и годовъ, постепенно затвердѣваетъ въ камень. Различаютъ цементы схватывающіеся медленно, нормально и быстро; въ нормальномъ случаѣ схватываніе должно совершаться въ 3—5 часовъ, для быстро-схватывающихся цементовъ—процессъ совершается въ 50—60 минутъ. Цементы, богатые кремневой кислотой, схватываются медленно; тѣ, которые схватываются быстро, отъ лежанія на сухомъ воздухѣ начинаютъ схватываться медленно; то же происходитъ при прибавленіи небольшого количества гипса, что допускается въ количествѣ до 2%. Быстрѣ всего этотъ процессъ проходитъ у цементовъ, богатыхъ глиноземомъ, которые называютъ иначе цементами для литья. Медленно схватывающіеся

цементы достигают большей прочности, чѣмъ быстро схватывающіеся. Во влажномъ воздухѣ портландскій цементъ постепенно портится, поглощая воду и углекислоту.

Портландскій цементъ долженъ проявлять постоянство объема, т. е. объемъ его не долженъ измѣняться послѣ схватыванія во время затвердѣванія даже на самую ничтожную величину, не показывать при ссыханіи трещинъ, расширеній или искривленій. Вспучиваніе, котораго чаще всего можно опасаться, можетъ наступать: а) вслѣдствіе неправильнаго состава, при очень высокомъ содержаніи извести, при количествѣ магнезіи болѣе 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> или отъ примѣси желѣзнаго колчедана, сѣрнистаго кальція или другихъ постороннихъ тѣлъ; б) вслѣдствіе неравномѣрнаго смѣшенія сырыхъ матеріаловъ, черезъ что при обжигѣ образовались ненормальныя соединенія; в) вслѣдствіе плохого обжига въ цементѣ находится продуктъ слабаго обжига, который слишкомъ быстро связываетъ воду; г) вслѣдствіе недостаточнаго измельченія, такъ какъ крупныя зерна схватываются только послѣ болѣе продолжительнаго времени, — тогда, когда мелкія уже схватились; поэтому въ настоящее время справедливо обращаютъ большое вниманіе на самое тонкое измельченіе. Цементы съ модулемъ 1:2,2 (богатые известью) склонны къ вспучиванію; тѣ же, у которыхъ модуль ниже 1:1,8 (богатые кремневой кислотой или глиноземомъ), склонны разсыпаться; послѣднее свойство указываетъ на плохой сортъ цемента.

Взгляды на процессы, происходящіе при *обжигѣ* и *затвердѣваніи*, еще очень сильно расходятся между собой. Гидравлическими свойствами обладаютъ только разложенные основныя силикаты, также смѣси извести съ осажденной, способной реагировать кремневой кислотой и нѣкоторые опредѣленные известковые алюминаты. Природныя глины и другія силикатныя породы вполне лишены этого свойства. Обожженный цементный клинкеръ представляетъ смѣсь различныхъ силикатовъ и алюминатовъ, которыхъ до сихъ поръ не удалось въ достаточной степени отдѣлать другъ отъ друга (отмучиваніемъ въ  $C_6H_6$ ,  $CH_2J_2$  и т. д.). Тонкіе шлифы, сдѣланные изъ цемента, показываютъ подъ микроскопомъ на ряду съ однородной основной массой рядъ кристалловъ какихъ-то веществъ, среди которыхъ различаютъ «алитъ», «белитъ», «целитъ» и «фелитъ»; преобладающимъ изъ нихъ является «алитъ», который, можетъ-быть, есть трехкальціевый силикатъ  $3CaO.SiO_2$  или же двойное соединеніе этого силиката съ небольшимъ количествомъ алюмината кальція ( $CaO, Al_2O_3$  или  $2CaO, Al_2O_3$ ).

Въ чистомъ состояніи эти основныя силикаты и алюминаты могутъ быть получены сплавленіемъ изъ составныхъ частей въ пламени вольтовой дуги; они также обладаютъ гидравлическими свойствами; но тожество этихъ чистыхъ продуктовъ съ «алитомъ» и т. д., содержащимися въ цементномъ клинкерѣ, далеко не доказано. Темноокрашенный целитъ содержитъ большія количества окиси желѣза (въ видѣ алюмината-феррата кальція?); безцвѣтный фелитъ, быть-можетъ, состоитъ изъ двухкальціеваго силиката  $2CaO.SiO_2$ , который благодаря своему диморфизму и является, можетъ-быть, причиной разсыпанія цемента. Предположеніе же о томъ, что цементный клинкеръ содержитъ въ видѣ «твердаго раствора» свободную известь, весьма мало правдоподобно.

Получающіяся при обжигѣ химическія соединенія непрочно въ присутствіи воды: какъ только цементный порошокъ замѣшивается съ водой, вещества эти измѣняются въ томъ смыслѣ, что основныя соли отщепляютъ водную окись кальція, напр.:  $3CaO.SiO_2 + 2H_2O = CaO.SiO_2 + 2Ca(OH)_2$ ; подобнымъ же образомъ ведутъ себя и основныя алюминаты. Новообразовавшіеся силикаты и алюминаты поглощаютъ воду, въ видѣ гидратной воды, соединяясь съ ней химически, подобно жженому гипсу, и затвердѣвая при этомъ. Однокальціевый силикатъ связываетъ  $2\frac{1}{2}$  молекулы кристаллизационной воды:  $CaO.SiO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Прочность цемента въ значительной степени возрастаетъ отъ послѣдующаго

затвердѣванія, происходящаго вслѣдствіе перехода новообразовавшихся веществъ въ кристаллическое состояніе и вслѣдствіе поглощенія углекислоты выдѣлившейся  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; на воздухѣ цементъ приобретаетъ большую прочность и притомъ болѣе быстро, чѣмъ подъ водой. Весьма важно также, чтобы цементъ обладалъ нормальными физическими свойствами, а именно: высокой степенью измельченія и высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ; слишкомъ большое количество воды, взятое для замѣшиванія, также ухудшаетъ свойства затвердѣвшаго продукта.

Производство цемента поставлено до сихъ поръ еще на чисто эмпирическихъ основаніяхъ, и практики упорно держатся оправдавшихся на опытѣ пріемовъ. Научная техника цементнаго дѣла должна въ будущемъ выяснитъ, какія собственно химическія соединенія являются носителями гидравлическихъ свойствъ и при какихъ физическихъ условіяхъ присоединеніе воды вызываетъ затвердѣваніе. Какъ извѣстно, присоединеніе воды можетъ сопровождаться какъ затвердѣваніемъ (гипсъ), такъ и распаденіемъ въ порошокъ (ѣдкая известь); какъ кажется, затвердѣваніе имѣетъ мѣсто тогда, когда превращающіяся вещества выкристаллизовываются изъ растворовъ при небольшомъ увеличеніи объема.

*Примѣненіе цемента.* Цементъ употребляется обыкновенно въ смѣси съ 3 част. кварцеваго песку (*гидравлическій растворъ*) въ качествѣ связующаго матеріала для наземныхъ и подводныхъ построекъ. Въ первые дни цементный растворъ слѣдуетъ защищать какъ отъ сильнаго солнечнаго освѣщенія, такъ и отъ мороза; позднѣе, когда уже связано достаточное количество воды, ни жара, ни солнце, ни морозъ болѣе не вредятъ ему. Для подводныхъ построекъ можно брать чистый порландскій цементъ, для наземныхъ же—смѣсь цемента съ пескомъ. Чистый порландскій цементъ въ наземныхъ постройкахъ покрывается рядомъ трещинъ и потому отъ дѣйствія морозовъ подвергается быстрому разрушенію, тогда какъ уже смѣсь 1 ч. цемента и 1 ч. песку на воздухѣ не даетъ трещинъ. Вообще надо сказать, что именно въ данной смѣси (1:1) порландскій цементъ проявляетъ всѣ свои цѣнные свойства, а обыкновенно и наивысшую прочность.

Для подводныхъ построекъ порландскій цементъ смѣшиваютъ съ 1—2 част. песку, для наземныхъ построекъ и для фундаментовъ—съ 2—4 ч. песку или же съ 6 част. песку и  $\frac{1}{2}$  ч. ѣдкой извести, т. е., иначе говоря, въ послѣднемъ случаѣ къ цементу подмѣшиваютъ большія или меньшія количества воздушнаго раствора. Чѣмъ болѣе прибавки къ цементу превышаютъ 1 часть песку, тѣмъ болѣе падаетъ прочность цемента; свойства песка также играютъ весьма существенную роль. Цементные растворы оказываются часто сильно отличающимися по свойствамъ въ зависимости отъ того, когда было сдѣлано изслѣдованіе ихъ свойствъ—вскорѣ по изготовленіи или же черезъ нѣсколько лѣтъ.

Въ среднемъ сопротивленіе разрыву хорошихъ сортовъ порландскаго цемента, въ килограммахъ на одинъ квадрат. сант., слѣдующее:

|                                                         | Черезъ 28 дней. | 1 годъ. | 3 года. |
|---------------------------------------------------------|-----------------|---------|---------|
| Чистый цементъ . . . . .                                | 45 кгр.         | 66 кгр. | 75 кгр. |
| 1 часть цемента на 3 части песку . . . . .              | 21 „            | 30 „    | 36 „    |
| Черезъ 3 года еще не былъ достигнутъ maximum прочности. |                 |         |         |

Насколько на воздухѣ достигается болѣшая прочность, чѣмъ въ водѣ, показываетъ слѣдующій рядъ цифръ:

|                                            | Черезъ 28 дней |         | Черезъ 1 годъ |         |
|--------------------------------------------|----------------|---------|---------------|---------|
|                                            | На воздухѣ     | Въ водѣ | На воздухѣ    | Въ водѣ |
| Чистый цементъ . . . . .                   | 42 кгр.        | —       | —             | —       |
| 1 ч. цемента на 1 ч. песку . . . . .       | 45 „           | 47 кгр. | 73 кгр.       | 57 кгр. |
| 1 ч. цемента на 3 ч. песку . . . . .       | 32 „           | 30 „    | 60 „          | 40 „    |
| 1 ч. цемента на 6 ч. песку и $\frac{1}{2}$ |                |         |               |         |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . . . . .         | 25 „           | 20 „    | 54 „          | 29 „    |

Если размѣшать цементный порошокъ съ такимъ количествомъ воды, чтобы онъ остался въ видѣ порошка, то вода извлекаетъ изъ него значительное количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и силикатовъ; если же погрузить въ воду затвердѣвшій кусокъ цемента, то онъ скоро покрывается корой изъ почти нерастворимыхъ солей, силикатовъ и углекислаго кальція; такая кора защищаетъ цементъ отъ дальнѣйшаго разрушенія тѣмъ въ большей степени, чѣмъ плотнѣе сама кора. Однако вода, богатая угольной кислотой, можетъ постепенно растворять и, слѣдовательно, разрушать порландскій цементъ.

Влажная цементная масса всегда должна быть *уплотнена* трамбованіемъ; въ такомъ случаѣ отвердѣвшія смѣси изъ 1 ч. цемента и 1—3 ч. песку становятся вполне непроницаемыми для воды. Совершенно такія же смѣси, но не утрамбованныя или замѣшанныя съ

слишкомъ большимъ количествомъ воды, а также всѣ смѣси съ большими количествами песку могутъ оказаться очень пористыми—причина, почему крышная черепица изъ цемента является мало пригодной.

*Морская вода* можетъ разрушительно дѣйствовать на порландскій цементъ своими хлористымъ магниемъ, который выбираетъ изъ цемента известъ, и своими сѣрникоислыми солями, которыя ведутъ къ образованію гипса, вызывающаго вспучиваніе цемента; къ этому присоединяется еще механическое разрушеніе отъ постоянныхъ ударовъ волнъ и гравія. Нѣкоторыя подводныя морскія постройки не могли долго просуществовать; напротивъ, другія въ Восточномъ и Сѣверномъ моряхъ, стоятъ десятки лѣтъ безъ всякаго поврежденія. Для морской воды лучше всего брать цементы, бѣдные глиноземомъ и богатые кремневой кислотой и медленно схватывающіеся; съ этой цѣлью можно иногда улучшить порландскій цементъ прибавленіемъ трасса (см. ниже). Наибольшая прочность достигается въ томъ случаѣ, когда цементные (бетонные) камни формуютъ съ трамбованіемъ и даютъ затвердѣть до погруженія ихъ въ море.

*Бетонъ* представляетъ смѣсь гидравлическаго раствора (т. е. смѣсь цемента, песку и воды) съ гравіемъ или мелкимъ камнемъ. Онъ широко примѣняется (наливной или трамбованный) для устройства фундаментовъ при подводныхъ постройкахъ, непроницаемыхъ для воды бассейновъ, силосовъ, бродильныхъ чановъ, каналовъ, трубъ, тротуаровъ и даже

для цѣлыхъ зданій, которыя можно возводить въ цѣльномъ видѣ, утрамбовывая бетонную массу въ соответственныя формы. Для морскихъ сооружений, моловъ, мостовыхъ быковъ приготавливаютъ, напр., бетонные массивы изъ 2 ч. цемента, 3 ч. песку и 5 ч. гравія или дробленаго камня. Медленно схватывающіеся цементныя смѣси употребляются далѣе для приготавливанія искусственнаго литога камня для колоннъ, надгробныхъ камней, вазъ, статуй, орнаментовъ и т. д. Искусственный камень часто подкрашиваютъ въ черный цвѣтъ пиролюзитомъ, въ красный окисью желѣза, въ желтый и коричневый охрой,

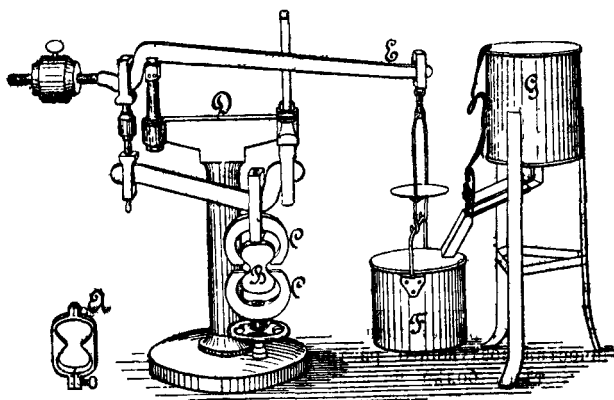


Рис. 101.

въ синий и зеленый ультрамариномъ. Всѣ эти красящія вещества уменьшаютъ прочность цемента, за исключеніемъ ультрамарина, который, будучи самъ разложеннымъ силикатомъ, можетъ только повышать прочность.—Если бетонъ хотя бы покрасить масляной краской, то поверхность его должна быть предварительнo обмыта сѣрной кислотой.

Цементъ прочно пристаеетъ къ желѣзу, и желѣзо сохраняется внутри цемента безъ всякаго измѣненія (во не цинкъ). Желѣзныя трубы и паровые котлы тамъ, гдѣ они соприкасаются съ сырыми стѣнами, обмазываютъ цементомъ съ цѣлью предохранить желѣзо отъ ржавчины. Заливая (по предложенію французскаго садовника Монье) рѣшетку изъ желѣзныхъ прутьевъ или проволочную сѣтку тонкимъ слоемъ цемента, приготавливаютъ весьма прочныя, устойчивыя въ пожарномъ отношеніи цементныя своды, плиты, трубы, мосты, а также столбы для построекъ изъ желѣзныхъ стержней, погруженныхъ въ бетонную массу (конструкція Монье—желѣзобетонъ).

*Испытаніе порландскаго цемента.* Согласно нормамъ союза нѣмецкихъ заводчиковъ порландскаго цемента, принятымъ также официальными учрежденіями, порландскій цементъ испытывается: 1) на упаковку и вѣсъ; 2) на время, нужное для схватыванія. Порошокъ замѣшивается съ 27—30% воды въ густое тѣсто, его кладутъ на стеклянную пластинку внутри кольца изъ твердаго каучука и пробуютъ степень его связыванія при помощи нормальной иглы, поперечный разрѣзъ которой 1 кв. мм., а вѣсъ 300 гр. Медленно схватывающійся цементъ не долженъ при этомъ замѣтно нагрѣваться; 3) на постоянство объема. Затвердѣвшая при предыдущемъ испытаніи лепешка цемента не должна при лежаніи 24 часа на воздухѣ и потомъ 27 дней подъ водой показывать никакихъ искривленій и боковыхъ трещинъ; 4) на степень измелченія. Порошокъ цемента не долженъ оставлять на ситѣ въ 900 отверстій на 1 кв. см. болѣе 10%. Въ большинствѣ случаевъ требованія болѣе высоки, а именно: на ситѣ съ 5,000 отверстій не должно оставаться болѣе 10—20%; 5) на разрывъ. Смѣсь 100 гр. цемента и 300 гр. нормальнаго кварцеваго песку размѣшивается съ 40 гр. воды, образовавшееся тѣсто формуютъ въ латунной формѣ А (рис. 101) и оставляютъ лежать 24 часа на воздухѣ и 27 дней подъ водой. Пробный кусокъ В, перехватъ котораго

имѣть въ поперечникѣ 5 кв. см., закрѣпляется между вилками *ОС* аппарата, служащаго для испытанія на разрывъ и представляющаго въ сущности двойной рычагъ, на плечо котораго *Е* подвѣшивается нагрузка изъ дроби, падающей изъ *G* въ *F* до тѣхъ поръ, пока не произойдетъ разрывъ пробнаго куска. Прочность такой смѣси цемента съ пескомъ (гидравлическаго раствора) должна быть, по крайней мѣрѣ, 16 кгр. на 1 кв. см. Такая же проба дѣлается со смѣсью 1 ч. цемента и  $\frac{1}{5}$  воды, но безъ песку; 6) *сопротивленіе раздвиганію* должно быть въ 10 разъ больше, чѣмъ сопротивленіе разрыву. Кубическіе куски цемента подвергають все большому и большому давленію, пока они наконецъ не распадутся.

Испытаніе на постоянство объема можетъ быть значительно ускорено, примѣняя пробу кипяченіемъ въ водѣ или пропариваніемъ паромъ высокаго давленія. Для очень тонкихъ опредѣленій приготавлиють пробныя призмы опредѣленной длины и въ теченіе вѣсколькихъ лѣтъ ихъ измѣряють при помощи прибора Баушингера. Для опредѣленія удѣльнаго вѣса употребляется пикнометръ съ бензоломъ; для опредѣленія повышенія температуры во время схватыванія внутрь массы вставляють термометръ.

*Желѣзный портландскій цементъ* (шлаковый цементъ). Доменные шлаки, смѣси силикатовъ съ преобладаніемъ въ нихъ кальціеваго силиката содержатъ въ себѣ вслѣдствіе происшедшаго плавленія кремнекислоту въ „разложенномъ“ или „активномъ“ состояніи и могутъ обладать высокими гидравлическими свойствами. Такъ какъ на 1 тонну чугуна образуется въ среднемъ почти столько же шлаковъ, то использование этой массы шлаковъ (въ одной Германіи около 10 мил. тоннъ) является давно уже весьма важной задачей. При медленномъ охлажденіи шлаковъ въ нихъ почти не замѣчается гидравлическихъ свойствъ; если же при выходѣ ихъ изъ доменной печи ихъ выпустить въ холодную воду, то получается сильно гидравлическій гранулированный шлакъ или „шлаковый песокъ“, въ которомъ содержатся образовавшіеся при плавленіи силикаты. Довольно значительное количество такого песку примѣняется уже въ теченіе 20 лѣтъ для изготовленія шлаковыхъ кирпичей (стр. 215). Доменные шлаки съ содержаніемъ 35—50%  $\text{CaO}$ , 30—40%  $\text{SiO}_2$  и 8—20% окисловъ желѣза +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не могутъ служить цементомъ въ виду недостаточнаго содержанія въ нихъ извести; образовывать же въ домнѣ шлаки болѣе богатые известью нельзя, въ виду ихъ болѣе трудной плавкости. Въ послѣдніе годы стали перерабатывать доменные шлаки на хорошій желѣзный портландскій цементъ слѣдующимъ способомъ: послѣ гранулированія шлаковъ ихъ смѣшиваютъ съ измельченнымъ известнякомъ и еще разъ обжигаютъ до спеканія (Будерусъ-Вецларъ).

Шлаковый песокъ сушатъ, размалываютъ, смѣшиваютъ съ порошкомъ известняка и, увлажнивъ смѣсь водой, формують изъ нея (какъ и при портландскомъ цементѣ) кирпичи; по обжигѣ этихъ кирпичей въ кольцевой печи, полученные клинкера размалываютъ и смѣшиваютъ съ размолотымъ шлаковымъ пескомъ: на 70 частей порошка изъ клинкера берутъ 30 частей измельченнаго шлаковаго песку. Полученный продуктъ съ содержаніемъ около 56%  $\text{CaO}$  по своимъ гидравлическимъ свойствамъ вполне отвѣчаетъ нормамъ, установленнымъ для портландскаго цемента; но его нельзя считать за портландскій цементъ, такъ какъ онъ представляетъ собою смѣсь изъ обожженнаго матеріала съ шлаковымъ пескомъ, портландскій же цементъ послѣ обжига только размалывается безъ всякихъ добавокъ. Насколько такой цементъ окажется пригоднымъ, можно будетъ сказать только черезъ вѣсколько лѣтъ.

## Б. Романскій цементъ.

Романскимъ цементомъ первоначально называли англійскіе цементы, полученные въ 1796 г. Паркеромъ путемъ обжиганія глинистыхъ известковыхъ желваковъ изъ русла Темзы и вполне по своимъ свойствамъ подходящіе къ итальянскимъ цементамъ (стр. 204). Въ настоящее время это названіе приурочено ко всѣмъ цементамъ, которые обжигаются *ниже границы спеканія*, не гасятся водой, какъ ѣдкая известь, и поэтому требуютъ предварительнаго измельченія.

Для производства берутъ известняки, содержащіе около 60—70%  $\text{CaCO}_3$ , и 25% глины (таковы, напр., вестфальскіе, баварскіе, тирольскіе и т. д.); или

же готовятъ смѣси нѣсколькихъ сырыхъ матеріаловъ, такъ что производство совершенно напоминаетъ производство порландскаго цемента, кромѣ обжиганія, только оно гораздо проще и дешевле. Обжиганіе ведутъ такъ же, какъ и для извести, въ шахтенныхъ или кольцевыхъ печахъ; температуру устанавливаютъ, смотря по составу смѣси. Составъ романскихъ цементовъ почти таковъ же, какъ и у порландскаго, только колебанія въ содержаніи отдѣльныхъ составныхъ частей шире и содержаніе извести часто спускается въ нихъ до 50%.

При обжиганіи выдѣляется вся угольная кислота и силикаты подвергаются разложению; известь находится въ массѣ по преимуществу въ видѣ свободной извести. Размолотый въ порошокъ продуктъ имѣетъ желтовато-бурю окраску и уд. в. отъ 2,6 до 3,0. При замѣшиваніи съ водой онъ довольно быстро схватывается съ замѣтнымъ разогрѣваніемъ и приобретаетъ значительную прочность, уступающую однако прочности порландскаго цемента. Такъ какъ романскій цементъ на воздухѣ быстро притягиваетъ влагу и уголекислоту, то его поэтому нельзя долго сохранять и подвергать далекой перевозкѣ.

Въ Австріи и въ Россіи (но не въ Германіи) для романскаго цемента также существуютъ нормы, которыя требуютъ, чтобы онъ обладалъ вполнѣ постояннымъ объемомъ и чтобы, будучи смѣшанъ съ 3 ч. песку, черезъ 28 дней обладалъ сопротивленіемъ разрыву въ 8—10 кгр. на 1 кв. сант. (въ Австріи) или же—съ 5 ч. геску (въ Россіи)—сопротивленіемъ въ 3—5 кгр.

Къ числу романскихъ цементовъ принадлежатъ и „бѣлые цементы“, изготовляемые изъ не содержащихъ желѣза веществъ; ихъ обжигаютъ ниже начала спеканія и употребляютъ для специальныхъ цѣлей. Сюда же можно отнести и богатые желѣзомъ, но не содержащіе глинозема цементы, надъ которыми въ послѣднее время стали производить опыты; предполагаютъ, что они должны обладать большою устойчивостью по отношенію къ морской водѣ.

### В. Гидравлическая, цементная известь.

Гидравлической известью называютъ обожженную глинистую известь, которую можно еще гасить въ кускахъ. Но такъ какъ въ этомъ случаѣ гашеніе идетъ медленно и не полно, то ее гасятъ небольшимъ количествомъ воды до образованія сухого порошка гидрата, который сначала просѣиваютъ и затѣмъ уже готовятъ растворъ, смѣшивая его съ пескомъ и водой. Для приготовленія ея служатъ глинистые известняки, широко распространенные повсюду, напр. въ Бекумѣ, въ Вестфалии, съ содержаніемъ 10—15% глины. Если содержаніе глины доходитъ до 20%, то гашеніе не наступаетъ даже при весьма осторожномъ обжиганіи; получающійся продуктъ подвергается затѣмъ размолу и называется въ такомъ случаѣ романскимъ цементомъ. Гидравлическая известь представляетъ весьма дешевый продуктъ; ее широко примѣняютъ для болѣе легкихъ подводныхъ построекъ, мостовъ и фундаментовъ на влажной почвѣ. Ее рѣдко примѣняютъ въ чистомъ видѣ, такъ какъ она содержитъ слишкомъ много извести, а обыкновенно прибавляютъ трасса или другихъ цементовъ, богатыхъ кремневою кислотой, вслѣдствіе чего прочность значительно повышается.

### Г. Пуццоланы.

Пуццоланы представляютъ искусственные или природные цементы, богатые кремневою кислотой и бѣдные известью. Матеріаломъ для естественныхъ пуццолановъ служатъ вулканическіе туфы, выброшенные въ видѣ пепла или ядеръ изъ прежде дѣйствовавшихъ вулкановъ и впоследствии болѣе или менѣе затвердѣвшіе; таковы, напр., туфы изъ Путеоли и Байи. Потухшіе вулканы Эйфеля доставляютъ много *туфа*, твердаго камня, образующаго около Андернаха, въ долинахъ Нетты и Броля, мощныя залежи въ 50 м. толщиною; ихъ разрабатывали уже во времена римлянъ, затѣмъ, съ 17 вѣка, опять приступили къ ихъ эксплуатаціи и теперь этотъ туфъ поступаетъ въ большомъ количествѣ въ продажу въ измолотомъ видѣ подъ названіемъ *трасса* (тамъ же находятъ

твердую базальтовую лаву для жернововъ (Нидермендигъ) и рыхлый пемзовый туфъ — „дикий трассъ“, который залегаетъ и на другой сторонѣ Рейна, по направлению къ Нейвиду). *Санторинская земля* греческихъ острововъ также пѣнится въ качествѣ цемента; до известной степени свойствами цемента обладаетъ и пемза, въ которой преобладаетъ кремнекислота.

Всѣ эти природные матеріалы обязаны своими цементными свойствами содержанию въ нихъ „разложившихся“ силикатовъ. Составъ ихъ, напр., бываетъ такой:

| Часть,<br>разлагаемая<br>HCl                                         |                                      | Пупцоланы<br>изъ Италіи | Трассъ<br>изъ долины Броля |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
|                                                                      |                                      |                         |                            |
|                                                                      | SiO <sub>2</sub>                     | 19,5 %                  | 11,5 %                     |
|                                                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 9,7 „                   | 17,7 „                     |
|                                                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 6,3 „                   | 11,8 „                     |
|                                                                      | CaO                                  | 8,0 „                   | 3,1 „                      |
|                                                                      | MgO                                  | 0,9 „                   | 2,2 „                      |
|                                                                      | K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O | 2,6 „                   | 2,7 „                      |
|                                                                      |                                      | 47,0 %                  | 49,0 %                     |
| Часть, не разлагаемая (по большей части SiO <sub>2</sub> ) . . . . . |                                      | 42,0 %                  | 48,1 %                     |
| Потеря при прокаливаніи. . . . .                                     |                                      | 10,2 „                  | 7,7 „                      |
| Сумма . .                                                            |                                      | 99,2                    | Сумма . . 99,8             |

Пупцоланы очень богаты кремневой кислотой и бѣдны известью и поэтому сами по себѣ не годятся въ качествѣ цемента, а къ нимъ всегда прибавляютъ извести. Напр., гидравлическій трассовый растворъ состоитъ изъ 2 частей по объему трасса и 1 части по объему жирнаго известковаго тѣста и, какъ разбавляющаго матеріала, большаго или меньшаго количества песку. Прочность такого цемента можетъ быть очень велика, но она никогда не достигаетъ прочности порландскаго цемента. Еще лучшіе результаты даютъ смѣси трасса съ гидравлической известью. Бетонные столбы Рейнскаго моста близъ Бонна сдѣланы изъ смѣси 1 ч. цемента, 1 ч. трасса и 15 ч. песку и гравія. При постройкахъ Сѣверо-Восточнаго морского канала и подводныхъ сооружений близъ Вильгельмсафена въ большомъ количествѣ примѣнялся цементъ изъ трасса и гидравлической извести. Цементъ изъ санторина послужилъ для постройки гавани въ Триестѣ и Фіуме. Пемза (дикий трассъ) Эйфеля употребляется для изготовленія извѣстныхъ „пемзовыхъ“ камней. Ее смѣшиваютъ съ гашеной известью, набиваютъ въ формы и на долгое время оставляютъ лежать на воздухѣ; при этомъ получается бѣлый, пористый, легкій и при всемъ томъ очень прочный строительный камень, который, благодаря своему незначительному вѣсу, допускаетъ перевозку на большія разстоянія; его пористость обуславливаетъ прекрасную вентиляцію построенныхъ изъ него зданій. Весьма похожи на него шлаковые камни, которые готовятъ изъ гранулированныхъ доменныхъ шлаковъ (шлаковый песокъ стр. 213), смѣшивая его съ гашеной известью.

*Магнезійный цементъ, цементъ Сореля.* Если смѣшать жженый магнезитъ, не содержащій углекислоты, съ крѣпкимъ растворомъ хлористаго магнезія (1,3 уд. в.), то въ короткій промежутокъ времени при сильномъ разогрѣваніи получается бѣлая мраморовидная масса водной хлорокиси магнезія (Сорель 1867), которая является прекраснымъ склеивающимъ средствомъ для металла и стекла. Къ сожалѣнію, вода (горячая—быстро, холодная—медленно) разлагаетъ его, выщелачивая MgCl<sub>2</sub> и потому всякія попытки приготовить изъ него какія-либо издѣлія для строительныхъ надобностей не дали благопріятныхъ результатовъ. Оказался пригоднымъ цементъ Сореля при наводненіяхъ въ соляныхъ кояхъ для изолированія шахтъ; онъ быстро затвердѣваетъ и хорошо пристаётъ къ каменной соли.—*Ксилолитъ*—представляетъ собой смѣсь цемента Сореля съ большимъ количествомъ древесныхъ опилокъ; при надлежащемъ его изготовленіи онъ можетъ служить хорошимъ матеріаломъ для покрытія половъ.

### Песчано-известковый кирпичъ.

Лит.: Stöffler, Der Kalksandstein 1904.

Задача изготовленія изъ чистаго песку устойчиваго строительнаго матеріала, который могъ бы конкурировать съ обыкновенными кирпичами изъ обожженной глины, разрѣшенъ лѣтъ 10 тому назадъ. *Песчано-известковый кирпичъ* имѣетъ форму глиняныхъ кирпичей, почти бѣлаго цвѣта; онъ достаточно пористъ, устой-

тивъ по отношенію къ атмосфернымъ осадкамъ и морозамъ. Въ огнѣ онъ также устойчивъ; сопротивленіе его раздавливанію достигаетъ 140—200 кгр. на кв. сант. Въ 1900-мъ году въ Германіи было изготовлено 200 мил. штукъ такого кирпича и производство его постоянно растетъ. При благопріятныхъ мѣстныхъ условіяхъ онъ можетъ оказаться дешевле обыкновеннаго кирпича.

Для изготовленія означенныхъ кирпичей тщательно перемѣшиваютъ чистый песокъ съ 5—8% гашеной извести, формуя влажную смѣсь подъ сильнымъ давленіемъ и нагреваютъ въ котлахъ въ присутствіи влаги подъ давленіемъ 10 атмосферъ. Вслѣдствіе химическаго воздѣйствія ѣдкой извести и воды на кремнекислоту кварца, на поверхности кварцевыхъ зеренъ образуется слой воднаго кальціеваго силиката, который благодаря своимъ гидравлическимъ свойствамъ скрѣпляетъ какъ цементъ отдѣльные зерна кварца вмѣстѣ. „Начальная прочность“, наблюдаемая немедленно послѣ нагреванія, соответствуетъ количеству „разложеной“ (активной) кремнекислоты; та же часть  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которая не вступила въ реакцію съ  $\text{SiO}_2$ , въ послѣдствіи, при лежаніи на воздухѣ кирпичей, переходитъ въ углекислый кальцій, повышая нѣсколько прочность до ея „конечнаго“ значенія.

Ѣдкая известь дѣйствуетъ на кремнекислоту кварца достаточно быстро только при высокой температурѣ (Михаэлисъ 1880); при этомъ должна находиться въ достаточномъ количествѣ влага, чтобы водная окись кальція могла дѣйствовать, находясь въ растворенномъ состояніи. Прессованіе влажной смѣси песка съ гашеной известью производится гидравлически или въ ударныхъ, или рычажныхъ прессахъ; тщательно сформованные кирпичи осторожно укладываются на небольшія тележки и вмѣстѣ съ послѣдними вводятся вовнутрь большого лежакаго котла (діаметромъ 1,5—2 м., а длиной 10—15 метровъ) и тамъ обрабатываются паромъ въ 10 атм., т. е. при 180° въ теченіе 8 часовъ. Послѣ этого кирпичи многія недѣли вылеживаются на воздухѣ. — По другому способу (Неффгенъ) прессованные кирпичи пропариваются подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ въ теченіе многихъ дней; но при этомъ водный силикатъ образуется въ замѣтно меньшемъ количествѣ и по вылеживаніи на воздухѣ окончательная прочность оказывается значительно болѣе слабой.

Кромѣ температуры, весьма важнымъ факторомъ являются свойства песка: очень мелкій песокъ, напр. съ зернами въ 0,2—0,3 мил., при пропариваніи съ 10 частями  $\text{CaO}$  въ теченіе 8 часовъ образуетъ при 5 атм. 3,1%, а при 10 атм. 7,6% „разложеной“ кремнекислоты, болѣе крупный песокъ—всего 0,43% и 3,3% соответственно. Чѣмъ крупнѣе песчаное зерно, тѣмъ въ меньшемъ количествѣ взятая известь вступаетъ въ соединеніе съ  $\text{SiO}_2$ . Наилучшимъ является песокъ, состоящій изъ зеренъ неравной величины съ примѣсью песчаной пыли, тѣмъ болѣе что при такомъ пескѣ и пористость камня проявляется въ умѣренныхъ предѣлахъ. Весьма важно также, чтобы употребляемая известь была погашена до конца, такъ какъ оставшіеся непогашенными кусочки извести въ послѣдствіи могутъ причинить вспучиваніе камня. Существуетъ многочисленный рядъ патентовъ на способы и аппараты для гашенія извести водой и паромъ, въ открытыхъ сосудахъ и подъ давленіемъ; весьма принять, напр., способъ, по которому смѣшиваютъ 100 ч. песку съ 8 ч. также измельченной  $\text{CaO}$  въ барабанахъ для смѣшенія, затѣмъ прибавляютъ определенное количество воды и полчаса пропариваютъ въ котлѣ при 6 атм., послѣ чего прессуютъ и подвергаютъ окончательному запариванію. Обыкновенно  $\text{CaO}$  берутъ не выше 8%. Прибавленіе нѣкотораго количества гидравлической извести повышаетъ твердость продукта, въ особенности если температура запариванія нѣсколько низка. Примѣшивая окись желѣза, достигаютъ красивой кирпичной окраски.

## Г и п с ь .

Лит.: *Seger и Cramer, Das kleine Gipsbuch, 1901.*

Къ числу цементовъ относится также и жженый гипсъ, такъ какъ онъ, будучи размѣшанъ съ водой, такъ же быстро твердѣетъ; но онъ неустойчивъ подъ водой.

Гипсъ,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующійся въ моноклинической системѣ, встрѣчается въ изобиліи въ природѣ въ видѣ листового гипсового шпата,



зернистаго алебастра и въ видѣ твердаго гипсового камня; онъ часто является въ видѣ крыши на безводномъ сѣрникоисломъ кальции-ангидритѣ (не имѣющемъ технического значенія). Въ Германіи большія залежи гипса находятся на южной окраинѣ Гарца, въ Швабскихъ Альпахъ, въ Тюрингіи, въ Шперенбергѣ у Берлина и т. д. Въ Россіи извѣстны весьма многочисленныя мѣсторожденія гипса въ губерніяхъ: Прибалтійскихъ, Псковской, Архангельской, Вологодской, Нижегородской, Казанской, Оренбургской, Пермской, Подольской и Бессарабской. Размолотый въ необоженномъ видѣ онъ примѣняется какъ удобреніе; напоминающій же мраморъ, но болѣе мягкій алебастръ идетъ на изготовленіе вазъ и художественныхъ издѣлій.

При нагрѣваніи до  $107^{\circ}$  и болѣе быстро до  $120^{\circ}$  гипсъ теряетъ  $\frac{3}{4}$  своей кристаллизационной воды и переходитъ въ „половинный“ гидратъ— $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  съ 6,2% воды, уд. вѣса 2,6—2,75; при  $130$ — $170^{\circ}$  получается „растворимый“ ангидритъ уд. вѣса 2,44. Въ гипсѣ для штукатурныхъ работъ содержатся оба эти вещества, т. е. безводный и полуводный гипсъ; быстрое затвердѣваніе смѣси такого гипса съ водой происходитъ оттого, что оба упомянутыя вещества, будучи болѣе растворимы въ водѣ, чѣмъ двухводный гипсъ, сперва понемногу растворяются въ водѣ, но сейчасъ же и выдѣляются обратно въ видѣ длинныхъ иголъ двухводнаго гидрата, которыя и скрѣпляютъ всю массу. Если обжиганіе гипса вести при  $300$ — $800^{\circ}$ , то изъ него получается другой, болѣе тяжелый, ангидритъ, вѣроятно, тождественный съ природнымъ ангидритомъ; этотъ ангидритъ настолько медленно соединяется съ водой, что его считают негидравлическимъ, обожженнымъ на-мертво. Наконецъ, при обжиганіи при яркочерномъ каленіи, свыше  $1000^{\circ}$ , получается технически весьма цѣнный Estrichgips—ангидритъ уд. вѣса 2,8—2,9, который медленно соединяется съ водой въ очень твердый, устойчивый на воздухѣ гидратъ и примѣняется какъ цементъ при постройкѣ.

*Штукатурный гипсъ*, гипсъ для моделей и статуй. При обжиганіи этого гипса нельзя допускать температуры выше  $180$ — $200^{\circ}$ , а потому обжиганіе въ шахтенныхъ печахъ или вообще въ печахъ съ прямымъ нагрѣваніемъ не примѣнимо. Обыкновенно обжигаютъ куски гипса въ муфельныхъ печахъ, подъ и сводъ которыхъ охватываются топочными газами, и затѣмъ размалываютъ продуктъ бѣгунами; или же сперва размалываютъ, а затѣмъ обжигаютъ порошокъ въ круглыхъ плоскихъ желѣзныхъ чашкахъ съ мѣшалкой, въ которыхъ весьма легко регулировать температуру; при этомъ вода удаляется съ сильнымъ клокотаніемъ. Должно, впрочемъ, замѣтить, что размалываніе сырого гипса требуетъ больше работы, чѣмъ для болѣе мягкаго жженаго гипса.

Смотря по тонкости размолу и степени обжиганія гипса, для замѣшиванія берутъ  $1$ — $\frac{2}{3}$  части воды на 1 часть гипса; смѣсь сейчасъ же начинаетъ схватываться при замѣтномъ разогрѣваніи и въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа вполне затвердѣваетъ. Чѣмъ больше воды было взято для замѣшиванія, тѣмъ менѣе плотнымъ и твердымъ оказывается штукатурный гипсъ. При схватываніи масса увеличиваетъ свой объемъ на 1%, благодаря чему всѣ детали модельной формы выполняются вполне отчетливо. Твердость такого продукта всегда не велика; такъ какъ онъ не можетъ подвергаться воздѣйствію атмосферныхъ осадковъ, то для наружныхъ архитектурныхъ работъ онъ не примѣнимъ.

Для формованія рельефовъ, фигуръ и моделей (изъ металла, глины, дерева или гипса) прежде всего изготовляютъ „негативныя“ формы изъ гипса (при чемъ иногда форма составляется изъ многихъ частей) или по большей части изъ клея; послѣдній даетъ возможность получить большее количество копій. Для изготовленія клеевой формы покрываютъ порошокъ глины и дѣлаютъ чехолъ изъ гипсового тѣста; послѣ удаленія порошка глины въ образовавшіеся промежутки наливаютъ жидкаго клею (желатинѣ), который при охлажденіи застываетъ. Если послѣ этого вынуть модель, то клеевая негативная форма можетъ служить для полученія позитивныхъ копій. Гипсовые негативы, покрытые порошокъ графита, служатъ для полученія гальваноэластическимъ путемъ медалическихъ копій. Гипсо-

выя фигуры обладают обыкновенно холодной мѣловой вѣшностью; для улучшения этой вѣшности гипсовые фигуры пропитываютъ растворомъ парафина въ бензинѣ, при чемъ, кромѣ того, поверхность становится болѣе плотной и менѣе пачкается. Можно также раскрашивать ихъ красками или же придавать видъ бронзовыхъ издѣлій: для этого ихъ смазываютъ маслянымъ лакомъ и посыпаютъ бронзовымъ порошкомъ ( $\text{SnS}_2$ ). Если пропитать гипсовое издѣліе баритовой водой или же растворомъ діализированной кремнекислоты, то съ поверхности образуется сѣрникоислый барій или же слой свернувшейся кремнекислоты, благодаря чему такія фигуры можно обмывать.

Весьма разнообразно примѣненіе штукатурнаго гипса въ строительномъ дѣлѣ какъ *стюка* (мраморный цементъ, поддѣлка подъ мраморъ) для изготовленія архитектурныхъ украшеній на потолкахъ и внутреннихъ стѣнахъ; украшенія эти можно раскрашивать или дѣлать поддѣлки подъ мраморъ, замѣшивая гипсовое тѣсто съ красками. Весьма часто къ гипсу прибавляютъ песку и извести, т. е. воздушнаго раствора; при замѣшиваніи гипса съ воднымъ растворомъ клея схватываніе замедляется. Отъ добавки буры или квасцовъ твердость нѣсколько повышается, но тѣмъ не менѣе твердости мрамора никогда не удается достигнуть. Изъ гипса, далѣе, готовятся гипсовые доски, внутри которыхъ для повышенія прочности заложены деревянные палки или переплетъ изъ тростника, а также—гипсовые стѣны съ заложеной внутри проволоочной сѣткой (система Рабитца). Большія количества гипса идутъ въ керамикѣ на изготовленіе формъ, въ которыхъ формованіемъ или литьемъ готовятъ печныя кафли, фарфоровыя издѣлія и т. д.; въ данномъ случаѣ весьма важное значеніе играетъ пористость гипсовыхъ формъ, которая высасываютъ излишнюю влагу изъ сформованнаго глинянаго издѣлія и тѣмъ придаютъ ему большую прочность. Такъ какъ гипсъ при схватываніи расширяется весьма слабо, то онъ поэтому можетъ служить хорошимъ цементомъ для камня, металла и дерева; такая замазка держитъ тѣмъ прочнѣе, чѣмъ шероховатѣе склеиваемыя поверхности.

Гипсъ для мощенія, цементный, твердый гипсъ (*Estrichgips*). Обо-жженный при красномъ каленіи гипсъ употреблялся какъ цементъ еще у египтянъ (пирамида Хеопса) и римлянъ, а также въ Германіи при постройкѣ многихъ старыхъ замковъ и церквей (монастырь Валькенридж); прочность его не уступаетъ обыкновенному известковому раствору. Это свойство гипса было въ теченіе долгаго времени забыто, и только въ недавнее время имъ стали вновь пользоваться.

Гипсъ для данныхъ цѣлей обжигаютъ въ известковыхъ шахтенныхъ печахъ при температурѣ ярко-краснаго каленія—до  $1000^\circ$  и выше и затѣмъ размалываютъ. Получающійся при этомъ желтоватый порошокъ, болѣе плотный и тяжелый, чѣмъ штукатурный гипсъ, при замѣшиваніи съ  $\frac{1}{3}$  частью своего вѣса воды въ густое тѣсто, схватывается безъ замѣтнаго разогрѣванія и весьма постепенно въ теченіе нѣсколькихъ дней; объемъ его при этомъ не измѣняется и получается весьма плотная и твердая масса, не поддающаяся дѣйствію атмосферныхъ осадковъ. Такой гипсовый растворъ затвердѣваетъ скорѣе, чѣмъ известковый растворъ; отъ добавленія песку прочность падаетъ. Значительное количество такого гипса употребляется для изготовленія набивныхъ половъ; на влажный песокъ кладутъ слой гипсового тѣста и плотно утрамбовываютъ. Такіе полы весьма прочны (надобно только избѣгать подмѣсей глины) и хорошо красятся.

### Растворимое стекло.

Лит.: *Zwicky, Das Wasserglas, 1877.—Bernhard, Das Wasserglas, 1893.*

Растворимымъ стекломъ называютъ калийные или натріевые силикаты различнаго состава, которые прозрачны и аморфны какъ стекло, но растворяются въ водѣ. Съ технической точки зрѣнія ихъ надо относить не къ стекламъ, а къ цементамъ.

Растворимое стекло готовятъ славленіемъ кварца, чистаго песку, кремня, и т. д. съ поташемъ или содой. При температурѣ каленія кремневая кислота вытѣсняется угольную изъ ея соединений; это вытѣсненіе происходитъ еще легче, если къ смѣси прибавить угольнаго порошка. Въмѣсто углекислой соли можно примѣнять сѣрникоислый натрій, такъ какъ въ присутствіи угля сѣрная кислота также вытѣсняется изъ ея солей. Плавленіе производятъ въ горшкахъ для варки стекла или въ ваннахъ. Нормальный натріевый силикатъ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , получаютъ славленіемъ  $3\frac{1}{2}$  ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 2 ч.  $\text{SiO}_2$ . Обыкновенно технически приготовленное натріевое растворимое стекло богато кремневой кислотой и содержитъ соли состава между  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ; его готовятъ, напр., славленіемъ 2 ч. кварцеваго песку, 1 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,1 ч. угольнаго порошка или 10 ч. кварцеваго песку, 6 ч.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 1 ч. угля. Для калийнаго растворимаго стекла берутъ 3 ч. кварцеваго песку, 2 ч.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 0,2 ч. угля. Двойное растворимое стекло готовится изъ 10 ч. кварцеваго песку, 2,8 ч.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 2,2 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 2,6 ч. угля.

Растворимое стекло представляетъ собой прозрачное или просвѣчивающее стекло, обладающее отъ примѣси желѣза зеленоватою окраской. Вода извлекаетъ изъ него сначала

преимущественно щелочи, только при продолжительном кипячении вполне переходит в раствор и кремневая кислота. На заводах его растворяют под давлением в котлах в сиропообразную жидкость и фильтруют; в таком виде, т. е. в виде сиропа в 30—35° Вё, растворимое стекло поступает обыкновенно в продажу. Выпаривание его раствора затруднительно вследствие того, что на поверхности постоянно образуется корка. Раствор этот легко разлагается угольной кислотой, а потому его следует сохранять вне доступа воздуха.

Растворимое стекло применяется для пропитывания дерева и тканей с целью предохранить их от пожара и в то же время от гниения. Раствор легко проникает в поры, образует стекловидную прозрачную оболочку и мешает развиваться пламени; предметы, пропитанные таким раствором, могут только обугливаться. Однако такая обмазка не долго выдерживает влияние атмосферных дѣйтелей, и даже в закрытых помещениях угловая кислота и влага постепенно разлагают растворимое стекло на кремневую кислоту и углекислую щелочь. В местах, защищенных от действия атмосферных осадков, для придания предметам огнестойкости применяют еще фосфорно- и сѣрникоислый аммоний; на открытом же воздухе применяется покрытие растворами квасцов и соды, при чем, конечно, выделяется  $Al(OH)_3$ ; для тканей же, наряду с растворимым стеклом и солями глинозема, применяются также борнокислые, вольфрамовокислые соли и т. д.

Особенно пригодно растворимое стекло для приготовления различных замазок. При смешении жидкого растворимого стекла с известью, магнезией, окисью цинка получается твердая, прочная масса, при чем образуются нерастворимые силикаты. Мѣл, не выделяя углекислой щелочи, соединяется прямо с растворимым стеклом, образуя твердую, как камень, двойную соль. Подобная замазка из растворимого стекла применяется, например, для замазывания аппаратов, в которых перегоняется азотная кислота. Для этих же целей употребляются: масляная замазка (льняное масло с мѣлом), глицерин с окисью свинца, известь с казеином, а также гипс.

Если приготовить смѣсь песка, известняка, магнезита и т. д. с растворимым стеклом, то формованием ее можно получить различного рода орнаменты. Приготовление цѣльных строительных камней из смѣсей с растворимым стеклом слишком дорого, но для уплотнения пористых легко выветривающихся строительных камней из песчаника и известняка, а также для покрытия штукатурки на комнатных стенах растворимое стекло является вполне пригодным материалом. Для уплотнения и увеличения устойчивости строительных камней по отношению к атмосферным осадкам, кроме „силикатизирования“ посредством растворимого стекла, употребляют еще „флюаты“, кремнефтористоводородные металлы; хорошие результаты также дает пропитывание олифой или „тесталином“ (жидкое мыло с уксуснокислым глиноземом).

Искусство закрѣплять краски на штукатуренных стенах при помощи растворимого стекла называется стереохромией (*stereos*—продолжительный, *chroma*—краска). Обыкновенный, известный уже в древности, способ стѣнной живописи фреско (альфрейныя работы, *al fresco*, т. е. по сырой извести) состоит в том, что водяныя краски кладутся прямо на свѣжую штукатурку, содержащую еще влажную ждкую известь, и закрѣпляются на ней слоем быстро образующейся углекислой извести; благодаря этому краски получают мягкий матовый тонъ. Этот приемъ представляет рядъ техническихъ трудностей, такъ какъ перекрасить высохшее уже изображение нельзя, притомъ фрески мало устойчивы по отношению къ атмосфернымъ дѣтелямъ. И въ томъ и въ другомъ отношеніи стереохромія, созданная Фуксомъ и В. фонъ-Каульбахомъ, стоитъ выше альфрейной живописи. Водяныя минеральныя краски прямо наносятъ на сухую, гладкую, известковую поверхность, смоченную жидкимъ растворимымъ стекломъ; краски должны быть устойчивы относительно щелочи, закрѣпленіе ихъ на грунтѣ производится опрыскиваніемъ послѣдняго жидкимъ растворимымъ стекломъ. Образующійся при этомъ углекислый калий черезъ нѣкоторое время смывается (стѣнная живопись В. фонъ-Каульбаха въ вестибюлѣ новаго музея въ Берлинѣ).

Растворимое стекло оказываетъ большія услуги въ дѣлѣ крашенія и печатанія тканей. Вслѣдствіе нерастворимости почти всѣхъ кремнекислыхъ солей его применяютъ въ качествѣ протравы и фиксирующаго вещества для получения на волокнахъ осадковъ извести, глинозема, окиси олова и красящихъ веществъ; для шелковыхъ же тканей его применяютъ какъ аппретуру и съ целью увеличить вѣсъ послѣднихъ.

Къ сожалѣнію, кажется, что наибольшія количества растворимого стекла употребляются при мыловареніи въ качествѣ примѣси (негодной) для наполненія дешевыхъ сортовъ мыла, т. е. для фальсификаціи.

## С т е к л о .

Лит.: *Benrath*, Glasfabrication, 1875.—*Tscheuschner*, Glasfabrication, 1885.—*Dralle*, Anlage und Betrieb der Glasfabriken, 1886.—*Hovestadt*, Jenaerglas, 1900.—*Пытуховъ*, Стеклодѣліе, 1898.—*Федоровъ*, Газовое отопленіе (генераторное) и стеклоплавильныя печи.

*Историческій обзоръ.* Древніе египтяне, эпохи постройки пирамидъ, уже были знакомы со стекломъ и умѣли выдувать его и окрашивать. За 200 лѣтъ до Р. Х. это искусство проникло въ Италію. Въ средніе вѣка центральными пунктами стеклодѣльной промышленности были Византія и Венеція; здѣсь, главнымъ образомъ, достигла полного расцвѣта стеклянная мозаика. Съ X-го вѣка стекловарныя печи появляются въ богемскихъ и баварскихъ лѣсахъ, гдѣ начали выдувать весьма прочное, слегка зеленоватое стекло. Въ Германіи же, вѣроятно, была изобрѣтена живопись по стеклу, и съ XII в. стали появляться зеркала (амальгамированные). Во времена Лютера стекла въ окнахъ домовъ были рѣдкостью, одні лишь церкви были щедро украшены великолѣпно раскрашенными оконными стеклами.

Въ XVI и XVII вѣкахъ венеціанцы, подъ вліяніемъ общаго оживленія эпохи Возрожденія, создали художественную стеклодѣльную промышленность: венеціанскіе бокалы, другія художественныя издѣлія ручной работы, безцвѣтные, какъ вода, или же, наоборотъ, разнообразно окрашенные предметы украшенія, стеклярусь, миллефіори, бусы и т. п.,—были извѣстны всему міру и до сихъ поръ служатъ образцами въ стеклодѣльной промышленности. Съ 1700-го года появляется безцвѣтный и прозрачный, какъ вода, шлифованный богемскій хрусталь, который впоследствии постепенно былъ вытѣсняемъ на рынкѣ также безцвѣтнымъ, сильно преломляющимъ свѣтъ англійскимъ свинцовымъ хрусталемъ. Во Франціи впервые были изготовлены большія зеркальныя стекла путемъ литья. Теперь же на всемірномъ рынкѣ первое мѣсто занимаетъ англійское, бельгійское и рейнское листовое стекло.

Германская стеклодѣльная промышленность, послѣ продолжительнаго упадка, достигла вновь блестящаго расцвѣта. В. и Ф. Сименсы обогатили промышленность введеніемъ регенеративныхъ газовыхъ печей, вслѣдствіе чего изъ прежней кустарной промышленности выросло большое заводское дѣло. На мѣстѣ небольшихъ стекловарныхъ печей, разбросанныхъ по лѣсамъ, возникли громадныя заводы, расположенныя вблизи залежей угля и песка, въ мѣстахъ съ удобными путями сообщенія. Старые способы производства вновь подверглись изученію, научныя же изслѣдованія создали новые взгляды на химическую и физическую природу стекла. Стекло стало общедоступнымъ и общеупотребительнымъ матеріаломъ для оконъ, бутылокъ, столовой посуды, часовыхъ стеколъ, ламповыхъ колпаковъ и цилиндровъ, для заводскихъ сосудовъ и строительныхъ цѣлей, для драгоценныхъ произведеній искусства, линзъ микроскоповъ и подзорныхъ трубъ, фотографическихъ аппаратовъ и т. д.

Въ 1904 г. въ Германіи работало 400 стекольныхъ заводовъ при 61,000 рабочихъ; однихъ бутылокъ изготовлено было 500 милліоновъ на сумму 35—40 милліоновъ марокъ; изъ этого количества 145 мил. было приготовлено на заводахъ Фр. Сименса въ Дрезденѣ и 135 мил. въ Геррестеймѣ. Въ 1905 г. Германія ввезла на 10,7 мил. марокъ стекла; но, въ свою очередь, она вывезла на 56,7 мил. марокъ стекла, главнымъ образомъ, въ видѣ бутылокъ, зеркалъ, часовыхъ стеколъ, стеколъ для очекъ и электрическихъ лампочекъ.

Стекло есть застывшій растворъ, аморфная прозрачная смѣсь различныхъ веществъ, полученная путемъ плавленія; технически изготовляемое стекло состоитъ, главнымъ образомъ, изъ богатыхъ кремнекислотой двойныхъ силикатовъ.

Если сплавить кремнекислоту съ однимъ основаніемъ, то получаютъ моно- и полисиликаты, напр.:  $K_2O \cdot SiO_2$ ;  $K_2O \cdot 2SiO_2$ ;  $2K_2O \cdot 3SiO_2$ . Съ нѣсколькими основаніями она даетъ двойные силикаты, напр. ортоклазъ  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , соли, которыя производятся отъ различныхъ гидратовъ кремнекислоты:  $(HO)_2SiO$ ,  $(HO)_2Si_2O_3$ ,  $(HO)_4Si_3O_4$  и т. д. Всякія смѣси силикатовъ, сплавленные въ однородный растворъ, съ большимъ трудомъ поддаются кристаллизаци; при быстромъ охлажденіи онѣ застываютъ въ стекло, подобно естественнымъ обсидіанамъ и основнымъ доменнымъ шлакамъ. Если охлажденіе происходитъ очень медленно, то молекуламъ удается образовать отдѣльно кристаллизующіяся соединенія,

какъ это наблюдается въ природныхъ лавахъ и базальтахъ, содержащихъ мелкіе кристаллы, или въ крупно-кристаллическихъ первозданныхъ горныхъ породахъ, какъ гранитъ или порфиръ, магма которыхъ, богатая кремнекислотою, въ течение весьма продолжительныхъ промежутковъ времени выдѣлила отдѣльные крупные кристаллы полевого шпата, слюды, роговой обманки, кварца и т. д. Кристаллическая структура—нормальная и окончательная, тогда какъ стекло-видное состояніе есть состояніе переходное и, такъ сказать, вынужденное.

Для изготовленія стекла нельзя брать всякія смѣси силикатовъ; такъ, напр.: ортоклазъ, богатый содержаніемъ кремнекислоты и глинозема, является непригоднымъ для этой цѣли, такъ какъ при быстромъ охлажденіи его никогда не получается прозрачнаго стекла; напротивъ, въ немъ всегда находится муть отъ выдѣлившихся мелкихъ кристалловъ. Наоборотъ, содержащая много кремнекислоты смѣси силикатовъ щелочей и, еще лучше, двойные силикаты щелочей и извести или щелочей и окиси свинца легко застываютъ во вполне прозрачное стекло, почему ихъ, главнымъ образомъ, и примѣняютъ для изготовленія стеклянныхъ издѣлій. Тѣмъ не менѣе самыя лучшія стекла *разстекловываются*, если ихъ долгое время держать при температурѣ начала размягченія стекла: они переходятъ въ болѣе устойчивую кристаллическую форму и уже не могутъ считаться стеклами.

Хорошее стекло вполне прозрачно, аморфно и оптически однородно во всей массѣ; оно плохо проводитъ тепло и электричество, безцвѣтно, какъ вода, но можетъ быть и цвѣтнымъ. Стекла, мутныя отъ выдѣлившихся кристалликовъ, какъ напр. молочное стекло, несовершенны въ физическомъ смыслѣ, но техническое значеніе ихъ можетъ быть весьма значительное. Технически примѣняемые стекла должны вполне расплавляться въ жидкость при температурѣ нашихъ печей, т. е. около  $1300-1500^{\circ}$ ; при охлажденіи они должны затвердѣвать не сразу, а постепенно, такъ какъ только въ такомъ случаѣ возможно формовать предметы изъ тягучей расплавленной массы стекла; кромѣ того, они должны быть устойчивыми по отношенію къ водѣ и химическимъ реактивамъ. Чистые силикаты щелочей растворимы въ водѣ, почему такія „растворимыя“ стекла и не причисляютъ къ собственно стекламъ (стр. 218); точно такъ же къ стекламъ нельзя относить основные силикаты—доменные шлаки и портландскій цементъ, такъ какъ кислоты разлагаютъ ихъ. Только при *высокомъ содержаніи кремнекислоты* силикатъ становится устойчивымъ по отношенію къ химическимъ реактивамъ и вообще является хорошимъ стекломъ. Идеальнымъ стекломъ является чистое кварцовое стекло; но, такъ какъ температура плавленія его очень высока ( $1700-2000^{\circ}$ ), то изъ него изготовляютъ издѣлія только для научныхъ цѣлей.

Весьма цѣнное свойство кремнекислоты растворять окиси металловъ въ различныхъ количествахъ, образуя съ ними „твердые растворы“, подобно настоящимъ сплавамъ, наблюдается также у борной кислоты и метафосфорной (для послѣдней въ болѣе ограниченныхъ предѣлахъ); свойствомъ этимъ пользуются при анализѣ, образуя перлы изъ бѣры и фосфорной соли.

Силикаты обладаютъ способностью растворять въ довольно широкихъ предѣлахъ какъ кремнекислоту, такъ и основанія, образуя при этомъ вполне прозрачный сплавъ. Такое свойство принадлежитъ также борнымъ солямъ и въ известной степени солямъ метафосфорной кислоты. Борныя стекла отличаются отъ силикатныхъ стеколъ болѣе легкой плавкостью и разлагаемостью при дѣйствіи на нихъ воды; такъ какъ они, кромѣ того, болѣе дороги, то ни сами по себѣ, ни для приготовленія обыкновенныхъ стеколъ они не примѣняются; только для изготовленія нѣкоторыхъ оптическихъ, а также легкоплавкихъ стеколъ, какъ эмали, глазури и фарфоровыя краски, силикаты сплавляютъ вмѣстѣ съ борными солями. Фосфорнокислыя стекла примѣняются только для оптическихъ цѣлей.

**Классификація стеколъ.** Стекла можно раздѣлить по составу ихъ на два класса: *известковыя и свинцовыя* стекла. Известковое стекло наиболѣе употребительно; оно служитъ для производства бутылокъ (бѣлыхъ и окрашенныхъ), оконныхъ стеколъ, зеркалъ и всякой стеклянной посуды. *Свинцовымъ стекломъ, свинцовымъ хрусталемъ* называется стекло, въ которомъ известъ совсѣмъ или только отчасти замѣнена окисью свинца. Такое стекло идетъ на изготовленіе болѣе дорогой посуды, а также и художественныхъ издѣлій. Далѣе, по составу различаютъ стекла: натріево-известковое, калийно-свинцовое, баритовое, глиноземное, цинковое, богатое кремнекислотой и бѣдное ею.

Смотря по способу изготовленія, стекла можно раздѣлить на *полое стекло*, если оно выдувается только съ помощью трубки, на *листовое стекло*, если оно сперва выдувается съ помощью трубки, а затѣмъ съ помощью другихъ манипуляцій ему придается форма листа, на *зеркальное стекло*, иногда выдуваемое, иногда литое, если оно, кромѣ того, подверглось шлифованію и полированію, *прессованное* стекло и т. д. Оптическія стекла, смотря по ихъ оптическимъ свойствамъ, дѣлятся на *кронгласъ* и *флинтгласъ*, которые, подобно другимъ стекламъ, употребляемымъ для физическихъ цѣлей, имѣютъ часто совершенно особый, отличающійся отъ нормальнаго составъ. Непрозрачныя (глухія), окрашенныя и зеркальныя стекла будутъ рассмотрѣны нами отдѣльно.

### Обыкновенное бѣлое известковое стекло.

Составъ хорошихъ известковыхъ стеколъ, изготавливаемыхъ уже съ давнихъ поръ чисто эмпирическимъ путемъ, бываетъ весьма различенъ, напр.:

а) бѣлыя натровыя стекла со среднимъ содержаніемъ кремнекислоты:

|                                        | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------------------------------------|------------------|-------------------|------|-----------------------------------------------------------------|
| 1) Зеркальное стекло изъ Мюнстербуша . | 72,3             | 11,4              | 15,0 | 0,8                                                             |
| 2) Зеркальное стекло изъ С. Гобена . . | 73,0             | 11,5              | 15,5 | —                                                               |
| 3) Оконное стекло, рейнское (1889) . . | 71,2             | 13,5              | 13,4 | 1,6                                                             |

б) такія же стекла съ болѣе высокимъ содержаніемъ кремнекислоты:

|                                       |      |      |     |     |
|---------------------------------------|------|------|-----|-----|
| 4) Содовое стекло изъ С. Гобена . . . | 77,0 | 15,5 | 7,4 | —   |
| 5) Старинное стекло изъ Мюнстербуша . | 78,8 | 12,9 | 6,5 | 1,7 |
| 6) Полое баварское стекло . . . . .   | 78,4 | 13,9 | 7,1 | 0,6 |

в) такія же стекла съ низкимъ содержаніемъ кремнекислоты:

|                                       | SiO <sub>2</sub>      | Na <sub>2</sub> O | CaO  | MgO | MnO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------|------|-----|-----|-----------------------------------------------------------------|
| 7) Англійское оконное стекло . . . .  | 69,0                  | 11,1              | 12,5 | —   | —   | 7,4                                                             |
| 8) Французское " " . . . .            | 68,6                  | 17,7              | 9,7  | —   | —   | 4,0                                                             |
| 9) Зеленое бутылочное стекло (1889) . | 63,5                  | 9,5               | 14,0 | 3,9 | 2,9 | 4,9                                                             |
|                                       | и 1,3K <sub>2</sub> O |                   |      |     |     |                                                                 |
| 10) Буряя рейнвейнская бутылки (1898) | 56,7                  | 10,4              | 13,9 | —   | 7,6 | 10,3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,3                         |

г) бѣлыя калиевыя стекла:

|                                        | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO | MgO | MnO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|-----------------------------------------------------------------|
| 11) Богемское стекло зеркальное .      | 67,7             | —                 | 21,0             | 9,9 | —   | —   | 1,4                                                             |
| 12) " трубчатое стекло . .             | 74,4             | —                 | 18,5             | 7,2 | —   | —   | 0,1                                                             |
| 13) " G, Кавалиръ (1889) .             | 78,3             | 1,4               | 13,3             | 6,8 | —   | —   | 0,5                                                             |
| 14) Тюрингенское ст. низш. кач. (1889) | 69,9             | 16,5              | 6,6              | 3,8 | 0,1 | 0,4 | 3,0                                                             |

д) античныя стекла:

|                                         | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | MnO | CaO | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----------------------------------------|------------------|-------------------|-----|-----|-----|----------------------------------------------------------------|
| 15) Египетскій стекл. прутъ безцвѣтн. . | 72,3             | 20,8              | —   | 5,2 | —   | 1,7                                                            |
| 16) " " " бураго кв. .                  | 65,9             | 22,3              | 0,9 | 8,4 | —   | 2,4                                                            |
| 17) Римская ампула зеленоватая . .      | 68,1             | 20,5              | 2,0 | 6,5 | 0,5 | 2,4                                                            |

Только новая химія дала возможность привести въ нѣкоторую систему столь пестрое разнообразіе сортовъ стекла, которые въ теченіе цѣлаго ряда столѣтій вырабатывались на основаніи чисто эмпирическихъ рецептовъ; это было тѣмъ болѣе необходимо, что многіе сорта стекла, встрѣчающіеся въ торговлѣ, не удовлетворяютъ повышеннымъ требованіямъ какъ физической и химической практики, такъ и обыденной жизни. Хорошее стекло должно быть въ достаточной мѣрѣ стойкимъ ко внѣшнимъ влияніямъ — воздуху, влажности и углекислотѣ, а также и по отношенію къ водѣ, слабымъ кислотамъ и щелочамъ. Въ сущности, нѣтъ абсолютно устойчиваго стекла, которое бы не измѣнялось подѣ влияніемъ атмосферныхъ дѣйтелей; съ теченіемъ времени оконныя стекла теряютъ на воздухѣ свой блескъ и прозрачность: на нихъ замѣчаются побѣжалые цвѣта, проявляется матовость, такъ какъ постепенно изъ стекла вымываются щелочи, при чемъ кремнекислота и труднорастворимые силикаты образуютъ тонкій опалесцирующий налетъ, часто отпадающій въ видѣ мелкихъ чешуекъ. Стекла римскихъ временъ часто являлись разфѣданными вплоть или только съ поверхности, при чемъ надъ прозрачнымъ, неизмѣненнымъ слоемъ стекла находится непрозрачная, не содержащая щелочей кора, которая состоитъ изъ водныхъ силикатовъ извести, глинозема, магнезій и желѣза.

Хорошія стекла при 24-хъ часовомъ дѣйствіи на нихъ крѣпкой соляной или сѣрной кислоты не должны давать признаковъ побѣжалости; измельченные въ порошокъ, при продолжительной обработкѣ горячей водой или кислотой, они должны терять только самое незначительное количество растворяющихся веществъ. Отъ дѣйствія разбавленнаго ѣдкаго кали самыя лучшія стекла, даже чистое кварцовое стекло, переходятъ отчасти въ растворъ.

Стекла представляютъ собой смѣси, составленные не въ стехиометрическихъ отношеніяхъ; тѣмъ не менѣе для облегченія памяти весьма часто составъ ихъ выражаютъ химическими формулами. Стекла, соответствующія приблизительно стехиометрической формулѣ, называютъ нормальными стеклами.

Лучшія натрово и калиево-известковые стекла приближаются по ихъ составу къ формулѣ  $6\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}), \text{CaO}$ , соответственно

|           |                       |                              |                |
|-----------|-----------------------|------------------------------|----------------|
| 75,5%     | $\text{SiO}_2$ , 12,9 | $\text{Na}_2\text{O}$ , 11,6 | $\text{CaO}$ , |
| или 70,8% | $\text{SiO}_2$ , 18,3 | $\text{K}_2\text{O}$ , 10,9  | $\text{CaO}$ . |

По изслѣдованіямъ Шварца (1886), при обработкѣ въ теченіе 24-хъ часовъ тонко-измельченнаго стекла 9-ю частями 10% соляной кислоты при 40°, растворилось въ %:

| Нормальные стекла.                                                                         | растворилось |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| $6\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$                                           | 0,15%        |
| $6\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}$                                            | 0,33%        |
| $6\text{SiO}_2, \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}, \text{CaO}$ | 0,17%        |
| $5\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$ (71,8%, 14,8%, 13,4%)                     | 0,58%        |
| $5\text{SiO}_2, \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}, \text{CaO}$ | 1,0%         |
| $4\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}$ (61,7%, 24,0%, 14,3%)                      | 7,7%         |
| $3\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}$ (54,7%, 28,4%, 16,9%)                      | 45,2%        |

Послѣднее стекло было совершенно разложено, одна лишь кремнекислота осталась нерастворенной.

Затѣмъ Милиусъ и Фёрстеръ подвергали пятичасовому дѣйствію 70-ти граммовъ кипящей воды 20 гр. стекляннаго порошка (величиной съ обыкновенное песчаное зерно и приблизительно съ одинаковой поверхностью), при чемъ стекла эти потеряли въ миллиграммахъ:

|                                                                                |         |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------|
| $6\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$                               | 7,4 мг. |
| $6\text{SiO}_2, \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ | 42,4 "  |
| $6\text{SiO}_2, \frac{1}{4}\text{Na}_2\text{O}, \frac{1}{4}\text{CaO}$         | 507,6 " |
| Рейнское оконное стекло № 3 стр. 222 . . . . .                                 | 8,4 "   |
| Зеленое бутылочное, стекло № 9 стр. 222 . . . . .                              | 6,5 "   |
| Богемское калиевое стекло Кавалира № 13 стр. 222 . . . . .                     | 10,1 "  |
| Тюрингенское стекло низш. кач. № 14 стр. 222 . . . . .                         | 91,4 "  |
| Свинцовый хрусталь изъ Эренфелда № 3 стр. 235 . . . . .                        | 8,5 "   |
| Іенское нормальное термометрическое стекло № 5 стр. 237 . . . . .              | 6,4 "   |

Итакъ, прочность стекла убываетъ съ уменьшеніемъ въ немъ содержанія кремнекислоты, и, чѣмъ болѣе стекло приближается къ горному хрусталу, тѣмъ устойчивѣе и тверже оно дѣлается. Съ другой стороны, съ увеличеніемъ содержанія кремнекислоты повышается и точка плавленія (и хрупкость), такъ что стекла, содержащія болѣе 80%  $\text{SiO}_2$ , не готовятся вовсе. При равномъ содержаніи кремнекислоты устойчивость стекла тѣмъ больше, чѣмъ больше содержаніе въ немъ извести и чѣмъ меньше содержаніе щелочи. Съ извѣстью повышается также тугоплавкость. Античныя стекла (№№ 15, 16, 17) были хуже нашихъ: они были бѣднѣе извѣстью и богаче щелочью; нынѣшнія хорошія, хотя бѣдныя извѣстью, стекла (№№ 4, 5, 6) богаты зато содержаніемъ кремнекислоты. Къ стекламъ, наиболѣе богатымъ кремнекислотой, относятся фарфоровыя глазури (см. ниже).

Для достоинства стекла почти безразлично, какая щелочь, натріевая или калиевая, входитъ въ составъ его; наиболѣе древнія стекла были натріевыми, потомъ стали готовить съ помощью древесной золы или поташа преимущественно калиевыя стекла, пока эти послѣднія не были оттѣснены на задній планъ натріевыми, которыя, послѣ появленія на рынкѣ Леблановской соды, стали значительно дешевле. Тугоплавкость, твердость и устойчивость богемскаго калиеваго стекла объясняется, главнымъ образомъ, высокимъ содержаніемъ въ немъ кремнекислоты. Смѣшанныя калиевонатріевыя стекла легче плавятся, чѣмъ чистыя калиевыя и чисто натріевыя, вслѣдствіе чего на нѣкоторыхъ стеклянныхъ заводахъ примѣшиваютъ къ стеклянной массѣ поташу (№ 14 стр. 222). Известь, кромѣ замѣны части ея свинцомъ, можетъ быть отчасти замѣщаема также многими другими окислами металловъ, легче же всего ее замѣнить закисью желѣза и закисью марганца, изъ которыхъ первая, кромѣ того, окрашиваетъ стекло (точно такъ же окрашиваютъ стекло  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{U}_2\text{O}_3$  и т. д.). Въ составъ стекла могутъ быть также введены еще баритъ (магnezія), окись цинка, окись олова и глиноземъ; чѣмъ больше число входящихъ въ составъ стекла основаній, тѣмъ ниже обыкновенно точка плавленія. *Окись барія* можетъ также замѣнять известь и одновременно часть щелочи; ее поэтому довольно часто примѣняютъ (№ 4 стр. 237). *Окись цинка* легко входитъ въ составъ стекла и даетъ цинковое стекло, какъ, напр., *иенское нормальное стекло*, которое, впрочемъ, употребляется для специальныхъ физическихъ цѣлей. *Окись олова* дѣлаетъ стекло тугоплавкимъ, большія же количества ея не растворяются въ стеклѣ и увеличиваютъ склонность послѣдняго къ разстекловыванію; вѣроятно, окись олова играетъ въ стеклѣ роль кислоты. *Магnezія* обыкновенно или совсѣмъ не входитъ въ составъ стеколъ, или же входитъ въ минимальномъ количествѣ.

Въ стеклахъ хорошаго качества можно часто встрѣтить значительныя количества *глинозема* (стекла №№ 7—10); съ увеличеніемъ содержанія глинозема повышается и содержаніе извести ( $\text{MnO}$  и т. п.), тогда какъ содержаніе кремнекислоты падаетъ до 60%, откуда можно сдѣлать выводъ, что глиноземъ функционируетъ какъ кислота и съ основаніями даетъ алюминаты. Содержанія глиноземъ и бѣдныя щелочью цвѣтныя бутылочныя стекла (№№ 9 и 10 стр. 222) принадлежатъ вообще къ числу самыхъ устойчивыхъ стеколъ. Небольшія количества глинозема противодѣйствуютъ разстекловыванію стекла, придаютъ ему блескъ и тягучесть; большія же количества глинозема вызываютъ помутнѣніе стекла, какъ напр., это наблюдается въ расплавленномъ полевоомъ шпатѣ (18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или бѣдныхъ щелочью глазурихъ для фарфора и каменнаго товара. Стекло, содержащее большое количество закиси желѣза, окрашенное въ голубовато-зеленый цвѣтъ, почти не пропускаетъ тепловыхъ лучей, подобно водному раствору солей закиси желѣза, а потому и можетъ служить какъ защитное отъ тепла стекло.



*Удельный вес* стекла, который для нормального стекла  $6\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$  равен 2,48, незначительно колеблется при изменении этого состава, если только, конечно, это изменение не состоит в введении в состав тяжелых металлов.

Качества стекла зависят не только от химического состава его, но весьма существенно и от *механической обработки*: при слишком быстром охлаждении стекло делается хрупким и ломким, при медленном—оно становится эластичным. Поэтому всякия стекла, как полое, так и оконное, а также зеркальное стекло, подвергают всегда медленному охлаждению. При быстром охлаждении получается закаленное твердое стекло, примѣромъ котораго могутъ служить издавна извѣстныя „батовскія слезки“. Если расплавленную стеклянную каплю бросить въ воду, то она дѣлается устойчивѣе противъ ударовъ и толчковъ, но гораздо болѣе хрупкой, чѣмъ обыкновенное стекло. Если отломить кончикъ такой капли, то она мгновенно рассыпается въ мелкій стеклянный порошокъ (растворение этого кончика въ плавиковой кислотѣ не влечетъ за собой такого распада). При быстромъ охлажденіи поверхность стекла уплотняется, тогда какъ внутри частицы находятся въ состояніи натяженія; вслѣдствіе этого поверхность дѣлается тверже, а внутренніе слои стекла, напротивъ, становятся необыкновенно чувствительными ко всякимъ механическимъ вліяніямъ.

Изобрѣтенное въ 1874 году Де-ла-Басті *закаленное* стекло (*verre trempé*) имѣетъ подобныя описаннымъ свойства. Раскаленное стекло быстро охлаждають, погружая его въ болѣе или менѣе горячую баню изъ масла или смолы до температуры послѣдней; затѣмъ его оставляютъ въ такой банѣ охлаждаться до обыкновенной температуры и получаютъ издѣлія, которыя можно бросать и ударять, не разбивая ихъ, и которыя хорошо переносятъ быстрые переходы отъ одной температуры къ другой, подобно фарфору. Но частички такого стекла находятся въ напряженномъ состояніи; при царапаніи стекла, а иногда и безъ видимыхъ поводовъ, оно взрываетъ и рассыпается на мелкіе куски или въ порошокъ, подобно батовскимъ слезкамъ, такъ что практическое примѣненіе такого стекла весьма ограничено.

Всѣ полыя стекла, подвергшіяся быстрому охлажденію, имѣютъ на своей внѣшней поверхности слой закаленного стекла, т. е. стекла, частицы котораго находятся въ уплотненномъ состояніи; но зато между внутренними частицами существуютъ извѣстнаго рода натяженія и слои эти поэтому очень чувствительны и неустойчивы: снаружи происходитъ давленіе, внутри—натяженіе. Шоттъ для устраненія этого неудобства готовитъ полое стекло изъ двухъ сортовъ стекла, съ различнымъ коэффициентомъ расширенія, по способамъ, принятымъ въ техникѣ для полученія „покрывочнаго, дублированного“ стекла (см. стр. 240). Полое стекло, подвергающееся быстрому охлажденію, покрывается внутри тонкимъ слоемъ стекла съ меньшимъ коэффициентомъ расширенія, благодаря чему внутренній слой также подвергается закалкѣ. Фр. Сименсъ изготовляетъ листовое стекло (не подвергающееся рѣзкѣ), прессуя его между быстро остывающими металлическими плитками; такія стекла употребляются для уличныхъ фонарей; ихъ нельзя рѣзать алмазомъ.

Медленное охлажденіе такъ же, какъ и слишкомъ быстрое, дѣйствуетъ на стекло, измѣняя послѣднее; благодаря ему происходитъ *разтекловываніе, заруханіе*, т. е. закристаллизовываніе массы стекла, находившейся въ состояніи „переохлажденія“. Если дать очень медленно охлаждаться большой массѣ стекла, напр., содержимому ванны, то получается лучисто закристаллизовавшаяся масса; точно такъ же, если продержатъ стекло въ теченіе нѣсколькихъ дней при температурѣ его размягченія, то оно заполняется микроскопическими кристалликами и становится матовымъ и подъ конецъ непрозрачнымъ, какъ фарфоръ; кристаллы состоятъ изъ силиката кальція ( $\text{CaSiO}_3$ , волластонитъ) или

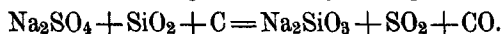
изъ известково-глиноземныхъ силикатовъ переменнаго состава. Реомюръ, который первый наблюдалъ это явленіе въ 1727 году, хотѣлъ имъ воспользоваться для приготовленія изъ стекла фарфоровидной массы (фарфоръ Реомюра).

Изъ разстекловавшихся кусковъ стекла можно прессованіемъ ихъ въ формахъ изготовлять красивыя плитки для облицовки стѣнъ и фасадовъ (стекляныя плитки „Керамо“). Послѣ переплавки разстекловавшееся стекло превращается вновь въ обыденное стекло.

## Приготовление стекла.

*Материалы для стеклотѣлія.* Кремнекислота берется иногда въ видѣ кварца, обыкновенно въ видѣ песка; для лучшихъ сортовъ безцвѣтныхъ стеколъ берутъ возможно чистый, бѣлый, часто предварительно отмученный, не содержащій желѣза песокъ. Залежи почти чистаго песку находятся, напр., въ Герцогенратѣ у Ахена ( $99,7\text{SiO}_2$ ;  $0,1\% \text{CaO}$ ;  $0,06\text{MgO}$ ;  $0,09\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а также въ Гогенбокѣ (Лаузитцѣ), въ Фонтенбло и т. д.; подобный песокъ пересылаютъ для стеклянныхъ заводовъ иногда на далекія разстоянія, несмотря на дороговизну провоза; его даже выписываютъ изъ Австраліи. *Кварцъ и кремнь* должны быть измелечены и приведены въ хрупкое состояніе при помощи предварительнаго накаливанія и послѣдующаго затѣмъ быстрого охлажденія водой.

*Щелочи* употребляютъ въ видѣ углекислыхъ или сѣрникоислыхъ солей; раньше примѣняли естественную „трону“, древесный поташъ и Леблановскую соду. Съ 1850-го года начали примѣнять болѣе дешевый сульфатъ и въ настоящее время для обыкновеннаго натрово-кальціеваго стекла примѣняютъ почти исключительно сульфатъ, который готовятъ теперь на прежнихъ Леблановскихъ заводахъ въ большихъ количествахъ (на ряду съ соляной кислотой). Для лучшихъ сортовъ зеркальнаго стекла употребляютъ сульфатъ, свободный отъ желѣза, полученный въ свинцовыхъ чашахъ (стр. 75). Эта соль легко разлагается при дѣйствіи на нее кремнекислоты въ присутствіи угля, при чемъ выделяется  $\text{SO}_2$ :



Какъ уголь берутъ порошокъ древеснаго угля или кокса, но менѣе, чѣмъ этого требуетъ уравненіе, такъ какъ излишекъ угля можетъ дать сѣрнистый натрій и сѣру, которые придадутъ стеклу желтый, а иногда и бурый цвѣтъ; поэтому, если въ стеклѣ образовался сѣрнистый натрій, то его стараются окислить въ сульфатъ при помощи окислителей (седитры). Многіе заводы работаютъ совсѣмъ безъ угля и восстанавливаютъ сульфатъ при помощи совершенно урегулированнаго газоваго отопленія. Сѣрнистая кислота и сѣрная—выдѣляются вмѣстѣ съ топочными газами въ воздухъ, такъ какъ вслѣдствіе сильнаго разбавленія ихъ нельзя конденсировать. Самая дешевая натріевая соль—хлористый натрій—не пригодна для производства стекла. *Калій* примѣняется въ видѣ поташа, и только для высшихъ сортовъ стекла требуется вполнѣ чистый углекислый калій, не содержащій натрія. Калиевый сульфатъ употребляютъ рѣже, такъ какъ онъ разлагается съ большимъ трудомъ, чѣмъ натріевая соль.

*Известь.* Для производства бѣлаго известковаго стекла употребляютъ чистый известковый шпатъ, не содержащій желѣза; для обыкновенныхъ же сортовъ стекла берутъ известняки, мѣлъ, даже глинистый известковый мергель, *глиноземъ* котораго отчасти входитъ въ составъ стекла. Точно такъ же, при варкѣ стекла въ горшкахъ, глиноземъ изъ стѣнокъ послѣднихъ отчасти переходитъ въ стекло.

Часто къ массѣ, предназначенной для зеленаго стекла, прибавляютъ въ небольшомъ количествѣ *плавиковога шпата*, съ цѣлью облегчить процессъ

сплавления. Стекло хорошо растворяет умеренное количество плавикового шпата, но большія количества его дѣлаютъ стекло мутнымъ (см. стр. 239). При производствѣ обыкновеннаго стекла къ массѣ примѣшивается *стеклянный бой* (разные стеклянные отбросы), но для высшихъ сортовъ стекла нужно быть очень осторожнымъ съ этой прибавкой, такъ какъ составъ ея весьма измѣнячивъ. Для полученія обыкновеннаго темнаго или окрашеннаго бутылочнаго стекла, которое на многихъ стекольныхъ заводахъ составляетъ исключительный предметъ производства (таковы, напр., Геррессгеймовскіе заводы съ 4,500 рабочихъ, которые ежегодно вырабатываютъ 135 мил. бутылокъ въ 16,000 различныхъ образцахъ), примѣняютъ большія количества естественныхъ и искусственныхъ силикатовъ. Въ особенности цѣннымъ считается лейцитовый фonoлитъ изъ Эйфеля, который, кромѣ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержитъ еще 10—15% щелочей; далѣе обыкновенныя лавы, базальты, полевоы шпаты, гранитъ и доменные шлаки. Получаемое изъ этихъ силикатовъ стекло сильно окрашено; большое содержаніе глинозема нежелательно. Готовые силикаты дешевле другихъ сырыхъ матеріаловъ и, кромѣ того, при плавкѣ ихъ расходуется меньше топлива.

*Обесцвѣчивающія и очищающія вещества.* Если, благодаря присутствію желѣза, стекло слегка окрашено въ зеленый цвѣтъ, то употребляютъ издавна извѣстное и наиболѣе примѣнимое для его обесцвѣчиванія средство—*перекись марганца*, которая получила вслѣдствіе этого названіе „стекольнаго мыла“. Она дѣйствуетъ обесцвѣчивающимъ образомъ, окисляя закиси желѣза въ болѣе безцвѣтную окись желѣза, при чемъ образуется безцвѣтный силикатъ закиси марганца, или же это обесцвѣчиваніе происходитъ, благодаря образованію силиката окиси марганца, окрашеннаго въ фіолетовый цвѣтъ, покрывающій доподлинный для него зеленый цвѣтъ желѣза. Подобнымъ же образомъ дѣйствуетъ рѣже употребляющійся никелевый силикатъ, окрашивающій стекло въ красноватый цвѣтъ. Зеркальное стекло обыкновенно обесцвѣчиваютъ минимальными количествами Ni и Co. Но необходимо имѣть въ виду, что только небольшое количество желѣза поддается полному обесцвѣчиванію перекисью марганца; при большемъ содержаніи желѣза перекись марганца даетъ темную окраску (рейнвейнскія бутылки).

Для окисленія сѣрнистаго натрія и сѣры, придающихъ стеклу желтый цвѣтъ, служатъ *селитра и мышьяковистая кислота*; послѣдняя, употребляемая обыкновенно только для лучшихъ сортовъ стекла, или примѣшивается въ видѣ порошка къ смѣси сырыхъ матеріаловъ, или ее осторожно, небольшими кусками, вводятъ въ расплавленную стеклянную массу, гдѣ она дѣйствуетъ, отчасти окисляя, отчасти же перемѣшивая и очищая стекло при помощи испаряющагося мышьяка или мышьяковистой кислоты; слѣды мышьяковой кислоты могутъ оставаться въ стеклѣ. Для перемѣшиванія и очистки стекла образуютъ въ расплавленной массѣ газы, такъ напр., погружаютъ въ нее сырую деревянную жердь или картофель. Для увеличенія блеска стекла прибавляется небольшое количество сурьмы въ видѣ  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  или  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Составъ стекловарной смѣси на разныхъ заводахъ бываетъ весьма различенъ. Необходимо имѣть въ виду, что при варкѣ стекла улетучивается большее или меньшее количество щелочей. Чтобы получить зеркальное стекло состава 72,3%  $\text{SiO}_2$ , 11,4%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 15%  $\text{CaO}$  (Мюнстербунъ, № 1, стр. 222), надо было бы взять смѣсь 100 частей  $\text{SiO}_2$ , 37,1  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1,5 \text{ C}$  и 37  $\text{CaCO}_3$ ; въ дѣйствительности же было взято 100  $\text{SiO}_2$ , 38,5  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2,5 \text{ C} + 37 \text{ CaCO}_3$  и, кромѣ того, 0,4  $\text{As}_2\text{O}_3$ , считая на 100 процентный сырой матеріалъ. При этомъ имѣлась въ виду потеря щелочи свыше 6%, которая, впрочемъ, по другимъ даннымъ, бываетъ ниже.

Составъ смѣси для бѣлаго оконнаго и бутылочнаго стекла, напр., слѣдующій:

|                                 | 1.   | 2.     | 3.    |
|---------------------------------|------|--------|-------|
| Песку . . . . .                 | 100  | 100    | 100   |
| Сульфата (96%) . . . . .        | 37,5 | —      | —     |
| Сода . . . . .                  | 5    | 41,7   | 38,8  |
| Известковаго шпата . . . . .    | 35,8 | 22,2   | 17,3  |
| Кокса . . . . .                 | 1,9  | —      | —     |
| Селитры . . . . .               | —    | 1,04   | 2,78  |
| Перекиси марганца . . . . .     | —    | 0,556  | 0,417 |
| Мышьяковистой кислоты . . . . . | —    | —      | 0,278 |
| Окиси сурьмы . . . . .          | —    | 0,035  | 0,139 |
| Окиси кобальта . . . . .        | —    | 0,0003 | —     |

Сырые матеріалы тщательно измельчаютъ и перемѣшиваютъ; на лучшихъ стеклянныхъ заводахъ дѣлаютъ расчетъ на основаніи химическаго анализа, чаще же всего по эмпирическимъ рецептамъ. Вторая смѣсь (Штендеръ, Ламспрингъ), считая потерю щелочей въ 5%, даетъ стекло въ 73,8%  $\text{SiO}_2$ , 17%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 9,2%  $\text{CaO}$ .

**Варка стекла.** Постоянное полученіе однороднаго стекла изъ смѣси даннаго состава представляетъ значительныя затрудненія: устройство печи должно быть одно и то же, продолжительность плавки одинакова, матеріалы должны быть загружаемы одинаковымъ образомъ и должны быть хорошо перемѣшаны, дабы они дѣйствительно вошли въ составъ расплавленной стеклянной массы, а не остались въ видѣ шлаковъ; свойства топлива также имѣютъ громадное значеніе. Но счастливо, стекло, подобно металлическимъ сплавамъ, принадлежитъ къ такимъ веществамъ, составъ которыхъ можетъ отчасти измѣняться, не производя замѣтнаго вліянія на главнѣйшія качества продукта. То, что не переходитъ въ расплавленную массу, остается въ видѣ расплавленныхъ шлаковъ—„хальмоза“—и плаваетъ на поверхности массы или же опускается на дно; такимъ образомъ стекло до извѣстной степени очищается само по себѣ. Хальмозъ состоитъ обыкновенно изъ сѣрникоислыхъ и хлористыхъ щелочей, гипса, глины, но при плавкѣ лучшихъ сортовъ стекла количество его не должно быть особенно велико;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  въ количествѣ до 2% можетъ растворяться въ стеклѣ. Такъ какъ смѣсь сильно пѣнится, то ее засыпаютъ въ плавильный горшокъ въ нѣсколько пріемовъ. Послѣ плавки наступаетъ весьма важный періодъ варки стекла—*проваръ* или *очищеніе*; оно состоитъ въ полномъ освѣтленіи стекла, выдѣленіи пузырьковъ и уничтоженіи *узловъ*, *свилы* (слоистость) и *шпира* (волнистыя нити отъ глиноземнаго стекла, капающаго со свода печи). Для этого стекло прогреваютъ до температуры бѣлаго каленія, чтобы сдѣлать его возможно жидкимъ, и опускаютъ на дно горшка вещество, легко превращающееся въ газъ, напр., деревянную палку, картофель или кусокъ мышьяковистой кислоты, благодаря чему смѣсь силикатовъ, склонная къ раздѣленію на слои болѣе легкихъ и болѣе тяжелыхъ силикатовъ, тщательно перемѣшивается, и такимъ образомъ уничтожается различіе въ показателѣ преломленія свѣта отдѣльныхъ слоевъ стекла.

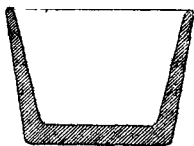


Рис. 102.

**Горшки.** въ которыхъ плавится стеклянная смѣсь, представляютъ собой открытые или закрытые сосуды изъ огнеупорной глины; ихъ готовятъ тутъ же, на стеклянныхъ заводахъ. Открытые горшки (рис. 102)—это круглые или овальные, нѣсколько суживающіеся книзу, толстостѣнные сосуды, имѣющіе отъ 1 до 1½ метра въ поперечникъ; ихъ готовятъ изъ тщательно перемѣшанной смѣси огнеупорной пластической глины и жженой глины (*шамотта*), взятой отчасти въ видѣ обломковъ старыхъ стекловаренныхъ горшковъ; смѣсь замѣшиваютъ съ водой въ пластическую массу и формуютъ изъ нея горшки ручнымъ способомъ. Глина должна быть огнеупорна и богата кремнекислотой, такъ какъ въ такомъ случаѣ она меньше подвергается развѣдающему дѣйствію расплавленнаго стекла. Превосходная глина для горшковъ добывается, напр., въ Гроссальмероде. Шамоттъ берется въ большомъ количествѣ съ цѣлью вызвать при сушкѣ и обогрѣваніи горшковъ меньшую усадку и устранить образованіе трещинъ. Съ тѣхъ поръ, какъ было найдено, что глиняное тѣсто дѣлается отъ прибавки соды болѣе жидкимъ, стали формовать горшки выливаніемъ въ гипсовыхъ формахъ. Послѣ формованія горшокъ подвергается очень медленной (отъ 3 до 12 мѣсяцевъ) сушкѣ въ помѣщеніи съ температурой въ 25—30°; затѣмъ горшокъ ставятъ въ подогревательную печь, гдѣ его подвергаютъ дѣйствію медленно возрастающей температуры до тѣхъ поръ, пока не станетъ возможнымъ перенести его въ раскаленномъ до-красна состояніи въ стеклоплавильную печь. Прежде

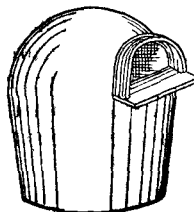


Рис. 103.

чѣмъ начнетъ плавиться засыпанная смѣсь, горшокъ остекловывается, т. е. покрывается внутри стеклянной корой. Прочность горшковъ не велика: горшки для обыкновеннаго полого стекла служатъ 3 мѣсяца, а иногда и дольше; болѣе тонкостѣнные горшки не выдерживаютъ часто и нѣсколькихъ плавовъ. Горшки не должны никогда остывать.

Закрытые горшки (рис. 103) употребляются для изготовленія бѣлаго известкового стекла только при топкѣ каменнымъ углемъ, чтобы защитить стекло отъ копоти и уносащейся съ пламенемъ золы; преимущественно же они примѣняются для плавки легко возстановляющагося свинцоваго стекла.

Чтобы освободить поверхность подлежащей обработкѣ стеклянной массы отъ хальмоза, кладутъ въ горшокъ плавающее на расплавленномъ стеклѣ шамоттовое кольцо (*крантъ, поплавокъ*); внутри этого кольца стекло остается свободнымъ отъ хальмоза. Или же дѣлаютъ въ горшкѣ вертикальную перегородку съ соединительнымъ отверстіемъ внизу, такъ чтобы обращенное къ рабочему отдѣленію горшка содержало только готовое, проваренное, чистое стекло.

*Стекловарныя печи.* Печи, въ которыхъ нагрѣваются стекловарныя горшки, должны быть сложены весьма тщательно и изъ возможно лучшаго печного матеріала, который долженъ стойко выдерживать бѣлокапильный жаръ, выходящееся (иногда) на него стекло и пары щелочныхъ солей. Печи стараго устройства напоминаютъ по своему виду пекарныя печи съ круглымъ, эллиптическимъ или прямоугольнымъ разрѣзомъ; вдоль стѣнокъ ихъ на „лавахъ“ ставится отъ 4 до 12 и болѣе стекловарныхъ горшковъ. Топки съ рѣшеткой расположены снизу пода, такъ что пламя проходитъ въ печь черезъ продѣльное посрединѣ пода отверстіе, отражается отъ печного свода, охватываетъ со всѣхъ сторонъ горшки, равномерно ихъ нагрѣвая, и затѣмъ переходитъ черезъ нѣсколько боковыхъ отверстій въ смежныя подогрѣвательныя и кадилыныя печи. Раньше для постройки такихъ печей употребляли влажныя глиняныя кирпичи, цементированные глиной, для того, чтобы печь была цѣльная, безъ швовъ; но такую печь приходилось очень долго обсушивать, чтобы потомъ, при нагрѣваніи, избѣжать ея растрескиванія. Въ настоящее время при постройкѣ печей употребляются кирпичи различнаго качества: внутренняя часть печи выкладывается шамоттовыми кирпичами съ большимъ содержаніемъ кремнезема (шамоттъ берется отчасти изъ старыхъ горшковъ), сводъ изъ кварцеваго камня (такъ какъ другой матеріалъ можетъ легко плавиться и капать въ плаvilные горшки), для лавъ же идетъ хорошій, плотный песчаникъ или плотно утрамбованная смѣсь глины съ крупнозернистымъ шамоттомъ. На вѣшнюю облицовку печей идутъ обыкновенныя кирпичи. Цементомъ служитъ смѣсь глины съ пескомъ. Печи должны быть просторными, чтобы пламя могло свободно развиваться надъ горшками, при чемъ послѣдніе нагрѣваются, главнымъ образомъ, на счетъ тепла, излучаемаго стѣнами. Такая печь работаетъ не болѣе 1—1½ года.

Топливомъ раньше служили исключительно дрова, такъ какъ они даютъ длинное пламя, почти безъ копоти и дыма; въ настоящее время, въ особенности въ лѣсистыхъ мѣстностяхъ, для бѣлага стекла также по большей части употребляютъ древесное топливо; для бутылочнаго же и другихъ сортовъ простого стекла позже стали примѣнять обыкновенно каменный уголь съ длиннымъ пламенемъ. Но наибольшее значеніе теперь имѣетъ газовое отопленіе, которое нигдѣ такъ быстро и прочно не привилось, какъ въ стеклянномъ производствѣ; устройство печей съ Сименсовскою регенеративной топкой составляетъ цѣлую эпоху въ стеклодѣліи и весьма широко распространилось по всѣмъ странамъ. Благодаря введенію Сименсомъ регенераторовъ, почти вся теплота уходящихъ изъ печи раскаленныхъ газовъ задерживается регенераторами и съ большою выгодой расходуется на предварительное нагрѣваніе генераторнаго газа и необходимаго для горѣнія воздуха, вслѣдствіе чего получается значительная экономія въ топливѣ и весьма высокая температура горѣнія. Въ то время какъ раньше для выработки одной тонны стекла требовалось въ среднемъ около 8 тоннъ дровъ или 2—3 тонны каменнаго угля, при работѣ съ Сименсовскимъ отопленіемъ идетъ всего 1 тонна дровъ или отъ  $\frac{3}{4}$  до  $\frac{5}{4}$  тонны каменнаго угля или 2 тонны торфа или богемскаго бураго угля. Надобно замѣтить, что въ генераторахъ можно получать горючій газъ изъ совсѣмъ плохихъ, дешевыхъ сортовъ топлива, какъ торфъ или бурый уголь, притомъ пламя получается болѣе чистое, такъ какъ содержитъ гораздо менѣе копоти и золы; его можно легко регулировать и придавать ему или окислительный, или восстановительный характеръ. Высшіе сорта стекла, на которые вредно дѣйствуетъ сѣрнистая кислота каменноугольнаго генераторнаго газа, готовятъ обыкновенно на древесномъ генераторномъ газѣ.

На рис. 104—106 представлена Сименсовская стеклоплавильная — *горшечная печь*. Въ четырехугольной, сводчатой пачи, сложенной изъ шамоттоваго и кварцеваго кирпича и скрѣпленной желѣзной арматурой, установлены въ два ряда 8 горшковъ; полученный въ генераторахъ газъ проходитъ изъ главнаго подземнаго канала  $g$  въ раскаленный регенераторъ  $R_1$  и затѣмъ черезъ отверстіе  $a$  поступаетъ въ печь. Необходимый для его горѣнія вторичный воздухъ проходитъ черезъ каналъ  $l$  въ раскаленный регенераторъ  $R_2$  и также поступаетъ въ печь у  $a$ , гдѣ смѣшивается съ горючимъ газомъ. Раскаленные топочные газы выходятъ изъ печи черезъ отверстіе  $b$  и направляются по холоднымъ регенераторамъ  $R_3$  и  $R_4$ , отдавая имъ свое тепло, наружу. Черезъ нѣкоторое время, поворачивая вентиль,

пускают ток газовъ въ противоположномъ направленіи черезъ регенераторы въ печь и такъ мѣняють постоянно. Внутри лавъ, на которыхъ стоятъ горшки, проходятъ воздушные каналы  $k$ ; черезъ эти каналы проходитъ холодный воздухъ, благодаря тягѣ въ главной вытяжной трубѣ, вслѣдствіе чего лавы охлаждаются и менѣе подвергаются порчѣ;

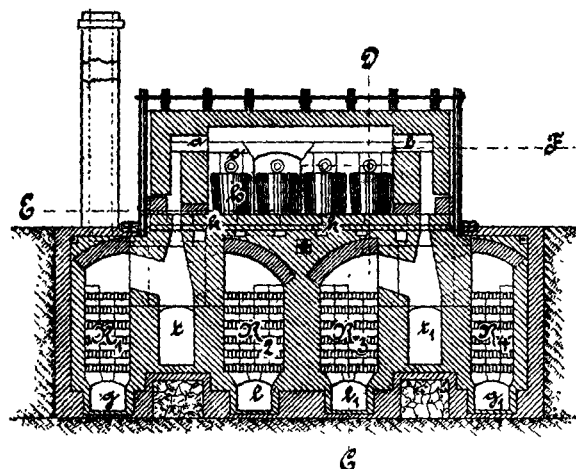


Рис. 104.

не прибѣгая къ дорогимъ горшкамъ; такія ванны позволяютъ непрерывную работу и требуютъ еще менѣе топлива, чѣмъ горшечныя печи. Главнѣйшее затрудненіе при работѣ съ ваннами состояло въ томъ, чтобы сдѣлать подъ и стѣнки ванны устойчивыми противъ расплавленного стекла; Сименсъ достигъ этого,

суть рабочія отверстія, черезъ которыя рабочіе набирають стекло изъ горшковъ. Выбѣгающее вслѣдствіе вскипанія стекло и брызги стекла стекають по наклонной лавѣ въ „стеклянные карманы“  $t$  и  $t_1$ , изъ которыхъ его выбираютъ.

Въ горшечныхъ печахъ работа идетъ періодически; обыкновенно въ первую половину дня варятъ стекло, въ другую же половину—перерабатываютъ содержимое горшка на издѣлія и затѣмъ немедленно вновь засыпаютъ смѣсь въ горшки, такъ что работа возобновляется черезъ каждые 24 часа.

При большомъ производствѣ болѣе удобными являются *стеклоплавильныя печи съ ваннами*, т. е. печи, содержащія одну или нѣсколько большихъ ваннъ, въ которыхъ варится стекло, въ которыхъ варится стекло, устройвъ хорошее охлажденіе ванны снаружи, такъ что къ ея внутреннимъ стѣнкамъ прикасается не нагрѣтое до бѣлаго каленія жидкое стекло, а уже значительно охлажденное, тягучее стекло; благодаря этому дно ванны можетъ служить болѣе десяти лѣтъ, боковыя же стѣнки на уровнѣ расплавленной массы довольно быстро проплавляются.

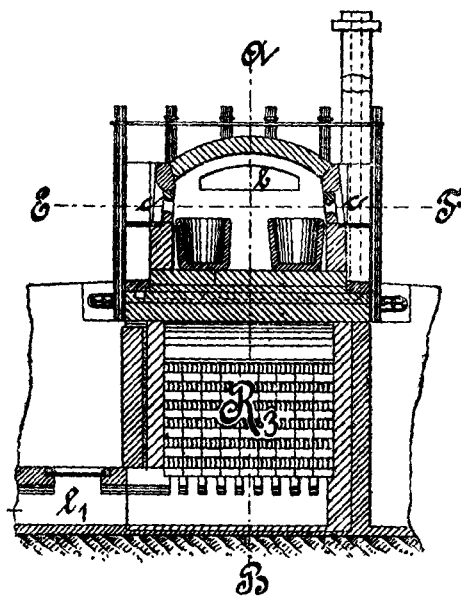


Рис. 105.

Рисунки 107, 108 и 109 представляютъ Сименсовскую ванну съ тремя отдѣленіями, въ которыхъ можно одновременно плавить три различныхъ сорта стекла. Генераторный газъ и воздухъ входятъ у  $a$ , проходятъ надъ полукруглой ванной и уходятъ у  $b$  или въ противоположномъ направленіи. Засыпка смѣси производится у  $c$  для всѣхъ трехъ отдѣленій; затѣмъ масса расплавляется и течетъ къ рабочимъ отверстіямъ  $d$ , гдѣ ее непрерывно забирають для переработки. Посредствомъ воздушныхъ каналовъ  $k$  охлаждается подъ, боковыя же стѣнки охлаждаются каналами  $k_1$  и  $k_2$ . Въ серединѣ отдѣленія температура достигаетъ высшей точки; стекло тамъ совсѣмъ жидкое, пузыри выдѣляются вонъ и стекло очищается вполнѣ. У рабочихъ отверстій температура стекла ниже, благодаря болѣе сильному охлажденію пода и

сравнительно низкой температурѣ самихъ рабочихъ отверстій, такъ что стекло тутъ становится достаточно тягучимъ для формованія. Плавающіе у рабочихъ отверстій шамотовые *кораблики* служатъ для болѣе совершеннаго очищенія стекла; стеклянная масса скопляется передъ ихъ краями, проходитъ черезъ отверстіе въ стѣнкѣ и перетекаетъ черезъ перегородку внутри кораблика, волнообразно поднимаясь и опускаясь по направленію къ рабочимъ отверстіямъ.

Другой тип ваннъ печей представляютъ весьма распространенныя печи Незе безъ регенераторовъ, въ которыхъ топочные газы проходятъ черезъ систему тонкостѣнныхъ шамотовыхъ трубокъ; необходимый для горѣнія воздухъ проходитъ около этихъ ламповыхъ трубокъ и нагревается (система рекуператоровъ, стр. 26), при чемъ, конечно, вентиль, изменяющій направление тока газовъ, является въ данномъ случаѣ излишнимъ. Представленная на рисункѣ довольно короткая ванна примѣняется для варки бутылочнаго стекла; для оконнаго и высшихъ сортовъ стекла требуются длинныя ванны съ плавающими въ нихъ крантами.

#### Переработка

стекла. Стекло формуется посредствомъ выдуванія, прессованія, вытягиванія и литья; для литья оно должно находиться въ очень жидкомъ состояніи, для выдуванія и т. д., наоборотъ, — въ тягучемъ. Весьма простой, на первый взглядъ, способъ литья примѣняется однако до сихъ поръ только для изготовленія большихъ зеркальных стеколъ, вслѣдствіе того, что для литья требуется очень высокая температура.

Полое стекло и бѣлое посудное стекло получаютъ путемъ выдуванія, если изготавливаемый предметъ обладаетъ не слишкомъ большою поверхностью, прессованіе же служитъ для приготовленія массивныхъ предметовъ, каковы: пробки, перечницы, солонки, тарелки и т. п., но теперь имъ начинаютъ все болѣе и болѣе пользоваться для приготовленія нѣкоторыхъ сортовъ полого стекла, какъ на примѣръ пивныхъ кружекъ. Бутылки съ выпуклыми надписями и плоскими поверхностями, да и вообще почти всякія бутылки выдуваются въ формахъ. Стекланная палочка и трубки, а также стекланная вата приготовляются вытягиваніемъ.

Выдуваніе стекла требуетъ отъ рабочаго большой ловкости и опытности, а часто также большой физической силы и сильныхъ легкихъ. Главнымъ орудіемъ въ рукахъ выдувальщика служитъ выдувальная „трубка“, желѣзная трубка въ 1—1½ метра длины, снабженная съ одной стороны *соскомъ*, а съ другой — *головкой* для набирания стекла изъ горшка. На рис. 110 изображенъ процессъ изготовленія винной бутылки. Погружая трубку нѣсколько разъ въ горшокъ, рабочий набираетъ на ея концѣ слой

стекла, который и закатываетъ въ выдолбленномъ углубленіи деревяннаго чурбана (*долокъ*) или на „плитѣ“ въ баночку или пульку, постоянно вращая ее и не переставая выдувать; при этомъ стекланная масса симметрически распределяется. Кромѣ того, рабочий при помощи желѣзной рогульки, „фулязки“, сдвигаетъ набранное стекло по возможности къ концу трубки. Опуская ее вниз, вращая и продолжая дуть, рабочий получаетъ сперва пульку *b* и *c*, а затѣмъ, помѣстивъ ее въ металлическую форму и не переставая вращать, выдуваетъ

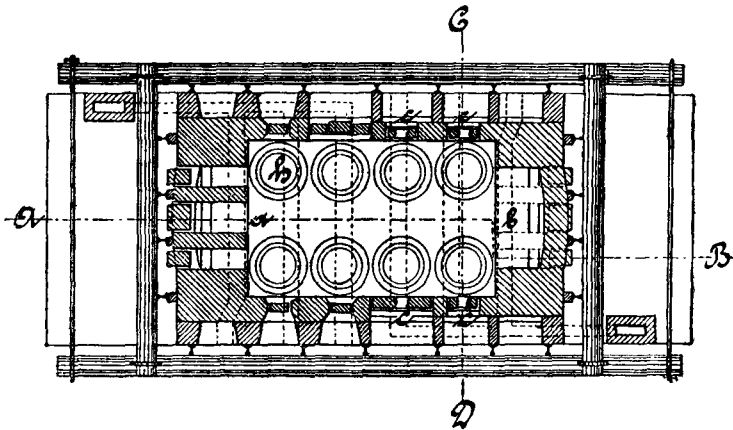


Рис. 106.

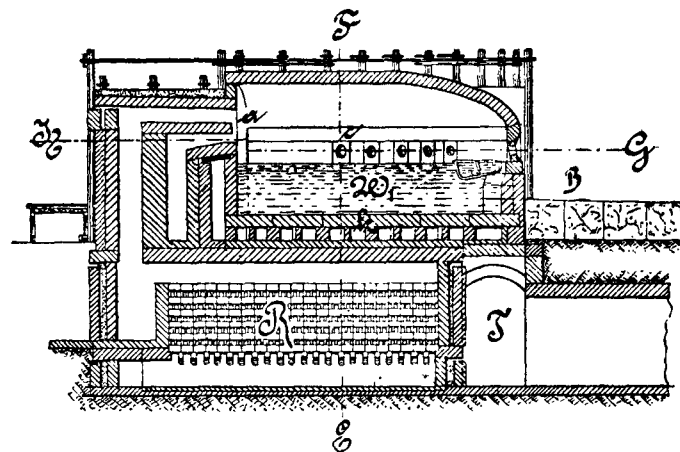


Рис. 107

форму *d*. Верхняя часть металлической формы подвижна и соответствует горлышку обыкновенной винной бутылки *d*. Для рейнвейнских бутылок эта подвижная часть формы излишня. При надавливании ногой на рычаг, форма открывается, бутылку снизу зажимают в „хваток“, отделяют от трубки каплей воды, затем накладывают на горлышко стеклянную полоску, подогревают его у рабочего отверстия и формируют головку особыми обдѣлочными ножницами. Готовую бутылку относят на хваток в калильную, предварительно нагрѣтую, пламенную печь, которая по наполнении ее стеклянными издѣлиями закрывается и остывает со всем ее содержимым медленно в течение многих дней. Один рабочий за девятичасовую смену может приготовить около 300 бутылок.

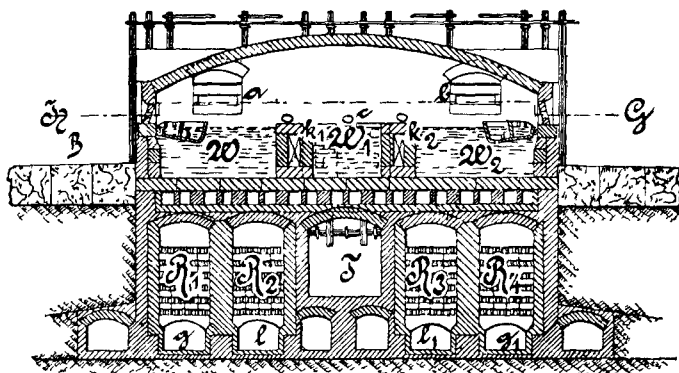


Рис. 108.

бирают большую баночку стекла, выдувают в грушевидную форму *A*, затем, поднявши ее вверх и вращая ее, несколько сплюсывают (*B*) и переменным опусканием, вращением, размахиванием и размячением у рабочего отверстия выдувают холяву (*D*), конец которой открывают (*E*), расширяют (*F*) и отделяют холяву от трубки. После хорошего охлаждения в калильнѣ откалывают верхнюю часть холявы (коляк) раскаленным железом (*G*), раскалывают ее по длине (*H*) и расплавляют в „правильной печи“.

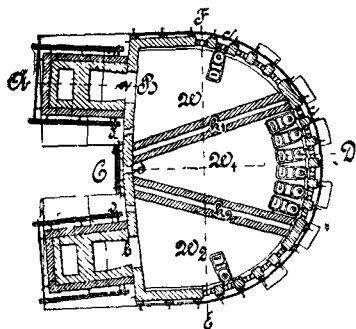


Рис. 109.

Правильная печь состоит из трех отдѣлений: преднагрѣвательного, правильного и холодильного; послѣднее обогрѣвается газами, выходящими изъ правильного отдѣления. Холява, предварительно осторожно нагрѣтая, вносится в правильное отдѣление, гдѣ и кладется на полированную шамоттовую плиту—„лаву“, рис. 112 (*i*); здѣсь она размягчается и разравнивается при помощи „правильного желѣза“ или мокрой деревянной палки „чурка“, которая эластически скользит по раскаленной поверхности стекла и выравнивает его. Полученный лист стекла передвигается в холодильное отдѣление на лаву и, когда оно затвердѣло, медленно передвигается по каналу каленицы. Каналы эти, обладая постепенно падающей температурой, позволяют хорошее охлаждение в течение нѣсколькихъ часовъ, тогда какъ стараго типа каленицы, которая, по наполнении горячими стеклянными издѣ-

лиями, запыривались наглухо, требовали нѣсколько дней для охлаждения.

Опытный выдувальщикъ съ помощью трубки справляется съ очень большими стеклянными массами, напримѣръ, съ холявами в 1 и даже в 2 и 3 метра длины; для сохранения легких рабочего примѣняется также сжатый воздухъ, который проводится в трубку посредствомъ каучуковой трубки съ краномъ.

Вѣроятно, тѣ приемы работы, которыми выдувальщики пользовались в течение болѣе 5000 лѣтъ, въ скоромъ времени совсѣмъ исчезнутъ изъ практики стеклодувовъ. Ашлей и Северинъ, напримѣръ, получаютъ полое стекло, черпая жидкое стекло ковшомъ, выливая его в формы и выдувая его при помощи сжатого воздуха; впрочемъ, въ настоящее время эти механическія приспособленія не могутъ сравниться по работѣ съ работой выдувальщика и потому въ Германии, напримѣръ, они введены всего на двухъ заводахъ (для бутылокъ). Въ Геррестеймѣ же работаютъ (1904 г.) исключительно выдувальщики.—Зивертъ и К<sup>о</sup> (Дрезденъ) готовятъ пивные стаканы, фотографическія кюветки и 4-хъ угольные банки для аккумуляторовъ слѣдующимъ образомъ: на мокрую асбестовую плиту кладутъ расплавленную стеклянную

На рис. 111 изображено формование винной рюмки. Къ выдутой и сдѣланной снизу плоской баночкѣ с приставляется ножка изъ нѣсколькихъ кусочковъ стекла, затемъ къ ножкѣ прикрѣпляютъ массивный желѣзный пруть—„понтю“, откалываютъ отъ трубки, расширяютъ отверстие рюмки и обрѣзаютъ ножницами.

На рис. 112 изображено выдувание листового (холявного) стекла для оконныхъ стеколъ и небольшихъ зеркалъ. На трубку на-



массу и прикрывают ее пустой железной формой; развивающийся при этом водяной пар выдувает стеклянную массу, вдавливая ее въ углубленія формы. Эти же изобрѣтатели изготовляютъ громадныя (болѣе 1 м. величины) стеклянные сосуды, напримѣръ бродильныя чаны въ 4 куб. метра, одѣтые кожухомъ; для этого они выливаютъ жидкую стеклянную массу на чугунную съ отверстіями плиту, закрѣпляютъ массу на краяхъ и затѣмъ, опрокинувъ плиту, соединяютъ обратную ея сторону съ резервуаромъ сжатого воздуха и затѣмъ выдуваютъ полу форму.

**Лунное стекло.** Лунное стекло, иначе называемое также кронгласомъ, представляетъ собою листовое стекло, получаемое совершенно по другому способу. Шаръ *a*, выдутый при помощи трубки (рис. 113), нѣсколько сплюсчивается и къ плоской поверхности его прикрѣпляется понтиа (*b*), по отдѣленіи шара отъ трубки каплей воды, полученное отверстіе размягчаютъ у рабочаго отверстія и затѣмъ приводятъ стекло въ быстрое движеніе, поставивъ горизонтально понтию и вращая стекло вокругъ нея, какъ около оси, при чемъ, вслѣдствіе центробѣжной силы, шаръ начинаетъ развѣртываться (*c*) все болѣе, пока не получается совершенно ровный кругъ (*d*) съ небольшимъ утолщеніемъ посрединѣ—пупкомъ. Изъ полученнаго листа, имѣющаго въ діаметрѣ до  $1\frac{1}{2}$  метра, вырѣзываютъ въ видѣ полулуній около пупка листы стекла, которые раньше примѣняли для особыхъ круглыхъ оконныхъ стеколъ. Въ настоящее время, благодаря пробужденію интереса къ старо-германскому стилю, круглыя оконныя стекла вновь оказались въ модѣ, но, съ другой стороны, обыкновенное холявное стекло позволяетъ гораздо лучшее использование стеклянной массы и потому оно совершенно вытѣснило дорогое лунное стекло. Тонкія покровныя стекла для микроскопическихъ препаратовъ готовятся также по этому способу, такъ какъ онъ является самымъ удобнымъ для даннаго случая.

**Зеркальное стекло.** Литья стекла. Хорошее оконное или зеркальное стекло должно быть вполнѣ ровно съ обѣихъ сторонъ, и послѣднія должны быть вполнѣ параллельными; выровненные въ правильной печи листы всегда немножко волнисты и искривляютъ лучи свѣта. Различаютъ дутое и литое зеркальное стекло; первое формуется выдуваніемъ и затѣмъ уже шлифуется по нижеописанному способу. Выливаніемъ получаютъ стекла поверхностью болѣе 1 кв. метра, въ особенности толстыя, которыя не подь силу работѣ выдувальщика. По мѣрѣ возрастанія потребности въ большемъ освѣщеніи жилыхъ помѣщеній, производство литыхъ зеркальныхъ стеколъ также сильно возросло; въ особенности это замѣчается въ области производства зеркальныхъ оконныхъ стеколъ, размѣры сторонъ которыхъ доводятся до 5—6 метровъ. Германия ежегодно потребляетъ такихъ стеколъ до 650,000 кв. метровъ, производитъ же ихъ въ  $2\frac{1}{2}$  раза

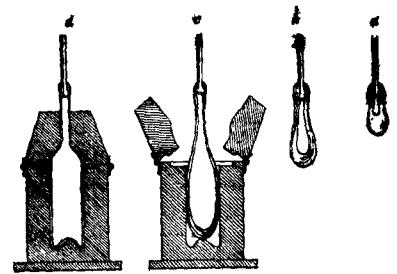


Рис. 110.

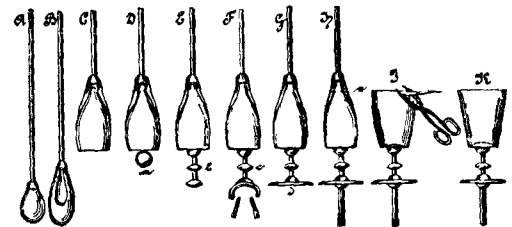


Рис. 111.

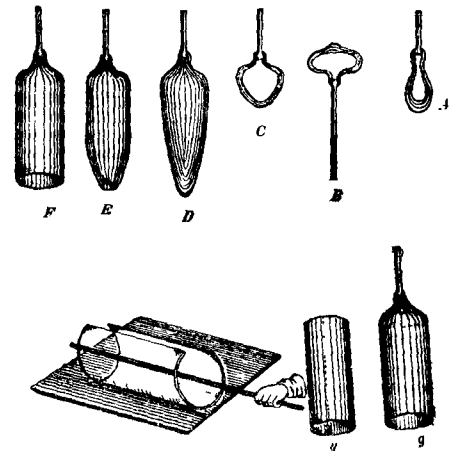


Рис. 112.

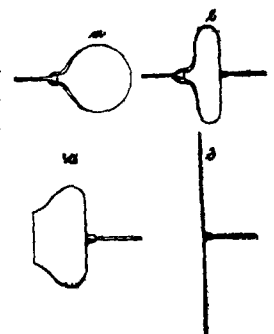


Рис. 113.

болѣе. Литье стекла было впервые примѣнено лѣтъ 200 тому назадъ на французскомъ заводѣ въ Ст. Гобенѣ, которому также принадлежатъ два завода въ Германіи: Мюнстербуршкій (Штольбергъ у Ахена съ 1852 г.) и Вальдгофъ-Маннгеймъ; кромѣ того, въ Германіи имѣется еще шесть большихъ заводовъ зеркальнаго стекла, соединившихся въ синдикатъ: Германія въ Порцъ-Урбахъ, Экампъ, Герпогенратъ, Шальке, Фреденъ и Альтвассеръ.

Зеркальное стекло почти всегда является натрово-известковымъ стекломъ, изготовляемымъ изъ наиболѣе чистаго кварца, известковаго шпата, сульфата и небольшого количества древеснаго угля; примѣненія обезвѣчивающихъ веществъ стараются по возможности избѣгать. Стекло это обыкновенно имѣетъ зеленоватый оттѣнокъ.

Сырые матеріалы сплавляются въ открытыхъ толстостѣнныхъ горшкахъ въ Сименсовской горшечной печи и провариваются; небольшое количество хальмоза снимаютъ сверху, затѣмъ клещами вынимаютъ сбоку изъ печи горшокъ, снабженный пазами, переносятъ его при помощи крана, передвигающагося по рельсамъ, къ литейному столу и, очистивши его снаружи, выливаютъ содержимое его на литейный столъ. Литейный столъ состоитъ изъ цѣлаго ряда чугунныхъ пластинъ, толщиной въ 15—20 сантиметровъ и длиной во весь литейный столъ. Пластины эти (отполированныя) лежатъ вполне горизонтально и ровно другъ возлѣ друга, занимая всю поверхность стола, имѣющаго стороны въ 4 и 6 метровъ длины; онѣ должны обладать большой толщиной, во избѣжаніе всякихъ искривленій. По вылитой на столъ полужидкой стеклянной массѣ сейчасъ же прокатывается полой, изнутри обогрѣваемый, чугунный катокъ, проходя черезъ весь литейный столъ; поставленная по краямъ стола линейка—*няльчины* или *тринки*—опредѣляютъ толщину стекляннаго листа. Мягкій стеклянный листъ немедленно передвигаютъ въ находящуюся тутъ же рядомъ каленицу, а раскаленный горшокъ вновь возвращаютъ въ стекловарную печь.

Каленицы представляютъ собою широкія, низкія, сложенные изъ кирпичей помѣщенія, рассчитанныя на 4—6 стеклянныхъ листовъ; ихъ предварительно нагрѣваютъ газомъ до температуры, при которой стекло начинаетъ застывать. Подъ ихъ устроенъ изъ шамотовыхъ кирпичей, прямо положенныхъ ребромъ въ песокъ; послѣ однократнаго употребленія ихъ вновь приводятъ въ порядокъ. Кирпичи эти посыпаны пескомъ чтобы лежащій на нихъ стеклянный листъ могъ свободно сокращаться во время охлажденія. По введеніи стекляннаго листа въ печь, послѣднюю наглухо закрываютъ и даютъ листу медленно остыть въ теченіе четырехъ дней. Литейный столъ можетъ быть придвигаемъ по рельсамъ къ каждой калильной печи.

Вылитые стеклянные листы являются неровными съ обѣихъ сторонъ: снизу они неровны благодаря прилишему песку, сверху волнистость ихъ объясняется дѣйствіемъ чугуннаго прокатнаго вала. Вслѣдствіе этого ихъ подвергаютъ шлифованію съ обѣихъ сторонъ, при чемъ толщина ихъ уменьшается приблизительно на половину, такъ что для полученія стекла въ 7 мм. толщины его надо выливать въ 14 мм. толщины. Такая обработка стекла распадается на двѣ операціи—*шлифованія* и *полированія*. Для шлифованія листъ укрѣпляютъ при помощи гилса на круглой, абсолютно горизонтально лежащей желѣзной пластинѣ, которая лежитъ на шлифовальномъ станкѣ, при чемъ шлифовальный станокъ, имѣющій до 6 и болѣе метровъ въ діаметрѣ, приводится во вращеніе (30 вращеній въ минуту). По стеклянному листу двигаются два небольшихъ, на нижней поверхности рифленыхъ, чугунныхъ бѣгуна, которые приводятся въ движеніе вращеніемъ шлифовальнаго станка; во все время вращенія постоянно прибавляется на столъ вода съ пескомъ, сначала съ крупнымъ (*обдирание* стекла), затѣмъ съ мелкимъ и подъ конецъ съ наждакомъ (*сглаживание*). Бѣгуны эти въ началѣ работы нѣсколько подвѣшены, а затѣмъ ихъ постепенно все болѣе и болѣе спускаютъ на стеклянный листъ. *Полированіе* стекла производится на томъ же столѣ, но при помощи небольшихъ *„полировень“*, обтянутыхъ войлокомъ и кожей, которыя отполировываютъ стекло при помощи *муми* (англійская земля, колькотаръ, крокусъ). Подъ конецъ листъ разрѣзываютъ алмазомъ на прямоугольные куски. Обыкновенно готовятъ стекла поверхностью въ 4×6 метровъ, обрѣзки же служатъ для маленькихъ зеркалъ и вообще для многочисленныхъ потребностей современной художественной промышленности.

Для угловыхъ оконъ изготовляются согнутые стеклянные листы; ихъ получаютъ изъ готовыхъ, уже отполированныхъ листовъ, постепенно размягчая ихъ въ вогнутыхъ желѣзныхъ формахъ. Небольшія литыя пластины, а также цвѣтное узорчатое и волнистое стекло для оконъ и дверей, черныя надгробныя плиты и т. д.—изготавливаютъ ручнымъ способомъ. Два человека зачерпываютъ мѣдными ковшами изъ горшковъ или ваннъ жидкую стеклянную массу (до 50 кгр. вѣсомъ), выливаютъ ее на литейный столъ и прокатываютъ ручнымъ каткомъ. Для прозрачныхъ стеклянныхъ крышъ идетъ проволочное стекло, т. е. толстое стекло съ заплавленной въ него проволочной сѣткой, отличающееся прочностью и огнестойкостью, такъ какъ оно хотя и можетъ треснуть, но не распадается на отдѣльные куски. Для изготовленія его берутъ свѣжепрокатанную стеклянную пластину, накладываютъ на нее желѣзную проволочную сѣтку, вдавливаютъ ее до середины въ стеклянную пластину при помощи борозчататаго вала и затѣмъ вновь выглаживаютъ третьимъ гладкимъ валомъ.

## Художественное стекло, хрусталь, свинцовое стекло.

Къ числу художественныхъ стеколъ относятся болѣе тонкіе сорта стекляннхъ товаровъ, столовая стеклянная посуда, люстрованныя издѣлія, электрическія лампочки, предметы украшенія и разрисованныя стекла; изготовленіе этихъ предметовъ входитъ, собственно, въ область художественной промышленности. Существенно различаются между собою *венеціанское стекло* и *хрусталь*. Первое изготовляется ручнымъ путемъ при помощи дутья, вытягиванія, обработки ножницами и т. д. Въ немъ проявляется характеръ тягучей пластической массы, что и даетъ возможность подражать легкимъ изогнутымъ линиямъ растений, листьевъ, чашечекъ цвѣтовъ, фантастическихъ крылатыхъ животныхъ и т. д.; примѣненіе цвѣтныхъ стеколъ придаетъ ему еще болѣе оживленный видъ. Наоборотъ, хрустальныя издѣлія, подвергающіяся вначалѣ также выдуванію или прессованію, получаютъ окончательную форму путемъ *граненія*, т. е. нанесенія при помощи машинъ изящныхъ плоскихъ поверхностей — граней; благодаря своимъ правильнымъ формамъ и прозрачности, хрусталь напоминаетъ горный хрусталь или алмазъ. Въ особенности напоминаетъ алмазъ *англійскій свинцовый хрусталь*, благодаря своей большой способности лучепреломленія; не будучи окрашенъ, онъ тѣмъ не менѣе проявляетъ ту игру цвѣтовъ, которая присуща алмазу, между тѣмъ какъ *богемскій хрусталь*, представляющій калийно-известковое, не содержащее свинца, стекло, лишенъ этой игры цвѣтовъ.

Свинцовый хрусталь есть калийно-свинцовый силикатъ, составъ котораго можетъ быть приблизительно выраженъ формулой  $6\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}, \text{PbO}$ ; но, кромѣ того, существуютъ и другія болѣе богатые свинцомъ стекла, какъ напримѣръ:

|                                                                                            | $\text{SiO}_2$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{PbO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------|--------------|------------------------------------------------|
| 1) Нормальный свинцовый хрусталь $6\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}, \text{PbO}$ . . . . . | 53,4           | 13,8                 | 32,7         | —                                              |
| 2) Англійскій хрусталь . . . . .                                                           | 51,9           | 13,7                 | 33,3         | 1,1                                            |
| 3) Рейнскій хрусталь . . . . .                                                             | 56,0           | 12,1                 | 31,2         | 0,7                                            |
| 4) Стразъ . . . . .                                                                        | 38,2           | 7,8                  | 53,0         | 1,0                                            |

Свинцовый хрусталь легко получается вполне безцвѣтнымъ; у него отсутствуетъ зеленоватый оттѣнокъ известковаго стекла, такъ какъ, благодаря его низкой точкѣ плавленія, въ него переходятъ весьма небольшія количества желѣза изъ матеріала горшка. Скорѣе въ немъ можетъ проявиться желтоватый тонъ, который можно устранить минимальными количествами перекиси марганца или окиси никеля. Какъ точка плавленія, такъ и твердость его меньше, чѣмъ у известковаго стекла; оба эти свойства падаютъ по мѣрѣ возрастанія содержанія свинца и уменьшенія содержанія кремнезема. Онъ легко подвергается шлифованію и гравированію.

Свинцовое стекло нельзя плавить въ открытыхъ горшкахъ на каменноугольномъ топливѣ и даже на газѣ изъ каменнаго угля, такъ какъ свинецъ при этомъ восстанавливается и стекло получаетъ дымчатый оттѣнокъ; въ виду этого для плавки свинцоваго стекла употребляютъ закрытые горшки. Свинцовое стекло можно формовать выдуваніемъ въ окислительномъ пламени. Оно обладаетъ сильнымъ блескомъ и сильнымъ лучепреломленіемъ, которые возрастаютъ съ возрастаніемъ содержанія свинца; звонъ свинцоваго хрусталя весьма пріятенъ для слуха. Онъ легче окрашивается, чѣмъ известковое стекло, вслѣдствіе чего тѣ стеклянные заводы, которые занимаются изготовленіемъ цвѣтныхъ художественныхъ стеклянныхъ издѣлій, какъ напр. рейнскій заводъ въ Эренфельдѣ и издавна извѣстный Жозефинентгутте въ Исполинскихъ горахъ, перерабатываютъ много свинцоваго стекла. Оно тяжелѣе известковаго стекла, удѣльный вѣсъ его лежитъ выше 3,0. Нормальное стекло состава  $6\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}, \text{PbO}$  не менѣе устойчиво по отношенію къ химическимъ реагентамъ, чѣмъ соотвѣт-

ственного состава известковое стекло; стекла же съ большимъ содержаніемъ свинца легче подвергаются разбѣданію. Свинцовое стекло значительно дороже, чѣмъ известковое.

*Полухрусталемъ* называютъ смѣси свинцоваго и известковаго стекла, свойства которыхъ являются промежуточными между обоими сортами стекла (часто вполнѣ безцвѣтное, чисто известковое стекло также называется полухрусталемъ). При введеніи окиси цинка или барія свинцовое стекло приобретаетъ большую твердость и болѣе высокую точку плавленія; висмутъ и таллій также могутъ замѣнять свинецъ. Борная же кислота понижаетъ точку плавленія и устойчивость стекла.

При изготовленіи свинцоваго хрустала свинецъ обыкновенно берутъ въ видѣ сурика  $Pb_2O_3$ , не содержащаго желѣза, рѣже въ видѣ глета  $PbO$ , который часто содержитъ металлическій свинецъ и этимъ вызываетъ помутненіе стекла, между тѣмъ какъ сурикъ дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ, очищаетъ и обезцвѣчиваетъ. Обыкновенный составъ смѣси для свинцоваго хрустала слѣдующій: 3 части бѣлаго песка, 2 части сурика и 1 часть чистаго поташа. Получается стекло состава 53,8%  $SiO_2$ , 11,1%  $K_2O$  и 35,1%  $PbO$ . Въ богемскій хрусталь часто прибавляется баритъ въ видѣ не содержащаго желѣза углекислаго барія или тяжелаго шпата. Свинцовое стекло формуютъ, какъ и известковое, выдуваніемъ, прессованіемъ и литьемъ.

*Шлифованіе* сформованныхъ издѣлій производится при помощи вращающихся круговъ изъ песчаника или же небольшихъ мѣдныхъ или деревянныхъ кружковъ, шлифующая поверхность которыхъ смазывается наждакомъ со скипидаромъ. Такимъ путемъ получаютъ матовыя грани, которыя становятся прозрачными и блестящими послѣ полированія тончайшей *муміей*—окисью желѣза. Такимъ же образомъ при помощи вращающихся кружковъ выгравировываются тонкіе рисунки—листья и усики, образуемые рядомъ вѣжныхъ параллельныхъ штриховъ. Гравировать можно также при помощи алмаза, при чемъ получаютъ своеобразнаго характера рисунки.

Около 1790 года Штрассеръ приготовилъ богатое свинцомъ стекло, названное *стразомъ*, для подражанія драгоценнымъ камнямъ. Его способность лучепреломленія почти равна таковой же у алмаза, но твердость его весьма мала, такъ что подѣльные драгоценные камни—*стразы*—быстро стираются. Ничѣмъ неподкрашенный стразъ служитъ для приготовленія искусственнаго алмаза; для полученія топаза его подкрашиваютъ золотомъ, для рубина—марганцемъ и золотомъ, изумруда—мѣдью и хромомъ и сапфира—шмальтой.

### Стекла для физическихъ инструментовъ.

При изготовленіи *оптическихъ стеколъ*, линзъ и призмъ для микроскоповъ, зрительныхъ трубъ, биноклей, спектроскоповъ, фотографическихъ аппаратовъ и т. д. требуется необыкновенная тщательность въ работѣ. Главное затрудненіе состоитъ въ полученіи стекляннаго сплава, обладающаго во всѣхъ своихъ частяхъ абсолютно одинаковыми физическими свойствами и не содержащаго пузырьковъ, полосъ и шлира; вслѣдствіе этого часто приходится подвергать стекло повторному переплавленію при не особенно высокой температурѣ. По Гинану, Фрауэнгоферу и Бонтану (которые изготовляли въ началѣ прошлаго столѣтія свои знаменитыя линзы), сплавленное въ закрытомъ горшкѣ стекло перемѣшиваютъ погруженной въ него фарфоровой палочкой, пока не наступитъ полужидкое состояніе, при чемъ изъ стекла удаляются всѣ пузырьки воздуха. Затѣмъ, вынувъ горшокъ изъ печи, даютъ стеклу быстро затвердѣть и дальнѣйшее охлажденіе производятъ весьма медленно, оставляя стекло въ горшкѣ. По охлажденіи содержимое горшка разбиваютъ на куски, сортируютъ, помѣщаютъ соотвѣтственные куски въ глиняныя капсулы, имѣющія форму линзъ, нагреваютъ до размягченія стекла и затѣмъ, по охлажденіи, шлифуютъ ихъ.

Въ настоящее время существуетъ три наиболѣе извѣстныхъ завода для изготовленія большихъ линзъ: Мантуа (Парижъ), братьевъ Ченсъ и К° (Бирмингамъ) и болѣе поздняго происхожденія, но вмѣстѣ съ тѣмъ и наиболѣе значительный — Шотта въ Ленѣ, основанный въ 1884-мъ году Аббе и Шоттомъ. Въ этомъ заводѣ примѣняютъ особое медленное охлажденіе; оно состоитъ въ томъ, что размѣниваемый до наступленія тягучести сплавъ выливаютъ (для полученія большихъ линзъ) въ круглыя чугуныя формы и въ нихъ охлаждаютъ съ  $470^{\circ}$  до  $370^{\circ}$  въ теченіе четырехъ недѣль; при  $470^{\circ}$  въ стеклѣ еще вполне отсутствуютъ силы натяженія, проявляющіяся въ твердомъ состояніи, при  $370$  же градусахъ частицы стекла дѣлаются совершенно неподвижными. Большія линзы удается изготовить часто только послѣ 10-кратнаго расплавленія и охлажденія; парижскій заводъ затратилъ 4 года на изготовленіе большаго (91 сантим.) объектива для Ликской обсерваторіи и достигъ цѣли только послѣ 20-кратнаго переплавленія. Наилучшимъ рефракторомъ считается потсдамскій (80 сантим.), вылитый въ Ленѣ и отшлифованный Штейнгейлемъ (въ Мюнхенѣ) въ 1899-мъ году; большая Фраунгоферовская линза (Дерптъ, 1880) имѣетъ діаметръ въ 25 сантим.

Ахроматическія линзы, преломляющія бѣлый цвѣтъ, не подвергая его разсѣянью на цвѣтные лучи, всегда бываютъ двойными (анастигматы); онѣ состоятъ изъ слабо-разсѣивающей линзы изъ кронгласа и сильно разсѣивающей линзы изъ флинтгласа. Лучъ, входящій у *a* (рис. 114), разлагается кронгласовой призмой на расходящійся пучекъ цвѣтныхъ лучей, который при помощи флинтгласовой призмы превращается въ пучекъ параллельныхъ лучей, такъ что при *b* получается неокрашенное изображеніе; одна же кронгласовая призма дала бы цвѣтной спектръ *uv*. Препятствія оптическія стекла (Фраунгоферовскій кронгласъ представлялъ собой известковое стекло, а флинтгласъ свинцовое стекло) не обладали полной ахроматичностью, такъ какъ ходъ дисперсіи въ кронгласѣ и флинтгласѣ не покрывалъ другъ друга. Если линіи *B* и *D* обоихъ спектровъ (рис. 115) совпадаютъ, то линіи *G* и *H* спектра, даваемого флинтгласомъ, выходятъ за такіе же линіи кронгласоваго спектра; флинтгласъ разсѣиваетъ въ синей части спектра сильнѣе, чѣмъ кронгласъ. Въ Ленѣ же выработаны болѣе совершенныя комбинаціи стеколъ путемъ варьированія оптическихъ свойствъ, которыя постепенно измѣняются съ измѣненіемъ химическаго состава. Синяя часть флинтгласоваго спектра укорачивается введеніемъ борной кислоты въ стеклянный сплавъ, тогда какъ при плавлѣ кронгласа прибавляется фосфорная кислота, благодаря чему кронгласъ сильнѣе преломляетъ свѣтъ, мало разсѣивая его. Такимъ образомъ, напримѣръ, фосфатный кронгласъ S 40 (№ 4 ниже) и O 225 (№ 3) даютъ согласную дисперсію съ борнымъ флинтгласомъ S 7 (№ 1); комбинаціи ихъ обоихъ употребляются для цейссовскихъ линзъ. Обратное для „прямыхъ“ спектроскоповъ (*à vision directe*) требуются линзы сильно разсѣивающія, но не преломляющія свѣта; для нихъ употребляется приготовленный изъ сильно основнаго свинцоваго силиката флинтгласъ S 57 (№ 2) съ громаднымъ показателемъ преломленія 1,963 и уд. вѣсомъ 6,33.

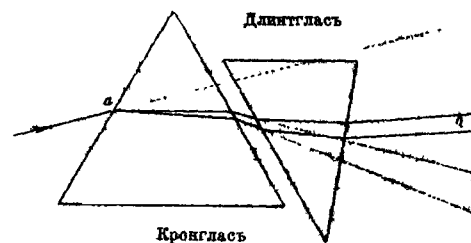


Рис. 114.

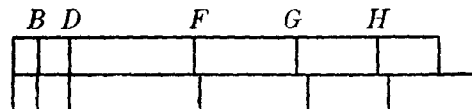


Рис. 115.

## Ленскія стекла.

|                                                   | SiO <sub>2</sub>                     | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O      | PbO      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1) Борный флинтгласъ S 7 . . .                    | —                                    | 56%                           | —                     | 32%      | 12%                            | —                                    |
| 2) Тяжелый флинтгласъ (силикатный) S 57 . . . . . | 20%                                  | —                             | —                     | 80       | —                              | 6,1                                  |
| 3) Фосфатный кронгласъ O 225                      | 70(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )   | 3,0                           | 12,0                  | 4,0(MgO) | 10                             | 0,5                                  |
| 4) Фосфатный кронгласъ S 40 .                     | 59,5(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 3,0                           | —                     | 28(BaO)  | 8                              | 1,5                                  |
| 5) Термометрическое стекло 16 III                 | 67,3(SiO <sub>2</sub> )              | 2,0                           | 14(Na <sub>2</sub> O) | 7(CaO)   | 7(ZnO)                         | 2,5(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
| 6) Борносиликатное стекло 59 III                  | 72(SiO <sub>2</sub> )                | 12,0                          | 11(Na <sub>2</sub> O) | —        | —                              | 5,0(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
| 7) Посудное стекло . . . . .                      | 65,3(SiO <sub>2</sub> )              | 15,0                          | 12(BaO)               | —        | 4,2(ZnO)                       | 3,5(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |

*Фосфатныя* стекла не представляют большого разнообразія по своему составу, такъ какъ фосфорная (мета) кислота не проявляетъ большой способности къ образованію стеколъ; такія стекла такъ же, какъ и борныя, должны содержать небольшія количества щелочей, такъ какъ иначе они оказываются гигроскопичными на воздухѣ и быстро тускнѣютъ. Подобно плавиковому шпату, стекла, содержащія фторъ, проявляютъ весьма малое свѣто-разсѣяніе, но вслѣдствіе летучести фтористаго кремня трудно получить такія стекла съ опредѣленнымъ составомъ.

Хорошее стекло для *термометровъ* должно быть лишено по возможности „депрессіи“. Термометры изъ обыкновеннаго стекла, содержащаго калий и натрій, проявляютъ сильную депрессию; послѣ нагрѣванія точка нуля понижается и возвращается къ прежнему положенію только послѣ довольно долгаго промежутка времени. Чисто калийныя или чисто натріевыя стекла нѣсколько лучше въ этомъ отношеніи, но наилучшими и совершенно свободными отъ термическаго послѣдствія являются іенскія стекла — нормальное стекло 16 III и боросиликатъ 59 III (№ 5 и 6). Первое изъ нихъ—цинковое стекло—въ настоящее время примѣняется всюду въ Германіи для изготовленія термометровъ и ареометровъ. Стекло это весьма устойчиво по отношенію къ химическимъ реагентамъ и благодаря содержанію борной кислоты и глинозема весьма удобно для стеклодувныхъ работъ. Боросиликатъ 59 III весьма тугоплавокъ и потому примѣняется для изготовленія термометровъ, наполненныхъ азотомъ и показывающихъ температуру до 500°.

Іенское посудное стекло (для химической посуды) № 7, очень устойчивое по отношенію къ химическимъ реагентамъ, содержитъ изъ основаній только окись барія и окись цинка, но не щелочи; далѣе, кромѣ  $\text{SiO}_2$ , въ немъ находятся еще  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для водомѣрныхъ трубокъ, показывающихъ уровень воды въ котлахъ, въ особенности пригодно іенское стекло *дуракъ*—боросиликатъ. Іенское стекло для ламповыхъ цилиндровъ (Ауэровскія лампы) отличается большой нечувствительностью къ температурнымъ измѣненіямъ и тугоплавкостью. Новыя стекла *увіоль* гораздо лучше пропускаютъ черезъ себя ультрафіолетовые лучи, чѣмъ всѣ прочія стекла.

*Кварцевое стекло.* Кварцъ и горный хрусталь плавятся при 1700—2000° въ пламени гремучаго газа или въ электрической печи и застываютъ при охлажденіи въ совершенно аморфное стекло, которое отличается абсолютной нечувствительностью къ температурнымъ измѣненіямъ, тогда какъ не сплавленная, кристаллическая кремнекислота при нагрѣваніи легко растрескивается. Несмотря на очень высокую температуру плавленія, удается изготовлять довольно большія колбочки, тигли, термометры и т. д., но, конечно, они очень дороги (Гереусъ, Болле и К°). Въ особенности цѣнно свойство кварцеваго стекла—свойство пропускать черезъ себя въ очень полной мѣрѣ ультрафіолетовые лучи; съ этой цѣлью его примѣняютъ для устройства ртутныхъ электрическихъ лампъ, свѣтъ которыхъ производитъ очень интенсивныя химическія послѣдствія.

### Непрозрачное (глухое) безцвѣтное стекло.

Непрозрачность стекла зависитъ или отъ непрозрачности самой стеклянной массы, или отъ нанесенія мата на стеклянную поверхность.

а) *Непрозрачное, глухое, молочное* стекло для ламповыхъ колпаковъ, резервуаровъ, термометрическихъ шкалъ и т. д. получаютъ путемъ разстекловыванія, т. е. выкристаллизовыванія твердыхъ веществъ въ стеклянной массѣ, остающейся въ общемъ аморфной и прозрачной. Съ этой цѣлью въ стеклянную массу прибавляютъ кріолитъ, полевой и плавиковый шпаты, окись олова, фосфорнокислый кальцій, большія количества окиси цинка или кремнекислоты и т. д. Раньше для этой цѣли примѣняли, главнымъ образомъ, костяную золу (костяное стекло) или фосфориты въ количествѣ 10—30%. Такія известковыя фосфатныя стекла просвѣчиваютъ краснымъ цвѣтомъ, и на мѣсто ихъ въ настоящее время примѣняются *криолитовыя* непрозрачныя, просвѣчивающія голубовато-бѣлымъ

цвѣтомъ, стекла или же болѣе дешевыя (*шпатовыя стекла*) въ которыхъ непрозрачность вызвана прибавкой полевого и плавикового шпата; количество этихъ матеріаловъ, потребное для приданія непрозрачности стеклу, достигаетъ 10—20%, но при слишкомъ долгой плавкѣ происходитъ улетучиваніе фтористаго кремнія. Вещества, вызывающія непрозрачность, растворяются въ расплавленной стеклянной массѣ вполне и только по охлажденіи, а чаще при повторномъ нагрѣваніи они выдѣляются въ видѣ кристалликовъ, обуславливающихъ непрозрачность стекла. Смотри по степени помутнѣнія стекла, различаютъ молочное, опаловое и алебастровое стекло. Окись олова (*оловянная зола*) употребляется, главнымъ образомъ, для полученія непрозрачныхъ (глухихъ) свинцовыхъ стеколъ и эмалей; то же самое имѣетъ мѣсто для сурьмяной и мышьяковой кислотъ.

б) *Матовое стекло*. Наведеніе мата на стеклянную поверхность состоитъ въ покрытіи ея рядомъ неровностей, которыя неправильно разсѣиваютъ свѣтъ во всѣ стороны. *Мусселиновое стекло*, раньше весьма распространенное и представлявшее матовые рисунки на прозрачномъ фонѣ, получалось путемъ нанесенія на прозрачныя стеклянные листы рисунковъ при помощи растертаго съ камедью порошка легкоплавкаго борносвинцоваго стекла и вжиганія этого рисунка въ стекло; такія матированныя поверхности выпуклы и имѣютъ гладкіе, не острые края. Такой же матъ получается, если пустить сильную струю воздуха съ пескомъ или наждакомъ на поверхность стекла, при чемъ послѣднее въ короткій срокъ покрывается неправильными маленькими углубленіями и становится матовымъ. Покрывая части стекла слоемъ глины или бумаги (трафареты), получаютъ матовые узоры. Подъ микроскопомъ весьма ясно усматриваются эти небольшія углубленія съ поверхностью раковистаго излома.

Тонкіе рисунки вытравляются на стеклѣ при помощи *плавиковой кислоты* или фтористыхъ соединений [лит.: *Fischer, Die Glasätzung* (1892)]. Стекло покрываютъ тонкимъ слоемъ воска, наносятъ рисунокъ, обнажая стекло отъ воска въ соответственныхъ мѣстахъ, или же печатаютъ рисунокъ при помощи краски, не подвергающейся дѣйствію плавиковой кислоты (асфальтъ съ воскомъ и скипидаромъ), и наклеиваютъ его на стекло на манеръ переводныхъ картинъ. Вытравка стекла можетъ быть прозрачной или матовой. *Прозрачная* вытравка, состоящая въ углубленіи стеклянной поверхности безъ нанесенія мата, производится при помощи разбавленной плавиковой кислоты; эта кислота растворяетъ равномерно стекло, переводя кремнекислоту во фтористый кремній, а основанія во фтористыя соли; фтористый кремній, реагируя съ водой и фтористыми соединениями, даетъ гидратъ кремнекислоты и кремнефтористоводородную кислоту или кремнефтористоводородныя соли, которыя вымываются водой:  $3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 2(\text{SiF}_4, 2\text{HF}) + \text{H}_2\text{SiO}_3$ .

*Матовое* травленіе производится нанесеніемъ на стекло смѣси плавикового шпата и крѣпкой сѣрной кислоты или же (что еще лучше) раствора фтористыхъ щелочей, подкисленнаго и содержащаго примѣси нѣкоторыхъ солей, какъ напр.: растворъ 250 гр.  $\text{KHF}_2$ , 140 гр.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 250 гр. крѣпкой соляной кислоты въ 1000 частей воды. Въ данномъ случаѣ матъ образуется вслѣдствіе выдѣленія на стеклянной поверхности кремнефтористыхъ щелочей или кремнефтористой извести, характерные кристаллики которыхъ можно легко видѣть подъ микроскопомъ; малая растворимость этихъ солей еще болѣе падаетъ вслѣдствіе прибавленія солей ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) къ вытравной жидкости. Чѣмъ болѣе концентрирована послѣдняя, тѣмъ болѣе нѣжный получается матъ.

### Цвѣтное стекло.

Стекло значительно выигрываетъ въ красотѣ при введеніи въ него окрашивающихъ веществъ, дающихъ возможность получить всевозможные оттѣнки

цвѣтовъ. Окраска эта производится раствореніемъ въ стеклянной массѣ окисловъ многихъ тяжелыхъ металловъ, при чемъ образуются окрашенные силикаты, или же раствореніемъ самихъ металловъ Au, Ag и Cu. Можно окрашивать или всю стеклянную массу, или только съ поверхности; послѣдній способъ окраски производится путемъ нанесенія на стекло и вжиганія легкоплавкихъ свинцовыхъ стеколъ или же путемъ *дублированія*, т. е. одновременнаго выдуванія окрашенныхъ и безцвѣтныхъ стеклянныхъ слоевъ (дублированное, покрывочное стекло). Для дублированія необходимо брать стекла сходныхъ свойствъ; безцвѣтное стекло покрываютъ тонкимъ слоемъ цвѣтнаго стекла въ томъ случаѣ, когда окраска можетъ проявиться только въ очень интенсивной степени. напр. при мѣдномъ рубинѣ, или же когда хотятъ послѣдующимъ травленіемъ образовать слой цвѣтныхъ фигуръ на безцвѣтномъ фонѣ или обратно. Старая *живопись по стеклу* состояла въ томъ, что цвѣтныя картины для церковныхъ оконъ составлялись въ видѣ мозаики изъ цѣлаго ряда небольшихъ цвѣтныхъ кусочковъ, закрѣпленныхъ въ свинцовой оправѣ; позже же, начиная съ 14-го столѣтія, научились получать сплошныя стеклянныя картины, вжигая краски и эмали въ стекло.

Характеръ окрашиванія стекла зависитъ не только отъ окрашивающаго матеріала, но и отъ состава самого стекла, отъ температуры плавленія его и отъ продолжительности плавленія.

*Зеленое стекло.* Обыкновенное, не отличающееся изяществомъ зеленое стекло обыкновенныхъ бутылокъ обязано своей окраской присутствію въ стеклѣ *кремнекислой закиси-окиси желѣза*; чистая закись желѣза окрашиваетъ стекло въ голубовато-зеленый цвѣтъ. Составъ обыкновенныхъ зеленыхъ и бурыхъ стеклянныхъ винныхъ бутылокъ часто рѣзко разнится отъ состава бѣлаго стекла; въ немъ содержится, напримѣръ, 58—66%  $\text{SiO}_2$ , 18—26%  $\text{CaO}$ , 1—10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , только 3—7% щелочей, 1—8%  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Окислы желѣза увеличиваютъ плавкость стекла, глиноземъ же и известь возвышаютъ его устойчивость (по отношенію къ кислымъ жидкостямъ), которая для винныхъ бутылокъ по понятнымъ причинамъ должна быть весьма значительна. *Силикатъ окиси желѣза* обыкновенно также окрашиваетъ стекло въ желтовато-зеленый цвѣтъ, но гораздо слабѣе, чѣмъ закись желѣза; въ сильно основныхъ стеклахъ, а именно въ свинцовыхъ, онъ даетъ окраску отъ желтаго до бурога цвѣта, а иногда и пурпурово-красную.

*Бурый и желтобурый* цвѣтъ рейнвейнскихъ бутылокъ достигается прибавленіемъ большихъ количествъ перекиси марганца и окиси желѣза; стекла съ большимъ содержаніемъ желѣза не подвергаются обезцвѣчиванію перекисью марганца, но становятся желтыми или бурыми.

*Окись хрома*, растворенная въ стеклѣ въ очень небольшомъ количествѣ, даетъ красивую, яркую, зеленую окраску съ желтымъ оттѣнкомъ; съ этой цѣлью въ смѣсь для варки стекла прибавляютъ двуххромовокислый калий. Если окись хрома при охлажденіи стекла отчасти выкристаллизовывается, то получается красивое *хромовое авантюриновое* стекло, въ массѣ котораго распределены микроскопическіе зеленые кристаллики окиси хрома.

*Окись мѣди* придаетъ стеклу матовую, голубовато-зеленую окраску. Красивые зеленые оттѣнки получаются при смѣшеніи окиси хрома съ окисью мѣди, а также съ перекисью марганца, какъ напримѣръ зеленое стекло древнеримскихъ винныхъ стакановъ. Искусственный изумрудъ получается сплавленіемъ 100 частей сгста съ 0,8  $\text{CuO}$  и 0,025  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Въ стеклахъ съ большимъ содержаніемъ кремнекислоты и щелочей окись мѣди даетъ небесно-голубую окраску.

*Синее стекло* почти всегда получается при помощи кобальта; кремнекислая закись кобальта обладаетъ обыкновенно интенсивной способностью окрашиванія, которая въ большей степени наблюдается только у золота: 0,1%



и даже меньше окрашивает стекло в темносиний цвет. Синее кобальтовое стекло известно было уже древним египтянам. Измельченное кобальтовое стекло, представляющее собою, главным образом, кремнекислую закись кобальта с кремнекислой щелочью и содержащее 6 и больше %  $\text{CoO}$ , называется *шмальтой*. Применение шмальты для окрашивания весьма обширно, почему последние и получают в больших количествах на соответственных заводах (Саксония); впрочем, раньше производство ее было более значительно, чем теперь, так как теперь она вытеснена во многих случаях ультрамарином и дегтярными красками. Чистая окись кобальта окрашивает натровые стекла с несколько фиолетовым оттенком, красивый же небесно-голубой цвет достигается прибавлением небольших количеств железа или мёди. Искусственный сапфир получается из 100 частей страза и 1,5 шмальты.

*Фиолетовая* окраска стекол уже с давних пор производится перекисью марганца; калийные стекла окрашиваются в сине-фиолетовый, натровые в красно-фиолетовый цвет. Силикат окиси марганца окрашивает стекло с гораздо меньшей интенсивностью, чем силикат кобальта; только по прибавлении 6% перекиси марганца тонкие слои стекла окрашиваются в прозрачный темно-фиолетовый цвет. Силикат закиси марганца безцветен, так что восстановительные вещества обезцвечивают фиолетовую окраску от марганца. Искусственный аметист готовится из 100 частей страза и 0,8  $\text{MnO}_2$ , 0,5  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и 0,02 кассиева пурпура; окраска природного аметиста зависит также от следов  $\text{Mn}$ . Никель окрашивает стекло в красно-бурый, а вместе с кобальтом в буро-фиолетовый цвет. При смешении с другими окислами никель вызывает серое помутнение, как это можно видеть в некоторых сортах стекол для очков.

В *черный* цвет или, лучше сказать, в темно-фиолетовый, темно-синий или темно-бурый (гялитовое стекло) окрашивают, вводя большие количества перекиси марганца, кобальта, окиси железа или окиси мёди, а также применяя базальт, лавы и доменные шлаки.

В *желтый* цвет стекло окрашивается окисью железа в соединении с перекисью марганца (бутылочное желтое стекло), а также сернистыми щелочами, которые образуются в стеклах путем восстановления сернокислых солей углем или же прибавляемой в стекляной сплав серой. Такие стекла защищают от действия света некоторые вещества, как например серебряные соли, еще лучше, чем темно-фиолетовое гялитовое стекло. Непрозрачное желтое стекло получается при помощи сурьмянокислого свинца. Весьма красивый канареечно-желтый цвет с зеленой флуоресценцией получается в богемском калиево-известковом стекле от прибавления даже небольших количеств окиси урана; в свинцовом стекле это вещество вызывает желтую окраску без флуоресценции. Вследствие высокой цены окиси урана окрашивание таким путем стекла в желтый цвет производится довольно редко. Сернистый кадмий дает зеленовато-желтую окраску, окись церия дает несколько иной желтый цвет, селен же окрашивается в темно-розовый цвет.

Весьма интересные окраски стекла (*Anlauffarben*) получаются путем растворения в стеклах очень малых количеств серебра, золота или мёди; получение их довольно трудно и легче всего удается со свинцовым стеклом. Обыкновенно содержащее металл стекло при охлаждении оказывается сначала чистым и безцветным, как вода, и только после повторного продолжительного нагревания при определенных условиях появляются весьма красивые окраски. В старой церковной живописи по этому способу получали яркое серебряное желтое стекло; венецианцы 16-го столетия и в особенности Кункель (1630—1703) выработали *мёдный* и *золотой рубины*, которые в то время ценились очень высоко.

Природа такихъ окрасокъ разъяснена только въ послѣднее время; золотое рубиновое стекло представляетъ собой, въ полной аналогіи съ воднымъ растворомъ коллоидальнаго золота, *твердый коллоидальный растворъ*, т. е. стекло, въ которомъ суспендированы безконечно-малыя твердыя частицы металлическаго золота; если эти частицы нѣсколько крупнѣе, напримѣръ въ 0,01—0,04 микрона діаметромъ (1 микронъ = 0,001 миллиметра), то растворы при разматриваніи невооруженнымъ глазомъ, а также и въ обыкновенномъ микроскопѣ оказываются вполне прозрачными, но окрашенными въ густой рубиново- или фіолетово-красный цвѣтъ; при дальнѣйшемъ увеличеніи діаметра частицъ окраска становится болѣе синеватой и, наконецъ, становится видимой въ видѣ мути. Зигмонди и Зидентопфу удалось при помощи ихъ „ультрамикроскопа“ сдѣлать видимыми частицы золота до 0,01 микрона, сдѣлавъ ихъ свѣтящимися: для этого они бросали сильный пучекъ свѣта на стекло и наблюдали его въ микроскопъ, поставленный перпендикулярно къ лучамъ свѣта.

*Золотой рубинъ.* Кункель, державшій въ тайнѣ свое открытіе, примѣнялъ для окраски кассіевъ пурпуръ (коллоидальное золото пурпуроваго цвѣта, находящееся въ мельчайшемъ раздробленіи, осаждено на коллоидальной оловянной кислотѣ); въ настоящее время извѣстно, что всякое соединеніе золота даетъ золотое рубиновое стекло, и для окраски 100 гр. стекла достаточно 0,01 гр. и менѣе золота. Обыкновенно при охлажденіи получается безцвѣтное или топазово-желтое или даже зеленоватое стекло; при повторномъ нагрѣваніи до темно-краснаго каленія стекло приобретаетъ внезапно красную окраску; если нагрѣвать слишкомъ долго, то стекло мутится отъ выдѣляющихся зернышекъ золота.

*Мѣдный рубинъ.* Древнимъ римлянамъ былъ уже извѣстенъ „гематинъ“, или „порпорино“, — матеріалъ, близкій по своимъ свойствамъ къ мѣдному рубину, который представлялъ собой сильно мутное красное мѣдное стекло съ содержаніемъ около 1% Cu. Красивый прозрачный мѣдный рубинъ, обладающій болѣе синеватымъ оттѣнкомъ, чѣмъ золотой рубинъ, былъ уже извѣстенъ Кункелю, но потомъ о немъ забыли и только въ началѣ 19-го столѣтія, когда вновь возникъ интересъ къ живописи по стеклу, вновь открыли способъ его приготовленія. Его получаютъ сплавленіемъ около  $\frac{1}{4}\%$   $\text{Cu}_2\text{O}$ , небольшого количества оловянной кислоты и восстанавливающихъ веществъ съ калиевосвинцовымъ стекломъ; полученное стекло, вначалѣ безцвѣтное и получившее ту или другую форму, вновь нагрѣваютъ въ муффелѣ. Оно имѣетъ очень интенсивную окраску, такъ что свѣтлая рубиновыя стекла полу-чаются, примѣняя его въ видѣ покровнаго слоя, т. е. для дублированныхъ издѣлій. При слишкомъ долгомъ нагрѣваніи стекло приобретаетъ некрасивую мутную коричневую окраску. Очень красивымъ цвѣтомъ обладаетъ также знаменитый венеціанскій „мѣдный авантюринъ“, который въ основной буро-красной массѣ содержитъ блестящія ярко-красныя октаэдрическія блестки металлической мѣди (3% Cu и болѣе).

*Серебряное желтое стекло* готовятъ по старому способу, нанося на безцвѣтную пластинку свинцоваго стекла слой глины, къ которой примѣшано небольшое количество хлористаго серебра или азотнокислаго серебра, и нагрѣваютъ затѣмъ въ муффелѣ до слабо-краснаго каленія; серебро постепенно проникаетъ въ стеклянную пластинку и окрашиваетъ ее въ золотисто-желтый или оранжевый цвѣтъ. Слишкомъ большое количество серебра вызываетъ помутнѣніе. Этотъ способъ является весьма пригоднымъ для полученія желтыхъ рисунковъ на безцвѣтномъ фонѣ.

*Марганцовое фіолетовое стекло.* Весьма интересная окраска другого рода образуется при продолжительномъ освѣщеніи нѣкоторыхъ, содержащихъ марганецъ, безцвѣтныхъ стеколъ; благодаря этому, напримѣръ, иногда старыя оконныя стекла окрашиваются въ фіолетовый цвѣтъ. Эта окраска можетъ быть вызвана въ стеклѣ весьма быстро отъ дѣйствія лучей радія или отъ освѣщенія уфіолетовой лампой, которая испускаетъ много ультрафіолетовыхъ лучей; но вызывается она только дѣйствіемъ свѣта, а не тепла.

*Люстрованными стеклами (люстрами)* называютъ стекла (также фарфоръ), поверхность которыхъ даетъ металлическіе отблески; такое свойство приобретаетъ при обжиганіи стекла, покрытаго растворомъ смолянокислыхъ окисей металловъ въ лавандовомъ маслѣ (обжиганіе производится въ муффеляхъ) или же растворяютъ въ стеклѣ небольшое количество серебряной соли и затѣмъ производятъ восстановленіе металла на стеклянной поверхности, нагрѣвая ее въ пламени. Въ проходящемъ свѣтѣ такое стекло кажется вполне безцвѣтнымъ, въ отраженномъ же свѣтѣ оно играетъ блестящими, металлическими, по большей части желто-красными отблесками.

*Призирующее* (неокрашенное) стекло получается нагреванием безцвѣтнаго стекла въ парахъ хлористаго олова или соляной кислоты, при чемъ оно съ поверхности разбѣдается и, подобно перламутру, разбрасываетъ свѣтовые лучи въ видѣ призаціи.

*Эмалями* называютъ безцвѣтными или окрашенными, прозрачными или глухими, легкоплавкія борновинцовыя стекла, которыя примѣняются для покрытія metalloвъ, фарфора, другихъ глиняныхъ издѣлій и стекла. Такъ, напримѣръ, получаютъ безцвѣтный сплавъ изъ 48,5  $\text{SiO}_2$ , 39,4  $\text{PbO}$  и 12,1 кали; изъ 100 частей этого сплава, примѣшавъ къ нему 12,5 буры и 12,5  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , получаютъ синюю эмаль, а съ 6,3 ч. буры и 12,5 ч.  $\text{CuO}$  зеленую эмаль—обѣ прозрачныя; при добавленіи окиси олова получаютъ глухія—бѣлыя или окрашенныя—эмали. Производство эмалированныхъ золотыхъ, серебряныхъ и мѣдныхъ сосудовъ и предметовъ украшенія было доведено до высокой степени совершенства въ Византіи, а также въ Китаѣ и Японіи; между двумя спаянными металлическими полосами (cloisons) вставляли отдѣльные куски эмали и сплавляли (Zellenschmelz, émail cloisonné), или же выгравировывали на металлическихъ пластинкахъ углубленія для отдѣльныхъ красокъ (Grubenschmelz, émail champlevé, въ Германіи въ средніе вѣка). Въ настоящее время японцы являются первыми мастерами въ области изготовленія эмалированныхъ издѣлій; подбирая стеклянные сплавы съ подходящимъ коэффициентомъ расширенія, они умѣютъ покрывать большія металлическія поверхности слоемъ одноцвѣтной эмали.

Совершенно другой характеръ представляетъ эмаль, примѣняемая для изготовленія эмалированныхъ желѣзныхъ сосудовъ, весьма употребительныхъ въ общежитіи (въ Германіи существуетъ до 60 заводовъ, вырабатывающихъ эти издѣлія). Подобная эмаль (глазурь) не должна содержать свинца; она получается изъ полевого шпата, кварца, соды, буры, фосфорнокислой извести, окиси олова и т. д. и представляетъ собой непрозрачное вещество. Сначала на тщательно вычищенную желѣзную поверхность наносятъ грунтъ, который при обжиганіи при темно-красномъ каленіи плотно пристаетъ къ желѣзу, не подвергаясь плавленію, затѣмъ на этотъ грунтъ наносятъ нѣсколько слоевъ плавкой глазурной массы. Обжиганіе производится въ желѣзныхъ муфтеляхъ. Главное затрудненіе состоитъ въ полномъ удаленіи пузырьковъ воздуха между желѣзомъ и глазурью (въ особенности на чугунахъ), которые даютъ возможность водѣ проникать къ желѣзу и вызывать образование ржавчины подъ глазурью, вслѣдствіе чего глазурь легко отстаетъ отъ металла. Регулируя содержаніе буры, можно добиться для глазури такого же коэффициента расширенія, какъ и у желѣза.

У древнихъ римлянъ и въ средніе вѣка (Византія и Венеція) было въ большемъ ходу искусство стеклянной мозаики, т. е. полученія цвѣтныхъ картинъ путемъ закрѣпленія цвѣтныхъ стеклянныхъ палочекъ въ скрѣпляющемъ цементѣ и слѣдующаго затѣмъ шлифованія образовавшейся такимъ образомъ поверхности. Многія изъ этихъ мозаикъ существуютъ и въ настоящее время какъ въ древнѣйшихъ, такъ и въ болѣе поздняго времени церквахъ Италіи; теперь ихъ также иногда изготовляютъ (церковь въ Берлинѣ въ память короля Вильгельма). Къ числу венеціанскихъ стеклянныхъ издѣлій также относятся *ретикюлированное*, *флигранное* и *миллефіорное* стекла; для полученія его берутъ тонкія цвѣтныя, какъ массивныя, такъ и полая стеклянные палочки и нити, складываютъ ихъ въ пучки, скручиваютъ въ спираль, вытягиваютъ, покрывая ихъ слоемъ безцвѣтнаго или цвѣтнаго стекла, вмѣстѣ съ воздушными пузырьками и т. д.; въ разрѣзѣ такое стекло даетъ весьма изящные рисунки (напоминающіе цвѣты) и узоры и потому употребляется для украшенія полого стекла, пресспанье и т. д.

Въ Венеціи и въ настоящее еще время существуетъ крупное производство стеклянныхъ бусъ и искусственнаго жемчуга, значительныя количества которыхъ вывозятся въ Африку и т. д. Поддѣльный жемчугъ, подражающій настоящему жемчугу, получается изъ стеклянныхъ бусъ, которыя покрываются изнутри матовымъ слоемъ „жемчужной“ эссенціи, изготовляемой изъ чешуи укеекъ. Обыкновенныя бусы получаютъ, разрѣзая цвѣтныя стеклянные трубочки и округляя острые края излома ихъ при помощи нагреванія до начала плавленія во вращающихся барабанахъ, внутрь которыхъ насыпанъ мѣлъ.

## Стеклянные зеркала.

Раньше стеклянные зеркала готовили, покрывая стеклянные листы слоемъ оловянной амальгамы, въ настоящее же время зеркала большей частью получаютъ серебрениемъ стеклянной поверхности. Свѣтъ въ зеркалахъ отражается отъ зеркальной металлической поверхности, т. е. отъ задней поверхности стекла; такимъ образомъ, современные зеркала мало отличаются, въ сущности, отъ металлическихъ зеркалъ древности. Для полученія хорошихъ зеркалъ выбираютъ по возможности безцвѣтное, литое или выдудое и хорошо отшлифованное стекло. Серебряныя зеркала мало отличаются отъ амальгамированныхъ зеркалъ; слегка

желтоватый оттенокъ серебряной поверхности покрывается голубоватымъ оттенкомъ самого стекла; для защиты весьма тонкаго слоя серебра его покрываютъ слоемъ лака, что не пригодно для амальгамированныхъ зеркалъ въ виду летучести ртути. Потеря свѣта для амальгамированныхъ зеркалъ равняется  $33\frac{0}{100}$ , для серебряныхъ же—всего  $7\frac{0}{100}$ . Серебряныя зеркала гораздо дешевле и изготовленіе ихъ не сопряжено со вредомъ для здоровья рабочихъ, которое, напротивъ, подвергается большой опасности при полученіи амальгамированныхъ зеркалъ.

*Амальгамированныя зеркала.* На совершенно горизонтальный и ровный столъ изъ мрамора, сланца или стекла накладываютъ слой оловянной фольги (*станніоль*), сперва натираютъ ее ртутью, а затѣмъ наливаютъ слой ртути. Потомъ берутъ тщательно отполированный и совершенно чистый стеклянный листъ, надвигаютъ его осторожно на ртуть (*подводка*) и накладываютъ на него тяжести, чтобы по возможности выдавить весь излишекъ ртути. Оловянная амальгама, содержащая около 20—25% ртути, плотно пристаетъ къ стеклу.

*Посеребренныя зеркала* готовятъ мокрымъ способомъ. Хорошо очищенное мокрое стекло обливаютъ щелочнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, къ которому, кромѣ того, добавлено какое-либо восстанавливающее вещество; послѣ непродолжительнаго стоянія на холоду, выдѣляется сначала красноватый или черныя осадокъ, а затѣмъ образуется блестящій зеркальный слой металлическаго серебра, плотно пристающій къ стеклу. Восстанавливающимъ веществомъ служатъ виноградный или молочный сахаръ съ ѣдкимъ натромъ или, чаще, винная кислота съ амміакомъ. Обыкновенно употребляемый растворъ для серебренія имѣетъ, напр., такой составъ: а) серебряный растворъ: 10 гр.  $\text{NO}_3\text{Ag}$  растворяютъ въ водѣ, содержащей возможно меньшее количество амміака; избытокъ послѣдняго нейтрализуютъ растворомъ серебра и доливаютъ водой до литра; б) растворъ винной кислоты: 20 гр. сегнетовой соли и 20 гр. тростниковаго сахара растворяютъ въ водѣ вмѣстѣ съ 4 гр.  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , кипятятъ полчаса, фильтруютъ и разбавляютъ до литра. Непосредственно передъ употребленіемъ берутъ равные объемы обоихъ растворовъ и смѣшиваютъ. Послѣ окончанія серебренія зеркальный серебряный слой осторожно вытираютъ до-суха и покрываютъ лакомъ.

*Золоченыя зеркала* получаютъ также мокрымъ путемъ при помощи раствора золота, подобно тому какъ и серебряныя зеркала, или же серебрятъ желтое стекло.

## Глиняныя издѣлія.

Лит.: *Kerl*, Tonwarenindustrie, 1907.—*Sege*r, Gesammelte Schriften, 1896.—*Bischof*, Die feuerfesten Tone, 1904.—*Bock*, Ziegelfabrikation, 1901.—*Wernicke*, Feuerfeste Steine, 1905.—*Loe*ser, Handbücher der keramischen Industrie 1901/05.—*Brogniart*, Traité des arts céramiques, 1844.—*Borrmann*, Moderne Keramik, 1902.—*Селезневъ*, Производство и украшеніе глиняныхъ издѣлій, 1894.

Глиняныя издѣлія представляютъ собою издѣлія изъ обожженной глины, въ противоположность металлическимъ, деревяннымъ и стекляннымъ издѣліямъ; изготовленіе этихъ издѣлій представляетъ собою предметъ *керамики* и *гончарнаго* искусства. Главная составная часть весьма разнообразныхъ глиняныхъ издѣлій, какъ напр.: фарфоровыхъ, каменнаго товара, фаянса, маіолики, простой горшечной посуды, терракоты, кирпичей, трубъ, шамоттовыхъ камней, тиглей и т. д.,—есть *глина*, т. е. кремнекислый глиноземъ, который при замѣшиваніи съ водой даетъ пластическую, легко подвергающуюся формованію массу, а при обжиганіи даетъ прочный и твердый матеріалъ.

Глиняныя издѣлія, подобно стеклу, состоятъ изъ прокаленныхъ силикатовъ съ преобладаніемъ кремневой кислоты; существеннымъ отличіемъ ихъ отъ стекла является преобладаніе *глинозема* среди входящихъ въ нихъ основаній и, наоборотъ, второстепенная роль извести и щелочей; такой составъ предохраняетъ ихъ отъ полного сплавленія при обжиганіи.

*Историческія данныя.* Изготовленіе глиняныхъ издѣлій путемъ формованія и обжиганія было извѣстно еще въ глубокой древности. По всѣмъ вѣроятіямъ, обожженные кирпичи употреблялись для построекъ въ Египтѣ еще 12,000 лѣтъ тому назадъ. Античныя вазы, несомнѣнно, указываютъ на высокую степень совершенства керамическихъ приѣмовъ у древнихъ грековъ и этрусковъ. Послѣ великаго переселенія народовъ мавры вновь возобновили производство художественныхъ глиняныхъ издѣлій; приготовляемые ими глазурованные и раскрашенные сосуды были названы маіоликой по имени острова Майорка. Мавры, а также арабы и персы изготовляли, кромѣ того, узорчатые плитки для половъ и стѣнъ. Позже въ Италіи производство художественныхъ керамическихъ издѣлій стало на весьма прочную почву въ ту эпоху, когда Лука делла Роббиа въ 15-омъ столѣтіи во Флоренціи сталъ создавать свои знаменитыя маіолики, замѣчательно красиво разрисованныя по глухой бѣлой оловянно-свинцовой глазури. Издѣлія, которыя производились въ городѣ Фаэнца, получили названіе фаянса. Въ Германіи въ эпоху возрожденія наукъ для обыкновенной посуды употреблялись издѣлія изъ сѣраго и коричневаго каменнаго товара и были распространены маіоликовыя печи; въ 17-омъ же столѣтіи особенно славился голландскій фаянсъ изъ Дельфта (см. стр. 264).

Въ Европѣ эпохой въ области керамики является открытіе способа приготовленія фарфора, который изготовлялся въ Китаѣ еще до нашего лѣтосчисленія; начиная же съ 15-го и 16-го столѣтія тамошнее производство его развилось въ весьма большихъ размѣрахъ. Въ это же время онъ сталъ извѣстенъ въ Европѣ; наши чашки заимствованы нами также у китайцевъ. Послѣ цѣлаго ряда тщетныхъ попытокъ подражанія фарфору, алхимику Бётгеру, который былъ посаженъ въ тюрьму саксонскимъ курфюрстомъ съ цѣлью заставить его дѣлать золото, удалось получить въ 1709-мъ году фарфоръ, употребляя для этого бѣлую глину—каолинъ; вскорѣ послѣ его открытія былъ основанъ первый фарфоровый заводъ въ Мейссенѣ. Несмотря на всѣ старанія держать этотъ способъ въ секретѣ, свѣдѣнія о немъ постепенно проникали въ другія страны черезъ рабочихъ этого завода, и возникъ цѣлый рядъ фарфоровыхъ заводовъ въ Вѣнѣ (1720), Гёхстѣ (1740), Фюрстенбергѣ (1744), Берлинѣ (1750, съ 1763 года сталъ государственнымъ заводомъ) и много другихъ.

Уже нѣсколько раньше, съ 1695 г., въ С.-Клу стали изготовлять „фриттовый“ или мягкій фарфоръ, которымъ въ XVIII вѣкѣ прославился Севръ; въ настоящее время на

многихъ заводахъ на ряду съ такъ называемымъ твердымъ (настоящимъ) фарфоромъ обжигаютъ и такой „мягкій“ фарфоръ, напр. зегеровскій фарфоръ въ Берлинѣ. Во главѣ фарфоровыхъ заводовъ стоятъ нынѣ заводы въ Севрѣ, Копенгагенѣ, Берлинѣ и Мейссенѣ.

Фарфоръ постепенно вытѣснялъ столовую и кухонную посуду изъ фаянса и каменнаго товара, такъ что послѣдняя подъ конецъ осталась исключительно въ крестьянскомъ обиходѣ; но въ послѣднее время эти сорта глиняныхъ издѣлій вновь получили весьма серьезное значеніе на ряду съ фарфоромъ. Какъ только керамика, эта старинная, эмпирическимъ путемъ шедшая, отрасль промышленности, стала доступна, особенно благодаря *Зегеру*, вліянію научной химіи, во всю ея область началъ проникать новый духъ. Въ Германіи въ 1896-мъ году существовало 172 фарфоровыхъ завода, на которыхъ было занято 28,200 человекъ; въ 1870-мъ году было только 102 завода. Въ 1905-мъ году вывозъ фарфоровыхъ издѣлій изъ Германіи на 69 милл. марокъ превысилъ ввозъ; вообще же глиняныхъ издѣлій изъ Германіи вывезено на 101,5 милл., а ввезено на 7,8 милл. марокъ.

## Г л и н а.

Глина есть продуктъ вывѣтриванія первозданныхъ силикатовъ, находящихся въ горныхъ породахъ, а именно полевого шпата,  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , щелочъ которыхъ вмѣстѣ съ  $\frac{2}{3}$  ангидрида кремневой кислоты растворяется и уносится водой, а содержащій воду силикатъ глинозема  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  остается въ видѣ „глины“, въ составъ которой входятъ 39,5%  $Al_2O_3$ , 46,6%  $SiO_2$  и 13,9% химически связанной воды. Эта весьма чистая бѣлая глина, носящая названіе каолина или фарфоровой глины, встрѣчается обыкновенно на мѣстахъ первоначальнаго своего образованія: на порфирѣ, гранитѣ и проч., изъ которыхъ она, повидимому, происходитъ подѣ вліяніемъ вулканическихъ газовъ. Каолинъ представляетъ собой легко растираемый, состоящій изъ мельчайшихъ частичекъ, аморфный порошокъ (иногда мелкокристаллическій—каолинитъ); по большей части къ нему примѣшаны остатки первоначальной горной породы, кварцы, полевой шпатъ, слюда. Рѣже каолинъ встрѣчается не въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ онъ образуется, а во вторичныхъ мѣсторожденіяхъ. Онъ мало пластиченъ, очень огнеупоренъ, послѣ обжиганія остается совершенно бѣлымъ и служить преимущественно для приготовленія фарфора. Встрѣчается, какъ уже сказано, рѣдко.

Большая часть залежей глины уносится, благодаря геологической дѣятельности воды, вмѣстѣ съ другими остатками горной породы; въ результатъ происходящаго при этомъ процесса отмучиванія глина раздѣляется въ зависимости отъ величины зеренъ и удѣльнаго вѣса ихъ и отлагается снова во вторичныхъ и третичныхъ мѣсторожденіяхъ. Вслѣдствіе особенно значительной измельченности частичекъ глины такимъ путемъ образовалось много залежей весьма чистой глины; но по большей части къ глинѣ примѣшаны постороннія вещества: мельчайшій кварцевый песокъ, гидратъ окиси желѣза, углекальціевая и углемагніевая соли, связанные щелочи, разложившіеся силикаты, органическія вещества (битуминозныя вещества), а также гипсъ и другія растворимыя въ водѣ соли. Если мѣсторожденія глины вслѣдствіе давленія земли, испытываемаго ими въ теченіе весьма продолжительнаго времени, приобрѣтаютъ сланцеватое сложеніе и твердость, напр. глины каменноугольной форманіи, то такія глины называются *сланцевыми глинами*; послѣднія послѣ размельченія съ водой лишь медленно приобрѣтаютъ пластичность; онѣ часто обладаютъ высокой степенью чистоты и огнеупорности, но при обжиганіи не приобрѣтаютъ бѣлаго цвѣта.

Обыкновенныя *пластическія глины* встрѣчаются во всѣхъ форманіяхъ въ видѣ пропитанныхъ водой мягкихъ слоевъ; онѣ весьма пластичны и обладаютъ весьма различной степенью чистоты. Лучшіе сорта такихъ глинъ окрашены въ свѣтлый, сѣрый, желтоватый или синеватый цвѣтъ,

при обжиганіи ихъ получается бѣлая, сѣрая и желтоватая, обыкновенно огнеупорная масса; онѣ составляютъ наиболѣе употребительный матеріалъ для изготовленія бѣлаго тонкаго фаянса и другихъ лучшихъ сортовъ глиняной посуды, огнеупорнаго кирпича и каменной посуды. Болѣе цѣннаго достоинства глины, по большей части богатая окисью желѣза и по обжиганіи приобретающая окраску отъ коричневой до красной, называются *гончарными* или *горшечными* или *кирпичными* глинами и служатъ для изготовленія простой глиняной посуды, терракотовыхъ издѣлій и лучшихъ сортовъ кирпича. Наконецъ, наименѣе цѣнные сорта, содержащіе вмѣстѣ съ большими количествами окиси желѣза, щелочей и кварца также и значительныя количества углекислостной соли, идутъ на обыкновенный простой кирпичъ и носятъ название *обыкновенной* (известковой) *глины*, *суглинка*, *глинистаго мергеля* (рухляка); при преобладаніи въ нихъ мельчайшаго порошка кварца онѣ называются *лѣссомъ*; если онѣ плавятся уже при слабомъ красномъ каленіи, то называются также „плавкими глинами“. Глина, содержащая тонко измельченный желѣзный колчеданъ (напр. купоросный сланецъ, см. стр. 59), не пригодна для керамическихъ издѣлій, если только колчеданъ не можетъ быть удаленъ отмучиваніемъ.

Всѣ естественныя глины содержатъ одно и то же „глиняное вещество“ съ 1 молекулой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 2 мол.  $\text{SiO}_2$ , и глина вообще тѣмъ цѣннѣе, чѣмъ больше въ ней этого глинянаго вещества или, иначе, чѣмъ больше *глинозема*. Больше  $39,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$  (считая въ общемъ всѣхъ и гидратную воду) не содержитъ ни одна глина; болѣе богаты глиноземомъ нѣкоторые кристаллическіе минералы, не причисляемые къ глинамъ, напр.: бокситъ (стр. 167), рѣдкій минералъ андалузитъ  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  и др.

*Анализъ.* Для опредѣленія *эмпирическаго* состава глины, при помощи такъ называемаго „огульнаго анализа“, высушенную при  $120^\circ$  пробу сплавляютъ въ платиновомъ тиглѣ съ 8 частями  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (не слѣдуетъ плавить долѣе, чѣмъ необходимо для сплавленія), обрабатываютъ водой, разлагаютъ соляной кислотой и выдѣляютъ кремнекислоту (вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ титановой кислоты) въ нерастворимомъ видѣ двукратнымъ выпариваніемъ и высушиваніемъ до  $120^\circ$  и переводя въ растворъ всѣ остальные вещества при помощи  $\text{HCl}$ . Изъ солянокислаго раствора осаждаютъ амміакомъ глиноземъ и желѣзо и т. д. Вторая проба при прокаливаніи даетъ количество химически связанной воды, при чемъ однако слѣдуетъ принимать во вниманіе имѣющіяся въ глинѣ углекислыя соли и органическія вещества. — Дальнѣйшія данныя получаются при *раціональномъ* анализѣ, при которомъ опредѣляются отдѣльныя составныя части. Глину разлагаютъ выпариваніемъ съ умѣренно разведенной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при чемъ глиноземъ силиката переходитъ въ сѣрноалюминіевую соль, а его кремнекислота выдѣляется въ нерастворимомъ видѣ. Содержащаяся въ глинѣ въ видѣ примѣсей углекислыя соли точно такъ же переходятъ въ растворимыя сѣрнокислыя соли; наоборотъ, на кварцъ, полевоі шпатъ и слюду  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не дѣйствуетъ. Изъ остатка, получаемаго послѣ удаленія растворимыхъ солей сѣрной кислоты, извлекаютъ аморфную, выдѣлившуюся изъ глинянаго вещества, кремнекислоту посредствомъ кипяченія съ растворомъ соды; кремнекислоту же кварца и полевого шпата удаляютъ затѣмъ при помощи плавиковоі кислоты, такъ что остаются только основанія, содержавшіяся въ полевоі шпатѣ. Для простоты послѣднія перечисляютъ на чистый полевоі шпатъ. Небольшія количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  обыкновенно причисляютъ къ составнымъ частямъ глинянаго вещества. Анализы *каолиновъ* дали слѣдующія числа:

|                                                      | 1<br>Зенневицъ (Морль)<br>около Галле        | 2<br>С-Ирьё<br>около Лиможа                  | 3<br>Цеттлицъ въ Богеміи<br>(отмученный) |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|
| Эмпирическій анализъ.                                |                                              |                                              |                                          |
| $\text{SiO}_2$ . . . . .                             | 64,9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> . . . . . | 58,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> . . . . . | 46,8 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .                    | 23,8 „ . . . . .                             | 27,5 „ . . . . .                             | 38,5 „                                   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .                    | 0,8 „ . . . . .                              | 0,4 „ . . . . .                              | 1,1 „                                    |
| $\text{CaO}$ . . . . .                               | — . . . . .                                  | 1,5 „ . . . . .                              | } слѣды                                  |
| $\text{MgO}$ . . . . .                               | 0,5 „ . . . . .                              | 0,4 „ . . . . .                              |                                          |
| $\text{K}_2\text{O}(+\text{Na}_2\text{O})$ . . . . . | 1,4 „ . . . . .                              | 4,3 „ . . . . .                              |                                          |
| $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .                       | 8,4 „ . . . . .                              | 7,2 „ . . . . .                              | 12,9 „                                   |
| Сумма                                                | 99,8 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> . . . . . | 99,7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> . . . . . | 100,7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>      |

## Рациональный анализ.

| Глиняного вещества,                            | 63,8% | 55,9%  | 96,6% |
|------------------------------------------------|-------|--------|-------|
| состоящего изъ                                 |       |        |       |
| SiO <sub>2</sub> . . . . .                     | 45,3  | 47,1   | 45,3  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .       | 37,1  | 36,0   | 39,6  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .       | 1,3   | 0,6    | 1,0   |
| CaO . . . . .                                  | —     | —      | —     |
| MgO . . . . .                                  | 0,8   | 3,3    | —     |
| K <sub>2</sub> O(+Na <sub>2</sub> O) . . . . . | 2,0   |        | 1,2   |
| H <sub>2</sub> O . . . . .                     | 13,1  | 12,9   | 13,3  |
| Сумма 99,6 . . . . .                           | 99,9  | 100,4  |       |
| Кварца . . . . .                               | 35,5% | 5,9%   | 2,3%  |
| Полевого шпата . . . . .                       | 0,7 „ | 38,2 „ | 1,1 „ |
| Сумма 100,0 . . . . .                          | 100,0 | 100,0  |       |

Цеттлицкий, каолинъ такимъ, образомъ, почти цѣликомъ состоитъ изъ чистаго „глинянаго вещества“; напротивъ, въ зенневицкомъ (отмученномъ) находится много тонкоизмельченнаго кварца; каолинъ же С.-Ирьѣ содержитъ значительныя примѣси полевого шпата. При изслѣдованіи обыкновенныхъ горшечныхъ и кирпичныхъ глинъ, содержащихъ много Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, углекислыхъ солей, а также въкоторое количество разложимыхъ силикатовъ, „раціональный анализъ“, состоящій въ разложеніи на глиняное вещество, кварцъ и полевой шпатъ, оказывается ненадежнымъ или, вообще, невозможнымъ. Разведенная соляная кислота растворяетъ не только углекислыя соли, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и проч., но и нѣкоторыя количества силиката кальция и щелочи.

Большое значеніе имѣетъ во всѣхъ случаяхъ механической, состоящій въ *отмучиваніи*, анализъ, такъ какъ при обжиганіи очень тонко измельченныя части смѣси легче вступаютъ во взаимодействіе, чѣмъ болѣе крупныя. Глину, приведенную при помощи содержащей щелочи воды въ состояніе жидкой кашицы, раздѣляютъ въ предложенномъ Шёне аппаратѣ для отмучиванія на части, состоящія изъ зеренъ различной величины, напр.: а) менѣе 0,01 мм., б) отъ 0,01 до 0,04 мм. и т. д.; наибольшая часть „глинянаго вещества“ оказывается въ порціи а), тогда какъ примѣси могутъ быть во всѣхъ порціяхъ. Порціи б) носятъ названіе „шлюфа“ и „песочной пыли“. Для многихъ цѣлей достаточно отмучивать глину черезъ сита, имѣющія отъ 5,000 до 900 отверстій на 1 кв. сант.

При примѣненіи глины для изготовленія глиняныхъ издѣлій особенно важными являются четыре свойства глины: ея пластичность во влажномъ состояніи, усадка при сушкѣ и обжигѣ, огнеупорность и цвѣтъ, получающійся при обжигѣ.

**Пластичность.** Высушенная на воздухѣ глина впитываетъ въ себя воду въ количествѣ 20—40% своего вѣса, образуя съ ней вязкое тѣсто; при этомъ замѣчается своеобразный запахъ глины. Такое тѣсто „поддается формованію“, „пластично“, „жирно“, не будучи клейкимъ: его можно мять, формовать, разрѣзать, слѣплять вмѣстѣ отдѣльные куски его; при помощи жидкаго глинянаго тѣста можно склеивать между собой предметы; приданную ему форму оно сохраняетъ со всѣмъ рельефомъ при сушкѣ и обжигѣ. Пластичность характерна для глинянаго вещества; причина ея состоитъ, вѣроятно, въ свойствѣ очень мелкихъ аморфныхъ частицъ всасывать при увеличеніи объема воду и образовывать при этомъ полутвердый „коллоидальный растворъ“, подобно клейковинѣ хлѣбныхъ зеренъ, клею и другимъ желатинознымъ органическимъ веществамъ. Степень пластичности глины бываетъ весьма различна, въ зависимости отъ содержанія способнаго къ разбуханію вещества; тѣ глины, которыя въ наибольшей степени обладаютъ пластичностью, называются „пластичными глинами“. Каолинъ и сланцевая глина, несмотря на ихъ высокую степень чистоты, менѣе пластичны.



Большая часть другихъ минеральныхъ веществъ не обладаетъ такой пластичностью; особенно относится это къ кристаллическимъ кварцу,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и жженой глиня, носящей названіе „шамотта“; даже при самомъ тонкомъ размалываніи, а также въ видѣ естественнаго шлюфа эти вещества, замѣшенныя съ водой, не способны принимать устойчивую форму; они тощи, и прибавленіе ихъ къ пластической глиня уменьшаетъ ея пластичность; ими пользуются, какъ средствомъ для сообщенія глиня свойствъ тощей глины. Напротивъ, нѣкоторыя слизистыя составныя части глины, напр.,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и органическія вещества могутъ повышать пластичность; послѣдняя увеличивается также отъ продолжительнаго разминанія глины, долгаго пребыванія во влажномъ состояніи (выдерживанія въ теченіе зимы или лѣта, гноенія глины), при чемъ при содѣйствіи бактерій происходитъ увеличеніе количества способныхъ къ набуханію веществъ, а также подкисленіе благодаря разложенію органическаго вещества. Слѣды свободныхъ кислотъ значительно повышаютъ пластичность нѣкоторыхъ (но не всѣхъ) глиня; наоборотъ, свободныя щелочи (въ отсутствіи гипса) уменьшаютъ ее, такъ что слабощелочная, негустая, способная еще литься, каша глины при подкисленіи застываетъ съ консистенціей, напоминающей желатину. Всѣ глины, теряя при краснокалильномъ жарѣ химически связанную воду, становятся менѣе пластичными; *шамотта* въ физическомъ отношеніи представляетъ уже совсѣмъ не то вещество, что содержащая воду „сырая глина“.

**Усадка.** Въ тѣсной связи съ пластичностью стоитъ усадка глины, т. е. уменьшеніе объема сформованнаго предмета при высушиваніи на воздухѣ, „усадка при сушкѣ“ и „усадка отъ огня“ при обжигѣ; обѣ для каждаго сорта глины являются постоянными величинами. При отдачѣ воды, механически впитанной при замѣшиваніи, частички глины сближаются, ближе придвигаются другъ къ другу (подобно студню клея); но усадка при сушкѣ нѣсколько меньше объема выдѣлившейся воды: глина становится пористой. Такая высохшая глина сохраняетъ способность легко поддаваться растиранію, но приобретаетъ нѣкоторую прочность и твердость. При обжигѣ частички сближаются еще больше, поры становятся уже, глина становится значительно прочнѣе и тверже, пока, наконецъ, не наступаетъ „спеканіе“, т. е. частичное плавленіе съ закрытіемъ поръ; максимумъ усадки при обжигѣ часто достигается только при повторномъ продолжительномъ обжигѣ при наиболѣе высокой изъ примѣняемыхъ для обжига температуръ. Наиболѣе пластичныя глины даютъ вообще и самую сильную усадку при сушкѣ и обжигѣ; впрочемъ, оба эти свойства не вполнѣ совпадаютъ: мало пластичныя каолины даютъ по большей части незначительную усадку при сушкѣ, но сильную при обжигѣ; и та и другая вмѣстѣ достигаютъ до 20% уменьшенія линейныхъ размѣровъ.

Усадка глины значительно затрудняетъ изготовленіе глиняныхъ издѣлій. Очень пластичныя глины нельзя вообще перерабатывать безъ прибавленія къ нимъ другихъ сортовъ, такъ какъ уже при сушкѣ на воздухѣ онѣ трескаются, а при накаливаніи распадаются на куски; поэтому къ нимъ всегда нужно прибавлять соответствующаго матеріала, чтобы сдѣлать ихъ болѣе тощими. Если при этомъ нежелательно измѣнять составъ, напр. при изготовленіи огнеупорныхъ матеріаловъ, то прибавляютъ шамоттоваго порошка; если товаръ долженъ выдерживать значительныя измѣненія температуры, прибавляютъ крупнозернистаго шамотта. Въ качествѣ матеріала, дѣлающаго глину болѣе тощей, примѣняется по большей части кварцевый песокъ, достаточно мелкій шлюфовый песокъ или же искусственно измелченный кварцъ или кремень, зерна котораго имѣютъ въ такомъ случаѣ острые края; прибавленіе болѣе значительныхъ количествъ этого матеріала уменьшаетъ огнеупорность. Часто для той же цѣли пользуются также графитомъ и порошкомъ кокса, особенно графитомъ, который

трудно сгораетъ. Однако прибавлять эти вещества можно только до извѣстнаго предѣла, такъ какъ одновременно съ подмѣшиваніемъ ихъ уменьшается пластичность и масса въ концѣ концовъ теряетъ способность къ формованію и не даетъ при обжигѣ плотнаго матеріала.

**Огнеупорность.** Чистая глина—каолинъ—не подвергается плавленію при самыхъ высокихъ температурахъ нашихъ печей, а только начинаетъ спекаться. Получающійся при этомъ черепокъ является очень твердымъ, но сохраняетъ пористость и можетъ всасывать и пропускать черезъ себя жидкости; такой черепокъ прилипаетъ къ языку. Огнеупорность глины вообще тѣмъ выше, чѣмъ болѣе ея составъ приближается къ чистому каолину и чѣмъ выше содержаніе глинозема. Съ другой стороны, огнеупорность понижается вслѣдствіе присутствія другихъ основныхъ окисловъ, которые поэтому называются „плавнями“. По *Рихтерсу* (1868) и *Биншофу*, точка плавления каолина понижается одинаково при прибавленіи равнаго количества граммо-молекулъ плавней; такимъ образомъ, 40 гр.  $MgO$ , 56 гр.  $CaO$ , 94 гр.  $K_2O$ , 72 гр.  $FeO$  и 80 гр.  $Fe_2O_3$  ( $Fe_2O_3$  считается за двѣ молекулы) дѣйствуютъ одинаково сильно, и, значитъ, при прибавленіи равныхъ вѣсовыхъ количествъ, сильнѣе всего понизитъ температуру плавления— $MgO$ . Этотъ законъ, согласный съ закономъ, имѣющимъ силу для всѣхъ растворовъ, можно теперь формулировать такъ: точка плавленія (отвердѣванія) силиката понижается на одно и то же число градусовъ при прибавленіи эквимолекулярныхъ количествъ любыхъ твердыхъ веществъ (Людвигъ). Можно получить физическіе растворы, плавящіеся ниже, чѣмъ ихъ составныя части, при чемъ это можетъ произойти безъ возникновенія новыхъ химическихъ соединений. Въ дѣйствительности же при обжиганіи глинъ образуются новые силикаты (и соотвѣтственно алюминаты и пр.) съ новыми молекулярными вѣсами, а потому законъ Рихтерса можетъ быть вѣренъ только для огнеупорныхъ глинъ, содержащихъ небольшія количества плавней. Для такихъ случаевъ степень огнеупорности можетъ быть приблизительно опредѣлена изъ данныхъ химическаго анализа, при чемъ объ огнеупорности судятъ по общему количеству плавней, приведенныхъ къ формулѣ  $RO$  и рассчитанныхъ въ молекулахъ на 1 молекулу  $Al_2O_3$ , какъ видно изъ слѣдующихъ примѣровъ:

|           | Каолинъ изъ<br>Цеттлица<br>(стр. 247) | Каолинъ изъ<br>Зенневица<br>(стр. 247) | Сланцевая глина<br>изъ Мюльгейма<br>(стр. 252) | Пластическая глина<br>изъ Фаллендара<br>(стр. 252) |
|-----------|---------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $Al_2O_3$ | 1,0 мол.                              | 1,0 мол.                               | 1,0 мол.                                       | 1,0 мол.                                           |
| $SiO_2$   | 2,06 „                                | 4,64 „                                 | 2,23 „                                         | 2,32 „                                             |
| $RO$      | 0,077 „                               | 0,160 „                                | 0,185 „                                        | 0,222 „                                            |

Для глинъ, богатыхъ плавнями, подобныхъ правильностей еще не удалось установить; большое вліяніе имѣетъ въ нихъ также величина зерна плавня. Кремнекислота понижаетъ огнеупорность каолиновъ; для глинъ же съ большимъ содержаніемъ основныхъ плавней прибавленіе небольшихъ количествъ  $SiO_2$  понижаетъ точку плавленія,—болѣшихъ же количествъ, наоборотъ, повышаетъ огнеупорность. Нѣкоторыя глины съ высокой степенью огнеупорности, напр. Мюльгеймская, содержащая мало щелочей и шлюфоваго кварца, не плавящіеся при сильнѣйшемъ бѣломъ каленіи, спекаются уже при умѣренномъ красномъ каленіи и при обжиганіи даютъ плотный черепокъ; поэтому такія глины особенно цѣнны для изготовленія шамотта и каменной посуды. Наоборотъ, другія глины, богатая пескомъ и известью, при нагрѣваніи выше температуры спеканія скоро спадаются и совершенно плавятся. Плавленію всегда предшествуетъ спеканіе, и ни одинъ сортъ глины не имѣетъ рѣзко выраженной точки плавленія.

Для опредѣленія огнеупорности глинъ и глиняныхъ смѣсей въ практикѣ приняты *зегеровскіе кегли*, служащіе вообще въ качествѣ пирометровъ для измѣренія высокихъ температуръ въ керамикѣ, производствѣ стекла, цемента и въ техникѣ отопления. Для точнаго опредѣленія температуръ эти кегли не вполне надежны, но для сравнительныхъ опредѣленій, особенно при глиняныхъ смѣсяхъ, примѣненіе ихъ весьма удобно. Для температуръ отъ 1150 до 1850° примѣняется 36 номеровъ такихъ кеглей, изготовляемыхъ (Зегеръ и Крамеръ, Берлинъ) изъ чистаго грюнштадтскаго каолина, или для соответствующихъ случаевъ изъ сланцевой глины, съ увеличивающимися прибавками плавней (кварца, полевого шпата, известковаго шпата, окиси желѣза). Кегли эти имѣютъ форму острыхъ тетраэдровъ; при чемъ „точкой плавленія“ считается полное пониканіе ихъ верхней части. Ставить ихъ слѣдуетъ въ шамоттовыхъ коробкахъ, защищая отъ языковъ пламени и непа. Составъ ихъ (въ молекулахъ) и „точка плавленія“ для нѣсколькихъ изъ этихъ номеровъ видны изъ слѣдующей таблицы:

| Номеръ кегля . . . . . | $Al_2O_3$                                            | $SiO_2$ | $CaO$ | $K_2O$ | Темп. размягченія |
|------------------------|------------------------------------------------------|---------|-------|--------|-------------------|
| 35 и 36 . . . . .      | 1                                                    | 2       | —     | —      | 1830—1850°        |
| 30 . . . . .           | 1                                                    | 6       | —     | —      | 1730°             |
| 25 . . . . .           | 1                                                    | 10      | 0,106 | 0,045  | 1630°             |
| 20 . . . . .           | 1                                                    | 10      | 0,180 | 0,077  | 1530°             |
| 15 . . . . .           | 1                                                    | 10      | 0,333 | 0,133  | 1430°             |
| 10 . . . . .           | 1                                                    | 10      | 0,70  | 0,30   | 1330°             |
| 5 . . . . .            | 1                                                    | 10      | 1,40  | 0,60   | 1230°             |
| 1 . . . . .            | $\begin{cases} 0,6Al_2O_3 \\ 0,4Fe_2O_3 \end{cases}$ | 8       | 1,40  | 0,60   | 1150°             |

Разность температуръ плавленія двухъ номеровъ, непосредственно слѣдующихъ одинъ за другимъ, составляетъ около 20°. Всѣ глины, болѣе тугоплавкія, чѣмъ зегеровскій кегель № 26, считаются „огнеупорными“; при температурахъ размягченія кеглей 10—20 обжигаются шамоттовые издѣлія, порландскій цементъ и твердый фарфоръ; при температурахъ размягченія кеглей 1—10—мягкій фарфоръ, каменная посуда, тонкій фаянсъ и клинкеръ.—Для болѣе низкихъ температуръ служить вторая серія кеглей, изготовляемыхъ посредствомъ прибавленія борной кислоты, количества которой возрастаютъ отъ № 01 до № 022.

| Номеръ кегля. | Темп. размягченія. | Номеръ кегля. | Темп. размягченія. |
|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| 01            | 1130°              | 011           | 920°               |
| 02            | 1110°              | 012           | 890°               |
| 010 . . . . . | 950°               | 022 . . . . . | 590°               |
|               | Разность въ 20°    |               | Разность въ 30°    |

Эти кегли употребляются при обжиганіи кирпича (преимущественно кегли отъ 010 до 05), печныхъ кафель и глазурей.

*Цвѣтъ при обжигѣ* (по Зегеру). Цвѣтъ обожженныхъ глинъ почти всегда обуславливается окислами желѣза (а также слѣдами марганца), но существенное вліяніе на него оказываютъ прочія основныя вещества. Высоко цѣнный въ фарфорѣ чисто бѣлый цвѣтъ не предполагаетъ полнаго отсутствія желѣза—всѣ каолины содержатъ незначительныя количества  $Fe_2O_3$ —, скорѣе слѣдуетъ допустить, что небольшая количества  $Fe_2O_3$ , содержащаяся въ каолинахъ и въ нѣкоторыхъ пластическихъ глинахъ, идущихъ на изготовленіе каменнаго товара, на ряду съ большими количествами  $Al_2O_3$  не вызываютъ окраски, особенно если обжиганіе происходитъ въ восстанавливающемъ пламени. Большинство лучшихъ пластическихъ, идущихъ на изготовленіе шамотта и каменной посуды, глинъ, содержащихъ немного  $Fe_2O_3$  при большомъ количествѣ  $Al_2O_3$ , при обжигѣ пріобрѣтаетъ блѣдно-желтый до буро-желтаго цвѣтъ и такую чистую окраску сохраняетъ и при высокихъ температурахъ. Красивый кирпично-красный цвѣтъ, соответствующій цвѣту окиси желѣза и темнѣющій при болѣе высокихъ температурахъ, получается при болѣе высокомъ содержаніи  $Fe_2O_3$  и менѣе значительномъ  $Al_2O_3$  и  $CaO$ . Богатыя желѣзомъ и известью кирпичныя глины, глинистый рухлякъ, обыкновенная (известковая) глина при обжигѣ при болѣе низкой температурѣ получаютъ красный цвѣтъ, при болѣе высокой температурѣ—мясокрасный, желтый или зеленоватый, вслѣдствіе чего ихъ трудно перерабатывать на лучшіе сорта кирпичей (облицовочные кирпичи). Болѣе интенсивная окраска, чѣмъ отъ окиси желѣза, получается отъ его закиси и закись-окиси; послѣднія лишь рѣдко встрѣчаются въ естественныхъ глинахъ, но образуются при обжигѣ при высокой температурѣ въ восстановительномъ пламени; отъ нихъ зависитъ окраска клинкеровъ отъ снлаго до темно-бурого.

Эмпирический составъ нѣкоторыхъ глинъ, кромѣ каолиновъ:

|                                                         | Сланцевая<br>глина                                  | Пластическія глины                                       |                                                     | Хорошія кирпичныя<br>глины |                       | Худшая<br>кирпичная<br>глина                    |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
|                                                         | (Мюльгеймъ)<br>огнеупорная<br>въ высокой<br>степени | (Фаллендаръ)<br>почти бѣлая<br>при обжигѣ,<br>огнеупорна | При обжигѣ<br>желтая, до-<br>вольно огне-<br>упорна | При обжигѣ<br>желто-бурая  | При обжигѣ<br>красная | При обжигѣ<br>отъ желтаго<br>до бѣлаго<br>цвѣта |
| $\text{SiO}_2$ . . . . .                                | 47,5 %                                              | 49,6 %                                                   | 47,4 %                                              | 64,4 %                     | 68,4 %                | 47,9 %                                          |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .                       | 36,1 „                                              | 36,3 „                                                   | 36,4 „                                              | 21,9                       | 16,3 „                | 11,9 „                                          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .                       | 2,7 „                                               | 1,2 „                                                    | 1,5 „                                               | 3,0 „                      | 5,6 „                 | 5,2 „                                           |
| $\text{CaO}$ . . . . .                                  | 0,2 „                                               | 1,6 „                                                    | —                                                   | 0,7 „                      | —                     | 14,7 „                                          |
| $\text{MgO}$ . . . . .                                  | 0,7 „                                               | 1,2 „                                                    | 0,5 „                                               | 1,4 „                      | 1,5 „                 | 1,7 „                                           |
| $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ . . . .      | 1,0 „                                               | 0,5 „                                                    | 4,0 „                                               | 3,0 „                      | 3,8 „                 | 3,7 „                                           |
| $\text{H}_2\text{O}$ и органич. ве-<br>щества . . . . . | 11,8 „                                              | 9,5 „                                                    | 9,9 „                                               | 4,7 „                      | 4,3 „                 | 4,6 „<br>$\text{CO}_2$ 10,4 „                   |
|                                                         | 100,0 %                                             | 99,9 %                                                   | 99,7 %                                              | 99,1 %                     | 99,9 %                | 100,1 %                                         |

### Печи для обжиганія глиняныхъ издѣлій.

На ряду съ самыми примитивными напольными и стѣнными печами на практикѣ применяются весьма совершенно устроенныя кольцевыя печи и печи съ газовымъ отопленіемъ.

#### 1) Периодически работающія печи.

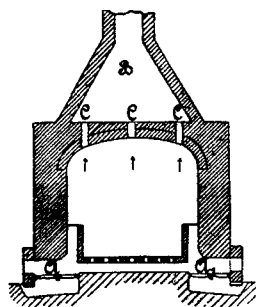


Рис. 116.

*Напольныя печи для кирпичей.* Кирпичи складываютъ слоями на открытомъ воздухѣ и покрываютъ снаружѣ слоемъ глины; въ оставленныхъ между кирпичами огневыхъ каналахъ сжигаютъ твердое топливо. *Стѣнныя* печи имѣютъ постоянныя, сложенные изъ кирпича, стѣны, между которыми накладываются и обжигаются кирпичи. Подобныя печи устраиваются для выдѣлки самого простого сорта кирпичей въ случаѣ временной въ нихъ надобности.

*Пламенные печи* состоятъ изъ отдѣльныхъ другъ отъ друга—сжигательнаго (топки) и нагревательнаго пространства; онѣ служатъ для обжиганія обыкновенныхъ глиняныхъ издѣлій, трубъ, посуды, до самого тонкаго фарфора. По Мендгейму, различаютъ печи: 1) съ *восходящимъ* пламенемъ (рис. 116), въ которыхъ топочные газы изъ  $A$  и  $A_1$ , т. е. изъ 4 и болѣе распределенныхъ по окружности печи топокъ съ рѣшетками, входятъ снизу и съ боковъ и затѣмъ, поднимаясь, поступаютъ черезъ многочисленныя вытяжныя отверстія  $E$  въ дымовую трубу  $B$ ; 2) печи съ *нисходящимъ* (обратнымъ) пламенемъ (рис. 117), въ которыхъ пламя сначала ударяетъ въ сводъ печи и, равномерно отражаясь отъ него, спускается внизъ, проходя черезъ печь, и поступаетъ въ дымовую трубу  $B$ ; наиболѣе

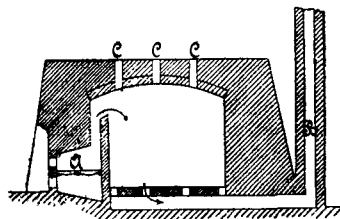


Рис. 117.

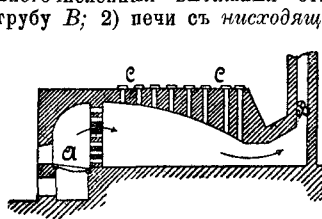


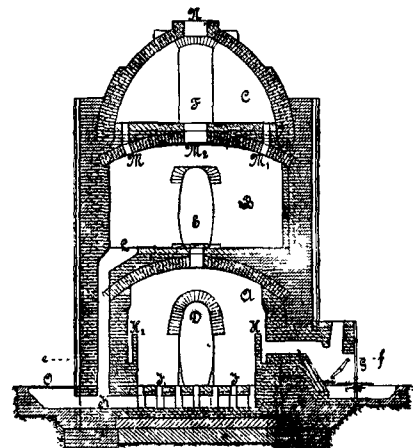
Рис. 118.

высокая температура царствуетъ въ верхней части печи и, хотя находящаяся тамъ глиняная издѣлія накалины до размягченія, но на нихъ не давить грузъ другихъ предметовъ и потому они мало измѣняютъ свою форму. Въѣсто того, чтобы пламя, какъ это показано на рисункѣ, поступало въ печь съ боковъ изъ нѣсколькихъ топокъ, можно впускать его снизу по срединѣ, такъ, чтобы оно опускалось внизъ по стѣнкамъ. Печи, въ которыхъ тяга пламени происходитъ, главнымъ образомъ, въ горизонтальномъ направленіи (рис. 118), известны подъ именемъ *кассельскихъ* печей. Нагрѣвательное пространство значительно вытянуто въ длину, и потому распределеніе въ немъ температуръ весьма неравномерно, въ особенности когда употребляютъ топливо съ короткимъ пламенемъ; поэтому такіе печи первоначально

для наивлучшаго использования тепла часто одновременно соединяютъ вмѣстѣ нѣсколько печей такъ, что дымовые газы одной печи нагрѣваютъ содержимое другой. Такимъ образомъ устроены *этажные* (ярусныя) печи, примѣняемыя на королевской фарфоровой мануфактурѣ въ Берлинѣ для обжиганія фарфора (рис. 119, по чертежу директора мануфактуры Гейнеке). Въ нижнемъ отдѣленіи, которое обогрѣвается нисходящимъ внизъ пламенемъ изъ семи боковыхъ каменноугольныхъ топокъ *G* (топочные газы входятъ сюда порога *HN*<sub>1</sub> и поднимаются сначала вверхъ), царствуетъ наивысшая температура—„большой огонь“, при которомъ происходитъ окончательный (второй) обжигъ фарфора; въ среднемъ отдѣленіи, обогрѣваемомъ газами, выходящими изъ отдѣленія *A* черезъ *IKL*, происходитъ первоначальный обжигъ не глазурованного фарфора; верхнее же отдѣленіе—„вънець“—служитъ для обжиганія капселей. Раньше для фарфорообжигательныхъ печей пользовались исключительно древеснымъ топливомъ, которое сжигалось въ такъ называемыхъ *пультowychъ* топкахъ; въ этихъ топкахъ дрова загружаются безъ рѣшетки и пламя отъ нихъ направляется внизъ, при чемъ, благодаря доступу снизу воздуха, горѣніе происходитъ безъ дыма. Въ настоящее время въ большинствѣ случаевъ примѣняютъ каменноугольные топки; только въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ приходится обжигать разрисованные издѣлія (не въ муфеляхъ), какъ напр. зегеровскій фарфоръ, пользуются преимущественно пультowymi древесными топками. — Кромѣ описанной болѣе старой печи, на фарфоровой мануфактурѣ въ Берлинѣ примѣняется и болѣе новая, лучшей конструкции (ср. *Tonindustriezeitung*, 1896 г. №№ 63—65).

*Муфельныя* печи употребляютъ въ керамикѣ исключительно для обжига разрисованныхъ издѣлій.

Поперечный разрѣзъ *a—b*.



Разрѣзъ на высотѣ *e—f*.

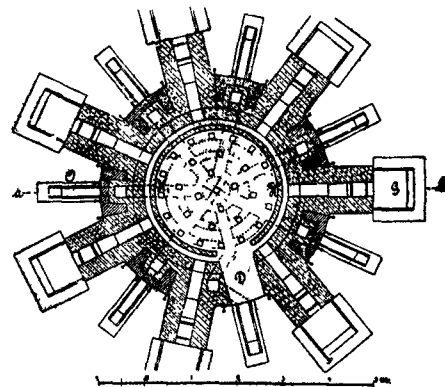


Рис. 119.

## 2) Непрерывно дѣйствующія печи.

Весьма употребительными въ керамикѣ являются *кольцевыя* гофманновскія печи различной конструкции (стр. 199), которыя первоначально были предназначаемы для обжиганія кирпичей и въ настоящее время примѣняются, главнымъ образомъ, для этой цѣли. Последнія устрояются съ газовымъ отопленіемъ по системѣ *Энрикса*. По устройству эти печи мало отличаются отъ гофманновскихъ печей; вся разница состоитъ въ томъ, что въ вертикальныхъ печныхъ шахтахъ, предназначенныхъ обыкновенно для засышки угля, помѣщаются вертикальныя шамотовыя трубы съ многочисленными боковыми отверстиями, въ которыя снизу проводится горячій газъ изъ газопроводной трубы, сообщаемой съ генераторомъ; воздухъ входитъ такъ же, какъ и въ обыкновенныхъ кольцевыхъ печахъ.

Гофманновская печь послужила также образцом для устройства газовой на черной печи Менделеева, въ которой, вмѣсто сложнаго печного каната, находится цѣлый рядъ отдѣльных камеръ; такое устройство позволяетъ болѣе рациональное перемѣшиваніе горючаго

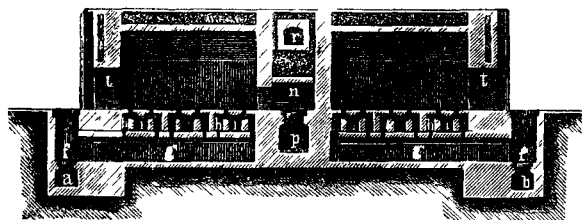


Рис 120

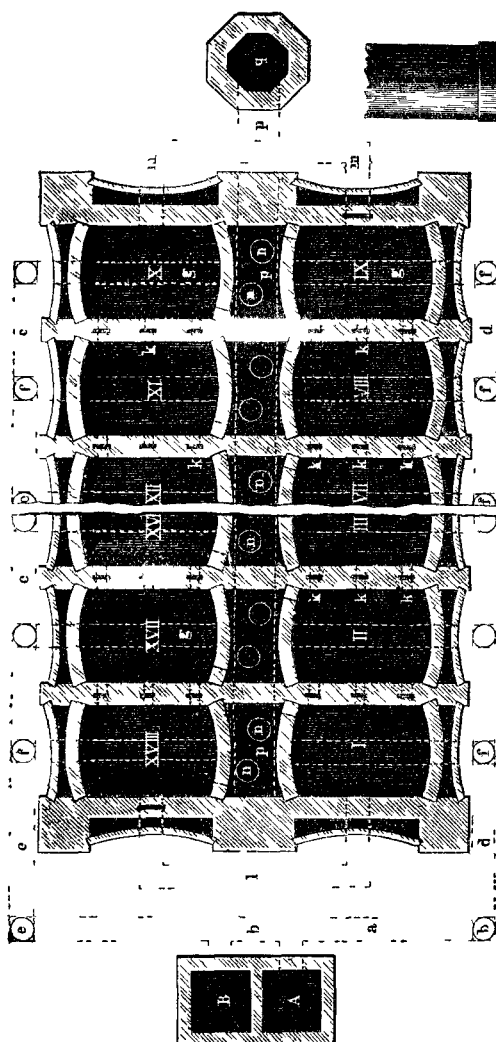


Рис 121.

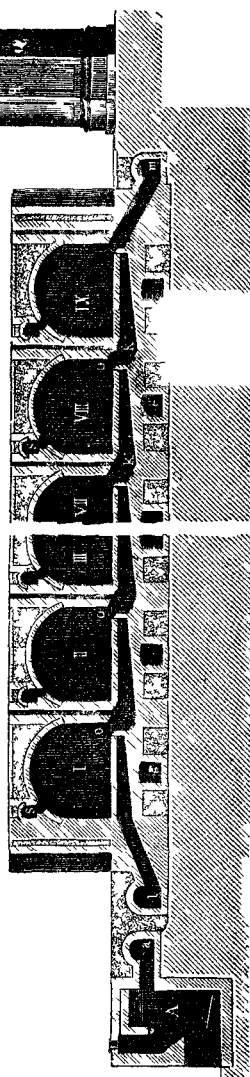


Рис. 122

газа съ воздухомъ и болѣе равномерное распредѣленіе тепла по отдѣльнымъ камерамъ. На рисункахъ 120—122 изображена такая камерная печь Менделѣева съ газовымъ отопленіемъ 18 камеръ. Камеры эти въ большинствѣ случаевъ имѣютъ форму „сундука“ и соединяются

кругообразно другъ съ другомъ при помощи каналовъ *k l m*, кромѣ того, подъ подомъ этихъ камеръ расположены двѣ системы каналовъ, оканчивающихся многочисленными отверстиями, изъ которыхъ одна, система *g h* (рис. 120), служитъ для поступающаго горючаго газа, а другая *i* для воздуха, потребнаго для горѣнія. Каждая изъ камеръ соединена при помощи *n* съ дымовымъ каналомъ *p*, который ведетъ къ дымовой трубѣ *q*. Отверстіе для загрузки *t* во время обжига замуровывается; *r s*—сушильные (шмаухъ) каналы. Генераторный газъ, образующійся въ двухъ генераторахъ *A B*, можетъ поступать въ отдѣльныя камеры по подземнымъ каналамъ *ab d e* черезъ вентили *f*, но во время обжига газъ этотъ поступаетъ прямо только въ одну камеру, и именно въ ту, въ которой совершается обжигъ, напр. въ VIII. Воздухъ, потребный для горѣнія, входитъ въ XVII черезъ переднее отверстіе *t*, проходитъ по каналамъ *k l* черезъ подвергшіяся уже обжиганію камеры XVII, XVIII, I до VII, охлаждая ихъ и вмѣстѣ съ тѣмъ нагреваясь; раскаленные же печные газы проходятъ черезъ камеры IX до XV, откуда они поступаютъ черезъ открытую заслонку въ дымовую трубу. Камера XVI (или двѣ камеры) разгружаются и затѣмъ вновь загружаются свѣжимъ матеріаломъ. Последовательный ходъ отопленія и вообще всего производства вполне соответствуетъ таковому въ гофманновской кольцевой печи.

Мендѣевова газоваго печи служатъ для обжиганія огнеупорныхъ кирпичей, каменной посуды, желтыхъ облицовочныхъ кирпичей, стронцианита (см. сахаръ), магнезита и лишь въ рѣдкихъ случаяхъ фарфора, такъ какъ по окончаніи обжига фарфора трудно избѣжать дѣйствія окислительнаго пламени. Обжиганіе простыхъ кирпичей въ такихъ газовыхъ печахъ обходится слишкомъ дорого. Въ зависимости отъ ихъ назначенія, печи эти получаютъ различное устройство: съ восходящимъ, нисходящимъ и поднимающимся черезъ подъ пламенемъ.

Совершенно на другомъ принципѣ основано устройство канальныхъ печей Бока, представляющихъ собой прямой каналъ до 50 метровъ длины, въ которомъ поддерживается огонь въ то время, какъ кирпичи, нагруженные на рядъ платформъ, медленно проѣзжаютъ черезъ этотъ огонь. Поступающие въ печь сырые кирпичи предварительно прогреваются уходящими изъ канала печными газами, передвигаясь къ нимъ навстрѣчу; въ определенномъ мѣстѣ, по серединѣ канала, происходитъ сжиганіе твердаго топлива или же вводится горючій газъ; съ другого же конца канала входитъ воздухъ, потребный для сжиганія и нагреваемый по пути слоемъ выѣжающихъ изъ печи готовыхъ кирпичей. Платформы для кирпичей представляютъ собою плоскіе желѣзные ящики, загнутые края которыхъ входятъ въ наполненные пескомъ желоба *a* (рис. 123) (песочный затворъ), вслѣдствіе чего нижняя часть платформъ (ось и колеса) являются защищенными отъ прямого дѣйствія пламени. Тѣмъ не менѣе эти платформы быстро портятся, вслѣдствіе чего примѣненіе канальныхъ печей для обжиганія кирпичей является пока довольно ограниченнымъ. Чаше ихъ примѣняютъ въ нѣсколько измѣненной формѣ для болѣе низкихъ температуръ, требующихся, напр., при сушеніи.

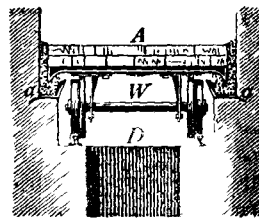


Рис. 123.

### Классификація глиняныхъ издѣлій.

По наружному виду глиняныя издѣлія можно было бы раздѣлить на бѣлыя и цвѣтныя или на глазурованные и неглазурованные, но техническій характеръ этихъ издѣлій лучше выражается въ слѣдующей классификаціи, основанной, помимо наличности глазури, на свойствахъ обожженной основной массы— „черепка“:

А) Издѣлія съ *остеклованнымъ, сплошнымъ черепкомъ*. Черепокъ такихъ издѣлій представляетъ плотный блестящій изломъ, непроницаемъ для газовъ и жидкостей, не пристаеетъ къ языку; твердость его весьма велика, такъ что сталь не чертитъ его. Для обжига его требуется высокая температура. Если продуктъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ, то его называютъ *фарфоромъ*; его всегда покрываютъ слоемъ глазури. Неглазурованные бѣлыя издѣлія называются *бисквитомъ*; тѣ же издѣлія, которые болѣе или менѣе окрашены, какъ безглазурныя, такъ и глазурованные, называются *каменнымъ товаромъ*.

Б) Глиняныя издѣлія съ *мало или совсѣмъ неспекшимся, пористымъ черепкомъ*. Черепокъ въ изломѣ имѣетъ матовый, землистый видъ, проницаемъ для газовъ и жидкостей (впитываетъ послѣднія), пристаеетъ къ языку; сталь даетъ на немъ черту; обжигъ ведется при болѣе низкой температурѣ. *Фаянсовые*

издѣлія имѣютъ черепокъ почти бѣлаго цвѣта, обыкновенная же горшечная посуда состоитъ изъ сильно окрашенной массы. Глазурь, безусловно необходимая для этихъ издѣлій, такъ какъ она дѣлаетъ ихъ непроницаемыми для жидкостей, а въ случаѣ надобности закрываетъ грязноватый цвѣтъ черепка, плавится при болѣе низкой температурѣ и въ большинствѣ случаевъ содержитъ свинецъ или борную кислоту. Не глазуруются такія пористыя издѣлія, какъ: *глиняныя трубы*, *терракота*, *кирпичи*, *цѣвочные горшки* и т. д.

Между обѣими группами, собственно говоря, не существуетъ рѣзкой границы, такъ какъ имѣются многочисленные глиняныя издѣлія съ средней степенью спеканія. Такъ, напр., между каменнымъ товаромъ и фаянсомъ есть цѣлый рядъ переходовъ, фриттовый же фарфоръ приближаетъ глиняныя издѣлія къ стекляннымъ (ср. также реомюровскій фарфоръ, стр. 226).

Смотря по назначенію, глиняныя издѣлія можно раздѣлить на четыре группы: А) домашняя посуда и художественныя издѣлія, Б) сосуды, употребляемые въ крупной промышленности, В) строительные матеріалы, Г) огнеупорные кирпичи.

## Издѣлія со сплошнымъ черепкомъ.

### Ф а р ф о р ъ.

Лит.: *Dietz, das Porzellan.*

Фарфоровыя издѣлія представляютъ собой высшій сортъ глиняныхъ издѣлій; черепокъ ихъ есть сильно спекшаяся масса, въ которой поры нерасплавленного глинянаго скелета совершенно заполнены расплавленными силикатами, такъ что сама масса просвѣчиваетъ и даетъ блестящій изломъ. Фарфоръ тверже стекла и стали и гораздо устойчивѣе по отношенію къ измѣненіямъ температуры и химическимъ реагентамъ, чѣмъ стекло. Различаютъ:

а) обыкновенный, глазурованный фарфоръ; черепокъ покрытъ слоемъ расплавленной прозрачной глазури. Фарфоръ называется *настоящимъ или твердымъ фарфоромъ*, когда главной составной частью основной массы является каолинъ, покрытый земистой глазурью; *фриттовымъ* или *мягкимъ фарфоромъ* называется такой, въ основной массѣ котораго содержится цѣлый рядъ другихъ веществъ съ болѣе низкой температурой спеканія и плавленія.

б) неглазурованный фарфоръ: бисквитъ, также паріанъ, статуэтный фарфоръ.

### Т в е р д ы й ф а р ф о р ъ.

Черепокъ состоитъ, главнымъ образомъ, изъ каолина, глазурь же преимущественно изъ полевого шпата. *Сырые матеріалы*: 1) *Каолинъ*. Главныя мѣстоорожденія каолина: Морль, Зенневицъ и Трота около Галле (образовался путемъ вывѣтриванія порфира, употребляется на берлинской мануфактурѣ), Зейлицъ около Мейссена (также происходитъ изъ порфира, употребляется на мейссенскихъ заводахъ), Сентъ-Ирѣ около Лиможа (гнейсоваго, пегматитоваго происхождения, перерабатывается на заводахъ въ Севрѣ и Лиможѣ), Цетлицъ около Карлсбада, Амбергъ, Пассау, Корваллисъ (изъ гранита), Китай, Японія, Сѣверная Америка (сравни стр. 248). 2) *Полевой шпатъ*:  $6 \text{ SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , какъ, напр., норвежскій, содержащій  $64,3\%$   $\text{SiO}_2$ ;  $19,4\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $0,14\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $0,35\%$   $\text{MgO}$ ;  $12,9\%$   $\text{K}_2\text{O}$ ;  $2,1\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  и  $0,6\%$  потери при прокаливаніи; по формулѣ же требуется  $64,8\%$   $\text{SiO}_2$ ;  $18,3\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $16,9\%$   $\text{K}_2\text{O}$ .—3) *Кварцъ*, бѣлый песокъ, кремнь.—4) *Известковый шпатъ*, мѣль, магнезитъ, а также гипсъ для глазури.—5) *Фарфоровый бой* (иногда).



*Приготовление фарфоровой массы.* Смотря по свойствам каолина, къ нему, въ качествѣ плавней, примѣшиваютъ большія или меньшія количества полевого шпата и кварца; полевои шпатъ представляетъ собой болѣе активный плавень (флюсъ). Относительныя количества, въ которыхъ смѣшиваются составныя части фарфоровой массы, берутъ соответственно опредѣленнымъ температурамъ обжига и по возможности держатся одного и того же состава для даннаго сорта фарфора; чѣмъ менѣе плавней примѣшано къ каолину, тѣмъ труднѣе обжигается фарфоръ, но зато и тѣмъ устойчивѣе является онъ въ особенности по отношенію къ измѣненіямъ температуры. Расчетъ смѣси производится на глиняное вещество, кварцъ и полевои шпатъ. На берлинскомъ заводѣ для обыкновеннаго фарфора берутъ смѣсь 100 ч. зенневицкаго каолина, 30 ч. полевого шпата, безъ прибавки кварца, такъ какъ въ каолинѣ послѣдній содержится въ достаточномъ количествѣ, и, кромѣ того, иногда прибавляютъ цетлицкаго каолина (стр. 247); смѣсь эта содержитъ:

$$\left. \begin{array}{l} 55\% \text{ глинянаго вещества} \\ 22,5\% \text{ кварца} \\ 22,5\% \text{ полевого шпата} \\ \hline 100,0\% \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{что} \\ \text{прибли-} \\ \text{тельно} \\ \text{соотвѣт-} \\ \text{ствуетъ} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 63\% \text{ SiO} \\ 25\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 4-4,5\% \text{ K}_2\text{O} \\ 1\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \\ 7\% \text{ H}_2\text{O}. \end{array} \right.$$

Въ составъ массы для химической посуды входитъ большее количество глинянаго вещества для увеличенія ея устойчивости; къ массѣ же, примѣняемой для приготовления какихъ-либо крупныхъ издѣлій, прибавляютъ еще обожженной фарфоровой массы для уменьшенія усадки и немного пластической глины для сохраненія пластичности. Такой каолинъ, какъ каолинъ изъ С.-Ирье, весьма богатый полевымъ шпатомъ, нуждается въ прибавкѣ только одного кварца.

По Зегеру, масса для изготовления европейскаго твердаго фарфора состоитъ изъ 42—66% глинянаго вещества, 17—37% полевого шпата и 12—30% кварца съ содержаніемъ 53—67%  $\text{SiO}_2$  и 23—29%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Массы, содержащія меньшія количества глинозема, даютъ мягкій фарфоръ. Масса, составленная изъ чистой кремнекислоты, глинозема, щелочи и т. д., взятыхъ въ соотвѣтственныхъ фарфоровой массѣ количествахъ, не даетъ фарфора, а легкоплавкую пятнистую (fleckig) эмаль.

*Глазурь.* Глазурь, употребляемая для твердаго фарфора, есть *землистая глазурь* (т. е. стекло съ большимъ содержаніемъ кремнекислоты, съ нѣкоторымъ содержаніемъ глинозема и не содержащее свинца), прозрачная или слегка глухая, съ высокой точкой плавленія. Въ составъ ея входятъ тѣ же самыя вещества, какъ и въ фарфоровую массу, но только въ другомъ соотношеніи съ преобладающимъ содержаніемъ полевого шпата; кромѣ того, къ ней прибавляются, какъ флюсы, мраморъ, магнезитъ, гипсъ и т. д. На берлинскомъ заводѣ глазурь составляютъ изъ полевого шпата, каолина, кварца и мрамора по формулѣ:

$$\left. \begin{array}{l} 90 \text{ мол. SiO}_2 \\ 9 \text{ " Al}_2\text{O}_3 \\ 6 \text{ " CaO} \\ 2 \text{ " MgO} \\ 1 \text{ " K}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{что} \\ \text{соотвѣт-} \\ \text{ствуетъ} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 79,1\% \text{ SiO}_2 \\ 13,4 \text{ " Al}_2\text{O}_3 \\ 4,9 \text{ " CaO} \\ 1,2 \text{ " MgO} \\ 1,4 \text{ " K}_2\text{O} \\ \hline 100,0\% \end{array} \right.$$

(мраморная глазурь, раньше гипсовая глазурь). Чѣмъ болѣе въ массѣ содержится кварца, тѣмъ больше извести должно быть въ глазури.

Хорошая глазурь прочно пристаетъ къ черепку и хорошо покрываетъ его; она обладаетъ такой же усадкой и такимъ же коэффициентомъ расширенія.

какъ и основная масса, такъ что при обжиганіи, послѣдующемъ охлажденіи и, наконецъ, пользованіи этими издѣліями глазури не покрывается трещинами и не отскакиваетъ отъ черепка. Она не должна легко плавиться, стекать въ видѣ капель и всасываться въ массу. Всѣ эти условія наилучше удовлетворяются въ томъ случаѣ, когда составъ глазури по возможности приближается къ составу самой массы, т. е. *когда она не содержитъ слишкомъ мало глинозема*; обыкновенно не содержащая глинозема и богатая известью глазури легко отскакиваютъ отъ фарфоровой массы. Далѣе, глазурь должна быть блестящей, хорошо сплавленной и прозрачной; въ ней не должно содержаться пузырьковъ и пятенъ, а по твердости она должна превосходить сталь. Только глазурь придаетъ фарфору надолго красоту, блескъ и чистоту.

Каолинъ подвергается отмучиванію, для отдѣленія отъ него болѣе крупныхъ зеренъ неразложившейся горной породы; полевой шпатъ и кварцъ прокачиваютъ и бросаютъ въ воду для приданія имъ хрупкости, послѣ чего ихъ подвергаютъ измельченію, или сухому на гранитныхъ бѣгунахъ и въ шаровыхъ мельницахъ съ фарфоровой внутренней обкладкой, или же мокрому—въ барабанахъ. Смѣсь всѣхъ веществъ тщательно перемѣшивается въ присутствіи воды и получающаяся густая масса отпрессовывается на фильтрпрессахъ подъ сильнымъ давленіемъ (до 10 атмосферъ) по возможности до-суха. Затѣмъ массу уплотняютъ и освобождаютъ отъ воздушныхъ пузырьковъ, подвергая ее продолжительному мѣтью, обработкѣ на бѣгунахъ, утачиванію, послѣ чего оставляютъ „гноиться“ подъ водой на нѣсколько мѣсяцевъ; вслѣдствіе этого масса становится болѣе пластичной и однородной. Слѣдуетъ по возможности избѣгать загрязненія массы желѣзомъ и пылью, такъ какъ послѣдняя при обжиганіи можетъ вызывать образованіе пузырьковъ. Въ Китаѣ весьма распространены обычаи гноенія глины въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ.

*Формованіе фарфоровой массы*, вслѣдствіе ея сравнительно малой пластичности, болѣе затруднительно, чѣмъ формованіе другихъ глиняныхъ издѣлій. Главное орудіе въ рукахъ формовщика есть повсемѣстно распространенный *гончарный кругъ*—массивный горизонтальный кругъ, который приводится во вращеніе или ногами, или же при помощи двигателя. Формованіе на этомъ кругѣ производится отъ руки, а также при помощи латунныхъ шаблоновъ (соотвѣствующихъ профилю формуемого предмета); такимъ путемъ формуютъ круглые, а также овальные (при посредствѣ эллиптически вращающихся овальныхъ машинъ) сосуды, илѣже сперва грубо формуютъ предметъ на гончарномъ кругѣ, а затѣмъ помѣщаютъ его въ формы изъ гипса или изъ пористой обожженной глины, надавливая массу влажной губкой. Тарелки формуютъ изъ тонкихъ глиняныхъ пластовъ, которые внутренней стороной накладываются на гипсовую форму, а съ наружной стороны отдѣляются при помощи шаблона. Пористыя формы вытягиваютъ воду изъ глины, такъ что сформованныя издѣлія постепенно пріобрѣтаютъ твердость. Сложные полые сосуды, а также тарелки съ отверстіями формуютъ, наливая жидкую глиняную массу въ гипсовые формы; если черезъ нѣкоторое время массу эту вылить вонъ изъ формы, то по стѣнкамъ послѣдней образуется болѣе твердый глиняный пластъ и получается такимъ образомъ предметъ, изготовленный отливкой. Вслѣдствіе прибавленія соды глиняное тѣсто становится болѣе жидкимъ и весьма удобнымъ для отливки. Если сосудъ или фигура состоитъ изъ нѣсколькихъ частей, то ихъ формуютъ отдѣльно и затѣмъ склеиваютъ вмѣстѣ при помощи *барботина*—жидкого глинянаго тѣста консистенціи густыхъ сливокъ; знаменитыя мейссенскія фарфоровыя бездѣлушки склеены изъ массы отдѣльныхъ, приготовленныхъ въ гипсовыхъ формахъ, частей. Многіе предметы изготовляются одной ручной формовкой.—При формованіи весьма важно равномерно надавливать на глиняную массу: отъ несоблюденія этого правила проявляется цѣлый рядъ дефектовъ, которые въ сыромъ издѣліи не замѣтны, но при обжиганіи ясно сказываются въ неправильной усадкѣ, съеживаніи, появленіи трещинъ, распрямленіи скрученныхъ частей и т. д.; такъ, напр., прямая ручка кувшина послѣ обжиганія оказывается искривленной на бокъ.

*Обжигъ и глазуровка.* Глазурованный фарфоръ подвергается двойному обжигу: одинъ разъ—безъ глазури, другой—съ глазурью. Послѣ очень медленной сушки въ затѣненномъ мѣстѣ издѣліе, являющееся очень ломкимъ, подвергаютъ первому обжигу при красномъ каленіи около 900° съ цѣлью лишь придать ему достаточную прочность и пористость для покрытія глазурью; послѣ этого издѣліе глазуютъ. Тонко измельченная глазурная смѣсь разбалтывается съ водою въ густую жидкость, въ которую и погружаютъ обожженное фарфоровое издѣліе, при чемъ на него садится слой глазури той или другой толщины, смотря по консистенціи жидкой глазури, продолжительности погруженія и пористости фарфороваго черепка.

Послѣ высушиванія издѣлія подвергаются главному обжигу въ большомъ огнѣ фарфоровыхъ печей или въ газовой камерной печи (стр. 254) при температурѣ, соотвѣтствующей 15—18-му зегеровскому кеглю, или при 1430—1490° (а не при 1600—1800°,

какъ считали раньше). Для того, чтобы предохранить фарфоръ отъ загрязненія печной золой, его какъ при первомъ, такъ и при второмъ обжигѣ помѣщаютъ въ *капсели* изъ огнеупорной глины (рис. 124), которыя формируютъ изъ огнеупорной капсельной глины (болѣе тугоплавкой, чѣмъ фарфоровая масса) и обжигаютъ въ газовой камерной печи. Чтобы дать возможность фарфору свободно подвергаться усадкѣ (общая усадка доходитъ въ среднемъ до 18% линейной усадки, при чемъ  $\frac{1}{4}$  усадки происходитъ при первомъ, а  $\frac{3}{4}$  при второмъ обжигѣ), его помѣщаютъ въ капсели на кружокъ изъ подвергшейся уже обжиганію глины съ одинаковой степенью усадки; въ мѣстѣ соприкосновенія съ кружкомъ съ издѣлія счищаютъ глазурь, чтобы оно не припаялось къ кружку (характерная особенность фарфоровыхъ издѣлій—отсутствіе глазури въ нѣкоторыхъ точкахъ). Такъ какъ фарфоръ при обжигѣ начинаетъ размягчаться, то необходимо, для большихъ предметовъ, въ особенности въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ находятся тяжелыя части, ставить рядъ подпорокъ. За ходомъ обжига слѣдитъ черезъ особыя окошки въ печи по помѣщаемымъ въ ней зегеровскимъ кеглямъ и при помощи вынимаемыхъ изъ печи пробъ; глазурь должна вполне расплавиться. Продолжительность глазуриного обжига равняется приблизительно 24 часамъ, при чемъ на одну часть фарфора требуется отъ 1,5 до 3 частей каменного угля.

По обжиганіи товаръ подвергается сортировкѣ на высшій сортъ, средній сортъ, бракъ и ломъ. Количество бракованныхъ издѣлій весьма значительно, благодаря проявленію тѣхъ или другихъ дефектовъ въ издѣліяхъ: искривленій, трещинъ въ глазури и въ массѣ, пузырьковъ, пятенъ отъ сажи или отъ осколковъ капселей; въ особенности легко происходитъ желтоватое окрашиваніе отъ окиси желѣза въ окислительномъ пламени или же вслѣдствіе окисляющаго дѣйствія воздуха во время охлажденія. Дефектъ этотъ стараются устранить, ведя обжигъ въ восстановительномъ огнѣ и ускоряя охлажденіе (Зегеръ). Изготовленіе большого сервиза, вполне безупречнаго и чисто бѣлаго цвѣта,—дѣло весьма трудное, и потому такіе сервизы составляютъ рѣдкость.

Фарфоръ, подвергавшійся дѣйствію большого огня, не содержитъ уже въ себѣ первоначальныхъ веществъ въ такомъ видѣ, по которому ихъ можно было бы распознать; иногда только замѣчаются остатки кварца, полевой же шпатъ оказывается отчасти прореагировавшимъ съ каолиномъ. Весь черепокъ представляетъ собою сильно остеклованную массу, внутри которой включены (по Вагнеру), между прочимъ, маленькія иголки  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ . При полномъ же плавленіи, при приготовленіи фарфора путемъ отливанія расплавленной массы, химическія и физическія свойства фарфоровой массы бываютъ совершенно иныя.

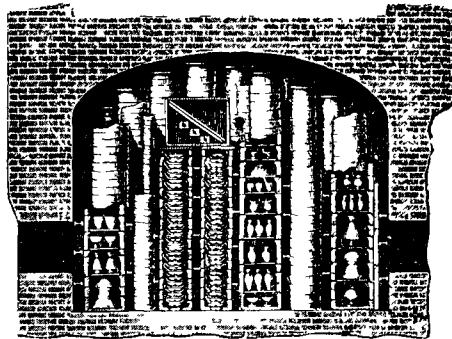


Рис. 124.

*Живопись по фарфору и украшеніе фарфора.* Бѣлая поверхность фарфора, красивая сама по себѣ, нуждается однако въ раскрашиваніи; краски не должны, конечно, покрывать всю поверхность. Краски, примѣняемыя для живописи по фарфору, представляютъ собой въ большинствѣ случаевъ *глухія* (*опакковыя*) стекла, нанесенныя на издѣліе весьма тонкимъ слоемъ. Различаютъ: *подглазурныя* краски, или краски *большого огня*, и *муффельныя* или *эмалевыя* краски. Первые наносятся на черепокъ подѣ глазурь и подвергаются вмѣстѣ съ глазурью обжигу въ большемъ огнѣ. Онѣ очень красивы и прочны подѣ защитой глазури; вторыя же краски наносятся на готовый, обожженный и оглазурованный фарфоръ и вжигаются въ него при болѣе низкой температурѣ въ муффельныхъ печахъ. Онѣ нѣсколько выпуклы, сравнительно легко стираются и обладаютъ меньшимъ блескомъ. Къ сожалѣнію, число подглазурныхъ красокъ, переносящихъ безъ измѣненія высокую температуру и восстановительную атмосферу большого огня,—незначительно; къ этому присоединяется еще то обстоятельство, что красящіе металлическіе окислы понижаютъ тугоплавкость глазури. Вслѣдствіе этого живопись на фарфорѣ до сихъ поръ пользуется преимущественно муффельными красками, которыя можно получить во всевозможныхъ оттѣнкахъ; однако въ настоящее время вновь начинаютъ справедливо предпочитать нѣжныя, блестящія подглазурныя краски. Въ высшей степени изящныя произведенія художественной промышленности получаютъ

въ настоящее время съ помощью этихъ красокъ, особенно въ Копенгагенѣ и Севрѣ. Выдающиеся художники, скульпторы и рисовальщики работаютъ здѣсь рука объ руку съ техниками.

Наилучшей *подглазурной* краской можно считать кобальтовую синюю, извѣстную уже давно китайцамъ и примѣнявшуюся во все времена (мейссенская Zwiebelmuster, королевская синя), но она можетъ испаряться и расплываться; затѣмъ идутъ: окись хрома, дающая зеленый цвѣтъ, пинккулеръ (см. ниже) для краснаго цвѣта, закись урана—для чернаго, желтая изъ окиси урана, красная мѣдная, платиновая, титановая и ванадиевыя краски, правильное примѣненіе которыхъ извѣстно только немногимъ заводамъ (Мейссенъ, Копенгагенъ, Севръ). Металлическіе окислы смѣшиваютъ съ обыкновенной глазурью и рисуютъ ими по черепку. Подглазурныя краски, въ сущности, болѣе пригодны для покрытія всего издѣлія слоемъ окрашенной глазури нѣжныхъ оттѣнковъ, чѣмъ для собственно живописи по фарфору.

*Эмалевыя* или *муффельныя* краски суть окрашенные свинцовыя стекла, въ которыхъ окрашивающіе ихъ окислы болѣе суспендированы, чѣмъ растворены. Окиселъ сплавляютъ съ *флюсомъ*, который состоитъ изъ 3 ч. сурика и 1 ч. кварца, или 3 ч. сурика, 1 ч. кварца и 0,5 ч. буры, тонко измельчаютъ и, смѣшавъ порошокъ краски съ густымъ скипидаромъ или лавандовымъ масломъ, рисуютъ по глазури. Обыкновенно сырыя краски уже имѣютъ тотъ оттѣнокъ, который потомъ проявляется послѣ обжига.

Для *синей* краски также употребляется кобальтовая синяя, сплавъ 1 ч.  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (или  $\text{CoCO}_3$ ), 2 ч.  $\text{ZnCO}_3$  и 5 ч. флюса; цинкъ вообще служитъ какъ сохраняющее оттѣнокъ краски вещество.—Для *зеленаго* цвѣта употребляются хромовая и мѣдная зеленыя краски, послѣдняя менѣе постоянна и легко расплывается.—*Желтый* цвѣтъ даютъ сурмянокислый свинецъ, а также окись титана и окись урана.—Для *красно-желтаго*, мясного, кирпичнаго, кровавокраснаго и краснобураго употребляютъ окись желѣза, цвѣтъ которой весьма различенъ, въ зависимости отъ способа ея приготовленія; при прибавленіи желтой и другихъ красокъ получаютъ различные новые оттѣнки.—Окись марганца окрашиваетъ въ цвѣта отъ *бураго* до *чернаго*.—*Черный* цвѣтъ даютъ уранъ и металлическій иридій; послѣдній даетъ очень прочную чистую окраску; при прибавленіи къ ней бѣлой краски получается сѣрый цвѣтъ. Менѣе чистый черный цвѣтъ даютъ смѣси окисловъ кобальта, мѣди, желѣза и марганца.—Для *бѣлой* окраски употребляется окись олова.—*Карминовокрасную* окраску даетъ кассіевъ пурпуръ, т. е. смѣсь осажденнаго металлическаго золота съ окисью олова; вмѣсто окиси олова можно такимъ же образомъ готовить осадки металлическаго золота съ окисью алюминія, окисью магнезіи и другими металлическими окислами (золото въ тонкихъ листочкахъ просвѣчиваетъ зеленымъ цвѣтомъ, а въ еще болѣе тонкихъ—красно-фіолетовымъ, ср. стр. 242). Прибавленіе зеленой краски даетъ болѣе темныя оттѣнки. Для краснаго цвѣта примѣняютъ также особую красную краску (пинккулёръ), хромовокислую окись олова.

*Золоченіе* фарфора производится по двумъ способамъ: „огневое золоченіе“ состоитъ въ нанесеніи на фарфоръ осажденнаго металлическаго золота, смѣшаннаго съ окисью висмута и масломъ, и въ послѣдующемъ затѣмъ обжиганіи и полировкѣ; плавящаяся  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  прикрѣпляетъ золото на глазури, блескъ же приобретаетъ только послѣ полированія. Менѣе прочно, но гораздо дешевле золоченіе *жидкимъ блестящимъ золотомъ*: къ маслу—напр., скипидару,—въ которомъ растворена сѣра (сѣрнистый бальзамъ) прибавляютъ 15-ти процентнаго раствора золота, рисуютъ имъ и обжигаютъ, при чемъ получается необыкновенно тонкій налетъ блестящаго металлическаго золота. Для *серебрёнія* само серебро мало пригодно, такъ какъ оно легко выгораетъ или даетъ налеты; лучшіе эффекты достигаются употребленіемъ смѣси порошковатыхъ золота и платины, при чемъ платина вполнѣ покрываетъ цвѣтъ золота.

Обжиганіе разрисованныхъ издѣлій производится въ четырехугольныхъ муффеляхъ съ вынимающейся передней стѣнкой, наблюдательнымъ отверстіемъ и вытяжной трубой для испаряющагося масла. Нагрѣваніе производится снаружи при помощи древеснаго или газового топлива, при чемъ постоянно слѣдятъ за наступленіемъ момента плавленія красокъ. При полномъ расплавленіи, краски слишкомъ расплываются; если же нагрѣваніе не было доведено до плавленія, то краски не обладаютъ блескомъ и не держатся на издѣліи. Возстановительнаго пламени безусловно надобно избѣгать: температура обжига—красное каленіе. Часто требуется повторить обжигъ нѣсколько разъ.

Цвѣтныя *эмали* наносятъ въ видѣ пасты, капель и т. д. на глазури, закрѣпляя ихъ на промежуточномъ слоѣ золота, или же получаютъ рельефы на золотѣ, гальванопластически

усиливая их мѣдью и затѣмъ разрисовывая. Просвѣчивающіе рельефы *pâte-sur-pâte*, напоминающіе камни, изготовляютъ, нанося массу на цвѣтной грунтъ (подглазурныя краски), покрывая ее затѣмъ глазурью и обжигая на большомъ огнѣ; производство это, первоначально созданное въ Севрѣ для мягкихъ фарфоровыхъ издѣлій, представляетъ громадныя техническія затрудненія, но въ настоящее время примѣняется и къ твердому фарфору. Происходящій изъ Китая кракелированный фарфоръ отличается глазурью, покрытою цѣлымъ рядомъ волосныхъ трещинъ; трещины эти получаются, если между массой и глазурью нанести слой известковыхъ соединений. *Звѣздчатая* или *кристальная* глазурь, напоминающая ледяные узоры на окнахъ, покрываетъ поверхность фарфора нѣжными кристаллическими звѣздочками; ее получаютъ вжиганіемъ второго тонкаго слоя глазури, состоящей изъ  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  ( $\text{TiO}_2$ ) и при охлажденіи кристаллизующейся въ формѣ звѣздочекъ.

*Неглазурованный твердый фарфоръ*, называемый *бисквитомъ*, состоитъ только изъ массы, обожженной на большомъ огнѣ. Онъ употребляется для фигуръ и рельефовъ, формы которыхъ должны быть рѣзко очерчены.

Твердый фарфоръ, особенно неглазурованный, въ послѣднее время получилъ весьма широкое примѣненіе для *техническихъ цѣлей*: благодаря своей высокой устойчивости по отношенію къ химическимъ агентамъ и температурнымъ измѣненіямъ, онъ представляетъ собою прекрасный матеріалъ для изготовленія сосудовъ, употребляемыхъ въ химическихъ лабораторіяхъ и на фабрикахъ: чашъ, тиглей, трубъ, змѣвиковъ, вставокъ для дистилляціонныхъ колоннъ, электрическихъ изоляторовъ, большихъ ваннъ и т. д. Берлинскій фарфоровый заводъ открылъ въ этомъ отношеніи для фарфора цѣлый рядъ новыхъ областей его примѣненія. *Пукальская* масса того же завода состоитъ изъ сильно обожженного, но сохранившаго пористость чистаго каолина; она примѣняется для перегородокъ въ гальваническихъ элементахъ, для фильтровъ и т. п.

### Мя г к і й ф а р ф о р ъ.

Издѣлія изъ мягкаго фарфора изготовлялись въ Англіи и во Франціи въ концѣ 17-го вѣка, еще раньше, чѣмъ былъ открытъ секретъ приготовленія твердаго фарфора; въ особенности же былъ извѣстенъ своимъ мягкимъ фарфоромъ Севрскій заводъ (въ 18-мъ вѣкѣ). Въ настоящее время мягкій фарфоръ вновь начинаетъ высоко цѣниться на ряду съ твердымъ. Современные сорта мягкаго фарфора весьма разнообразны по своему составу, но вообще они бѣдны содержаніемъ глинозема и богаты кремнекислотой и плавнями, такъ что температура обжиганія ихъ лежитъ значительно ниже, чѣмъ для твердаго фарфора, а именно соответствуетъ 5—10-му зегеровскимъ кеглямъ (1230—1330°). Въ настоящее время часть каолина замѣняется въ мягкомъ фарфорѣ въ большинствѣ случаевъ пластической богатой флюсами глиной, при обжиганіи получающей бѣлый цвѣтъ. По своему составу и свойствамъ мягкій фарфоръ приближается къ стеклу.

*Фриттовый фарфоръ* Сен-Клу и Севра, приобрѣвшій широкую извѣстность подъ названіемъ *vieux Sèvres (pâte tendre)* 1756—1805 г. благодаря своимъ изящнымъ формамъ, стилю рококо, своей прозрачности и блестящимъ краскамъ, совѣмъ не содержалъ каолина и скорѣе можетъ быть отнесенъ къ стекляннымъ, а не къ фарфоровымъ издѣліямъ. Смѣсь 60 ч. песку, 21,8—селитры, 7,2— $\text{NaCl}$ , 3,7—квасцовъ, 3,7—гипса и 3,7—соды подвергалась фриттованію, и къ 75 ч. такой „фритты“ прибавлялось 17 ч. мѣла и 8 ч. известковаго мергеля; небольшія количества клея или камеди придавали массѣ пластичность. Послѣ формованія издѣліе подвергалось первому обжигу, затѣмъ покрывалось свинцовой глазурью и обжигалось во второй разъ, при чемъ этотъ обжигъ былъ слабѣе перваго. Нанесенныя на фарфоръ краски легко сплавлялись со свинцовой глазурью и отличались сильнымъ блескомъ. Производство этого фарфора представляло большія затрудненія вслѣдствіе того, что масса легко спадалась. Краски, какъ напр. королевская синь (Co), красная помпадуръ (кассіевъ пурпуръ), красная зеленая, желтая и другія—обжигались одновременно съ глазурью, вжигались въ нее и потому проявляли большой блескъ. Въ настоящее время въ Севрѣ, на ряду съ твердымъ фарфоромъ и тонкой изящной каменной посудой, изготовляется и мягкій фарфоръ, но изъ другой массы.

Масса *англійскаго мягкаго фарфора* состоитъ большею частью изъ каолина и костяной золы, вслѣдствіе чего этотъ фарфоръ называется „*костянымъ фарфоромъ*“. Часто, кромѣ того, къ массѣ прибавляютъ пластической глины, корнштона (пегматитъ, выѣтрившійся кварцевый полевой шпатъ) и другихъ веществъ. Температура обжига низка, глазурь по большей части свинцовая, краски блестящія, вслѣдствіе примѣненія подглазурныхъ красокъ. Весьма цѣнятся издѣлія заводовъ Минтона и королевскаго фарфорового завода въ Ворчестерѣ. Обожженная масса, составленная изъ каолина, пластической глины, полевого шпата и костяной золы, носитъ названіе *pariana*, или подражающаго слоновой кости фарфора; его очень цѣнятъ за его теплый желтоватый тонъ (обусловливаемый дѣйствіемъ окислительнаго огня) и за малую прозрачность. Примѣняется онъ для изготовленія статуи и обыкновенно не подвергается глазурованию.

Къ числу мягкихъ фарфоровыхъ издѣлій относятся многіе виды *китайскаго* и *японскаго* фарфора, какъ напр. тонкостѣнный фарфоръ „*яичныхъ скорлупокъ*“ (*сею*). Всѣ восточно-азиатскіе фарфоры приготовляются изъ естественныхъ фарфоровыхъ глинъ, представляющихъ уже готовую массу, но частью богатыхъ флюсами, полевымъ шпатомъ и кварцемъ и бѣдныхъ глинянымъ веществомъ, такъ что, благодаря низкой температурѣ обжига, ихъ можно причислить къ мягкому фарфору. Обжигъ ихъ производится также только *одинъ разъ*. Зегеръ нашелъ въ японскихъ массахъ 25—35% глинянаго вещества, 20—35% полевого шпата и 40—45% кварца. На такой массѣ основная, богатая известью, глазурь пристаётъ гораздо лучше, чѣмъ на твердомъ фарфорѣ, а окрашенные свинцовыя эмали выходятъ весьма рельефно. Къ старымъ японскимъ твердымъ фарфорамъ относится фарфоръ „*имари*“; масса его содержитъ 49,1% глинянаго вещества, 14,3% кварца и 36,6% полевого шпата; такая смѣсь встрѣчается въ готовомъ видѣ въ природѣ. Глазурь состоитъ изъ той же массы и древесной золы.

Берлинскій фарфоровый заводъ выработалъ, въ подражаніе мягкому японскому фарфору, сортъ *зегеровскаго фарфора*, масса котораго составляется изъ 25% глинянаго вещества (летгейнская глина, близкая къ каолинамъ, но пластичная), 30% полевого шпата и 45% кварца; глазурь для этого фарфора имѣетъ составъ массы зегеровскаго нормальнаго кегля № 4 ( $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $8 \text{ SiO}_2$ ,  $1,4 \text{ CaO}$ ,  $0,6 \text{ K}_2\text{O}$ ), такъ что является богатой известью и кали, но не содержитъ свинца. Если замѣнить часть извести въ глазури эквивалентными количествами красящихъ металлическихъ окисловъ, то получаютъ прозрачныя или глухія окрашенные стекла, которые можно наносить въ видѣ пасты; блестящая глухая красная краска изъ закиси мѣди составлена въ подражаніе китайской красной. При обжиганіи фарфоровой массы въ окислительномъ огнѣ она пріобрѣтаетъ красивый кремовый цвѣтъ. Другіе сорта берлинскаго мягкаго фарфора представляютъ: очень прозрачный гехтовскій фарфоръ, не содержащій кварца, но очень богатый полевымъ шпатомъ (30 ч. петлицкаго каолина, 10 ч. пластичной глины, 60 ч. полевого шпата), и, наоборотъ, не содержащій полевого шпата мягкій фарфоръ, очень легко поддающійся формованію и особенно пригодный для пластическихъ издѣлій. Берлинскому заводу удалось, примѣняя именно мягкую фарфоровую массу, изготовлять большія, прочныя на воздухѣ стѣнные картины изъ илтъ, съ блестящими подглазурными красками.

### Каменный товаръ.

Къ числу издѣлій съ остеклованнымъ черепкомъ относятся издѣлія изъ каменнаго товара (глиняныя издѣлія), не просвѣчивающія, какъ фарфоръ, рѣдко обладающія бѣлымъ цвѣтомъ (высокіе сорта каменнаго товара), въ большинствѣ же случаевъ окрашенные въ сѣрый, желтый и бурый цвѣта (обыкновенный каменный товаръ); обжигаютъ его также при высокой температурѣ (соотвѣтствующей зегеровскому кеглю №№ 5—10, т. е.  $1230—1330^\circ$ ). Черепокъ представляетъ твердую, звонкую массу, которая не чертится сталью; она очень устойчива по отношенію къ химическимъ реагентамъ и довольно легко выдерживаетъ измѣненія температуры. Къ числу высшихъ сортовъ каменнаго товара принадлежатъ весьма близкія къ фарфору издѣлія Веджвуда, которые изготовлялись Веджвудомъ († 1795) въ Англіи; они пользовались большою славой, благодаря своей благородной формѣ и пластикѣ, наймѣнявшимъ античныя издѣлія; они бываютъ бѣлыя и цвѣтныя, глазурованные и неглазурованные. Еще и въ настоящее время эта фирма изготовляетъ издѣлія „*жасперъ*“—сосуды съ нѣжными бѣлыми рельефами на голубомъ или коричневомъ фонѣ. Вазы, красивыя бездѣлушки, фигурки изъ высшаго сорта каменнаго товара

въ настоящее время въ большомъ ходу и изготовляются повсюду (Японія, Севръ); онѣ бывають по большей части цвѣтныя, съ расплывшимися, получаемыми черезъ вжиганіе, люстровыми и налетными глазурями; часто имъ придаютъ весьма странныя формы. Скульпторы и архитекторы пользуются каменнымъ товаромъ, какъ матеріаломъ для рельефовъ, орнаментовъ для стѣнъ и для фасадовъ.

Къ числу среднихъ сортовъ каменнаго товара принадлежитъ *старинная германская посуда*, обычная для бюргера временъ реформации: пивныя кружки и художественно украшенные сосуды, по большей частью сѣраго цвѣта съ синимъ рисункомъ и богатыми орнаментами, а также издѣлія изъ бурой и красной каменной массы. Одна мѣстность въ Нассау (Хоръ у Кобленца) представляетъ и въ настоящее время центръ этой изстари существующей кустарной промышленности. Матеріаломъ для этихъ издѣлій служатъ огнеупорныя спекающіяся глины; обжигъ производится только одинъ разъ и безъ капселей, напр. въ кассельскихъ печахъ, пока масса не достигнетъ плотнаго спеканія и не станетъ твердой, какъ сталь. Вслѣдствіе того, что обжигъ длится нѣсколько дней, цѣна на эти издѣлія значительно выше, чѣмъ на обыкновенныя горшечныя издѣлія. Глазурь въ данномъ случаѣ является излишней; тѣмъ не менѣе часто, забрасывая въ печь поваренную соль, получаютъ тонкую *соляную глазурь*; поваренная соль, испаряясь, разлагается съ парами воды, содержащимися въ топочныхъ газахъ, выдѣляя соляную кислоту и образуя на издѣліяхъ тонкій плавкій покровъ двойныхъ натріевыхъ силикатовъ. Не менѣе цѣнятся и англійскій каменный товаръ бураго и чернаго цвѣта, производство котораго сосредоточено, главнымъ образомъ, въ Стаффордшайрѣ и въ лондонскомъ предмѣстьѣ Ламбеттѣ (заводъ Дултона).

Въ послѣднее время большіе размѣры приняло производство неглазурованного и глазурованного каменнаго товара для химической промышленности; для удовлетворенія потребностей послѣдней на объединенныхъ заводахъ (Марха, Рормана, Беттенгаузена), Эйскирхенскомъ, Фридрихсфельдскомъ, Фикенчерскомъ и Ауссигскомъ изготовляются такія издѣлія, какъ конденсационные сосуды для кислотъ, баллоны, башни, змѣевикъ, вставки для Гловеровой башни, реторты для перегонки цинка, насосы для кислотъ, тонко пришлифованные краны, сосуды для перевозки кислотъ вмѣстимостью до 4-хъ куб. метровъ при одномъ отдѣленіи и до 10 куб. метр. при нѣсколькихъ отдѣленіяхъ. Для крупной промышленности эти издѣлія такъ же важны, какъ платиновая посуда для лабораторій.

Сюда же можно отнести водопроводныя и сточныя трубы, обыкновенно покрытыя соляной глазурью, далѣе—твердыя плитки для половъ и троттуаровъ, „метлахскія плитки“, рансбаховскія плиты, а также сильно обожженные кирпичи—*клинкера*. Изготовленіе „энкаустическихъ“ цвѣтныхъ плитокъ производится по Минтону прессованиемъ сухого порошка глинъ (окрашенныхъ въ различный цвѣтъ, но обладающихъ одинаковой усадкой) и послѣдующимъ затѣмъ обжиганіемъ при высокой температурѣ.

Переходъ къ обыкновеннымъ горшечнымъ издѣліямъ составляетъ посуда изъ *Бунцлау*, глазурованная снаружи, богатой щелочью (при недостаткѣ щелочи можно прибавить поташа), бурой глиной (глинистой глазурью), внутри же бѣлая отъ покрывающей ее глазури, состоящей изъ смѣси отмученнаго мѣла и полевого шпата и не содержащей свинца; обжигъ производится безъ капселей при высокой температурѣ (1300°) до сильнаго спеканія.

### Издѣлія съ пористымъ черепкомъ.

#### Ф а я н с ъ.

*Фаянсомъ* называютъ глазурованные глиняныя издѣлія, имѣющія землистый изломъ, бѣлый или почти бѣлый черепокъ, покрытый прозрачной свинцовой глазурью, напоминающія фарфоръ; обжигаются они слабѣе, чѣмъ фарфоръ, такъ

что черепокъ остается пористымъ. Глазурь въ данномъ случаѣ необходима для приданія издѣлію плотности (непроницаемости), а также лучшаго внѣшняго вида. Фаянсъ чертится сталью, болѣе ломокъ, чѣмъ фарфоръ, но довольно легко переноситъ значительныя измѣненія температуры. Масса фаянса составляется изъ пластической глины, обжигающейся съ бѣлымъ цвѣтомъ, и огнеупорной, какъ напр. лѣтгайнская глина у Мейссена, съ прибавленіемъ песку (кварца) и полевого шпата для „твердаго“ фаянса, или преимущественно извести или мѣла—для „мягкаго“.

Глазурь обыкновенно—свинцовая, приготовляемая изъ смѣси глины, кварца, щелочи и сурика, точку плавленія которой легко регулировать, измѣняя содержаніе свинца въ смѣси; но такая свинцовая глазурь при глинахъ съ небольшимъ содержаніемъ кремневой кислоты легко покрывается тончайшими волосяными трещинами. Если содержаніе свинца не было особенно высоко и если глазурная смѣсь, содержащая свинцовый окиселъ, была хорошо проплавлена, то нѣтъ повода опасаться перехода свинца въ растворъ, при дѣйствіи на глазурь жидкостей, содержащихъ уксусную кислоту. Можно также получить безцвѣтную, не содержащую свинца глазурь при помощи *борной кислоты*, если требуется, чтобы глазурь обладала необходимой для фаянса низкой точкой плавленія. Глазурь съ борной кислотой начинаетъ примѣняться широко, но не вполне устраняетъ примѣненіе окиси свинца.

Фаянсовые издѣлія обжигаются дважды въ капселяхъ: первый разъ безъ глазури при температурѣ, соответствующей 1—10 зегеровскимъ кеглямъ, второй разъ съ глазурью при значительно болѣе низкой температурѣ, соответствующей 0,9—3 зегеровскимъ кеглямъ. Такъ какъ усадка фаянса гораздо меньше, чѣмъ у фарфора, и такъ какъ фаянсъ не подвергается размягченію, то можно ставить обжигаемые предметы, раздѣляя ихъ глиняными призмами, въ капсели въ большомъ числѣ другъ на друга и рядомъ. Они не прикасаются другъ къ другу своимъ дномъ, и потому удаленіе глазури въ какомъ-либо мѣстѣ съ издѣлія является излишнимъ, въ чемъ и проявляется различіе отъ фарфора. Случаи порчи издѣлій вслѣдствіе растрескиванія и съеживанія при обжиганіи весьма рѣдки, и вообще все производство гораздо проще и дешевле, чѣмъ производство фарфора. Краски почти всегда наносятся на черепокъ передъ глазурованіемъ, а потому примѣняются подглазурныя краски; рисунки наносятся при помощи шаблоновъ или же наклеиваніемъ тонкой бумаги, на которой рисунокъ напечатанъ смоляными красками; по смачиваніи водой такая бумага легко снимается прочь, оставляя рисунокъ на фаянсовомъ издѣліи (подобно переводнымъ картинкамъ). Очень употребительно опрыскиваніе издѣлій красками при помощи пульверизатора со сжатымъ воздухомъ. Такъ какъ масса никогда не имѣетъ вполне бѣлаго цвѣта, то на нее наносятъ сильно расплывающуюся синюю краску или же окрашиваютъ фонъ въ кремовый цвѣтъ при помощи титановой кислоты.

### Маіолика и горшечная (гончарная) посуда.

Однимъ изъ старѣйшихъ и лучшихъ европейскихъ фаянсовъ является *итальянская маіолика* эпохи возрожденія; издѣлія эти изготовлялись изъ болѣе или менѣе окрашенныхъ глинь, подвергшихся обжигу съ сохраненіемъ пористости, покрытыхъ глухой бѣлой оловянно-свинцовой глазурью и художественно разрисованныхъ, главнымъ образомъ, голубыми и бурными красками, часто же покрытыхъ рубиново-красной металлической лѣстрой (Губбіо, Дерута). Въ 17-мъ столѣтіи у состоятельныхъ классовъ была въ большомъ ходу столовая голландская посуда изъ Дельфты, также представляющая окрашенную пористую массу съ глухой бѣлой оловянно-свинцовой глазурью. Посуда эта, съ синими рисунками, подражавшими китайскому фарфору, служила для замѣны этого послѣдняго, весьма дорогого товара, пока не была постепенно вытѣснена на рынокъ европейскимъ фарфоромъ. Изготавливаемая въ настоящее время маіолика имѣютъ весьма разнообразную форму и представляютъ собой



художественную посуду, вазы, фигуры; известны венгерскія маіолики съ люстровой глазурью, получаемой изъ  $\text{CuO}$  въ восстановительномъ пламени, и другія, быстро смѣняющія другъ друга подъ вліяніемъ недолговѣчной моды.

*Печныя кафли* представляютъ собой маіолики или гончарныя издѣлія изъ разныхъ сортовъ глины со свинцовой глазурью; если онѣ должны быть окрашены въ бѣлый цвѣтъ, то глазурь дѣлаютъ глухой прибавленіемъ „оловянной золы“. Обыкновенные сорта товара обжигаются съ глазурью только одинъ разъ, болѣе тонкіе сорта—дважды. Формованіе производится механическимъ прессованіемъ въ гипсовыхъ формахъ; если обжигъ ведется безъ капселей, то его надо вести на древесномъ топливѣ. Глазурь для кафлей въ старинныхъ германскихъ печахъ окрашивали въ зеленый цвѣтъ окисью мѣди, въ бурый—перекисью марганца.

Къ фаянсу примыкаетъ обыкновенная горшечная посуда, окрашенная въ желтый, красный, бурый и сѣрый цвѣта; для массы употребляется обыкновенная горшечная глина, болѣе или менѣе легкоплавкая, благодаря чему обжигъ ведется при низкой температурѣ. Глазурь, представляющая смѣсь глины и глета съ окрашивающими ее металлическими окислами, часто содержитъ такія большія количества свинца ради пониженія точки ея плавленія, что часть свинца изъ глазури можетъ переходить въ содержащія уксусную кислоту жидкости; такая глазурь запрещена закономъ, если при получасовомъ кипяченіи въ сосудѣ четырехпроцентнаго раствора уксусной кислоты въ растворъ переходитъ свинецъ. Глазурь наносится или погруженіемъ сухого сосуда въ жидкую глазурь, или обливаніемъ его жидкой глазурью, или обсыпаніемъ сухимъ порошкомъ глазури; часто до глазурованія сосудовъ еще подвергается *ангобажу*—покрытію тонкимъ слоемъ бѣлой или цвѣтной глиняной массы. Обжиганіе производится до расплавленія глазури, что происходитъ часто уже въ началѣ краснаго каленія.

*Терракота* получается изъ глинъ, приобретающихъ при обжигѣ желтый или красный цвѣтъ, или же изъ искусственно окрашенныхъ глинъ; по обжиганіи масса остается пористой; терракота употребляется для изготовленія орнаментовъ для построекъ, статуэтокъ, глиняныхъ трубокъ, цвѣточныхъ горшковъ, цилиндровъ для гальваническихъ батарей, дренажныхъ трубъ и охлаждающихъ сосудовъ для воды и проч.; издѣлія эти причисляются къ гончарному товару. Такъ называемые *алькаразасъ* (Испанія)—сосуды, служащіе для охлажденія питьевой воды въ южныхъ странахъ,—готовятъ изъ обожженной глины, къ которой примѣшиваютъ еще для увеличенія ея пористости уголь, при обжигѣ выгорающій.

## К и р п и ч и.

Обыкновенные кирпичи и кровельная черепица представляютъ собой пористыя глиняныя издѣлія, обожженные до начала спеканія. Для лучшихъ сортовъ кирпича, облицовочнаго, форменнаго, пустотѣлаго, терракотоваго кирпича, а также для желобчатой фальцовой черепицы употребляются бѣдныя известью глины, дающія твердую массу при обжиганіи около  $1000^{\circ}$ , что соответствуетъ зегеровскимъ кеглямъ отъ 010 до 05 (глины съ болѣе высокой степенью спеканія требуютъ слишкомъ много топлива); такія глины приобретаютъ послѣ обжига чистый кирпичнокрасный или блѣдножелтый цвѣтъ (ср. стр. 251); и обладаютъ средней пластичностью, такъ что поддаются формованію въ прессахъ въ длинную ленту. Обыкновенные кирпичи, кирпичи, идущіе на забутку свода, дѣлаются часто изъ весьма плохихъ, богатыхъ известью (известковыхъ) глинъ и глинистыхъ мергелей, особенно на кирпичныхъ заводахъ около большихъ городовъ, гдѣ не имѣется лучшихъ глинъ. Глины съ  $30\% \text{CaCO}_3$  еще могутъ идти въ дѣло, если только углекальщевая соль находится въ нихъ въ тонко измелченномъ состояніи и потому при обжигѣ связывается въ силикатъ. Не годятся вовсе глины, содержащія болѣе крупныя включенія, особенно куски известняка, изъ которыхъ при обжигѣ образуется свободная жидкая известь; непригодны также глины съ примѣсью желѣзнаго колчедана или гипса. Обжигаются кирпичи по большей части въ кольцевыхъ печахъ; лучшіе сорта—въ газовыхъ камерныхъ печахъ; высушенные предварительно кирпичи сначала должны быть подвергнуты „шмахованію“, т. е. воздушному прогреву (стр. 201), во избѣжаніе растрескиванія ихъ; нужно также предохранять ихъ отъ попаданія на нихъ воды, такъ какъ отъ послѣдней цвѣтъ ихъ утрачиваетъ чистоту.

*Клинкерами* называются кирпичи, послѣ обжига твердые, плотные, „звонкіе“ и непроницаемые для воды; они тяжелы, очень прочны и служатъ долго; темная окраска ихъ вызывается присутствіемъ силиката закиси желѣза. Клинкера готовятъ только изъ такихъ глинъ, точка плавленія которыхъ лежитъ значительно выше температуры спеканія въ плотную массу; употребляютъ клинкера для подводныхъ построекъ, фундаментовъ, троттуаровъ. Иногда и кровельная черепица обжигается подобно клинкерамъ. Синевато-черные кирпичи и черепицу получаютъ при обжигѣ въ восстановительномъ пламени (при помощи „*Blau-dämpfen*“, при чемъ въ огонь прибавляется дегтярное масло); еще легче достигается черная матовая окраска при помощи нанесенія на кирпичъ содержащей желѣзо глазури. Для глазурованныхъ кирпичей употребляется окрашенная землистая или свинцовая глазурь, послѣ нанесенія которой кирпичи подвергаются второму обжигу въ особыхъ печахъ. Такая глазурь должна выдерживать переменныя погоды.

Обыкновенный кирпичъ въ Германіи имѣетъ нормальные размѣры  $25 \times 12 \times 6,5$  сантим. и вѣситъ  $3-3\frac{1}{2}$  кгр.; онъ долженъ выдерживать давленіе въ 120 кгр. на 1 кв. сантим., клинкеръ же въ 300 кгр. Кирпичъ долженъ выдерживать возможно болѣе значительныя измѣненія погоды. Сопротивленіе его разрушительному вліянію погоды (сопротивленіе морозу) испытывается посредствомъ 25-кратнаго охлажденія его до  $-15^{\circ}$  и слѣдующаго каждый разъ за этимъ погруженія въ воду съ температурой въ  $+20^{\circ}$ . При дѣйствіи соляной кислоты на превращенный въ порошокъ кирпичъ не должна выдѣляться углекислота; при дѣйствіи на такой порошокъ воды послѣдняя не должна извлекать изъ него никакихъ растворимыхъ солей.—Образованіе весьма нежелательныхъ бѣлыхъ вывѣтровъ на кирпичахъ происходитъ въ большинствѣ случаевъ благодаря присутствію сѣрнистыхъ солей, которыя или содержатся въ глинѣ, или же образуются при дѣйствіи сѣрнистой кислоты печныхъ газовъ. Кромѣ того, они могутъ постепенно образовываться въ кирпичѣ изъ находящагося въ немъ желѣзнаго колчедана или вслѣдствіе дѣйствія составныхъ частей цемента; въ послѣднемъ случаѣ они постоянно возобновляются при сырой погодѣ даже на старыхъ стѣнахъ. Прибавленіе къ сырой глинѣ углебариевой соли и хлористаго барія только отчасти устраняетъ этотъ недостатокъ; лучшихъ результатовъ можно достигнуть примѣненіемъ лучшей глины и тщательнымъ обжигомъ.

### Огнеупорные матеріалы.

Подъ огнеупорностью, въ сущности, слѣдуетъ подразумѣвать не только неспособность плавиться при обыденныхъ температурахъ печей, но и устойчивость по отношенію къ химическимъ реагентамъ. Стѣнки печи, отопливаемой газообразнымъ топливомъ, страдаютъ менѣе при одной и той же температурѣ, чѣмъ стѣнки печи, подвергающейся дѣйствію улетучивающейся съ пламенемъ золы при каменноугольномъ отопленіи, или же печи, въ которой находятся горшки съ расплавленнымъ стекломъ. Болѣе устойчивыми по отношенію къ основнымъ веществамъ, какъ напр. цементъ, являются основные же матеріалы, по отношенію же къ расплавленному стеклу—кислые, богатые содержаніемъ кремнекислоты матеріалы. Наиболѣе употребительное нейтральное огнеупорное вещество есть чистая, бѣдная плавнями *глина*, называемая въ обожженномъ видѣ *шамоттомъ*, затѣмъ болѣе низкаго качества каолины и довольно часто встрѣчающіяся сланцевыя глины, при обжигѣ приобретающія желтоватый цвѣтъ, а также пластическія глины, плавящіяся не ниже температуры, соотвѣтствующей зегеровскому кеглю № 26 ( $1650^{\circ}$ ), и иногда труднѣе, чѣмъ платина. Славятся, напр., огнеупорныя глины въ каменноугольныхъ мѣсторожденіяхъ въ бассейнѣ Саары, около Мюльгейма, Кобленца (Фаллендаръ), Гроссальмероде, Пассау, Клингенберга, Геттенлейтельгейма, Саарау, Гарнкирка (Шотландія) и др.

Богатыя глиноземомъ глины, съ содержаніемъ почти 1 мол.  $Al_2O_3$  на 2 мол.  $SiO_2$ , называются „нейтральными“; богатые кремнекислотой носятъ названіе „кислыхъ“; первыя жирнѣе послѣднихъ. Большіе шамоттовые камни, примѣняемые для основанія и нижней части горна доменныхъ печей, для коксовальныхъ и цементнообжигательныхъ печей, изготовляются изъ нейтральныхъ глинъ, кирпичи для мартеновскихъ печей, стеклоплавильные горшки и ванны—изъ кислыхъ глинъ. Часть глины обжигаютъ сначала въ паломтѣ, затѣмъ послѣдній размалывается и вмѣстѣ съ той же сырой глиной формуется въ кирпичи;

жирные глины допускают прибавление больших количеств шамотта, чѣмъ тощія. Затѣмъ кирпичи высушиваютъ и обжигаютъ, напр., въ газовыхъ камерныхъ печахъ при температурѣ, соответствующей зегеровскимъ кеглямъ №№ 9—12, до сильнаго спеканія въ возможно болѣе плотную, звонкую массу; благодаря этому они представляютъ меньше точекъ, открытых дѣйствию химическихъ агентовъ, и при послѣдующемъ употребленіи уже не даютъ сильной усадки. Для ретортъ газовыхъ заводовъ, которыя должны выдерживать сильныя измѣненія температуры, употребляется крупнозернистый шамоттъ.

Еще болѣшую огнеупорность и большее преобладаніе основного характера обнаруживаютъ *бокситовые кирпичи*, которые формуется изъ бѣднаго желѣзного боксита и богатыхъ глиноземомъ пластическихъ глинъ и сильно обжигаются; они содержатъ до 60%  $Al_2O_3$ , даютъ очень сильную усадку и въ химическомъ отношеніи устойчивѣе чистыхъ шамоттовыхъ кирпичей. Затѣмъ слѣдуетъ упомянуть недавно появившійся *корундовый огнеупорный матеріалъ*, содержащій кристаллическую окись алюминія; лучший сортъ боксита сплавляютъ въ электрической печи или же берутъ корундъ, получаемый по способу Гольдшмидта (стр. 10), и обжигаютъ его съ каолиномъ въ „корундовую массу“; послѣдняя выдерживаетъ накаливаніе въ пламени гремучаго газа. Точно такъ же на обыкновенные шамоттовые кирпичи наносятъ съ одной стороны слой, толщиной въ 1 сант., изъ смѣси корунда (дѣямантина) съ небольшимъ количествомъ сырой глины и обжигаютъ, пока этотъ слой не превратится въ прочную массу.

Для плавки тигельной стали служатъ *графитовые тигли*. Графитъ (изъ Пассау или Цейлона), въ случаѣ надобности отмученный и очищенный посредствомъ  $HCl$ , смѣшивается съ огнеупорной глиной, формуется и обжигается безъ доступа воздуха; графитъ при этомъ играетъ роль матеріала, дѣлающаго глину болѣе тощей, а затѣмъ, при употребленіи въ дѣло тигля, служить восстанавливающимъ средствомъ. Для горновъ доменныхъ печей вводятся въ употребленіе чистые угольные кирпичи, получаемые изъ коксового порошка и каменноугольнаго дегтя; эту массу прессуютъ въ кирпичи и обжигаютъ въ шамоттовыхъ муфеляхъ до полученія твердой, звонкой массы; связующимъ веществомъ являются составныя части зола кокса.

Высокой степенью огнеупорности отличаются *кислые кварцевые, силикатные кирпичи*, которые, подъ именемъ „динасовыхъ кирпичей“, впервые стали изготовляться въ Англіи; они содержатъ около 95%  $SiO_2$  въ формѣ крупнозернистаго кварцита, къ которому примѣшивается возможно меньшее количество ѣдкой извести; полученная масса обжигается такъ, что зерна склеиваются расплавленнымъ известковымъ силикатомъ. Хорошіе кирпичи такого рода получаютъ только изъ опредѣленныхъ чистыхъ кварцитовъ (Рейнскія провинціи). Кварцитъ, если нужно, отмученный и прокаленный, смѣшиваютъ въ измельченномъ видѣ съ 3% ѣдкой извести (известковаго молока), прессуютъ въ формахъ, даютъ отвердѣть и высохнуть на воздухѣ и обжигаютъ при температурѣ, соответствующей зегеровскому кеглю № 17 и выше. Кварцъ обладаетъ важнымъ свойствомъ: онъ не только не даетъ усадки, но даже увеличивается въ огнѣ въ объемѣ (до 3%); поэтому кварцевые кирпичи особенно пригодны для сводовъ стеклоплавильныхъ печей, для мартеновскихъ печей и проч. Изъ смѣсей (соответствующаго состава) кварцеваго песка и глины обжигаются кирпичи, которые въ огнѣ не даютъ усадки, не увеличиваются въ объемѣ.

*Основные магнезитовые и доломитовые кирпичи* примѣняются для футеровки бессемеровскихъ конверторовъ при томасовскомъ процессѣ, а также для пода пламенныхъ печей при основномъ способѣ полученія литого желѣза. Молотый магнезитъ  $MgCO_3$  (Эвбея, Штирія) обжигается при температурѣ зегеровскихъ кеглей №№ 17—24, при чемъ, благодаря небольшому содержанію въ немъ  $SiO_2$  и  $Fe_2O_3$ , спекается; такая „спекшаяся“ магнезія снова перемалывается, затѣмъ замѣшивается съ небольшимъ количествомъ воды и декстрина, прессуется въ кирпичи и въ такомъ видѣ снова сильно обжигается. Желѣзодѣлательные заводы по большей части пользуются болѣе дешевымъ доломитомъ, который послѣ обжиганія смѣшивается съ каменноугольнымъ дегтемъ и прессуется. Кирпичи изъ чистой извести не пригодны для томасовскаго процесса въ конверторахъ, такъ какъ известь легко соединяется съ  $P_2O_5$  и притягиваетъ воду, тогда какъ спекшаяся магнезія весьма индифферентна по отношенію къ водѣ. Точка плавленія чистой, не содержащей кремнекислоты, магнезіи лежитъ выше, чѣмъ точка плавленія  $CaO$  и  $Al_2O_3$ ; Берлинская фарфоровая мануфактура изготовляетъ для продажи *магнезійную посуду* для электрическихъ печей, съ сильно обожженнымъ, тонко пористымъ черепкомъ; такая посуда выдерживаетъ сильныя измѣненія температуры и не поддается дѣйствию расплавленныхъ щелочей.

## Газовое освѣщеніе.

Лит.: *Schilling*, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 1879 и 1892.—*Drehschmidt*, Leuchtstoffe in Muspratt, „Technische Chemie“, 1896.—*Schäfer*, Einrichtung eines Gaswerks 1903.—*Böhme*, Das Gasglühlicht, 1905.—*Vogel*, Handbuch für Acetylen, 1904.

Газовое освѣщеніе изобрѣтено въ Англіи. Выдѣляющійся при сухой перегонкѣ каменнаго угля газъ былъ впервые примѣненъ англичаниномъ *Мёрдокъ* въ 1792-мъ году, для освѣщенія своего дома и мастерскихъ, а въ 1803-мъ году для освѣщенія большого механическаго завода Дж. Уатта; въ 1813-мъ году улицы Лондона были освѣщены газомъ, послѣ того какъ всѣ части газоваго завода: реторты, гидравлика, конденсаторы, очистители, регуляторы, газгольдеры, а также газовые часы—были выработаны Самуэлемъ *Клеггомъ*. Характерно то обстоятельство, что нынѣ употребляемые на газовыхъ заводахъ аппараты построены на принципахъ, данныхъ еще Клеггомъ. Въ 1815-мъ году газовое освѣщеніе было введено въ Парижѣ, въ 1826-мъ году въ Берлинѣ и Ганноверѣ, въ 1838-мъ году въ Лейпцигѣ. Одновременно съ Мёрдокомъ французъ *Лебонъ* указалъ на возможность пользоваться для освѣщенія газомъ, получаемымъ при сухой перегонкѣ дерева, но послѣдній не могъ конкурировать съ газомъ изъ каменнаго угля. Вообще освѣщеніе улицъ (масляными фонарями) въ Парижѣ появилось съ 1667-го года, въ Лейпцигѣ съ 1701-го года; большое улучшение, внесенное газовымъ освѣщеніемъ, состояло въ особенности въ централизациі приготовления и расходовапія газа.

Еще и въ настоящее время наибольшее количество газа потребляется въ Англіи. Въ 1904-мъ году здѣсь было получено изъ 16 мил. тоннъ каменнаго угля 4600 мил. куб. метровъ газа (106 куб. метр. на 1 душу населенія); изъ этого количества Лондонъ потребилъ 1300 мил. куб. метровъ (225 куб. метровъ на душу), т. е. столько же, сколько вся Германія, гдѣ на 1 душу приходится 22 куб. метра; въ Берлинѣ получено и потреблено въ 1904-мъ году 250 мил. куб. метровъ газа (125 куб. метровъ на душу). Нѣсколько десятилѣтій свѣтильный газъ господствовалъ въ освѣщеніи (съ 1865 г. на ряду съ керосиномъ), и за это время въ техникѣ газоваго освѣщенія не было сдѣлаво замѣтныхъ успѣховъ. Оживленіе въ этой области началось съ 1885 г., благодаря введенію электрическаго освѣщенія; *газокалильная горѣлка Ауэра* составляетъ эпоху въ газовомъ освѣщеніи и въ дѣлѣ освѣщенія вообще. Въ настоящее время за господство борются газокалильное освѣщеніе, карбурированный газъ, ацетиленъ и электрическое калильное освѣщеніе. Почти столько же свѣта, какъ отъ газа, въ Германіи получается отъ керосина; въ 1905-мъ году послѣдняго потреблено 950000 тоннъ, что равносильно около 1000 мил. куб. метровъ свѣтильнаго газа. Важнымъ потребителемъ свѣтильнаго газа сталъ домашній очагъ, потребляющій его для *варки* пищи.

Развитіе газоваго освѣщенія въ городахъ Германіи можно иллюстрировать слѣдующими цифрами, относящимися къ городу Ганноверу:

| Годы | Общее потребленіе | На 1 душу  | Для варки пищи и для<br>полученія энергіи | Для освѣщенія<br>улицъ | Потеря |
|------|-------------------|------------|-------------------------------------------|------------------------|--------|
| 1851 | 754,000 куб. м.   | 17 куб. м. | —                                         | 24,5%                  | 11,4%  |
| 1869 | 3.934,000 " "     | 40 " "     | —                                         | 15,1 "                 | 12,8 " |
| 1891 | 13.800,000 " "    | 70 " "     | 13,6%                                     | 17,0 "                 | 3,9 "  |
| 1903 | 27.731,000 " "    | 86 " "     | 47,8 "                                    | 9,4 "                  | 3,3 "  |

Значительный рост за последние 15 лет приходится, главным образом, на долю потребления газа для варки пищи (потребление газа для получения энергии—невелико); приходящееся на 1 душу количество газа, идущего на освещение, за это время едва увеличилось, частью вследствие введения электрического освещения, частью же вследствие экономии в потреблении газа, достигаемой благодаря газокальным горелкам. Потеря газа сильно уменьшилась с 1891 г., вследствие замены старой сети газопроводных труб новыми.

*Сухая перегонка.* Светильный газ не содержится в готовом виде в каменном угле, но образуется из составных частей последнего только при процессе „сухой перегонки“, которую правильнее было бы назвать „перегонкой продуктов разложения“ или „разлагающей перегонкой“. Многие органические вещества неспособны перегоняться без разложения даже и в вакууме или в струе пара; таковы, напр.: углеводы, сахар, клетчатка и древесина,—вообще органические вещества, молекулы которых содержат большое количество атомов и богаты кислородом. При нагревании в реторте кусков дерева, сначала улетучивается механически связанная вода; начиная от  $150^{\circ}$ , освобожденное от воды вещество древесины начинает разлагаться; при перегонке продуктов разложения здесь, как и во всех случаях, газообразные элементы водород, кислород и азот улетучиваются вместе с частью углерода в виде простых и легко летучих соединений, как напр.: в виде вновь образовавшейся воды, углекислоты, окиси углерода, метана, аммиака и проч., а другая часть углерода остается в виде угля. При всякой сухой перегонке получаются: а) газы, б) водянистый перегонь, в) дегтеобразный перегонь и д) уголь, в качестве неперегоняющегося остатка. В крупной промышленности сухой перегонке подвергают дерево, бурый уголь, каменный уголь, а также кости, некоторые масла и свекловичную барду, при чем задачей такой перегонки является получение новых, более ценных продуктов.

Продукты сухой перегонки каменного угля существенно отличаются от продуктов перегонки дерева и бурого угля. Вследствие незначительного содержания кислорода в каменном угле, получаемый из последнего газ беден  $\text{CO}_2$ , летучий перегонь его состоит преимущественно из углеводородов и бедных кислородом фенолов; остаток кокса весьма значителен; наоборот, богатая кислородом древесина дает газ, богатый  $\text{CO}_2$  (30 до 40% по объему) и  $\text{CO}$ , много уксусной кислоты и немного древесного угля. Каменный уголь для своего разложения требует температуры от красно- до блужающего жара, и это служит отчасти причиной, почему каменноугольный деготь состоит преимущественно из ароматических соединений; наоборот, дерево вполне разлагается уже при  $200\text{--}400^{\circ}$  и в качестве дистиллята дает преимущественно соединения жирного ряда.

Из двух отраслей крупной промышленности, ведущих сухую перегонку каменного угля, задачей газовых заводов является получение больших количеств сильно светящего газа; кокс же, газовая вода, каменноугольная смола и проч.—играют здесь роль побочных продуктов; наоборот, коксовые печи стремятся получить побольше хорошего твердого кокса для железнорудных заводов, газ же и прочие побочные продукты используются ими настолько, насколько это соединимо с получением хорошего кокса. Главное различие этих производств состоит в следующем. Хороший светильный газ должен содержать богатые углеродом углеводороды,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и пр., а так как при продолжительном нагревании, до  $1000^{\circ}$  и выше, эти последние разлагаются на углерод и метан и, соответственно, водород, то газовые заводы должны по возможности устранять такое разложение посредством применения небольших реторт и быстрого отведения получающихся газов. Наоборот, при производстве кокса распадение этому содействуют, ведя нагревание в больших печах, чтобы получить побольше и более плотного кокса.

Въ качествѣ сырого матеріала газозаводы употребляютъ газовые угли, дающіе (стр. 14) много содержащихъ углеродъ газовъ; эти угли содержатъ много водорода и 5—5,5%, но не меньше, кислорода. Наилучшій газовый уголь—англійскій „кеннельскій уголь“—уже весь выработанъ; Германія располагаетъ хорошими газовыми углями въ Рурской области, въ Верхней Силезии и въ бассейнѣ Саары. Иногда къ такимъ каменнымъ углямъ прибавляютъ немного бурого угля, а также заграничнаго жирнаго угля (Ölkohle); изъ одного же бурого угля нельзя получить хорошаго свѣтильнаго газа; еще менѣе возможно это, если въ качествѣ сырого матеріала взять дерево или торфъ. Содержащійся въ каменномъ углѣ азотъ (1—2%) при сухой перегонкѣ переходитъ въ дистиллятъ частью въ видѣ амміака, частью въ видѣ азота, частью же остается въ коксѣ (стр. 143); сѣра (0,2—1,5%), поскольку она летуча, почти вся переходитъ въ сырой газъ въ видѣ сѣроводорода.

На берлинскомъ городскомъ газовомъ заводѣ выходъ изъ 1 тонны верхне-и нижнесилезскаго каменнаго угля въ 1900/01 году составлялъ:

|          |                                       |
|----------|---------------------------------------|
| 156 кгр. | = 287 куб. метр. газа (уд. вѣсъ 0,42) |
| 685 "    | кокса                                 |
| 50 "     | каменноугольной смолы                 |
| 80 "     | газовой воды (безъ промывныхъ водъ)   |
| 29 "     | потери                                |
| 1000     |                                       |

Содержаніе главныхъ составныхъ частей въ хорошемъ свѣтильномъ газѣ слѣдующее:

|                        | неочищенный         | очищенный     |
|------------------------|---------------------|---------------|
| Водородъ . . . . .     | около 46% по объему | 49% по объему |
| Метанъ . . . . .       | 32 " " "            | 34 " " "      |
| Окись углерода . . . . | 8 " " "             | 8 " " "       |
| Тяжелые углеводороды.  | 4 " " "             | 4 " " "       |
| Сѣроводородъ . . . . . | 1 " " "             | — " " "       |
| Амміакъ . . . . .      | 1 " " "             | — " " "       |
| Углекислота . . . . .  | 4 " " "             | 1 " " "       |
| Азотъ . . . . .        | 4 " " "             | 4 " " "       |
|                        | 100%                | 100%          |

„Тяжелые“ углеводороды, которые, главнымъ образомъ, обуславливаютъ свѣтимость газа, состоятъ изъ паровъ бензола,  $C_6H_6$ , (1% по объему), этилена,  $C_2H_4$ , (2—2½% по об.) и ацетилена,  $C_2H_2$ , вмѣстѣ съ ихъ гомологами. Преобладающіе всегда водородъ, метанъ  $CH_4$  и окись углерода  $CO$  горючи и даютъ много тепла, но мало свѣта.  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$  и  $N$  представляютъ вредныя примѣси; первые два при очисткѣ газа должны быть совершенно удалены. Точно такъ же необходимо удалять находящіеся въ неочищенномъ газѣ небольшія количества  $HCN$  и  $CS_2$ .

Количество получающагося газа, а также и его составъ весьма разнообразны, не только въ зависимости отъ матеріала, но и отъ способа нагреванія. Одна тонна англійскаго угля при различныхъ температурахъ давала:

| Температура                 | Объемъ газа    | Сила свѣта одинак. объемовъ газа | Сила свѣта газа изъ одинак. колич. угля |
|-----------------------------|----------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
| 1) Темнокрасное каленіе . . | 234 куб. метра | 20,5 свѣчей . . . . .            | 34                                      |
| 2) Свѣтлоокрасное " . .     | 275 " "        | 17,8 " . . . . .                 | 35                                      |
| 3) Свѣтлооранжевое " . .    | 340 " "        | 15,6 " . . . . .                 | 37                                      |

Такимъ образомъ, при наивышей температурѣ получается наибольшій выходъ газа, но съ наименьшей свѣтлостью, хотя на данную навѣску угля получается наибольшій выходъ свѣта. Составъ свѣтлительнаго газа былъ слѣдующій:

|    | H          | CH <sub>4</sub> | CO       | Тяж. угле-<br>водороды | N       |
|----|------------|-----------------|----------|------------------------|---------|
| 1) | 38,1 об. % | 42,7 %          | 8,7 %    | 7,6 %                  | 2,9 %   |
| 2) | 43,8 " "   | 34,5 " "        | 12,5 " " | 5,8 " "                | 3,4 " " |
| 3) | 48,0 " "   | 30,7 " "        | 14,0 " " | 4,5 " "                | 2,8 " " |

Абсолютное количество газовъ изъ одной тонны угля было въ куб. метр.:

|    | H          | CH <sub>4</sub> | CO         | Тяж. угле-<br>водороды | N              |
|----|------------|-----------------|------------|------------------------|----------------|
| 1) | 89,0 к. м. | 99,8 к. м.      | 20,4 к. м. | 17,6 к. м.             | 6,8 куб. метра |
| 2) | 120,1 " "  | 94,7 " "        | 34,3 " "   | 16,0 " "               | 9,4 " "        |
| 3) | 163,3 " "  | 104,4 " "       | 47,5 " "   | 15,3 " "               | 9,1 " "        |

Отсюда слѣдуетъ, что свѣтящая способность газа не вполне точно пропорціональна содержанию въ немъ тяжелыхъ углеводородовъ.

Еще большее различіе замѣчается въ составѣ каменноугольнаго свѣтлительнаго газа въ различныхъ стадіяхъ перегонки. Саарскій уголь, содержащій 77,2% C, 5,0% H, 9,3% O, 2,0% H<sub>2</sub>O и 6,5% золы, далъ 17,7% по вѣсу = 302 куб. метра газа изъ одной тонны угля; газъ этотъ по очисткѣ состоялъ:

|                             | H          | CH <sub>4</sub> | CO      | Тяж. угле-<br>водороды | CO <sub>2</sub> | Остатокъ |
|-----------------------------|------------|-----------------|---------|------------------------|-----------------|----------|
| 1) первый періодъ перегонки | 28,3 об. % | 46,6 %          | 9,4 %   | 9,4 %                  | 4,0 %           | 2,3 %    |
| 2) " " "                    | 49,0 " "   | 31,7 " "        | 8,1 " " | 4,3 " "                | 2,0 " "         | 4,9 " "  |
| 3) " " "                    | 55,3 " "   | 27,2 " "        | 8,8 " " | 1,7 " "                | 1,8 " "         | 5,2 " "  |
| Средняя проба . . . . .     | 45,2 " "   | 35,0 " "        | 8,6 " " | 4,4 " "                | 2,0 " "         | 4,8 " "  |

Вначалѣ послѣ испаренія воды изъ угля выдѣляется наилучшій, наиболѣе богатый тяжелыми углеводородами, газъ, тогда какъ подъ конецъ перегонки идетъ плохой, богатый содержаніемъ водорода, газъ.

## 1. Полученіе сырого газа.

1) *Ретортныя печи.* Для перегонки угля служатъ цилиндрическія шмоттовыя реторты, замѣнявшія въ настоящее время чугуныя реторты, которыя примѣнялись вначалѣ; такіе реторты вѣшываются въ горизонтальномъ положеніи по 5—9 въ одну общую печь. Горючимъ матеріаломъ въ ретортныхъ печахъ служитъ воздушный или смѣшанный газъ, получаемый изъ кокса въ газогенераторѣ, расположенномъ около или подъ ретортной печью, при чемъ для полученія его достаточно лишь части кокса, остающагося послѣ перегонки каменнаго угля. Такъ какъ при примѣненіи газоваго отопленія можно пользоваться теплотой отходящихъ топочныхъ газовъ для предварительнаго нагрѣванія воздуха, то топки эти требуютъ значительно меньше горючаго матеріала, чѣмъ старыя топки съ колосниками. Тогда какъ послѣднія на 100 кгр. подвергающагося перегонкѣ каменнаго угля потребляютъ 25—50 кгр. кокса, на газовыя топки идетъ только 13—15 кгр. Перегонка ведется при температурѣ начала бѣлаго каленія, т. е. при 1200—1400°; при болѣе низкой температурѣ нельзя достигнуть полнаго выдѣленія газовъ изъ угля. Чтобы по возможности сохранить въ газѣ тяжелые углеводороды, газъ отсасывается изъ ретортъ такъ, чтобы въ нихъ поддерживалось приблизительно атмосферное давленіе; если давленіе въ ретортахъ будетъ ниже атмосфернаго, то въ послѣднія будетъ засасываться воздухъ. Несмотря на отсасываніе, въ ретортахъ происходитъ энергичное выдѣленіе углерода изъ газовъ, отчасти осаждающагося на внутренней поверхности стѣнокъ ретортъ въ видѣ плотнаго ретортнаго графита, отчасти же въ видѣ пыли переходящаго въ пріемникъ (гидравлику). Выдѣляющійся въ концѣ перегонки газъ состоитъ почти изъ чистаго водорода. Изъ многочисленныхъ системъ печей слѣдуетъ упомянуть: мюнхенскія печи Шил-





быстро поднимается газъ. Кромѣ указаннаго преимущества, есть и другія: каменноугольная смола получается жиже, коксъ плотнѣе и крѣпче и выходъ амміака бываетъ вдвое выше (выходъ же ціана меньше). Стоячія реторты внизу дѣлаются нѣсколько шире, такъ чтобы было удобно выгребать изъ нихъ коксъ; помѣщеніе для ретортной печи занимаетъ значительно меньшую площадь. — Реторты, стояція подѣ угломъ около  $30^\circ$ , сокращая ручную работу, не представляютъ однако въ другихъ отношеніяхъ никакихъ выгодъ по сравненію съ горизонтальными.

2) *Гидравлика*. Труба *g* (стоякъ), выводящая газы изъ реторты (рис. 125 и 127), выходитъ въ гидравлику *h*, дѣлъ которой—образовать при помощи сгустившейся мало летучей смолы жидкій затворъ, разединяющій реторты отъ главной газопроводной трубы. Отводныя отъ ретортъ трубы погружаются при помощи загнутыхъ внизъ, колѣнчатыхъ трубъ подѣ поверхность смолы, которая поддерживается всегда на одинаковомъ уровнѣ при помощи отточной трубы *i*. Иногда гидравлика подвергается закупориванію твердымъ углеродомъ или нафталиномъ; такое закупориваніе устранить не очень легко; для этого, напр., понижаютъ температуру ретортъ. Пройдя черезъ гидравлику, газы идутъ дальше по *k* (рис. 127).

## 2. Очистка газа.

Изъ неочищеннаго газа обыкновенно удаляютъ сначала—*смолу* посредствомъ охлажденія, затѣмъ *амміакъ* вмѣстѣ съ большей частью *углекислоты* посредствомъ впрыскиванія воды и, наконецъ,—*сѣроводородъ* и *синильную кислоту* при помощи „сухой“ очистки.

*Холодильники*, или *конденсаторы*, представляютъ собой высокіе желѣзные цилиндры, охлаждаемые воздухомъ или водой. Охлажденіе однимъ воздухомъ мало цѣлесообразно вслѣдствіе своей неравномѣрности: лѣтомъ оно недостаточно, зимой слишкомъ сильно. Весьма равномѣрно работаютъ трубчатые водяные холодильники (рис. 128, по Отто) *A*, *B* и *C*, низкіе желѣзные цилиндры, у которыхъ между двумя внутренними днищами вставлены многочисленные желѣзные трубки; по этимъ трубкамъ течетъ вода навстрѣчу току газа. Поступающій черезъ вентиль *a* газъ проходитъ вдоль стѣнокъ трубокъ по направленію *A*, *b*, *B*, *c*, *C*, *d*, тогда какъ вода, подаваемая бакомъ *F*, протекаетъ черезъ *m*, *n*, *o*, *p*, *g* въ трубки и въ верхнія и нижнія отдѣленія цилиндровъ, не смѣшиваясь съ газомъ; сгустившаяся газовая смола и отчасти газовая вода перетекаютъ черезъ *g* въ сборникъ.

Въ слѣдующихъ затѣмъ *промывателяхъ*—*скрубберахъ*—путемъ впрыскиванія воды удаляются газообразныя примѣси свѣтлѣнаго газа, а именно: остатки амміака и часть углекислоты, сѣроводорода, ціанистаго и роданистаго водорода. Скруббера (рис. 128 *D* и *E*) представляютъ собой желѣзные цилиндры, высотой въ 10—15 метровъ и діаметромъ въ 3—4 метра; въ нихъ находятся деревянные рѣшетки или желѣзные сита, заполненные коксомъ или безъ него, по которымъ сверху стекаетъ вода, распредѣляемая сегнеровымъ колесомъ или другими приспособленіями, и по дорогѣ промываетъ восходящій снизу газъ. Вмѣсто высокихъ стоячихъ цилиндровъ употребляются также небольшіе весьма хорошо работающіе штандартные скруббера (рис. 130), изготовляемые на акціо-

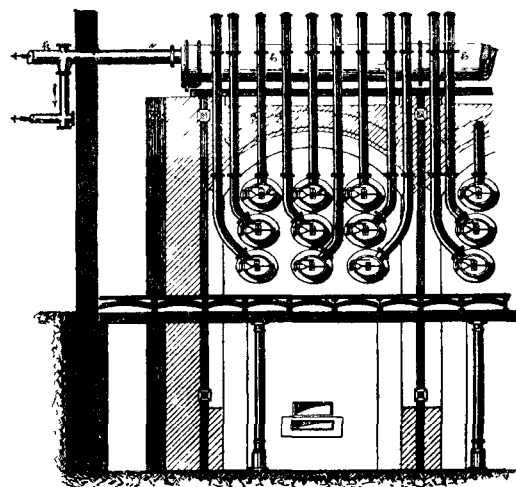


Рис. 127.

нерномъ механическомъ заводѣ въ Берлинѣ-Ангальтѣ; эти скруббера представляютъ собой лежащие, раздѣленные вертикальными перегородками на многія отдѣленія цилиндры, до половины наполненные водой. Внутри ихъ на горизонтальной оси вращаются параллельно насаженные желѣзные листы, разбрызгивающие воду, между тѣмъ какъ входящій у *A* и выходящій у *E* газъ проходитъ длинный извилистый путь вокругъ этихъ листовъ въ направленіи стрѣлокъ. Наиболѣе энергично и при маломъ расходѣ воды работаютъ колонные аппараты, устроенные наподобіе колоннъ для перегонки спирта, которые въ особенности примѣняются при большихъ коксовальныхъ печахъ.

Для удаленія изъ газа послѣднихъ слѣдовъ смолы, подвѣшенной въ немъ въ видѣ мельчайшихъ капель, служитъ смоляной сгуститель Пелуза и Одуэна (рис. 129); газъ проходитъ черезъ тройной сѣтчатый колоколъ, подвѣшенный въ водѣ и снабженный мелкими

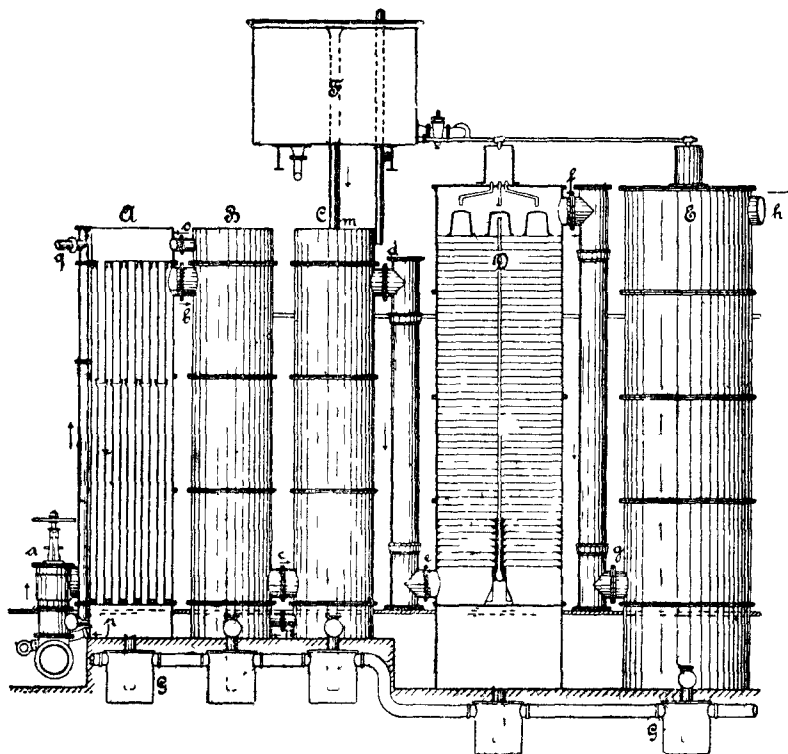


Рис. 129.

отверстіями; отверстія въ стѣнкахъ одного колокола расположены противъ промежутковъ между отверстіями другого, такъ что капельки смолы, проходя черезъ эти отверстія и ударяясь о стѣнки колокола, задерживаются на нихъ и затѣмъ вытекаютъ черезъ *E*. Регуляторъ *F* поднимаетъ или погружаетъ колоколъ и такимъ образомъ автоматически усиливаетъ или замедляетъ токъ газа: чѣмъ больше давленіе газа, тѣмъ глубже долженъ быть погруженъ колоколъ. Имѣется болѣе новая конструкция такого аппарата Дрери.

**Экспаусторъ.** Обыкновенно за промывателями ставится экспаусторъ, который высасываетъ газъ изъ ретортъ, протягивая его черезъ холодильники и скруббера, и нагнетаетъ его черезъ сухіе очистители въ газгольдеръ. Давленіе въ ретортахъ должно равняться давленію внѣшняго воздуха (см. стр. 271). Высасываніе производится при помощи насосовъ, или вентиляторовъ, или парового экспаустора Кёртинга (рис. 131, а также рис. 15 на стр. 29). Послѣдній приборъ состоитъ (для широкихъ газовыхъ трубъ) изъ нѣсколькихъ насаженныхъ одна на другую трубокъ, постоянно возрастающаго діаметра; проходящая черезъ нихъ струя водяного пара всасываетъ съ боковъ газъ и уноситъ его въ направленіи стрѣлки. По установкѣ вентиля *D*, струя пара автоматически регулируется давленіемъ газа

при помощи поворотного клапана *G*, который закрывается и открывается вследствие большого или меньшего поднятия колокола—поднятия, производимого самим током газа (отвѣтвление *E*). Экстаусторы Кёртинга весьма просты по устройству, но имѣютъ тотъ недостатокъ, что нагреваютъ газъ: вследствие этого приходится еще разъ охлаждать газъ послѣ экстаустора.

*Сухая очистка.* Въ скрубберахъ происходитъ удаленіе сѣрнистыхъ соединений  $H_2S$ ,  $CS_2$ , а также цианистаго и роданистаго водорода въ весьма малой степени, такъ какъ въ газѣ имѣется избытокъ углекислоты, предпочтительно передъ другими соединяющейся съ амміакомъ и удаляющей его изъ газа. Выдѣленіе же изъ газа сѣристыхъ и цианистыхъ соединений производится въ сухихъ очистителяхъ. Предложенное для этой цѣли (впервые Клеггомъ) известковое молоко дѣйствуетъ мало удовлетворительно, твердая же гашеная известь даетъ весьма неудобный продуктъ—сѣристый кальцій; напротивъ, водная окись желѣза даетъ превосходные результаты. Вначалѣ ее примѣняли въ видѣ ламинговой массы (желѣзный купоросъ, разложенный избыткомъ извести), въ настоящее же время примѣняютъ болѣе дешевую природную болотную желѣзную руду или также люксову массу (остатки отъ переработки боксита, содержащіе жидкій натръ). Болотная руда, которая, въ противоположность другимъ кислороднымъ желѣзнымъ рудамъ, весьма легко вступаетъ въ реакцію, измельчается въ порошокъ, который раскладывается тонкимъ слоемъ въ желѣзныхъ ящикахъ по полкамъ, расположеннымъ одна надъ другой, въ одну общую систему такъ, что газъ поступаетъ въ свѣже-заряженный очиститель подъ самый конецъ очистки; отъ времени до времени первый ящикъ опорожняютъ и, по наполненіи его свѣжей массой, вводятъ въ систему послѣднимъ.

Сѣроводородъ легко поглощается водной окисью желѣза съ образованіемъ сѣристаго желѣза  $Fe_2S_3$  въ присутствіи небольшого количества амміака; когда

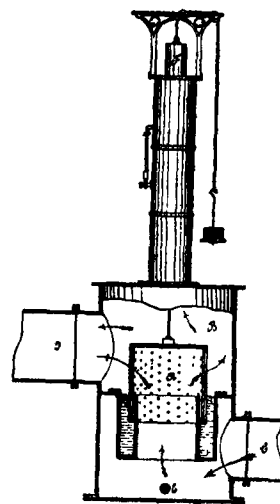


Рис. 129.

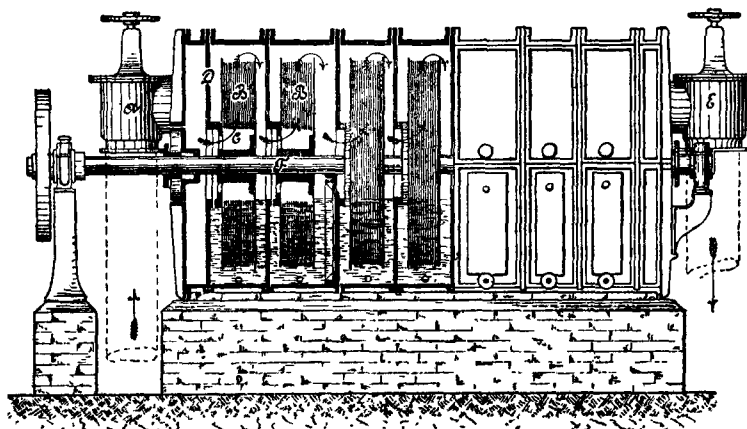


Рис. 130.

масса оказывается насыщенной  $SH_2$ , то ее регенерируютъ, разстилая на воздухѣ и смачивая водой. Процессъ регенерации можетъ быть выраженъ слѣдующимъ уравненіемъ:  $Fe_2S_3 + 3O + aq = Fe_2O_3$ ,  $aq + 3S$ ,—такъ что массу можно использовать много разъ.

Регенерацію можно производить въ самихъ очистителяхъ, смѣшивая газъ съ  $1\frac{1}{2}\%$  (по объему) кислорода, или, такъ какъ послѣдній сравнительно дорогъ, то вмѣсто него можно примѣшивать воздухъ; его прибавляютъ всего  $1-1\frac{1}{2}\%$  по объему, чтобы не вводить въ газъ большого количества азота.

Содержащаяся въ неочищенномъ свѣтильномъ газѣ синильная кислота (около  $0,2\%$  по объему) удерживается также сухой очистительной массой и именно сѣрнистымъ желѣзомъ, но не окисью желѣза, въ видѣ ціанистаго желѣза  $\text{FeS} + 2\text{CuH} = \text{FeCu}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ; если въ газѣ еще содержится амміакъ, то образуется также *роданистый аммоній*. При регенераціи массы ціанистыя соединения не подвергаются измѣненію, если температура остается довольно низкой. Подъ конецъ насыщенная вполне очистительная масса можетъ содержать до  $35-50\%$  свободной сѣры и до  $10-15\%$  ціана (перечисляя на желѣзистосинеродистый калій); она перерабатывается на желѣзистосинеродистыя соединения (стр. 150).

Водная окись желѣза не удаляетъ изъ газа сѣроуглерода, который можетъ быть задержанъ только водной известью; послѣдняя съ сѣроводородомъ образуетъ сначала сульфгидратъ кальція, а затѣмъ уже, соединяясь съ  $\text{CS}_2$ , образуетъ тиоуглекислый кальцій  $\text{CaCS}_3$ . Смотря по тѣмъ требованіямъ, которые предъявляются относительно содержанія сѣры въ свѣтильномъ газѣ, въ сухіе очистители ставятъ большее или меньшее число полокъ съ гашеной известью.

Только что описанный и общеупотребительный способъ очистки каменноугольнаго свѣтильнаго газа не можетъ считаться совершеннымъ, такъ какъ при немъ нельзя достигнуть полного удаленія углекислоты, синильной кислоты и нафталина; послѣдній же ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), хотя и является твердымъ при обыкновенной температурѣ и имѣетъ довольно высокую точку кипѣнія ( $218^\circ$ ), но вмѣстѣ съ тѣмъ очень летучъ; благодаря этому онъ разносится по всей газопроводной сѣти и въ зимнее время можетъ причинять ея закупориваніе.

Болѣе совершеннымъ является способъ Буба, который примѣняется въ Берлинѣ, Ганноверѣ и т. д. Послѣ гидравлики газъ направляютъ въ трубчатые водяные холодильники, для предварительнаго охлажденія до  $30-35^\circ$ , а затѣмъ онъ идетъ на ціановую и нафталиновую „мойку“; для этого въ первую камеру штандартнаго скруббера помышаютъ масло изъ дегтя, которое весьма полно поглощаетъ весь нафталинъ изъ газа; слѣдующія камеры наполнены крѣпкимъ растворомъ желѣзнаго купороса, который въ присутствіи содержащагося въ газѣ амміака переводитъ весь ціанъ газа въ нерастворимую желѣзистосинеродистую соль желѣза и амміака, составъ которой  $= 2\text{NH}_4\text{Cu} + \text{FeCu}_2$  или  $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{FeCu}_6)_2$  (сперва образуется  $\text{FeS}$ , который поглощаетъ синильную кислоту и выдѣляетъ обратно  $\text{SH}_2$ ). Сѣрная кислота купороса соединяется съ амміакомъ такъ, что при этомъ около  $\frac{1}{3}$  общаго количества амміака выдѣляется на этой станціи въ видѣ сѣроокислаго аммонія. При недостаточно высокой концентраціи раствора желѣзнаго купороса образуется нѣкоторое количество растворимаго желѣзистосинеродистаго соединения. Сырой ціановый иль отдѣляется на фильтрпрессахъ отъ раствора сѣроокислаго аммонія и продается съ содержаніемъ ціана около  $30\%$  (см. стр. 151).

За этой мойкой для нафталина и ціана слѣдуютъ обыкновенные воздушные и водяные холодильники для выдѣленія дегтя, затѣмъ промыватели для задержки главнаго количества амміака и, наконецъ, сухая очистка болотной желѣзной рудой, которая должна задерживать только одинъ сѣроводородъ; послѣднее происходитъ сравнительно легче, благодаря отсутствію синильной кислоты. Выработанная окончательно очистительная масса идетъ нешо-

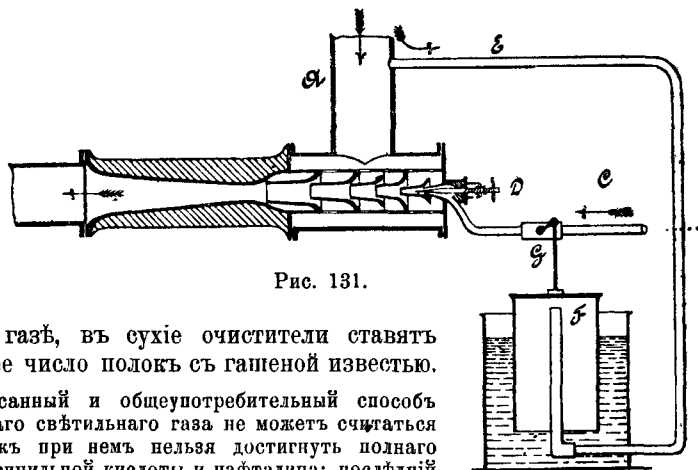


Рис. 131.

средственно на заводы сѣрной кислоты, гдѣ она и обжигается на  $\text{SO}_2$ . По этому способу Буба изъ сырого газа извлекается почти вся синильная кислота, тогда какъ по старому способу болѣе половины ея оставалось въ очищенномъ газѣ.

### 3. Собираніе газа и проводка его.

Очищенный газъ проходитъ затѣмъ сперва черезъ большіе *газовые часы*, въ которыхъ происходитъ измѣреніе протекающаго объема газа и отмѣчается этотъ объемъ, и отсюда поступаетъ въ *газгольдеръ* (газометръ), который представляетъ собой громадный колоколъ

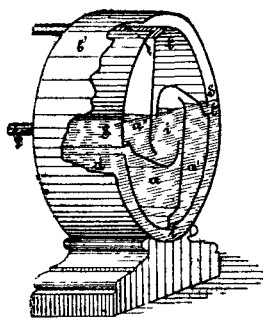


Рис. 132.

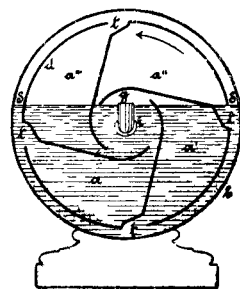


Рис. 133.

изъ склепаннаго изъ листового желѣза и обладающій объемомъ въ 10,000—100,000 куб. метровъ и болѣе (самый большой газгольдеръ, въ 150,000 куб. метровъ, находится въ Берлинѣ). Колоколъ этотъ плаваетъ въ сдѣланномъ изъ бетона водяномъ резервуарѣ такъ, что, будучи пустымъ, онъ можетъ вполне погрузиться подъ воду. Труба, выдающаяся надъ уровнемъ воды, приводитъ газъ изъ очистителей, а другая труба отводитъ его въ газопроводную сѣть (см. рис. 15 на стр. 29). Чтобы избѣжать очень глубокихъ водяныхъ резервуаровъ, устраиваютъ *телескопическіе газгольдеры*, состоящіе изъ рядадвигающихся другъ въ друга большихъ ко-

локоловъ. Между газгольдеромъ и газоотводной трубой ставится еще *регуляторъ давления* для того, чтобы по возможности держать равнымъ давление во всей газопроводной сѣти. Регуляторъ этотъ состоитъ, въ существенныхъ чертахъ, изъ колокола, приподнимаемаго давлениемъ газа, который при своемъ поднятіи или опусканіи болѣе или менѣе открываетъ вентиль, приводящій газъ.

Для проведенія газа служатъ чугунныя трубы съ муфтами, соединеніе между которыми герметически заполняется просмоленной паклей и свинцомъ. Мѣдъ въ данномъ случаѣ является непригодной, такъ какъ она можетъ образовать взрывчатую ацетиленовую мѣдъ. Полная непроницаемость трубъ достигается съ большимъ трудомъ; въ старыхъ газопроводныхъ сѣтяхъ потеря газа можетъ доходить до 5% и болѣе. При длинной газопроводной сѣти давленіе на газовомъ заводѣ можетъ, напр., равняться 70 милл. водяного столба, а въ горѣлкѣ оно падаетъ до 20—30 миллим. Магистральныя трубы дѣлаются въ поперечникѣ до 1 метра. Иногда, если газъ проводится на далекія разстоянія—до 20 километровъ, то его пускаютъ по узкимъ маннесманновскимъ трубкамъ подъ давленіемъ въ 150 милл.; на мѣстѣ потребленія газъ распределяется при помощи второго газгольдера. Зимой, при рѣзкомъ пониженіи температуры, газъ замерзаетъ вслѣдствіе сгущенія и затвердѣванія содержащихся въ немъ паровъ воды и бензола, а также вслѣдствіе выдѣленія нафталина. Это явленіе легко устранить вливаніемъ спирта.

Расходъ газа потребителями его измѣряется при помощи газовыхъ часовъ или газомѣровъ—съ *жидкостью* и *сухими*. Принципъ первыхъ газовыхъ часовъ (старой конструкціи) представленъ на рис. 132—133. Въ кожухѣ *b*, наполненномъ до половины водой или воднымъ глицериномъ, вращается на горизонтальной оси барабанъ; барабанъ этотъ раздѣленъ на 4 отдѣленія при помощи своеобразно устроенныхъ перегородокъ. Газъ, входящій по серединѣ *u* *g*, вращаетъ барабанъ въ направленіи стрѣлки и затѣмъ уходитъ черезъ разрѣзы *t* и трубу *e*. Уровень воды размѣренъ такимъ образомъ, что, какъ скоро выпускное отверстіе одного изъ отдѣленій, напр. *a''*, поднимется надъ уровнемъ жидкости, при чемъ, конечно, газъ изъ него уходитъ, то поступающій газъ начинаетъ входить въ слѣдующее отдѣленіе *a'*, такъ что объемъ отдѣленія представляетъ собою объемъ пропущеннаго черезъ это отдѣленіе газа. Обороты барабана отмѣчаются счетчикомъ, и на циферблатѣ указывается число прошедшихъ черезъ аппаратъ куб. метровъ газа.

Весьма употребительные, но не совсѣмъ цѣлесообразно устроенные сухіе газомѣры состоятъ изъ двухъ кожаныхъ мѣховъ, изъ которыхъ одинъ наполняется газомъ, въ то время какъ другой освобождается отъ газа. Чтобы дать возможность малосостоятельнымъ классамъ населенія пользоваться газомъ, устанавливаются *газовые автоматы*, которые, напр., отпускаютъ по 600 литровъ газа за 10 пфен.

### 4. Примѣненіе газа. Горѣлки.

Свѣтъ, испускаемый пламенемъ газоваго рожка, свѣчи или керосиновой лампы, зависитъ отъ раскаиванія до свѣченія твердыхъ частицъ углерода,

которые вслѣдствіе высокой температуры выделяются изъ углеводородовъ въ средней зонѣ пламени *b* (рис. 134). Въ этомъ мѣстѣ тяжелые углеводороды распадаются на  $C + CH_4$ , а также и метанъ (отчасти) на  $C + H$  (какъ въ газовыхъ ретортахъ); фарфоровая чашка, внесенная въ свѣтящееся пламя, покрывается сейчасъ же копотью. Во внѣшней, не свѣтящейся, зонѣ пламени *c* всѣ горючія вещества смѣшиваются съ притекающимъ наружнымъ воздухомъ и сгораютъ въ  $CO_2$  и  $H_2O$ . Пламя свѣчи и керосиновой лампы имѣетъ одинаковое строение, но оно выполняетъ еще одну задачу, кромѣ испусканія свѣта, а именно: въ немъ долженъ образовываться горючій газъ путемъ сухой перегонки горючаго матеріала, доставляемаго въ пламя фитилемъ; при газовомъ же освѣщеніи этотъ процессъ производится отдѣльно на газовомъ заводѣ.

Свѣченіе углеродистаго пламени тѣмъ больше, чѣмъ болѣе въ немъ содержится раскаленного углерода и чѣмъ выше нагрѣтъ послѣдній. Если количество выделяющагося въ пламени углерода слишкомъ велико, чѣмъ сколько его можетъ сгорѣть въ наружной зонѣ пламени, то послѣднее коптитъ. Пламя метана и спирта содержитъ слишкомъ мало углерода, пламя бензола—слишкомъ много. Ацетиленовый и масляный газы коптятъ при сжиганіи ихъ въ обыкновенныхъ горѣлкахъ для свѣтильнаго газа; если же эти газы выпускать въ видѣ небольшой и плоской струи, представляющей большую поверхность для притока воздуха, то они сгораютъ безъ копоти очень яркимъ пламенемъ. Для достижения наибольшаго свѣтового эффекта каждый видъ газа требуетъ специально устроенной горѣлки.

Для свѣтильнаго газа раньше обыкновенно примѣнялись *разрѣзные* горѣлки и горѣлки съ двумя отверстіями; въ нихъ газъ выделялся черезъ узкую щель (опредѣленнаго просвѣта) или изъ двухъ косо поставленныхъ отверстій, которыя прорѣзаны или просверлены въ тальковой головкѣ горѣлки. Металлическія головки даютъ мало свѣта, такъ какъ охлаждають пламя, и, кромѣ того, легче засоряются. Въ *аргандовой* горѣлкѣ—круглой горѣлкѣ съ цилиндромъ—газъ выходитъ черезъ многочисленныя тонкія отверстія, расположенныя кольцеобразно въ горѣлкѣ изъ фарфора такимъ образомъ, что пламя получаетъ обильный притокъ воздуха какъ изнутри,

такъ и снаружи. Притокъ воздуха значительно усиливается при установкѣ надъ пламенемъ цилиндра (Аргандъ 1790), который всасываетъ воздухъ какъ вытяжная труба и своей суженной частью (для керосиновыхъ лампъ) заставляетъ воздухъ поступать въ пламя сбоку. Примѣняя круглую горѣлку и цилиндръ можно развивать гораздо большее пламя, чѣмъ въ разрѣзной горѣлкѣ; кромѣ того, такое пламя и болѣе ярко и болѣе горячо.

Примѣненіе въ керосиновыхъ лампахъ круглой горѣлки (и цилиндра) значительно улучшило освѣщеніе по сравненію со старыми, плоскими горѣлками и горѣлками съ отверстіями масляныхъ лампъ. Содержаніе углерода въ керосинѣ весьма подходяще для цѣлей освѣщенія; то же можно сказать и про твердые освѣтительные матеріалы, какъ воскъ, стеариновая кислота и парафинъ. Напротивъ, бензинъ и нафталинъ слишкомъ летучи и содержатъ слишкомъ много углерода.—Если къ обыкновенному свѣтильному газу примѣшать воздухъ передъ выходомъ его изъ горѣлки, то получается обезцвѣченное, но очень горячее „бунзеновское“ пламя.

Свѣтильный (изъ каменнаго угля) газъ долженъ вытекать изъ горѣлокъ подъ сравнительно слабымъ давленіемъ въ 20—30 миллим. водяного столба, такъ чтобы пламя не пылало; при большемъ давленіи сила свѣта падаетъ. Разрѣзные горѣлки обыкновенно конструированы на 15—20 свѣчей, Аргандовы на 20—25 свѣчей; первыя потребляютъ на 1 часосвѣчу, напр., 13,3 литровъ, послѣднія всего 10 л. свѣтильнаго газа. Гораздо болѣе свѣта даютъ изобрѣтенныя Сименсомъ „регенеративныя лампы“, въ которыхъ какъ газъ, такъ и воздухъ подвергаются предварительному подогреванію. На рис. 135 изображена



Рис. 134.

регенеративная лампа Венгама, которая до введения газокалильных горбллок давала наибольшее количество свѣта для каменноугольного свѣтильнаго газа. Подогрѣваемый уходящими вверх горячими газообразными продуктами горѣнія, свѣтильный газъ выходитъ изъ кольцевой горбллки у *g* и, сгорая, образуетъ круглый пламенный дискъ; при этомъ онъ сначала направляется изъ отверстій внизъ, но затѣмъ вслѣдствіе тяги, происходящей въ окружающемъ металлическомъ кожухѣ, онъ устремляется вверхъ. Воздухъ поступаетъ черезъ *h* и притекаетъ въ пламенный дискъ, какъ снаружи, такъ и изнутри. Лампа эта снизу прикрыта полусферическимъ стекляннымъ колпакомъ и не отбрасываетъ внизъ никакой тѣни.

Сила свѣта пламени опредѣляется при помощи *фотометра* и въ Германіи вычисляется въ „Гейфнеровскихъ“ свѣчахъ—НК (пламя опредѣленной высоты, получаемое при горѣніи уксусноамилового эфира). Въ старомъ бунаеновскомъ фотометрѣ бумага съ маслянымъ пятномъ освѣщается съ одной стороны гейфнеровской лампой, съ другой—исследуемымъ источникомъ свѣта; послѣдній передвигаютъ до тѣхъ поръ, пока пятно не перестанетъ быть виднымъ, что наступаетъ въ случаѣ одинаково сильнаго освѣщенія съ обѣихъ сторонъ. Силы свѣта обѣихъ источниковъ свѣта будутъ въ такомъ случаѣ относиться между собой, какъ квадраты ихъ разстояній отъ маслянаго пятна. Новые, болѣе чувствительные фотометры введены Берлинскимъ *Physikal.-techn. Reichsanstalt*’омъ. Примѣнявшіеся раньше въ качествѣ единицы мѣры свѣта парафиновыя свѣчи менѣе удобны, чѣмъ Гейфнеровская свѣча; одна гейфнеровская свѣча соответствуетъ приблизительно 0,81 прежней „нѣмецкой“ и 0,87 „англійской“ свѣчи.

*Химическій анализъ* главныхъ составныхъ частей газа производится по методу газового анализа, предложенному Гемпелемъ. Берутъ 100 куб. сант. газа и опредѣляютъ въ нихъ при постоянномъ давленіи и постоянной температурѣ составныя части, обрабатывая газъ поглотительными реактивами; углекислота удаляется растворомъ ѣдкаго кали, тяжелые углеводороды—дымчистой сѣрной кислотой, окись углерода—аммиачнымъ растворомъ полухлористой мѣди; водородъ сжигаютъ при помощи палладіеваго асбеста, примѣшавъ предварительно воздухъ; болотный же газъ сжигаютъ (вмѣстѣ съ водородомъ) при помощи электрической искры; остатокъ представляетъ собой азотъ. Если въ газѣ находится еще и кислородъ, то его поглощаютъ (и такимъ образомъ опредѣляютъ его содержаніе) при помощи щелочнаго раствора пирогалловой кислоты. Небольшія примѣси амміака опредѣляются при помощи десятично-нормальной кислоты, сѣру же переводятъ сжиганіемъ большихъ количествъ газа въ сѣрную кислоту въ аппаратъ Дрешмита; обыкновенно допускается присутствіе въ 1 куб. метрѣ свѣтильнаго газа— $\text{NH}_3$  не выше 0,1 гр. и сѣры не выше 0,5 гр.—Удельный вѣсъ опредѣляютъ прямымъ взвѣшиваніемъ на газовыхъ вѣсахъ Люкса.

Изъ составныхъ частей свѣтильнаго газа наибольшій интересъ съ гигиенической точки зрѣнія представляетъ ядовитая окись углерода: достаточно присутствія въ воздухѣ 0,1—0,2% по объему  $\text{CO}$  или 2% по объему свѣтильнаго газа, чтобы вызвать головную боль. На свѣжемъ воздухѣ всѣ эти тяжелые симптомы отравленія постепенно проходятъ.

При поломкѣ трубъ газъ можетъ (въ особенности зимой въ замерзшей почвѣ) проникать въ дома, слѣдуя за газопроводными трубами, съ довольно отдаленныхъ разстояній. Небольшія количества газа, около 0,02% и менѣе, легко узнаются по запаху, зависящему отъ присутствія въ газѣ органическихъ сѣрнистыхъ и азотистыхъ соединений; если же газъ предварительно проходилъ черезъ толстые слои земли, то онъ можетъ быть вполне лишеннымъ запаха и въ такомъ случаѣ присутствіе его обнаруживается бумажкой съ хлористымъ палладіемъ, которая чернѣетъ отъ окиси углерода, вслѣдствіе выдѣленія металлическаго палладія.

При освѣщеніи газомъ весьма вреднымъ является содержаніе въ немъ *S* и *N*: сѣрнистыя соединенія порождаютъ вредную для растений сѣрнистую кислоту, а аммиакъ даетъ отчасти ціанъ и окислы азота. При горѣніи газа въ закрытыхъ помѣщеніяхъ большое неудобство представляетъ развитіе значительныхъ количествъ углекислоты и паровъ воды, а также тепла. Газовый рожокъ, потребляющій въ часъ 250 литровъ газа, даетъ за это время 1300 калорій, 280 гр.  $\text{CO}_2$  и 270 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ , тогда какъ человѣкъ выдѣляетъ только 92 кал., 44 гр.  $\text{CO}_2$  и 33 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ . Электрическое освѣщеніе почти или, по крайней мѣрѣ, въ значительной степени лишено этихъ недостатковъ.

Смѣси значительныхъ количествъ свѣтильнаго газа съ воздухомъ представляютъ собой взрывчатые смѣси. Наиболѣе опасной является смѣсь 1-го объема газа съ 6-ю объемами воздуха; тѣ же смѣси, въ которыхъ содержится газа менѣе 5% и болѣе 30% по объему, не взрываютъ. Примѣсь небольшого количества воздуха производитъ только обезцвѣчиваніе газа при его горѣніи.

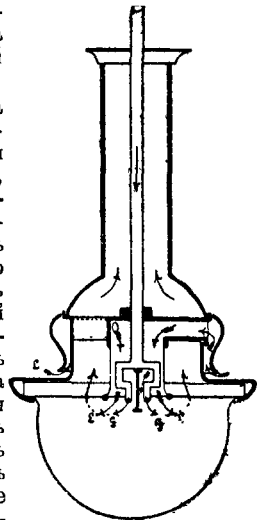


Рис. 135.

*Свѣтильный газъ для нагрѣванія.* Последнее десятилѣтіе потребление свѣтильнаго газа въ домашнемъ быту для цѣлей нагрѣванія настолько усилилось, что размѣры этого потребления скоро достигнуть таковыхъ же для освѣщенія. Введеніе электрическихъ двигателей дѣлаетъ излишнимъ „силовой“ газъ. Собственно говоря, употребленіе свѣтильнаго каменноугольнаго газа для нагрѣванія не экономично, но оно необходимо, если только въ данномъ мѣстѣ не имѣется центральныхъ инсталляцій, доставляющихъ болѣе дешевые газы—водяной или смѣшанный газы. Теплопроизводительная способность каменноугольнаго свѣтильнаго газа весьма значительна: 5600—5500 Кал. на 1 куб. м., между тѣмъ водяной газъ даетъ 2860 Кал., а смѣшанный—всего 1300 Кал. (стр. 28 и 29); способность эта возрастаетъ съ содержаніемъ въ газѣ тяжелыхъ углеводородовъ. При примѣненіи газа для цѣлей нагрѣванія газовое пламя, во избѣжаніе образованія копоти, должно быть обезцвѣчено (синее пламя); въ бунзеновской горѣлкѣ это достигается примѣшиваніемъ до горѣнія такого количества воздуха, чтобы свѣтящаяся зона пламени совершенно исчезла. Въ последнемъ случаѣ бунзеновское пламя имѣетъ болѣе высокую температуру (она достигаетъ почти точки плавленія платины—1775°), чѣмъ свѣтящееся.

Такъ какъ газовые заводы могутъ лучше использовать свои инсталляціи, отпуская „дневной газъ“ для цѣлей нагрѣванія, то они могутъ продавать его по цѣнѣ 10—12 пфен. за куб. метръ, между тѣмъ какъ газъ для освѣщенія расцѣнивается по 16 пфен. за 1 куб. м. Въ Берлинѣ съ 1901-го года введена однообразная цѣна въ 13 пфен. 25% издержекъ производства относятся на газопроводную сѣть.

### Улучшеніе газоваго освѣщенія.

Въ теченіе ста лѣтъ полученіе свѣтильнаго газа изъ каменнаго угля производилось при помощи чисто эмпирическихъ, мало рациональныхъ приѣмовъ; газъ брался такимъ, какимъ онъ получается при сухой перегонкѣ угля. Въ настоящее время надъ улучшеніемъ газа работаютъ въ двухъ направленіяхъ: съ одной стороны, его улучшаютъ „карбурированіемъ“, т. е. искусственнымъ обогащеніемъ веществами, богатыми содержаніемъ углерода и, слѣдовательно, свѣтящимися при горѣніи; съ другой стороны, улучшеніе состоитъ въ примѣненіи калиднаго свѣта, при чемъ пламя сначала обезцвѣчиваютъ и затѣмъ нагрѣваютъ въ немъ до каленія какое-либо твердое тѣло, обладающее сильной способностью лучеиспусканія. Оба эти приѣма весьма оживленно конкурируютъ другъ съ другомъ, и пока нельзя сказать, какой изъ нихъ одержитъ побѣду. Задачей будущаго является производство свѣта безъ производства теплоты, подобно тому, какъ это наблюдается у свѣтящихся жучковъ; современные источники освѣщенія, къ сожалѣнію, превращаютъ большую часть потребляемой энергіи въ теплоту и только весьма малую часть ея въ свѣтъ. Наиболѣе производительнымъ въ этомъ смыслѣ является электрическое освѣщеніе, а за нимъ ацетиленовое и азѳуровскій свѣтъ.

### Карбурированный свѣтильный газъ.

Обогащеніе газа изъ каменнаго угля тяжелыми углеводородами можетъ происходить: а) горячимъ путемъ—подвергая сухой перегонкѣ нефть или другія масла и примѣшивая образовавшіеся газообразные продукты къ свѣтильному газу изъ каменнаго угля и б)—пропуская газъ черезъ слой холоднаго бензола или бензина, при чемъ онъ насыщается парами этихъ легко летучихъ жидкостей. Оба приѣма примѣняются на практикѣ.



*Холодный способ.* Материаломъ для карбурированія является бензолъ  $C_6H_6$  съ т. к.  $80^\circ$ , который содержится въ свѣтильномъ газѣ въ количествѣ около 1 объем.  $\%$  (35 гр. въ одномъ куб. метрѣ); газъ, соотвѣтственно упругости пара бензола, можетъ принимать въ себя при  $0^\circ$ — $3\frac{1}{3}$  объем.  $\%$  (116 гр. въ 1 куб. метрѣ), при  $+10^\circ$ —6 объем.  $\%$ , при  $-10^\circ$ —1,7 объем.  $\%$  бензола. Присутствіе каждаго 4 граммовъ бензола въ одномъ куб. метрѣ газа повышаетъ свѣтимость на одну свѣчу. Нефтяной бензинъ даетъ меньше свѣта, такъ какъ онъ бѣднѣе содержаніемъ углерода, чѣмъ бензолъ. Въ Германіи обыкновенно карбурируютъ *водяной газъ*, изготовляемый отдѣльно на газовомъ заводѣ изъ кокса по способу Дельвика-Флейшера (стр. 28). Для этого его пропускаютъ черезъ нагрѣтый приемникъ, въ которомъ текутъ струи бензола; полученный газъ, богатый содержаніемъ бензола, примѣшиваютъ къ каменноугольному свѣтильному газу въ отношеніи 1:4 объема, благодаря чему свѣтимость его повышается съ 14 до 16—20 свѣчей. При современныхъ низкихъ цѣнахъ на бензолъ, способъ этотъ довольно выгоденъ и примѣняется на газовыхъ заводахъ въ Барменѣ, Эрфуртѣ, Кёнигсбергѣ (въ Пруссіи), Нюрнбергѣ, Ремшейдѣ и т. д.

*Воздушный газъ, аэрогенный газъ*—есть свѣтильный газъ, который получается карбурированіемъ атмосфернаго воздуха большими количествами нефтяного эфира съ т. к.  $35$ — $60^\circ$  („солитъ“). Бензолъ въ данномъ случаѣ непригоденъ, такъ какъ недостаточно летучъ; съ другой стороны, примѣненіе нефтяного эфира, представляющаго смѣсь различныхъ углеводородовъ, сопряжено съ затрудненіями, связанными съ необходимостью одновременно испарять какъ легко, такъ и трудно летучія составныя части; на 1 куб. метрѣ воздуха вводится автоматически 250 гр. солина. Аэрогенный газъ не взрываетъ (вслѣдствіе малаго содержанія въ немъ кислорода); онъ пригоденъ для небольшихъ установокъ въ отдѣльныхъ зданіяхъ и сжигается обыкновенно въ аэуровскихъ горѣлкахъ; его примѣняютъ также для нагрѣванія въ лабораторіяхъ.

*Горячій способъ.* Въ Соединенныхъ Штатахъ для освѣщенія по большей части пользуются *карбурированнымъ водянымъ газомъ*, который карбурируютъ нефтью по горячему способу. Водяной газъ получаютъ изъ встрѣчающихся тамъ въ большомъ изобиліи антрацитовыхъ углей и проводятъ его черезъ желѣзные цилиндры, выложенные внутри въ видѣ рѣшетки шамоттовыми кирпичами; въ этихъ цилиндрахъ нефтяные остатки при температурѣ каленія разлагаются на углеводородные, постоянные при обыкновенной температурѣ, газы. Эти газы весьма богаты содержаніемъ углерода и придаютъ несвѣтящемуся водяному газу высокую способность свѣтимости—болѣе высокую, чѣмъ таковая у обыкновеннаго свѣтильнаго газа изъ каменнаго угля. Такой карбурированный водяной газъ въ Америкѣ оказывается болѣе дешевымъ, чѣмъ газъ изъ каменнаго угля.

Въ Англіи точно такъ же сильно привилось употребленіе карбурированнаго водяного газа, съ тѣхъ поръ какъ кеннельскіе угли стали болѣе рѣдкимъ матеріаломъ. Въ одномъ изъ самыхъ крупныхъ газовыхъ заводовъ на земномъ шарѣ, въ Бектонѣ (Восточный Лондонъ), устроенъ цѣлый рядъ генераторовъ водяного газа по системѣ Лове (Гласговъ), въ которыхъ попеременно добывается водяной и воздушный газъ. Воздушный газъ идетъ на накаливаніе аппаратовъ, служащихъ для карбурированія, въ которые (послѣ того, какъ перестановкой вентилей проводится токъ водяного газа) впрыскиваются нефтяныя масла; изъ нихъ получаютъ углеводородистые газы, карбурирующіе водяной газъ. Полученный такимъ образомъ карбурированный газъ примѣшивается къ обыкновенному газу изъ каменнаго угля въ такомъ количествѣ, чтобы свѣтимость послѣдняго поднялась, смотря по надобности, отъ 14 до 16—20 свѣчей. Въ Германіи производство карбурированнаго горячимъ способомъ водяного газа встрѣчается сравнительно рѣдко, вслѣдствіе того, что на нефть пошлина до послѣдняго времени была довольно высока; въ настоящее время эта пошлина понижена съ 6 мар. до 3-хъ марокъ; обыкновенно же пользуются мѣстнымъ дегтемъ изъ бурога угля.

*Масляный газъ.* Для небольшихъ установокъ на отдѣльныхъ заводахъ раньше часто употреблялся масляный газъ, изготовляемый изъ „газовыхъ маселъ“ параффиноваго производства. Въ настоящее время въ этой области масляный газъ вытѣсненъ электрическимъ освѣщеніемъ, но зато онъ примѣняется повсюду въ Германіи вмѣстѣ съ ацетиленомъ для освѣщенія желѣзнодорожныхъ вагоновъ. Упомянутыя газовыя масла суть высококипящіе, богатые содержаніемъ параффиновыхъ углеводородовъ масла; при сухой перегонкѣ ихъ получается ярко горящій газъ съ большимъ содержаніемъ бензола. На германскихъ желѣзныхъ дорогахъ ежегодно употребляется около 12,000 тоннъ газовыхъ маселъ.

На рис. 136 изображенъ весьма хорошо работающій аппаратъ Гирцеля въ Лейпцигѣ для получения маслянаго газа. Въ раскаленную желѣзную реторту *B* пускаютъ изъ пріемника *L* медленно, по каплямъ, масло, которое немедленно разлагается на газы и углеродъ; закрывая выпускной кранъ *a*, можно въ каждый моментъ прекратить газообразованіе. Газъ

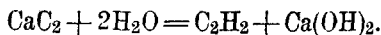
черезъ гидравлику *E* поступаетъ въ плоскій холодильникъ *T* и наполненный коксомъ дегтеотдѣлитель (конденсаторъ, скрубберъ) *G*, затѣмъ онъ идетъ въ очиститель, гдѣ изъ него удаляется нѣкоторое количество сѣры при помощи сухой очистительной массы. Изъ послѣдняго газъ по *K* переходитъ въ газгольдеръ *H*. Газовой воды въ данномъ случаѣ не получаютъ, деготь же, собирающійся въ *T* и *G*, можно опять вернуть на газообразованіе.

На желѣзныхъ дорогахъ обыкновенно примѣняются аппараты *I*. Пинча, въ которыхъ масло испаряется въ одной ретортѣ, а пары его превращаются въ газъ въ другой накаленной ретортѣ. Газъ Пинча смѣшиваютъ съ 25% по объему ацетиленоваго газа, сжимаютъ до 10 атм., при чемъ часть бензола выдѣляется въ жидкомъ видѣ, и затѣмъ онъ по подземнымъ проводамъ доставляется заводами (Ганноверъ, Кассель) для наполненія подъ давленіемъ 6—8 атм. желѣзныхъ пріемниковъ, находящихся подъ желѣзнодорожными вагонами.

Рис. 136.

### Ацетиленъ.

Изъ всѣхъ извѣстныхъ углеродистыхъ газовъ наибольшую силу свѣта при горѣніи даетъ ацетиленовый газъ,  $C_2H_2$ , который легко и дешево получается изъ карбида кальція— $CaC_2$ . При высокой температурѣ вольтовой дуги жженная известь и уголь даютъ карбидъ кальція (Вильсонъ 1892), а этотъ при обливаніи холодной водой выдѣляетъ ацетиленъ по уравненію:



Карбидъ кальція получается на электрохимическихъ заводахъ при помощи дешевой водяной силы (Альпы, Норвегія, въ Германіи—Рейвфельдентъ). Тщательно приготовленная смѣсь возможно болѣе чистой жженой извести (100 частей) и кокса (90 частей), тонко

притомъ измельченныхъ, плавится въ вольтовой дугѣ, образуя карбидъ кальція и выдѣляя большое количество окиси углерода:  $CaO + 3C = CaC_2 + CO$  (при низкой температурѣ процессъ этотъ обратимъ). Необходимая для реакціи температура можетъ быть получена только электротермическимъ путемъ. Процессъ ведется въ электрическихъ печахъ съ вольтовой дугой. Для періодическаго производства пользуются тигельными печами, футерованными углемъ, для непрерывнаго—шахтенными печами съ выпускнымъ отверстіемъ; находящаяся въ этихъ печахъ смѣсь сплавляется отъ пламени вольтовой дуги. Существенными затрудненіями при производствѣ карбида являются: разлагаемость карбида при продолжительномъ

нагрѣваніи, застываніе его при небольшомъ охлажденіи, выдѣленіе большихъ количествъ окиси углерода и частичная диссоціація послѣдней съ выдѣленіемъ кислорода. По теоретическому расчету, сдѣланному на основаніи теплотъ образованія, можно при помощи  $1\text{ PS} = 736$  уаттовъ въ 24 часа получить 8 кгр. карбида, на практикѣ же получается 3—5 кгр. Въ Германіи въ 1905-мъ году было потреблено 24,000 тоннъ, изъ которыхъ  $\frac{2}{3}$  было ввезено.

Карбидъ кальція—сѣровато-черная кристаллическая масса, уд. вѣсъ 2,2, энергично реагируетъ съ водой, почему ее и перевозятъ въ наглухо запаиваемыхъ желѣзныхъ барабанахъ; 100 кгр. его стоятъ въ Германіи 20—25 мар.; его примѣняютъ въ видѣ кусковъ, величиной съ орѣхъ; въ порошковатомъ состояніи онъ непригоденъ. Въ немъ содержится въ видѣ примѣсей карбидъ кремнія, ферросилицій (оба устойчивы по отношенію къ водѣ),  $\text{CaS}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , фосфористый кальцій,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  и другія соединенія, развивающія съ водой  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{P}$  и  $\text{H}_3\text{N}$ , которыя загрязняютъ ацетиленъ; въ особенности нежелательны фосфористыя соединенія. Одинъ килограммъ чистаго карбида развиваетъ съ водой 349 литровъ ацетиленоваго газа, техническіе же препараты должны давать не менѣе 300—270 литровъ съ максимальнымъ содержаніемъ  $\text{PH}_3$  въ 0,04% по объему.

Для полученія газа изъ карбида служатъ аппараты, въ которыхъ карбидъ погружается или вбрасывается въ воду, или же на него капаютъ водой. Въ тѣхъ аппаратахъ, въ которыхъ карбидъ погружается въ воду или на него капаютъ водой и обращеніе съ которыми весьма удобно, газъ весьма сильно разогрѣвается (иногда до взрыва) и отчасти полимеризуется; кромѣ того, замѣчается весьма продолжительное образованіе газа по окончаніи погруженія въ воду или же приливанія воды. Болѣе удобными являются тѣ аппараты, въ которыхъ карбидъ понемногу вбрасывается въ большой объемъ воды; въ большихъ центральныхъ станціяхъ такое вбрасываніе легко можетъ быть устроено автоматическимъ; для небольшихъ же инсталляцій до сихъ поръ не удалось конструировать хорошо дѣйствующихъ аппаратовъ, которые бы автоматически вводили карбидъ, и потому, во избѣжаніе несчастныхъ случаевъ, можно опредѣленно рекомендовать ручную загрузку карбида и устройствъ достаточно большого газометра, вмѣщающаго въ себѣ запасъ газа. При постановкѣ такихъ аппаратовъ необходимо имѣть въ виду предохраненіе ихъ отъ замерзанія.

Изъ примѣсей въ сыромъ ацетиленѣ находятъ амміакъ, сѣроводородъ, фосфористый водородъ (не способный къ самовозгоранію) и органическія сѣрнистыя и фосфористыя соединенія въ небольшомъ количествѣ—до 0,5%. Составъ примѣсей сильно измѣняется съ температурой, при которой происходитъ образованіе газа, такъ какъ ацетиленъ можетъ отчасти вступать съ ними въ реакцію. Для очистки газа примѣняютъ смѣси бѣлильной извести, какъ напр. „акажинъ“—бѣлильная известь съ хромовокислымъ свинцомъ—и „пура-тиленъ“—бѣлильная и ѣдкая известь; смѣси эти накладываютъ рыхлымъ слоемъ (безъ опилокъ) въ желѣзные ящики. Бѣлильная известь окисляетъ и удерживаетъ всѣ сѣрнистыя и фосфористыя соединенія; на холоду она безопасна, при нагрѣваніи же она можетъ въ бурной реакціи давать хлорзамѣщенные ацетилены. Передъ бѣлильной известью газъ пропускается для задержанія амміака черезъ растворъ хлористаго кальція. Кромѣ того, для очистки предлагали кислый растворъ мѣди и хромовая кислота, но они разъѣдаютъ желѣзные сосуды и, кромѣ того, мѣдный растворъ можетъ при потерѣ своей кислотности стать опаснымъ вслѣдствіе образованія имъ взрывчатой ацетиленовой мѣди. Вообще средства для очистки, несомнѣнно, нуждаются въ улучшеніи. Очищенный газъ не долженъ давать бѣлаго налета на черной бумагѣ, пропитанной растворомъ  $\text{HgCl}_2 + \text{HCl}$ .

Чистый ацетиленъ имѣетъ уд. вѣсъ 0,906; при 0° и давленіи 21,5 атм. онъ превращается въ жидкость. Уже при давленіи 3 атм., иногда же при нагрѣваніи, а въ особенности въ жидкомъ видѣ, онъ взрываетъ, такъ какъ представляетъ собой эндотермическое соединеніе (ср. стр. 176); вслѣдствіе этого его нельзя примѣнять на практикѣ въ жидкомъ видѣ. На холоду и при атмосферномъ давленіи въ отсутствіи воздуха онъ вполне безопасенъ; если его смѣшивать съ другими газами, напр. болѣе чѣмъ съ 50% маслянаго газа, то онъ легко переноситъ давленіе въ 6—10 атмосферъ. Растворяется онъ въ равномъ объемѣ воды; въ растворахъ же солей—въ меньшемъ количествѣ. Теплота горѣнія его на 1 куб. метръ составляетъ 14,200 Кал., на 1 кгр.—12,200 Кал.

Ацетиленъ даетъ въ 20 разъ больше свѣта, чѣмъ свѣтильный газъ изъ каменнаго угля, и даже болѣе, чѣмъ пары бензола. Для устраненія копоти пламя его должно быть въ высшей степени тонкимъ, но обыкновенныя горѣлки разнѣжныя или съ круглыми отверстиями (когда эти отверстия очень малы) скоро закупориваются отложениями сажи и дегтя. Его сжигаютъ, примѣшивая къ нему немного воздуха, лучше всего—въ особыхъ горѣлкахъ, въ которыхъ два капиллярныхъ отверстія, наклонныхъ другъ къ другу подъ угломъ въ  $90^\circ$ , находятся на нѣкоторомъ разстояніи другъ отъ друга и горячее пламя не касается головки горѣлки. Какъ разъ подъ выходными для газа отверстиями расположены многочисленныя боковыя отверстія для воздуха. Давленіе газа при горѣнии обыкновенно составляетъ 80—100 мм. водяного столба. Горѣлки, расходующія 15 и 25 литровъ газа въ 1 часъ, даютъ свѣтъ силой въ 25 и 40 свѣчей. Въ хорошихъ горѣлкахъ ацетиленъ даетъ ослѣпительно бѣлый свѣтъ, превосходящій своей силой и бѣлизной ауэровский свѣтъ; въ немъ содержатся всѣ лучи спектра и цвѣтные предметы выглядятъ при немъ какъ при дневномъ свѣтѣ.

За 10 лѣтъ своего существованія ацетиленовое освѣщеніе распространилось довольно широко; въ особенности привилось оно въ гостиницахъ, находящихся въ маленькихъ мѣстечкахъ; въ Германіи въ 1905-мъ году насчитывалось 80 небольшихъ центральныхъ станцій ацетиленоваго газа и 25—30,000 отдѣльныхъ установокъ. Нѣмцыя желѣзныя дороги ежегодно потребляютъ для своего смѣшаннаго газа свыше 6,000 тоннъ карбида. Къ числу достоинствъ ацетилена надо отнести легкій способъ его полученія и высокую свѣтимость его; къ дефектамъ же—опасность обращенія съ нимъ для людей, не получившихъ для этого специальной подготовки. Стоимость его также довольно высока: за 1 куб. метръ его центральныя станціи взимаютъ 1,8—2,0 марки. Начиная съ 1905-го года для всей Германіи имѣютъ силу полицейскія постановленія, предписывающія устройство только надежныхъ аппаратовъ, уходъ за ними специально обученныхъ техниковъ и допускающія давленіе газа не свыше  $\frac{1}{2}$  атмосферы.

Ацетиленъ примѣняется также по обезцвѣченію его воздухомъ для калильнаго свѣта, при чемъ удается использовать его высокую температуру и теплоту горѣнія; далѣе, его примѣняютъ для аутогеннаго паянія (стр. 31) и для приготовления прекрасной сажи путемъ реакціи съ окисью углерода:  $C_2H_2 + CO = C_3 + H_2O$ .

### Ауэровский калильный свѣтъ.

Это новое освѣщеніе, появленіе котораго составляетъ цѣлую эпоху въ освѣщеніи газомъ и вообще въ освѣщеніи, было изобрѣтено химикомъ Ауэромъ фонъ-Вельсбахомъ. Въ 1880-мъ году имъ было подмѣчено сильное испусканіе свѣта торитовыми земельными окислами, а въ 1885-мъ году имъ уже были пущены въ продажу первые образчики газокалильных свѣтокъ; но настоящаго успѣха ему удалось достигнуть послѣ того, какъ онъ, около 1891-го года, получилъ въ чистомъ видѣ эти рѣдкіе, мало изученные до того времени окислы и нашель, что ослѣпительный бѣлый свѣтъ въ синемъ бунзеновскомъ пламени даетъ только содержащая *церій* (около 1%) *окись торія*, чистыя же окиси торія и церія при накаливании свѣтятся не сильнѣе всѣхъ прочихъ твердыхъ тѣлъ. Для объясненія такой специфической „люминисценціи“ предполагаютъ, что содержащая *церій* окись торія ускоряетъ контактнымъ образомъ на своей поверхности горѣніе смѣси газа съ воздухомъ и вслѣдствіе этого становится болѣе горячей, чѣмъ окружающая газовая среда; или же допускаютъ, что свѣтящееся тѣло (газокалильная свѣтка) имѣетъ ту же температуру, что и самое пламя, но что, благодаря

его малому тепловому лучеиспусканию, температура эта принимается имъ болѣе совершенно, чѣмъ другими тѣлами. Во всякомъ случаѣ калильные сѣтки Ауэра даютъ возможность использовать теплоту горящихъ газовъ для получения свѣта наиболѣе совершенно, чѣмъ это было до сихъ поръ возможно. Ауэровскія калильные сѣтки свѣтятся только въ горящихъ газахъ.

Окись торія,  $\text{ThO}_2$ , весьма близко стоящая къ титановой кислотѣ, находится въ сопровожденіи церитовыхъ металловъ—церія, лантана, нео- и празеодима, иттрія и т. д.—въ монацитовомъ пескѣ, который вскорѣ послѣ открытія Ауэра былъ найденъ въ весьма значительныхъ количествахъ въ Каролинѣ и въ Бразиліи. Другіе рѣдкіе минералы, какъ напр. богатый содержаніемъ торія норвежскій *торитъ*, почти не имѣютъ никакого промышленнаго значенія. Монацитъ, главнымъ образомъ, представляющій фосфорнокислыя соли

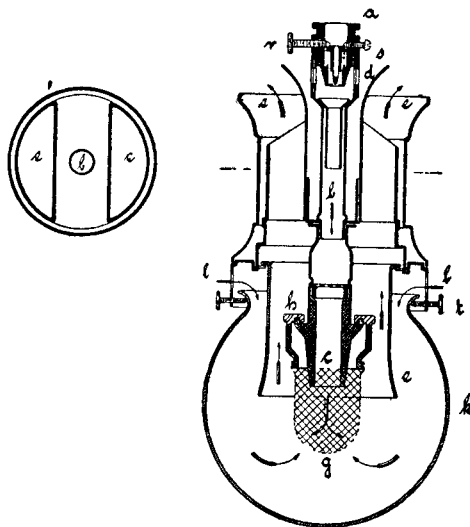


Рис. 137.

окисловъ упомянутыхъ металловъ и содержащій преимущественно церій и отъ 3 до 6% окиси торія, разлагается крѣпкой  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; при нейтрализаціи сильно-кислаго раствора магnezитомъ, окись торія, будучи наиболѣе слабымъ основаніемъ, выпадаетъ въ соединеніи съ  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Осадокъ растворяютъ въ большомъ количествѣ соляной кислоты, осаждаютъ щавелевой кислотой щавелево-кислыя соли, которые при помощи раствора соды переводятся въ растворимую углекислую соль торія и нерастворимый углекислый церій и т. д.; изъ раствора ѣдкій натръ осаждаетъ водную окись торія—„сырой торій“. Для дальнѣйшей очистки сѣрно-кислый торій подвергаютъ дробной кристаллизаціи [онъ хуже растворимъ въ теплой, чѣмъ въ холодной (ледяной) водѣ] и подъ конецъ переводятъ въ азотнокислую соль. Чистота его изслѣдуется спектроскопически и пробой въ видѣ калильной сѣтки; полное отдѣленіе отъ церія весьма затруднительно. Для примѣненія на практикѣ къ чистому азотнокислому торію примѣшиваютъ около 1% азотнокислаго церія.

Азотнокислый торій,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , находится въ продажѣ свободнымъ отъ церія въ видѣ какъ водной, такъ и безводной соли; при нагрѣваніи онъ сильно вспучивается и даетъ окись въ видѣ весьма объемистой спекшейся массы, неплавкой и нелетучей. Цѣна 1 кгр. азотнокислой соли упала въ нѣсколько лѣтъ съ 1000 марокъ до 60 мар., а съ 1906-го года до 27 марокъ. Ежегодно потребляется его во всемъ мірѣ 150 тоннъ (изъ 2000 т. монацитового песка).

Для приготовленія калильнаго тѣла берутъ ткань въ видѣ рукава, оба конца котораго перевязаны; изъ одного такого рукава получается двѣ калильных сѣтки. Ткань эту, сдѣланную изъ хлопка или изъ волоконъ рами, пропитываютъ крѣпкимъ растворомъ азотнокислой соли торія, содержащей и церій, и затѣмъ выжимаютъ настолько, чтобы въ ткани осталось опредѣленное количество вещества. Послѣ этого рукавъ сушатъ, перерѣзываютъ по серединѣ, распяливаютъ на деревянномъ чурбанѣ и, наконецъ, озоливаютъ, зажигая его сверху. Въ остаткѣ получается нѣжная ткань изъ окисловъ, вѣсомъ въ 0,4—0,45 грамма, мягкая и гибкая. Ткань эта приобретаетъ твердую форму и устойчивость послѣ „формованія“ на горѣлкѣ со сжатымъ газомъ; послѣ такой обработки она становится болѣе прочной въ механическомъ отношеніи и устойчивой при очень высокихъ температурахъ. Еще болѣе прочными являются новыя ткани изъ искусственнаго шелка (мѣдная целлюлоза), на которыя осаждаютъ сперва водную окись торія. Для перевозки готовые колпачки пропитываютъ коллодіумомъ.

Ауэровская ткань, помещенная въ безцвѣтное бунзеновское пламя, развиваетъ громадное количество свѣта, превосходящее въ 8—10 разъ свѣтъ отъ обыкновеннаго пламени свѣтильнаго каменноугольнаго газа (считая на одинаковое количество сгорѣвшаго газа). Наиболѣе употребительная до сихъ поръ „стоячая“ ауэровская горѣлка, въ которой укрѣпленная асбестовой нитью на шамоттовомъ штифтѣ сѣтка свѣшивается въ восходящее газовое пламя,—даетъ сначала свѣтъ въ 80—100 свѣчей; по мѣрѣ использованія, сила свѣта медленно падаетъ до 60 свѣчей. При защитѣ отъ пыли и сотрясеній, сѣтка можетъ выдержать свыше 1000 часовъ горѣнія. Еще лучшіе результаты наблюдаются въ новыхъ „висячихъ“ или „обратныхъ“ ауэровскихъ горѣлкахъ, какъ напр. въ горѣлкѣ „Грѣтцинъ“ (рис. 137), въ которой пламя горитъ внизъ, а поднимающиеся вверхъ продукты горѣнія прогрѣваютъ газъ и воздухъ передъ ихъ горѣніемъ. Регулируемый винтомъ *r* газъ поступаетъ черезъ трубку *b* и шамотовую гильзу *c* къ сѣткѣ *g*, которая подвѣшена у *h* и, смѣшиваясь съ поступающимъ черезъ *ll* воздухомъ, сгораетъ въ плоскости сѣтки. Газообразные продукты горѣнія вытягиваются по *ее* вверхъ; снизу помещенъ прикрывающій горѣлку колоколъ изъ молочнаго стекла. Горѣлка эта, силой въ 80—100 свѣчей, расходуетъ въ часъ всего 90 литровъ газа.

Ауэровскія лампы вытѣснили обыкновенныя газовыя лампы, какъ въ домашнемъ, такъ и въ уличномъ освѣщеніи. Вслѣдствіе этого сила свѣта каменноугольнаго свѣтильнаго газа упала въ большинствѣ случаевъ до 14 свѣчей; дальнѣйшее пониженіе содержанія тяжелыхъ углеводородовъ въ газѣ считается невыгоднымъ, такъ какъ ауэровское пламя должно быть очень горячимъ. Для большихъ помѣщеній и для уличъ употребляются горѣлки Люкаса на 500 свѣчей, потребляющія въ часъ 500—600 литровъ газа; въ этихъ горѣлкахъ устроенъ усиленный притокъ воздуха при помощи вытяжной трубы. Еще большій свѣтъ получается при сжиганіи *прессованнаго* (каменноугольнаго) газа, вытекающаго подъ давленіемъ 200—1300 мм.м.м. водяного столба (Парижская выставка 1900 года, свѣтъ Millenium); при этомъ освѣщеніи цилиндръ излещенъ, но изнашивание калильных сѣтокъ болѣе быстрое.

*Калильное водяногазовое освѣщеніе.* Безцвѣтное, очень горячее пламя водяного газа вполне можетъ замѣнить при калильномъ освѣщеніи каменноугольный свѣтильный газъ, но только должна быть тщательная очистка отъ пыли и летучихъ соединений желѣза. Сильно распространилось *спиртовое* калильное освѣщеніе, въ особенности тамъ, гдѣ нѣтъ свѣтильнаго газа; на прусскихъ государственныхъ желѣзныхъ дорогахъ въ 1902-мъ г. горѣло 6000 спиртовыхъ калильных лампъ; стоитъ такое освѣщеніе дорожѣ керосиноваго. *Керосиновое* калильное освѣщеніе требуетъ обезцвѣчиванія керосиноваго пламени; надъ этимъ вопросомъ довольно успѣшно работаютъ (освѣщеніе Керосъ, вашингтоновское—для большого пламени).

Въ нижеприведенной таблицѣ сопоставлены для сравненія данныя относительно различныхъ способовъ освѣщенія, включая и электрическое.

|                                      | Сила<br>свѣта<br>въ<br>свѣчѣхъ | 1 часъ свѣча   |          | 1 часть<br>горѣнія<br>стоитъ | 1 часъ свѣча<br>выдѣляетъ<br>тепла |
|--------------------------------------|--------------------------------|----------------|----------|------------------------------|------------------------------------|
|                                      |                                | Потребляетъ    | Стоитъ   |                              |                                    |
| <b>Свѣтяльный газъ:</b>              |                                |                |          |                              |                                    |
| „ горѣлка разрывная . . .            | 20                             | 18,8 л. газа   | 0,21 пф. | 4,2 пф.                      | 70 Кал.                            |
| „ „ Аргандова . . .                  | 20                             | 10,0 „ „       | 0,16 „   | 3,2 „                        | 53 „                               |
| „ „ Бенгама . . .                    | 110                            | 3,7 „ „        | 0,06 „   | 6,5 „                        | 20 „                               |
| „ „ Ауэра . . .                      | 80                             | 1,5 „ „        | 0,024 „  | 1,9 „                        | 8 „                                |
| „ „ висячая ка-<br>„ „ дильная . . . | 80                             | 1,1 „ „        | 0,018 „  | 1,5 „                        | 6 „                                |
| Спиртовая кадилная лампа . . .       | 60                             | 2 гр. спирта   | 0,07 „   | 4,3 „                        | 13 „                               |
| Ацетиленовая горѣлка . . . . .       | 25                             | 0,6 л. ацет.   | 0,11 „   | 2,7 „                        | 8 „                                |
| Керосиновая лампа . . . . .          | 25                             | 3 гр. керосина | 0,07 „   | 1,8 „                        | 30 „                               |
| <b>Электрическое освѣщеніе:</b>      |                                |                |          |                              |                                    |
| Кадильная угольная лампа . . .       | 25                             | 3,2 уатта      | 0,13 „   | 3,2 „                        | 1—4 „                              |
| Осрамовая (вольфрамовая) . . .       | 50                             | 1,1 „          | 0,05 „   | 2,2 „                        | 1—4 „                              |
| Дуговая съ шаровымъ колпакомъ .      | 400                            | 0,8 „          | 0,032 „  | 18 „                         | 1—4 „                              |
| Дуговая . . . . .                    | 1500                           | 0,3 „          | 0,012 „  | 18 „                         | 1—4 „                              |

Числа этой таблицы имѣютъ, конечно, приблизительное значеніе; при опредѣленіи стоимости учитывался только расходъ на освѣтительные матеріалы, не считая расхода на лампы. Ауэровское освѣщеніе дорого уже потому, что приходится примѣнять 60—100 свѣчей тамъ, гдѣ было бы достаточно и 25. Сила освѣщенія въ горизонтальномъ и вертикальномъ направленіяхъ различна; кромѣ того, необходимо учитывать количество развиваемаго тепла и содержаніе въ свѣтѣ активныхъ лучей.

Въ электрическомъ освѣщеніи удалось достигнуть также крупныхъ успѣховъ, такъ что оно можетъ вновь конкурировать со свѣтлымъ газомъ. Выходъ свѣта значительно возрастаетъ съ повышеніемъ температуры калильной нити; но, такъ какъ угольная нить не можетъ выносить слишкомъ высокой температуры, то стали устраивать лампы съ металлическими нитями изъ такихъ устойчивыхъ при накаливаніи металловъ, какъ: осмій, танталъ, вольфрамъ и т. д.; подобные нити могутъ долгое время выдерживать температуру въ 1900° и на 1 уаттъ отдаютъ свѣта гораздо болѣе, чѣмъ угольные нити. При конструированіи ихъ встрѣчаются съ затрудненіемъ приспособить ихъ къ напряженію въ 110 вольтъ такъ, чтобы ихъ можно было зажигать не группами, а отдѣльно каждую. Въ виду этого, напримѣръ, танталовая лампа содержитъ въ себѣ танталовую нить въ 650 мил. длины и 0,05 мил. толщины, вѣсомъ въ 22 миллиграмма. Наилучшими до сихъ поръ можно считать вольфрамовыя (осрамовыя) лампы.

Съ химической точки зрѣнія большой интересъ представляетъ ртутная дуговая лампа Гевитта. Между двумя ртутными электродами, помѣщенными въ безвоздушномъ пространствѣ, образуютъ вольтову дугу, которая испускаетъ фіолетовый, необыкновенно богатый ультрафіолетовыми лучами свѣтъ; свѣтъ этотъ является въ высокой степени полезнымъ въ фотографіи, при изслѣдованіи красящихъ веществъ на прочность къ свѣту, для медицинскихъ цѣлей и т. д. Такъ какъ обыкновенное стекло сильно поглощаетъ активные лучи, то такого рода свѣтъ заключаютъ въ особаго рода стекло, какъ напр. въ увиолевой лампѣ Шотта (Iena) или, еще лучше, въ кварцевое стекло Гереуса („кварцовая“ лампа).

### Коксъ.

Коксовальныя печи, въ которыхъ каменный уголь подвергается сухой перегонкѣ для полученія металлургическаго кокса, потребляемаго въ особенности доменными печами,—болѣе стараго происхожденія, чѣмъ газовыя заводы, и обладаютъ большими размѣрами. Современная желѣзодѣлательная промышленность не можетъ уже, какъ это было раньше, работать на древесномъ углѣ, такъ какъ онъ и слишкомъ дорогъ и не можетъ быть доставленъ въ такихъ колоссальныхъ количествахъ, которыя потребны для металлургическихъ заводовъ. Сырой (не прокаленный) каменный уголь, примѣняемый въ шотландскихъ доменныхъ печахъ, вообще мало пригоденъ, такъ какъ легко разсыпается въ куски, а при нагрѣваніи спекается, что можетъ повести къ закупоркѣ домны. Коксъ газовыхъ заводовъ—газовый коксъ—добывается не достаточно близко отъ доменныхъ печей и въ недостаточномъ количествѣ; кромѣ того, такъ какъ онъ готовится въ небольшихъ газовыхъ ретортахъ, то получается менѣе плотнымъ и твердымъ, чѣмъ металлургическій коксъ, добываемый въ большихъ коксовальныхъ печахъ. Въ Германіи въ 1904-мъ году было изготовлено 17 мил. тоннъ металлургическаго кокса изъ 24 мил. тоннъ каменнаго угля, на газовыхъ же заводахъ было переработано всего около 4,5 мил. тоннъ угля. Пятая часть потребляемаго въ Германіи каменнаго угля идетъ на коксованіе.

Коксъ примѣняется, кромѣ металлургіи, еще для отопленія известковыхъ и цементныхъ печей, для производства водяного и силового газа, для топковъ, въ которыхъ не должно быть копоти и длиннаго пламени, для центрального отопленія и медленно топящихся печей въ жилищахъ. Для всѣхъ этихъ цѣлей пригоденъ какъ газовый, такъ и металлургическій коксъ.

Коксъ изъ каменнаго угля темно-сѣраго цвѣта, болѣе или менѣе спекшійся, съ трудомъ загорается и даетъ короткое пламя окиси углерода безъ всякой копоти. Теплопроизводительная способность его—7—8000 кал., не менѣе, чѣмъ у хорошаго каменнаго угля; но 1 кгр. кокса занимаетъ значительно большій объемъ, чѣмъ 1 кгр. каменнаго угля. Содержаніе золы (5—12%) въ немъ болѣе

велико, чѣмъ въ каменномъ углѣ, въ особенности, если онъ изготовленъ изъ непромытаго угля; въ 100 частяхъ кокса (по вычетѣ золы) содержится 94—96% С, 1% Н, 2,5% О и 1% N; въ золѣ всегда находится сѣра, содержащаяся въ углѣ въ видѣ нелетучихъ соединений, какъ  $\text{CaSO}_4$  и т. д.

Хорошій металлургическій коксъ получается только изъ спекающихся „коковыхъ“ углей; лучше всего, если такіе угли при прокаливании не образуютъ слишкомъ много газа. Въ Рурской области, а также въ Нижней Силезіи имѣются большія залежи подобныхъ углей, притомъ высокаго качества; наоборотъ, желѣзодѣлательная промышленность Верхней Силезіи должна пользоваться мало спекающимися пламеннымъ углемъ, который даетъ коксъ низшаго качества—легко рассыпающийся. Тонкіе угли, не способные къ спеканію, не пригодны для коксованія.

Свойства кокса зависятъ не только отъ свойствъ угля, но и отъ формы печи и отъ способа нагреванія: чѣмъ болѣе высота загружаемаго слоя, а слѣдовательно, и давленія въ немъ, чѣмъ быстрѣе и выше нагреваніе угля, тѣмъ тверже и плотнѣе будетъ образующійся коксъ. Весьма важно, чтобы смола и богатые содержаніемъ углерода газы уходили изъ печи въ наименьшемъ количествѣ и оставляли бы свой углеродъ въ коксѣ; этому явленію весьма помогаютъ большіе размѣры коксовательныхъ печей, поэтому въ послѣднихъ получаютъ менѣе смолы и газъ съ меньшей свѣтимостью, чѣмъ въ ретортахъ газовыхъ заводовъ. Худшіе сорта коковыхъ углей улучшаютъ тѣмъ, что утрамбовываютъ ихъ въ желѣзныя формы и полученные куски загружаютъ въ печь; еще лучшіе результаты даетъ подмѣсъ смолы или пека, но эта мѣра обходится въ большинствѣ случаевъ слишкомъ дорого. Обыкновенно на коксованіе идетъ влажная угольная мелочь съ содержаніемъ около 10% воды; кусковой уголь идетъ въ продажу, а мелочь при большомъ содержаніи въ ней пустой породы подвергаютъ обогащенію мокрымъ путемъ, при чемъ часть пустой породы удаляется. Влажная угольная мелочь даетъ лучшій коксъ, чѣмъ сухіе куски.

На многихъ старыхъ коксовательныхъ изъ угля вырабатываютъ только коксъ: выдѣляющіеся газы идутъ на обогреваніе коксовательной печи, и все остальное теряется. Наименѣе рачительно работаютъ старыя „костровыя“ печи, похожія на костры для полученія древеснаго угля; въ Германіи ими уже давно перестали пользоваться. Въ значительномъ числѣ сохранились болѣе совершенныя, закрытыя печи Кюппе,—длинные, узкія камеры съ проходящими подъ ними и между ними каналами; выдѣляющіеся изъ печи при коксованіи газы и пары дегтя поступаютъ въ топочные каналы, гдѣ они сгораютъ на счетъ поступающаго туда же воздуха и такимъ образомъ обогреваютъ снаружи угли. Количество газовъ болѣе, чѣмъ сколько ихъ надобно для коксованія и часть ихъ сгораетъ безъ всякой пользы въ дымоходахъ. Въ Англіи и въ настоящее время господствуетъ старая система ульеобразныхъ печей, и тамъ, какъ и въ Соединенныхъ Штатахъ, около 90% побочныхъ продуктовъ, которые могли бы быть получены отъ колоссальнаго коксоваго производства, пропадаютъ безъ пользы.

По мѣрѣ возрастанія спроса на амміакъ и дегтярныя масла начали лѣтъ 25 тому назадъ (Гюссенеръ въ Гельзенкирхенѣ въ 1881 году) приспособлять старыя коксовательныя заводы къ одновременному добыванію побочныхъ продуктовъ. Эти новыя „коксовательныя“ печи съ добываніемъ побочныхъ продуктовъ (перегонныя коксовательныя печи) открыли новые источники продуктовъ, столь необходимыхъ для сельскаго хозяйства (амміакъ), для производства красокъ (масла изъ каменноугольнаго дегтя) и для многихъ другихъ отраслей промышленности. Большая стоимость новыхъ инсталляцій вполне окупилась, и старый предразсудокъ о невозможности получить хорошій коксъ при одновременномъ собираніи побочныхъ продуктовъ оказался вполне несостоятель-



нымъ. Въ Германіи въ 1904-мъ году работало 19,309 коксовальныхъ печей; изъ нихъ на 10,199 было получено 7,25 мил. тоннъ кокса безъ побочныхъ продуктовъ, а на 9,110—9,75 мил. тоннъ кокса и побочные продукты.

На ряду съ Гюссенеромъ (Гельзенкирхенъ) и Гоффманномъ (Нижняя Силезія) особенно большія услуги введенію коксованія съ добычей побочныхъ продуктовъ оказалъ К. Отто. На рис. 138 и 139 изображены наиболѣе распространенныя въ настоящее время коксовыя печи Отто и К<sup>о</sup> въ Дальгаузенѣ. Печи эти представляютъ видоизмѣненіе старыхъ печей Коппе. На рис. 138 представлена половина продольнаго разрѣза  $CD$  черезъ печь  $a$  и половина такого же разрѣза  $AB$  черезъ топочные каналы  $lm$  между двумя печами, на рисункѣ же 139 поперечный разрѣзъ  $aa$  нѣсколькихъ печей и ихъ наружный фасадъ  $cc$ .

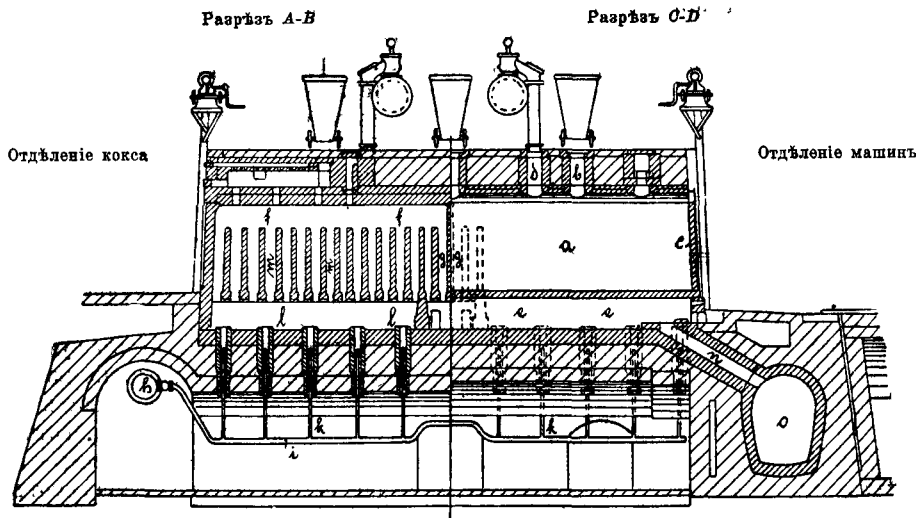


Рис. 138.

Печи, соединенныя въ длинныя батареи, имѣютъ въ длину 10 метровъ, въ высоту—1,90—2,00 м. и въ ширину 0,43—0,60 м.; онѣ должны быть узкими, чтобы прогреваніе доходило легко до внутреннихъ частей. Чѣмъ выше печь, тѣмъ плотнѣе получается коксъ, но зато и тѣмъ труднѣе выдвинуть груду кокса изъ печи. Образующійся газъ выходитъ изъ главной трубы  $h$  въ отвлѣтленія  $i$  и оттуда въ 10 топочныхъ трубокъ (горѣлокъ)  $k$ , которыя распределены по длинѣ печи; трубки эти устроены наподобіе бунзеновскихъ горѣлокъ и всасываютъ воздухъ снизу. Горящіе газы, по выходѣ изъ горѣлокъ, поступаютъ въ лежащіе между двумя печами промежуточные каналы  $lm$ , затѣмъ они проходятъ вверхъ между вертикальными выступами изъ кирпичной кладки, устремляются съ обѣихъ сторонъ по  $f$  къ срединѣ, спускаются внизъ по  $gg$  и входятъ въ лежащіе подъ печью и вдоль ея каналы  $ee$ , а изъ нихъ по  $n$  въ вытяжной каналъ  $o$ . Отсюда ихъ можно отвести въ паровичную для нагреванія паровыхъ котловъ или же непосредственно въ вытяжную трубу. Благодаря устройству горѣлокъ печь прогревается вполнѣ равномерно во всѣхъ своихъ частяхъ, лучше чѣмъ при прежней конструкціи, при которой газъ поступалъ то съ правой, то съ лѣвой стороны печи, кромѣ того, перемѣна направленія тока газа является совершенно излишней. Предварительное прогреваніе воздуха въ регенераторахъ въ данной системѣ устранимо, чтобы не усложнять и безъ того достаточно сложной конструкціи печи; кромѣ того, воздухъ, проходя около горячихъ печныхъ стѣнокъ, и безъ того достаточно подогрѣвается.

Для загрузки угля въ печь служатъ три отверстія  $b$ . Весьма часто мокрую угольную мелочь предварительно утрамбовываютъ въ желѣзныя формы и полученные плотные куски помѣщаютъ въ печь. Газообразные и парообразные продукты сухой перегонки выдѣляются черезъ оба отверстія  $d$  въ гидравлику и при высасываніи ихъ эксгаусторомъ идутъ на конденсацію, гдѣ они въ холодильникахъ и скрубберахъ выдѣляютъ деготь, амміакъ и подѣ конецъ бензолъ. Не подвергшійся сгущенію горючій газъ съ конденсаціи поступаетъ въ газгольдеръ и оттуда по трубѣ  $h$  возвращается обратно въ печь для обогреванія ея. Газъ получается въ количествѣ гораздо больше, чѣмъ сколько его требуется для перегонки каменнаго угля.

Нѣсколько иную конструкцію имѣютъ печи Кнаба-Карвеса-Гюссенера, при помощи которыхъ во Франціи еще въ 50-хъ годахъ пытались получать побочные продукты сухой перегонки. Въ этихъ печахъ имѣются горизонтальные каналы въ промежуточныхъ между печами стѣнкахъ, отсутствуютъ регенераторы (Гельзенкирхенъ).—Въ печахъ Смита-Сольвея также устроены горизонтальные огневые каналы, а между каждыми двумя печами болѣе толстыя перегородки, которыя дѣйствуютъ какъ собиратели тепла и способствуютъ болѣе быстрому нагреванію и развитію болѣе высокихъ температуръ.

Готовый коксъ находится въ печи въ видѣ компактныхъ, расколовшихся равномѣрно (въ направленіи распространенія жара), наподобіе базальта, кусковъ; подъ отверстиями для забрасыванія, гдѣ высота кучи наибольшая, коксъ обладаетъ наибольшей плотностью. По удаленіи плитъ, закрывающихъ печь спереди и сзади (когда коксъ уже готовъ), вся раскаленная груда кокса выпирается наружу изъ печи при помощи тарана, приводимаго въ движеніе механической силой, и тушится водой, при чемъ, конечно, теряется громадное количество

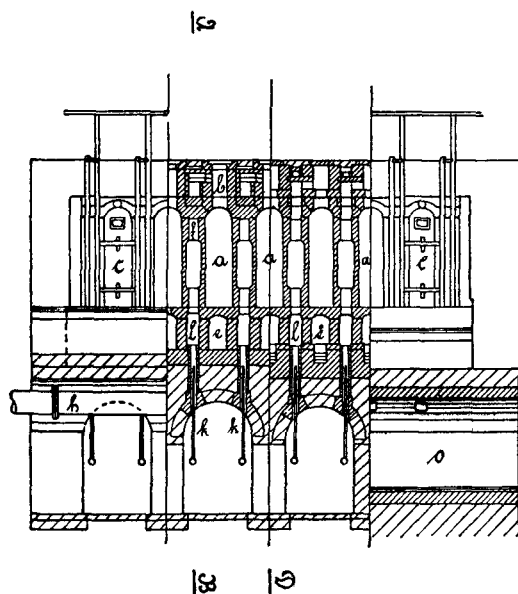


Рис. 139.

тепла; при этомъ удаляется часть сѣры въ видѣ  $\text{SH}_2$ . Печь коксуетъ 5—6 тоннъ угля въ 24—48 часовъ; изъ хорошихъ коксовыхъ углей (не считая воды) выходъ кокса составляетъ до 75%, въ среднемъ же выходъ—около 70%.

*Побочные продукты.* На заводахъ, получающихъ коксъ съ собираніемъ продуктовъ сухой перегонки, газы, выходящіе изъ коксовой печи, освобождаются отъ смолы, амміака и бензола, а отчасти и отъ ціана. Прежде всего газы по выходѣ изъ печи попадаютъ въ пріемники смолы—длинные желѣзные трубы, лежащія сверху печи; эти трубы играютъ роль „гидравлики“ газовыхъ заводовъ для отдѣльныхъ печей. Затѣмъ газы поступаютъ въ холодильники и скруббера для конденсаціи смолы и амміака; послѣдніе аппараты, напоминающіе соотвѣтственные ап-

параты на газовыхъ заводахъ, обладаютъ большими размѣрами и обыкновенно представляютъ двѣ системы. *Смолы* получается почти вдвое меньше, чѣмъ на газовыхъ заводахъ, такъ напр.: изъ рурскихъ углей—въ среднемъ 2,3%, изъ верхнесилезскихъ и саарскихъ—3—4%. Выходъ одного изъ наиболѣе цѣнныхъ продуктовъ сухой перегонки—амміака—нѣсколько болѣе изъ-за содержанія воды въ углѣхъ; въ амміачной водѣ, кромѣ углекислаго аммонія, содержится еще сѣрнистый и ціанистый; ее обыкновенно перерабатываютъ тутъ же на особомъ заводѣ на сѣрнокислый аммоній, котораго получается 1—1,2%. Далѣе слѣдуютъ высасывающій газъ эксгаусторъ, еще одинъ выдѣлитель смолы и поглотитель ціана.

Въ концѣ системы находится *поглотительная башня для бензола*. Въ небольшихъ ретортахъ газовыхъ заводовъ 1 тонна каменнаго угля даетъ свыше 10 кгр. (1%) бензола и его гомологовъ; изъ этого количества конденсируется со смолой всего 7—8%, остальные 92—93% остаются въ парообразномъ видѣ въ свѣтильномъ газѣ, сила свѣта котораго въ значительной степени зависитъ отъ содержанія бензола. Въ большихъ коксовыхъ печахъ бензолъ образуется въ меньшемъ количествѣ, но, тѣмъ не менѣе, въ 1 куб. метрѣ коксового

газа, по выдѣленіи изъ него дегтя, содержится все-таки отъ 20 до 30 гр. паровъ бензола, который извлекается изъ газа въ указанной выше башнѣ; изъ 1 тонны угля добывается 4—8, въ среднемъ 5 кгр. бензола.

Аппаратъ для поглощенія бензола представляетъ собой желѣзныя башни въ 6 метровъ вышины и  $2\frac{1}{2}$  м. въ поперечникѣ. Снизу въ нихъ поступаетъ газъ, навстрѣчу которому текутъ струи тяжелаго каменноугольнаго масла съ темп. кип. 200—300°. Такъ какъ для успѣшнаго поглощенія бензола тяжелыми маслами необходима низкая температура, то, послѣ того какъ тяжелыя масла вытекутъ изъ первой башни, ихъ направляютъ въ особый сосудъ для охлажденія ниже 0° при помощи холодильныхъ машинъ и затѣмъ пускаютъ въ слѣдующую башню. Тяжелыя масла текутъ навстрѣчу току газа и, послѣ того какъ достаточно насытятся бензоломъ, подвергаются перегонкѣ въ кубѣ. Не совсѣмъ чистый, содержащій нафталинъ, перегонъ перегоняется еще нѣсколько разъ, подвергается химической очисткѣ и такимъ путемъ доводится до 90%-го содержанія бензола. Тяжелое же масло послѣ перегонокъ направляется обратно на поглотительную станцію.

На многихъ заводахъ кокса устраиваютъ еще поглотительныя башни для *легкихъ маселъ*, соединенныя съ конденсаціей такъ, что на нихъ получается отдѣльно большая часть легкаго масла и отдѣльно смола, не содержащая послѣдняго.

### Каменноугольная смола.

Лит.: *Lunge-Köhler*, Steinkohlenteer und Ammoniak, 1900.

Каменноугольная смола, получающаяся при сухой перегонкѣ каменнаго угля, до 1850-го года считалась неприятымъ побочнымъ продуктомъ газоваго производства; ее примѣняли для обмазки дерева и камня и иногда подвергали перегонкѣ, чтобы выдѣлить изъ нея тяжелыя масла—для пропитыванія дерева, легкія масла—для вывода пятенъ и пекъ—для полученія сажи и брикетовъ. Рыночная цѣнность ея рѣзко измѣнилась вслѣдствіе потребностей вновь возникшаго производства дегтярныхъ красокъ (фуксинъ 1856 г.); требуемые этимъ производствомъ сырые матеріалы ароматическаго ряда доставляются и по сіе время исключительно каменноугольной смолой да еще бензоломъ съ коксовалень. Съ того времени основался цѣлый рядъ заводовъ (первый основанъ въ 1860-мъ году Rütgers'омъ), которые сначала перегонкой раздѣляютъ смолу на летучія масла и не летучій пекъ, а изъ перегона дѣйствіемъ химическихъ реактивовъ и дальнѣйшими перегонками выдѣляютъ отдѣльныя составныя части, а именно: бензолъ, толуолъ, нафталинъ, антраценъ, карболовую кислоту и пиридиновыя основанія.

Германскіе газовые заводы не были въ состояніи доставить потребныя количества смоляныхъ продуктовъ для быстро развивавшейся красочной промышленности, такъ что въ теченіе нѣсколькихъ десятилѣтій недостающія количества доставлялись большими газовыми заводами Англіи; насколько велики эти запросы на смоляные продукты, можно видѣть изъ того, что *одна* большая германская фабрика красокъ потребляетъ ежегодно свыше 2,000 тоннъ бензола, т. е. почти такое же количество, которое содержится во всей добываемой въ Германіи газовой смолѣ. Начиная съ 1881-го года постепенно стало развиваться полученіе металлургическаго кокса съ собираніемъ продуктовъ сухой перегонки, а съ 1896-го года стали еще устраиваться башни для поглощенія бензола, которыя начали доставлять настолько значительныя количества смолы и бензола, что Германія перестала нуждаться въ иностранныхъ продуктахъ и, главнымъ образомъ, въ бензолѣ.

Въ 1904-мъ году было добыто каменноугольной смолы: въ Англіи—800,000 тоннъ, въ Германіи 500,000 т., во Франціи—170,000 т. и въ Соединенныхъ Штатахъ—200,000 т. Въ Германіи 55% добытой каменноугольной смолы доставлено коксовальными печами, а 45%—газовыми заводами; въ другихъ же странахъ, какъ напр. въ Англіи, до сихъ поръ добыча смолы изъ коксовальныхъ печей весьма незначительна. Бензола вырабатывается въ

Германіи около 40,000 тоннъ:  $\frac{9}{10}$  этого количества доставляются газами коксовальныхъ печей и только  $\frac{1}{10}$  изъ смолы. Находящіяся въ настоящее время въ Германіи коксовальныя печи съ собираніемъ продуктовъ сухой перегонки могли бы доставить 70,000 т. бензола, потребность же заводовъ красокъ въ послѣднемъ опредѣляется въ 20—25,000 тоннъ.

Каменноугольная смола представляетъ собой густую, черную, дурно пахнущую жидкость, уд. в. 1,1—1,2. На половину она состоитъ изъ нелетучихъ веществъ—пека и большого количества твердаго углерода, который выдѣляется при высокой температурѣ перегонки изъ паровъ смолы въ видѣ сажи. Среди перегоняющихся веществъ преобладаютъ *углеводороды* и притомъ ароматическіе, въ меньшей степени—углеводороды ряда метана и этилена; далѣе слѣдуютъ фенолы и нафтолы и въ небольшихъ количествахъ азотистыя и сѣрнистыя соединенія, главнымъ образомъ, пиридиновыя основанія, карбазоль, сѣроуглеродъ и тиофенъ. Въ общемъ смола содержитъ мало кислорода и почти свободна отъ находящихся кислотъ, которыя получаютъ въ значительныхъ количествахъ при сухой перегонкѣ дерева, а также болѣе бѣдна сѣрнистыми соединеніями, чѣмъ смола изъ бурога угля.

Составъ каменноугольной смолы весьма измѣняется, въ зависимости отъ состава углей, изъ которыхъ она получена: жирныя угли даютъ гораздо большее количество смолы, чѣмъ тощіе, верхнесилезскіе—болѣе, чѣмъ вестфальскіе, притомъ болѣе бензола; стоящіе близко къ бурымъ углямъ—сланцевые и кеннельскіе угли даютъ, главнымъ образомъ, углеводороды парафиноваго ряда. При высокой температурѣ перегонки современные сорта газовой смолы богаты содержаніемъ нафталина, пека и твердаго углерода и бѣдны легкими маслами, тогда какъ газковыя смолы до 1880-го года были болѣе жидки. Можно думать, что, по мѣрѣ распространенія вертикальныхъ газовыхъ ретортъ, газовая смола въ будущемъ опять станетъ болѣе жидкой. Смола изъ коксовальныхъ печей бѣдна легкими маслами, въ особенности если эти масла при конденсаціи особо отдѣляются, и богата содержаніемъ нафталина и антрацена; ее можно перерабатывать совмѣстно съ газовой смолой. Существенная разница наблюдается въ размѣрѣ выхода смолы изъ углей: изъ газовыхъ ретортъ получается 5—5 $\frac{1}{2}$ % смолы, изъ коксовальныхъ печей всего 2—4%.

#### С м о л а.

|                                 | Газовая. | Изъ коксов. печей. |
|---------------------------------|----------|--------------------|
| Легкій бензолъ . . . . .        | 1,5—2%   | 0,1—0,5%           |
| Тяжелый бензолъ . . . . .       | 0,5—1 "  | 0,5—1 "            |
| Карболовая кислота чистая . . . | 0,5—1 "  | 0,5—1 "            |
| Нафталинъ чистый . . . . .      | 4—6 "    | 6—9 "              |
| Антраценъ чистый . . . . .      | 0,5 "    | 0,5—1 "            |
| Пиридиновыя основанія . . . . . | 0,25 "   | 0,25 "             |
| Масла для пропитыванія . . . .  | 20 "     | 20 "               |
| Пекъ . . . . .                  | 50—60 "  | 50 "               |
| (съ углеродомъ . . . . .)       | 20%      | 10%).              |

Смола, по возможности освобожденная продолжительнымъ отстаиваніемъ отъ суспендированной въ ней воды, перегоняется затѣмъ на голомъ огнѣ въ желѣзныхъ кубахъ съ выгнутымъ (внутрь) дномъ и чугуннымъ шлемомъ, въ 2—3 м. діаметромъ; присутствіе воды вызываетъ сильное вспѣніваніе. Весьма пѣлесообразнымъ является, въ особенности при обильномъ содержаніи свободного угля, начиная со 150°, эвакуировать и проводить водяной паръ, чтобы препятствовать приставанію ко дну осадка. Перегонъ отходить изъ куба по холодильнымъ трубамъ изъ желѣза, охлаждаемымъ въ началѣ холодной, а затѣмъ теплой водой и отдѣленнымъ отъ куба каменной стѣнной; развивающіеся въ концѣ перегонки не конденсирующіеся газы могутъ при этомъ выходить наружу. Перегонъ раздѣляютъ на 4 фракціи, сообразно съ точкой кипѣнія или съ удѣльнымъ вѣсомъ.

Фракціи эти слѣдующія:

- 1) Легкое масло до  $170^{\circ}$ , уд. в. 0,91—0,95.
- 2) Среднее масло (карболовое масло) до  $230^{\circ}$ , уд. в. 1,01.
- 3) Тяжелое масло до  $270^{\circ}$ , уд. в. 1,04.
- 4) Антраценовое масло выше  $270^{\circ}$ , уд. в. 1,10.

Остающийся густой пекъ выпускаютъ въ жидкомъ видѣ черезъ нижнее отверстіе.

1) *Легкое масло*, уд. в. 0,9—0,95, прежде всего еще разъ перегоняютъ (все, что кипитъ выше  $170^{\circ}$ , отходить къ среднему маслу), затѣмъ оставляютъ стоять въ чугунныхъ или оцинкованныхъ деревянныхъ ящикахъ, примѣшавъ къ нему 5% крѣпкой сѣрной кислоты, болѣе или менѣе долгое время на холоду, при чемъ основанія соединяются съ кислотой, а ненасыщенные углеводороды, фенолы и сѣрнистыя соединения (напр. тиофенъ) растворяются или осмолаются; потеря при этомъ достигаетъ 5—10%.

Темно окрашенная кислота (отъ очистки) перерабатывается затѣмъ на сѣрноаммиачную соль; она также содержитъ основанія каменноугольной смолы и т. д. Очищенные сѣрной кислотой, промытыя водой и разведеннымъ натровымъ щелокомъ легкія масла раздѣляютъ затѣмъ фракционированной перегонкой на: 1) первый погонъ, 2) легкій бензолъ съ т. к.  $70-140^{\circ}$ , 3) тяжелый бензолъ съ т. к.  $140-170^{\circ}$  и 4) остатокъ. Въ первомъ погонѣ (Vorlauf) содержатся между прочимъ сѣроуглеродъ, пентанъ, гексанъ и ацетонитрилъ.

*Сырой бензолъ*, въ видѣ 90-процентнаго продажнаго бензола, состоитъ, главнымъ образомъ, изъ бензола,  $C_6H_6$ , т. к.  $80^{\circ}$ , т. плав.  $+6$ , уд. в. 0,88 и толуола,  $C_6H_5.CH_3$ , т. к.  $110^{\circ}$ , уд. в. 0,87; онъ раздѣляется на составныя части (обыкновенно на заводахъ, приготовляющихъ краски), при помощи весьма совершенныхъ ректификационныхъ аппаратовъ Гекмана и др.; полное раздѣленіе его на чистые продукты представляетъ весьма большія затрудненія. 90-процентный бензолъ, т. е. тотъ, отъ котораго до  $100^{\circ}$  отгоняется 90%, даетъ около 70% чистаго бензола; бензолъ же изъ поглотительной башни коксовальныхъ печей даетъ около 80%. Толуолъ въ настоящее время цѣнится выше, чѣмъ бензолъ; три изомерныхъ ксилола рѣдко выдѣляютъ въ чистомъ состояніи. Кипящій выше  $140^{\circ}$  *тяжелый бензолъ* (Naphta) имѣетъ меньшее практическое значеніе, чѣмъ легкій бензолъ.

Рис. 140 изображаетъ весьма распространенный колонный аппаратъ для бензола Гекмана, въ Берлинѣ. Сырой бензолъ нагревается въ желѣзномъ котлѣ А до кипѣнія паромъ, пропускаемымъ по мѣбику; образующіеся при этомъ пары бензола поднимаются въ мѣдную колонну В и въ конденсаторъ С и, сгущаясь затѣмъ отчасти въ каждомъ отдѣленіи и снова отчасти испаряясь, они раздѣляются на отдѣльные углеводороды. Пары поднимаются черезъ каисели і и проходятъ при этомъ черезъ слой жидкости; избытокъ же жидкости стекаетъ внизъ по трубчатымъ насадкамъ, расположеннымъ посрединѣ. Примѣненные сначала Гекманомъ „каисельныя донца“ дѣйствуютъ совершенно, чѣмъ ситчатые донца. Чтобы поддерживать необходимую разность температуръ въ колоннѣ и чтобы каждое дно

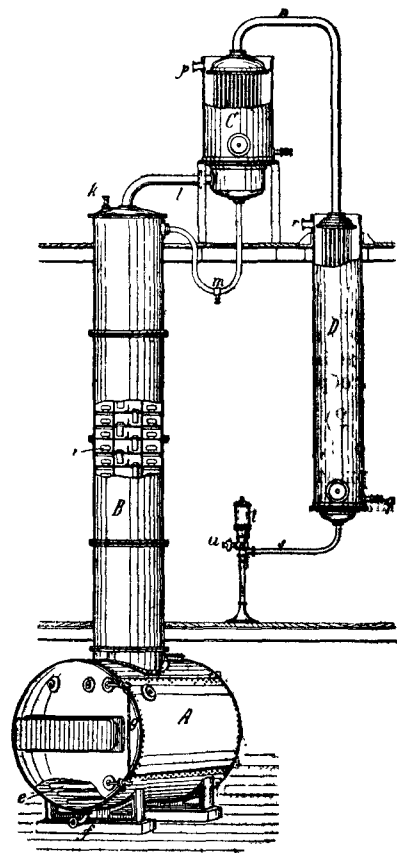


Рис 140.

все время было покрыто жидкостью, часть паров сгущается въ конденсаторѣ *C* при помощи охлажденія водой и черезъ U-образную трубку *m* стекаетъ обратно въ колонну. Подъ конецъ перегонъ по трубкѣ *n* поступаетъ въ трубчатый холодильникъ *D*, гдѣ отдѣльныя фракціи подвергаются послѣдовательно сгущенію и стекаютъ черезъ *s*, *t* и *u*. Остатокъ выпускается изъ куба черезъ *f*. Болѣе подробно о колонномъ аппаратѣ см. въ главѣ о винокурѣнн.

Чистые бензолъ и толуолъ идутъ на приготовленіе красящихъ веществъ; 90%-ный бензолъ идетъ на карбурированіе свѣтильнаго газа (стр. 281), въ смѣси съ нефтянымъ бензиномъ и спиртомъ для моторовъ и автомобилей, для вывода пятенъ въ заведеніяхъ для химической чистки платья (подобно нефтяному бензину). Тяжелый бензолъ примѣняется какъ растворитель смоль при приготовленіи лаковъ; онъ является единственно пригоднымъ средствомъ для растворенія каучука или перевода его въ разбухшее состояніе. Для приготовленія каучуковыхъ плащей и резиновыхъ покрывалъ каучукъ замѣшивается съ бензоломъ въ густую кашу и эта каша наносится на ткань послѣдовательно въ нѣсколько слоевъ при помощи прокатныхъ валковъ; растворитель затѣмъ испаряется. Послѣ этого обрабатываемый кусокъ матеріи вулканизируется растворомъ хлористой сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ на холоду.

Каменноугольный бензинъ (правильнѣе бензолъ) отличается отъ употребляемаго для тѣхъ же цѣлей нефтяного бензина болѣе сильнымъ запахомъ, болѣшимъ уд. в. (приблизительно 0,88, для нефтяного же 0,7), болѣею способностью растворять смолы и пр. (каменноугольный пекъ и пикриновая кислота, на холоду почти совершенно нерастворимые въ нефтяномъ бензинѣ, легко растворяются въ бензолѣ), а также своимъ отношеніемъ къ крѣпкой азотной кислотѣ, которая не дѣйствуетъ на нефтяной бензинъ, но нитрируетъ каменноугольный бензинъ.

Составныя части легкихъ маселъ основного характера доставляютъ *пиридинъ*  $C_5H_5N$  съ т. к. 111° и его гомологи. Ихъ извлекаютъ изъ масла сѣрной кислотой и въ этотъ растворъ пропускаютъ аммиакъ, перегоняемый изъ газовой воды, при чемъ выпадаютъ въ видѣ маслянистаго слоя пиридиновыя основанія, которыя подвергаются ректификаціи; кромѣ того, добывается сѣрнистый аммоній. Смѣсь этихъ пиридиновыхъ основаній служитъ, главнымъ образомъ, для денатурированія спирта, также для очистки сырого антрацена.

2) *Среднее масло*, или *карболовое масло*, съ т. к. 170—230° и уд. в. около 1,01, выходъ котораго изъ каменноугольной смолы составляетъ 10—15%, содержитъ въ себѣ весьма цѣнную карболовую кислоту и большую часть нафталина. Обыкновенно при охлажденіи выкристаллизовывается большая часть нафталина и ее отжимаютъ; оставшееся жидкое „карболовое“ масло, или „сырая карболовая кислота съ содержаніемъ 35—40% феноловъ, подвергается фракціонированному выщелачиванію 10%-мъ натровымъ щелокомъ, растворяющимъ прежде всего фенолъ (концентрированный щелокъ можетъ растворить также и нейтральныя составныя части каменноугольнаго масла). Изъ щелочнаго раствора выдѣляютъ фенолъ сѣрной кислотой или углекислотой, допускающей обратное полученіе углекислаго и затѣмъ ждкого натра. Добываніе чистой кристаллической карболовой кислоты обыкновенно производится на особыхъ заводахъ; ее перегоняютъ въ желѣзныхъ или мѣдныхъ кубахъ съ колоннымъ аппаратомъ и цинковымъ или серебрянымъ холодильникомъ, оставляютъ перегонъ кристаллизоваться на холоду (гидратъ  $C_6H_5OH + H_2O$  также кристаллизуется при +4°) и удаляютъ центрофугированіемъ остающіеся жидкими крезолы. Часто приходится примѣнять фракціонированное раствореніе въ NaOH съ фракціонированнымъ осажденіемъ  $SO_4H_2$ .

Кристаллическая *карболовая кислота*  $C_6H_5OH$ —съ т. пл. 42° и т. к. 182° можетъ быть приготовлена и искусственно, сплавленіемъ бензолсульфокислаго натрія съ ждкимъ натромъ; полученная по такому способу, она вполне чиста и свободна отъ гомологовъ. Въ большинствѣ случаевъ въ ней содержатся небольшія количества трудно удаляемыхъ примѣсей, которыя окрашиваютъ первоначально бѣлые кристаллы при дѣйствіи свѣта и воздуха въ красный цвѣтъ. Карболовая кислота представляетъ сильное антисептическое средство; этому свойству весьма способствуетъ летучесть ея; въ большихъ дозахъ она ядовита. Для растворенія 1 ч. ея требуется 20 частей воды; такой 5%-ный растворъ ея примѣнялся впервые при леченіи ранъ (Листеръ); вслѣдствіе своего сильнаго запаха она вытѣснена въ настоящее время другими препаратами изъ смоляныхъ маселъ и сулемой.

Кристаллическая карболовая кислота служит, главным образом, для приготовления взрывчатого вещества—*никриновой кислоты* (стр. 189)—и *салициловой кислоты*  $C_6H_4OH-COOH$ , натриевая соль которой образуется при соединении фенолата натрия со сжатой углекислотой при  $150^\circ$ . Салициловая кислота также сильный антисептик, но без запаха и не ядовита в малых количествах; она применяется для приготовления некоторых красящих веществ, для консервирования питательных веществ, а также для получения различных медицинских препаратов—салицилового натрия, салол (фенилового эфира салициловой кислоты), аспирина (ацетилсалициловой кислоты), салипирина (салицилового антипирина) и т. д.

Наибольшая часть кислых составных частей легких и тяжелых масел поступает в продажу под названием *жидкой карболовой кислоты* или „крезола“; она содержит, главным образом, гомологи фенола—крезолы, ксиленолы и т. д., а также большія или меньшія количества углеводов. Содержание в ней кислых составных частей определяют взбалтыванием с 10%-м раствором йодка натрия, послѣ чего щелочную жидкость извлекают нефтяным эфиром, который извлекает нейтральные масла, содержащіяся в щелочном растворе. Жидкая карболовая кислота в больших количествах употребляется в случаях эпидемій для дезинфекціи жилых помѣщеній и отхожих мѣст в видѣ карболовой извести, т. е. смѣси с гашеной известью, а также с хлорной известью или торфяным порошком; удалять изъ нея масла среднего характера в данномъ случаѣ не слѣдуетъ, такъ какъ эти вещества также являются сильными антисептиками.

Весьма примѣнны какъ сильные антисептики, в особенности в ветеринарномъ дѣлѣ, препараты *креолинъ* и *лизоль*, смѣси кислыхъ и среднихъ дегтарныхъ маселъ с мыломъ; они не такъ сильно пахнутъ, какъ карболовая кислота, но не уступаютъ ей в антисептическомъ дѣйствіи. *Креолинъ Пирсона* есть смѣсь 45—60% нейтральныхъ маселъ, 10—15% феноловъ и 40% смолянонатріевого мыла; при смѣшеніи с водой получается прочная эмульсія выдѣлившихся нейтральныхъ маселъ. *Лизоль* есть смѣсь 50% высококипящихъ крезоловъ со щелочью и калиевой солью льняной кислоты; при разбавленіи водой онъ даетъ вполне прозрачные растворы.

*Нафталинъ*,  $C_{10}H_8$ . Отжатый сырой нафталинъ (стр. 294) сплавляютъ для очистки съ нѣсколькими процентами концентрированной сѣрной кислоты и, по удаленіи осмолившейся кислоты, перегоняютъ или возгоняютъ. В продажу онъ поступаетъ в видѣ химически чистаго продукта—легкихъ листочковъ (при возгонкѣ) или компактныхъ кристаллическихъ кусковъ съ т. пл.  $79^\circ$ . Онъ служитъ для получения нафтоловъ, нафтиламиновъ и сульфокислотъ—материаловъ для красящихъ веществъ—и фталевой кислоты для синтетическаго индиго. В Германіи его добывается, по меньшей мѣрѣ, около 10,000 тоннъ.

3) *Тяжелыя масла*, съ т. к.  $230—270^\circ$ , уд. в. 1,04 (около 10% в смолѣ) состоятъ изъ разнообразныхъ нейтральныхъ и кислыхъ маселъ, которые еще мало изслѣдованы; между прочимъ в нихъ содержатся нафталинъ, метилнафталины, динафтилъ, ксиленолы, нафтолы и довольно много параффиновыхъ углеводовъ. Они служатъ обыкновенно для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпалъ, послѣ того какъ изъ нихъ выдѣлены нафталинъ и т. д.

4) *Антраценовое масло* съ т. к. выше  $270^\circ$  и уд. в. 1,10 (выходъ его изъ смолы—12—18%) содержитъ одну изъ наиболѣе цѣнныхъ составныхъ частей смолы—*антраценъ*,  $C_{14}H_{10}$ , съ т. пл.  $213^\circ$ ; къ сожалѣнію, антраценъ находится в немъ въ весьма небольшомъ количествѣ и въ смѣси съ трудно отдѣляемыми твердыми углеводородами и азотистыми соединениями—фенантреномъ, хризеномъ, карбазоломъ и параффинами. Выкристаллизовывающійся на холоду в видѣ зеленоватаго цвѣта листочковъ сырой антраценъ отжимается на фильтрпрессахъ; полученный продуктъ съ содержаніемъ около 40% антрацена поступаетъ на фабрики красокъ; тамъ его очищаютъ, обрабатывая пиридиномъ, который растворяетъ въ особенности карбазолъ, и, доведя его до 90%-го содержанія, перерабатываютъ на ализаринъ.

Главная часть антраценоваго масла находится в жидкомъ состояніи и въ смѣси съ тяжелыми маслами идетъ на пропитываніе дерева; часть ея доставляетъ „карболинеумъ“—темнобурое консервирующее масло для смазки дерева. *Пропитываніе желѣзнодорожныхъ*

шпаль, телеграфных столбов и вообще дерева, которое должно находиться въ землѣ, стало предметомъ крупной промышленности. Рютгерсъ для этой, главнымъ образомъ, цѣли основалъ перегонку смолы (1860), и въ настоящее время Рютгерсовскія фабрики снабжаютъ матеріалами многочисленныя, разсыянные по всей Германіи, заводы для пропитыванія дерева. Тяжелыя масла, которыхъ получается изъ смолы около 20%, являются наилучшими, но и наиболѣе дорогимъ матеріаломъ для пропитыванія (100 кгр.—4 марки). Раньше употребленіе прусскими желѣзными дорогами примѣняло болѣе дешевый хлористый цинкъ, который хуже предохраняетъ дерево отъ гніенія и, кромѣ того, отчасти легко вымывается водою. Въ настоящее время предписывается употребленіе смоляныхъ маселъ, которыя имѣютъ уд. в. 1,04—1,10 и содержать, по меньшей мѣрѣ, 6% феноловъ; около 75% ихъ должно кипѣть выше 235°. Въ лежачіе котлы высотой въ 2 метра, а длиной въ 10 метровъ загружаютъ помещенныя на тележкахъ шпалы, наполняютъ до половины тяжелымъ масломъ, нагреваютъ паровыми смѣсителями до 105—115°, эвакуируютъ насосомъ для удаленія изъ поръ дерева воздуха и воды, затѣмъ до конца наполняютъ тяжелымъ масломъ и подвергаютъ давленію въ 7 атмосферъ. Шпала изъ буковаго дерева вѣсомъ въ 70 кгр. должна впитать 86 кгр. масла, болѣе плотная дубовая—8 кгр.; расходъ на каждую шпалу составляетъ 240 или 90 пфен.; пониженія стоимости путемъ примѣненія эмульсій этихъ маселъ пока не удалось достигнуть. Въ Англіи и Франціи для пропитыванія также примѣняются смоляныя масла.

5) Остатокъ отъ перегонки каменноугольной смолы въ размѣрѣ 50—55% представляетъ собой *пекъ*, въ которомъ содержится около  $\frac{1}{4}$  твердаго углерода. Перегонку ведутъ до образованія *твердаго* пека, который начинаетъ размягчаться выше 100°, или же до *мягкаго* пека; его слѣдуетъ выпускать всегда въ жидкомъ состояніи изъ перегоннаго куба. Въ настоящее время пекъ прекрасно используютъ для полученія брикетовъ изъ каменноугольной мелочи, которая должна быть скрѣплена какимъ-либо связующимъ матеріаломъ (стр. 15); въ Рурской области въ 1903-мъ году для этой надобности было израсходовано 114,000 тоннъ пека стоимостью въ 6,4 мил. марокъ. Цѣнное значеніе въ пекѣ имѣютъ только смолистыя вещества, смѣшанный же съ ними твердый углеродъ только понижаетъ достоинство пека.—Пекъ служитъ для приготовленія различныхъ лаковъ, въ особенности чернаго „желѣзнаго лака“, который прочно держится на металахъ, деревѣ, кожѣ, картонѣ (для крышъ) и предохраняетъ ихъ отъ окисленія; для этого пекъ сплавляется съ тяжелыми маслами или растворяется въ тяжеломъ бензолѣ для жидкихъ сортовъ лака. Пекъ употребляется, далѣе, для приготовленія доломитовыхъ кирпичей (стр. 267), асфальтовыхъ трубъ и асфальтовыхъ тротуаровъ; для этихъ цѣлей, впрочемъ, болѣе пригоденъ естественный асфальтъ (стр. 310).

*Приготовленіе сажи.* Для полученія сажи служитъ сырая каменноугольная смола, каменноугольныя масла, пекъ, древесная смола, естественный газъ и ацетиленъ. Для этого каменноугольное масло или расплавленную смолу пускаютъ каплями на горячія желѣзныя доски и сжигаютъ при возможно маломъ доступѣ воздуха; насыщенные мельчайшими частицами углерода газообразные продукты горѣнія проходятъ черезъ нѣсколько камеръ или ишбоквъ, въ которыхъ отлагается сажа, при чемъ она тѣмъ тоньше, чѣмъ далѣе садится отъ очага горѣнія. 500 кгр. пека доставляютъ около 200 кгр. сажи. Въ Сѣверной Америкѣ сжигаютъ естественный газъ (стр. 30) небольшимъ пламенемъ подъ охлаждаемыми желѣзными листами при возможно ограниченномъ доступѣ воздуха; осѣдающіе на листахъ комки сажи отъ времени до времени снимаютъ механическимъ путемъ. Точно такъ же готовятся и ламповая сажа, далеко превосходящая, какъ и сажа изъ природнаго газа, обыкновенную каменноугольную или смоляную сажу какъ по интенсивности окраски, такъ и по покрывной способности. Ацетиленовый газъ даетъ большое количество очень черной сажи (стр. 284).

Благодаря своей устойчивости по отношенію къ свѣту, воздуху и химическимъ агентамъ, сажа находитъ весьма разнообразное примѣненіе для изготовленія типографскихъ чернилъ, литографской краски (растертая съ сгущеннымъ льнянымъ масломъ), туши и ваксы. Сапожная вакса состоитъ изъ сосновой сажи или, лучше, изъ костяного угля, растертаго въ мазкую массу съ картофельнымъ сиропомъ, ворванью или глицериномъ и небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты или желѣзнаго купороса.



## Н е ф т ь.

Лит.: Höfer, Das Erdöl, 1906.—Veith, Das Erdöl, 1892.—Kujatkovsky-Rakusin, Naphta und ihre Produkte, 1904.—Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette, 1905.—Каятковский, Практическое руководство къ обработкѣ нефти и ея продуктовъ.—Тумскій, Технология нефти, 1891—1896.

Нефть, встрѣчающаяся въ готовомъ состояніи въ нѣдрахъ земли, доставляетъ наиболѣе важный освѣтительный матеріалъ (на ряду со свѣтильнымъ газомъ) настоящаго времени—керосинъ; кромѣ того, изъ нея добываются бензинъ, примѣняемый какъ топливо, и затѣмъ минеральныя смазочныя масла.

**Мѣсторожденія нефти.** Нефть встрѣчается въ большихъ количествахъ въ Соединенныхъ Штатахъ (Пенсильваніи и Нью-Йоркѣ), гдѣ съ 1859 г. развилась мощная нефтяная промышленность со своими буровыми вышками, перегонными заводами и керосиновымъ освѣщеніемъ. Въ послѣднія 10 лѣтъ замѣчается истощеніе старинныхъ пенсильванскихъ мѣсторожденій нефти и на ихъ мѣсто выступили новыя, богатые мѣсторожденія: въ Западной Виргиніи—нефть *лима* изъ Огіо и Индіаны, а также мѣсторожденія въ Калифорніи, Техасѣ и т. д. Извѣстныя еще въ глубокой древности бакинскія нефтяныя мѣсторожденія въ юго-восточной части Кавказа, у Каспійскаго моря, стали серьезно разрабатываться только съ 1872 года; мѣсторожденія нефти залегаютъ тамъ въ третичной формаціи на площади, занимающей въ общемъ не болѣе 6 кв. километровъ (около 534 десятинъ), но зато количество заключающейся въ нихъ нефти громадно. Кромѣ того, на Кавказѣ нефть встрѣчается у Петровска, Грознаго, Тифлиса и Дербента. Изъ другихъ русскихъ мѣсторожденій можно указать на Тамань, Керчь, Киргизскія степи, Туркестанъ, Печорскій край, мѣста около Байкала, Сахалинъ.

Значительныя мѣсторожденія нефти встрѣчаются еще въ Галиции и Румыніи, далѣе—въ Голландской Остѣ-Индіи на Явѣ, Суматрѣ, Борнео, въ Британской Остѣ-Индіи (Бирма) и въ Японіи. Германскія мѣсторожденія у Пехельбронна и Витце даютъ возрастающіе выходы нефти. Почти во всѣхъ странахъ можно встрѣтить выходы нефти наружу въ томъ или другомъ мѣстѣ.

Нефть добывается изъ буровыхъ скважинъ, которыя проводятся на глубину при помощи промывки скважинъ водой, выносящей вонъ пустую породу, или же безъ промывки; при рыхлыхъ горныхъ породахъ въ буровую скважину вставляются обсадныя желѣзныя трубы, наставляемая одна на другую въ видѣ телескопа. Послѣ расширенія буровыхъ скважинъ на глубинѣ при помощи взрывовъ нитроглицерина, изъ нихъ выкачиваютъ нефть въ жалонкахъ, длинныхъ цилиндрическихъ черпакахъ. Часто случается, что въ началѣ разработки начинается бить мощный нефтяной фонтанъ. Такъ, напр., въ 1893-мъ году въ Баку забилъ фонтанъ, который въ теченіе долгаго времени выбрасывалъ ежедневно 11,000 тоннъ нефти, или 140 литровъ въ 1 секунду. Легко случающіеся пожары такихъ нефтяныхъ фонтановъ представляютъ весьма опасное явленіе; но и, помимо этого, изверженіе нефти въ видѣ фонтана представляется часто убыточнымъ, такъ какъ нѣтъ возможности собрать куда-нибудь колоссальныя массы нефти, которыя обыкновенно затопляютъ близлежащія окрестности и, кромѣ того, заносятъ ихъ пескомъ, выбрасываемымъ изъ фонтана вмѣстѣ съ нефтью. По истеченіи нѣсколькихъ лѣтъ, а иногда и раньше такой нефтяной источникъ истощается и приходится проводить новыя буровыя скважины на большія глубины.

Мѣсторожденія нефти не связаны съ какой-либо опредѣленной геологической формаціей. Изъ первичныхъ слоевъ пропитыванія вода вытѣсняетъ ее вверхъ черезъ трещины, точно такъ же пористые песчаные слои всасываютъ ее наверхъ въ силу капиллярности. Обыкновенно нефть въ отсутствіи песка не встрѣчается. Хотя доставляющія нефть буровыя скважины обыкновенно являются расположенными по направленію нефтяныхъ линій, т. е. линій, совпадающихъ съ направлениемъ протяженія подземныхъ сѣдловинъ, но это можетъ быть объяснено тѣмъ, что эти сѣдловины изобилуютъ трещинами и пустотами.

*Происхождение нефти.* По мнѣнію нѣкоторыхъ ученыхъ, нефть образовалась изъ карбидовъ металловъ и воды, но болѣе вѣроятно ея органическое происхождение.

Сначала ее разсматривали какъ продуктъ сухой перегонки растений каменноугольнаго періода, изъ которыхъ она произошла, подобно тому, какъ получается нами древесный деготь путемъ искусственной перегонки дерева. Но генетическая связь между нефтью и каменнымъ углемъ не доказана, и, кромѣ того, нефть встрѣчается уже въ девонской и силурійской формаціяхъ; наконецъ, при образованіи каменнаго угля, главнымъ образомъ, какъ кажется, образуются уголь и газы.

По всѣмъ вѣроятіямъ, нефть образовалась изъ жировъ животнаго и растительнаго происхожденія. Подвергая перегонкѣ при 4—10 атм. давленія животный жиръ (ворвань), Энглеръ получилъ искусственную нефть, въ которой оказались тѣ же самые углеводороды, какъ и въ пенсильванской нефти. При нагреваніи жиръ выдѣляетъ газы и немного углерода, слѣдовательно, разлагается совершенно иначе, чѣмъ вещество дерева, болѣе богатое кислородомъ и бѣдное водородомъ. Природная нефть очень часто встрѣчается вмѣстѣ съ остатками животныхъ; повидимому, азотистое органическое (животное) вещество сначала разлагается отъ гніенія и удаляется, тогда какъ болѣе устойчивое жировое вещество (ср. также трупный воскъ) превращается постепенно въ нѣдрахъ земли въ нефть.

Растительные воски также принимаютъ значительное участіе въ образованіи нефти, какъ напр. „воскъ водорослей“, который какъ въ настоящее время, такъ и раньше произрастали массами въ болотахъ и спокойныхъ морскихъ бухтахъ; подвергающіеся въ этихъ стоячихъ водахъ гніенію и содержащіе жиръ и воскъ растительные и животные организмы даютъ „гнилой илъ“, промежуточный продуктъ, изъ котораго образуется нефть. Горное масло нѣмецкихъ бурыхъ углей, которое, вѣроятно, произошло изъ смолы хвойныхъ деревьевъ, а также масло шотландскихъ горючихъ сланцевъ, которое, наоборотъ, должно быть животнаго происхожденія, могутъ быть разсматриваемы какъ переходныя ступени къ нефти, а также къ горному воску и асфальту.

*Статистика.* Общая добыча сырой нефти составляла:

|                                   | 1894 г.         | 1904 г.          |
|-----------------------------------|-----------------|------------------|
| въ Соединенныхъ Штатахъ . . . . . | 6.500,000 тоннъ | 15.800,000 тоннъ |
| „ Россіи . . . . .                | 5.000,000 „     | 11.000,000 „     |
| „ Голландской Индіи . . . . .     | 115,000 „       | 1.000,000 „      |
| „ Галиціи . . . . .               | 130,000 „       | 827,000 „        |
| „ Румыніи . . . . .               | 70,000 „        | 497,000 „        |
| „ Вирмѣ (Англіи) . . . . .        | 44,000 „        | 475,000 „        |
| „ Японіи . . . . .                | 21,000 „        | 203,000 „        |
| „ Германіи . . . . .              | 17,000 „        | 90,000 „         |
| „ Канадѣ . . . . .                | 116,000 „       | 68,000 „         |
| На всемъ земномъ шарѣ             | 12 мил. тоннъ   | 30 мил. тоннъ    |

На первомъ мѣстѣ по добычѣ нефти стоятъ Соединенные Штаты: Аппалашская область (Пенсильванія, Нью-Йоркъ, Западная Виргинія) участвуетъ 21 %-мъ, Огіо и Индіана—27%, Калифорнія—25% и Техасъ—19%. Въ Россіи во время революціонныхъ волненій 1905/6 года добыча нефти сильно упала. Транспортъ сырой нефти, а также керосина производится съ помощью трубопроводовъ, которые въ Соединенныхъ Штатахъ проведены отъ Канзасъ—Сити до Уайтингъ—Чикаго и Нью-Йорка; въ Россіи они соединяютъ Каспійское море (Баку) съ портомъ Чернаго моря (Батумомъ). Для морской перевозки бр. Нобель въ Баку устроили наливные пароходы. Старыя американскія деревянныя бочки-баррели<sup>1)</sup> теперь уже для большого транспорта не употребляютъ: во всѣхъ большихъ портахъ, также въ Германіи, устроены большія цистерны для керосина. Нефтяная промышленность Америки

<sup>1)</sup> 1 баррель сырой нефти=42 галлонамъ=159 литрамъ; 1 баррель керосина=50 галлонамъ; 1 галлонъ=3,785 литра.

находится почти исключительно въ рукахъ трѣста Standard Oil Co (Рокфеллеръ, 400 мил. марокъ акціонернаго капитала), который имѣетъ рѣшающій голосъ на рынкѣ Западной Европы и Германіи.

Добываніе нефти въ Германіи пока очень незначительно, потребление же ея керосина, бензина и смазочныхъ маселъ очень велико. Въ 1905-мъ году въ Германію было ввезено 949,000 тоннъ очищеннаго керосина (на сумму 70,7 мил. марокъ), при чемъ 771,000 тоннъ было доставлено Соединенными Штатами, 119,000 тоннъ—Россіей и 51,000 тоннъ—Австро-Венгріей; далѣе, 110,000 тоннъ сырой нефти (на 9,4 мил. марокъ), большей частью изъ Суматры, и 143,000 тоннъ минеральныхъ смазочныхъ маселъ (на 19 мил. марокъ), главнымъ образомъ, изъ Россіи. Въ общемъ было ввезено на 100,7 мил. марокъ, вывозъ же составлялъ всего сумму въ 2,6 мил. марокъ. Ввозная пошлина въ 6 марокъ на 100 кгр. нефти сильно препятствуетъ ввозу ея. Потребленіе Германіей керосина на голову народонаселенія равняется 16 кгр., т. е. въ 3 раза болѣе, чѣмъ сколько потреблялось дѣтъ 20 тому назадъ въ Германіи и въ настоящее время—во Франціи. Потребленіе бензина и смазочныхъ маселъ также сильно возросло.

Сырая неочищенная нефть представляетъ собою подвижную или густую, не смѣшивающуюся съ водой жидкость уд. вѣса 0,79 до 0,94 и еще выше; цвѣтъ ея отъ винножелтаго до совершенно чернаго; оттѣнки запаха отъ чисто эфирнаго до непріятнаго чесночнаго запаха; многіе сорта нефти проявляютъ слабую оптическую дѣятельность. Къ числу наиболѣе легкихъ сортовъ нефти относятся пенсильванская, галиційская и суматрская; болѣе тяжелую нефть представляетъ собою нефть изъ Баку, Лима и нѣмецкая; бирманская же нефть имѣетъ консистенцію коровьяго масла. Весьма часто составъ сортовъ нефти изъ близлежащихъ буровыхъ скважинъ бываетъ совершенно различенъ: нефть изъ болѣе глубокихъ слоевъ—болѣе легка, чѣмъ нефть изъ поверхностныхъ слоевъ.

Всякая нефть состоитъ на 75—90% изъ углеводородовъ; въ ней рѣдко содержится болѣе 2% кислорода, въ видѣ *нефтяныхъ кислотъ* (нафтенкарбонныхъ и жирныхъ кислотъ) и феноловъ; кромѣ того, содержится немного сѣры (въ нефти изъ Огйо 0,5—1%, въ тѣхасской до 2%) и слѣды азота (въ тѣхасской—1%, въ японской болѣе); сѣрнистыя соединенія придаютъ нефти отвратительный запахъ. Углеводороды нефти принадлежатъ, главнымъ образомъ, къ парафиновому, олефиновому и нафтеновому рядамъ; эти углеводороды содержатся во всякихъ сортахъ нефти, но только въ различныхъ относительныхъ количествахъ (по Гюфферу, въ зависимости отъ преобладанія той или другой составной части нефти, можно раздѣлить на метановыя, нафтеновыя и нафтметановыя).

Въ американской, а также въ галиційской нефти, главнымъ образомъ, содержатся *углеводороды ряда метана*  $C_nH_{2n+2}$ , парафины, отъ метана до высшихъ гомологовъ, напр.  $C_{13}H_{28}$  съ точкой кипѣнія 225°,  $C_{18}H_{38}$  съ т. к. 300°. Въ составъ бакинской нефти входятъ преимущественно нафтены  $C_nH_{2n}$ , своеобразные циклическіе углеводороды, отличающіеся отъ олефиновъ и представляющіе пента- и гексаметилены; они тяжелѣе углеводородовъ ряда метана, имѣющихъ съ ними одинаковую точку кипѣнія. Изъ бакинской нефти выдѣлено много химическихъ индивидуумовъ, а также изомеровъ, напр.: гептанафтенъ  $C_7H_{14}$  съ т. к. 100—101°, уд. вѣса 0,778 при 0°; пентадеканафтенъ  $C_{15}H_{30}$  съ т. к. 247°, уд. вѣса 0,829 при 14°. Нафтены не присоединяютъ брома и мало поддаются дѣйствію азотной и сѣрной кислотъ. Кромѣ того, въ нефти всякаго происхожденія, въ ея высоко кипящихъ фракціяхъ, содержится много *олефиновъ*  $C_nH_{2n}$  и другихъ ненасыщенныхъ углеводородовъ, которые отъ дѣйствія тепла полимеризуются, а на воздухѣ окисляются, вызывая загустѣніе и осмоленіе нефти. Углеводороды ряда бензола и терпены встрѣчаются лишь въ самыхъ незначительныхъ количествахъ.

*Обработка сырой нефти.* Нѣкоторые сорта нефти прямо употребляются въ качествѣ топлива; это относится къ нефти, настолько богатой сѣрой (и N), что обработка ея не окупается; такова, напр., тѣхасская нефть (Beaumont) и нѣкоторые сорта калифорнійской. Обыкновенно же нефть поступаетъ на *пере-*

гонные заводы, гдѣ прежде всего получаютъ керосинъ и бензинъ, а затѣмъ изъ нефтяныхъ остатковъ выдѣляютъ смазочныя масла и, если возможно, парафинъ. Обработка нефти всегда начинается однократной перегонкой съ раздѣленіемъ дистиллята на три фракціи:

- а) бензины съ т. кип. до  $150^{\circ}$ ,
- б) освѣтительныя масла (керосинъ) съ т. кип.  $150^{\circ}$ — $300^{\circ}$ ,
- в) остатки, перегоняющіеся выше  $300^{\circ}$ .

Различные сорта нефти даютъ приблизительно слѣдующіе выхода означенныхъ фракцій:

|                              | Уд. вѣсъ  | Бензинъ | Керосинъ | Остатки |
|------------------------------|-----------|---------|----------|---------|
| Нефть изъ Пенсильваніи . . . | 0,79—0,82 | 10—20 % | 55—75 %  | 10—20 % |
| „ „ Галиціи . . .            | 0,82—0,90 | 5—30 „  | 35—40 „  | 30—55 „ |
| „ „ Огіо . . .               | 0,80—0,85 | 10—20 „ | 30—40 „  | 35—50 „ |
| „ „ Баку . . .               | 0,83—0,90 | 0—5 „   | 25—30 „  | 55—65 „ |
| „ „ Целле-Вице . . .         | 0,88—0,93 | 0—5 „   | 10—25 „  | 70—90 „ |

Перегонка ведется періодически или непрерывно. При *периодической* перегонкѣ нефть, предварительно освобожденная отъ воды и грязи и нагрѣтая, перегоняется въ лежащихъ цилиндрическихъ котлахъ изъ котельнаго желѣза въ 2—4 метра въ діаметрѣ; перегонка ведется до температуры около  $300^{\circ}$ ; нагрѣваніе обыкновенно производится посредствомъ расположенной подъ котломъ топки; топливомъ служитъ мазутъ. Применяются также котлы большаго размѣра—„вагонные котлы“, обогреваемые изъ нѣсколькихъ топокъ прямо и при помощи лежащихъ внутри котла жаровыхъ трубъ. Вначалѣ перегонка производится съ помощью простого нагрѣванія, а затѣмъ въ нефть начинаютъ пропускать сухой паръ, который перегрѣвается до  $200$ — $300^{\circ}$  въ чугунномъ „перегрѣвателѣ“ и проводится въ нефть по многимъ трубамъ; паръ значительно ускоряетъ работу и уменьшаетъ разложение вышележащихъ составныхъ частей. Пары, отгоняющіеся черезъ шлемъ котла, сгущаются въ змѣевикѣ холодильника изъ ковкаго желѣза и затѣмъ поступаютъ въ приемникъ черезъ водоотдѣлитель, отдѣляющій воду отъ маслянистаго перегона и выпускающій наружу не сгустившіеся газы. Сырой бензинъ и керосинъ собираются отдѣльно; нефтяные остатки, находящіеся въ котлѣ, по охлажденіи выпускаются изъ послѣдняго и въ него снова наливаютъ сырой нефти.

Фирма бр. Нобель въ Баку разработала методъ *непрерывной* перегонки, пригодный лишь для производства въ крупныхъ размѣрахъ. Эта фирма работаетъ въ предмѣстьѣ Баку—Черномъ городѣ, съ тремя системами: каждая состоитъ изъ 17 террасообразно расположенныхъ цилиндрическихъ котловъ; каждый котелъ вмѣщаетъ по 16 тоннъ. Нефть постоянно протекаетъ въ верхній котелъ, переходитъ изъ него снизу въ сосѣдній и т. д., а изъ послѣдняго черезъ холодильникъ непрерывно вытекаютъ нефтяные остатки. Температуры и скорости протеканія нефти черезъ котлы точно регулируются такимъ образомъ, что изъ первыхъ 3—5 котловъ отгоняются бензины съ т. к. до  $150^{\circ}$ , а изъ слѣдующихъ—керосинъ съ т. к. до  $300^{\circ}$ . Здѣсь также прибѣгаютъ къ пропусканію водяного пара, и топливомъ служатъ мазутъ.

На нѣкоторыхъ русскихъ заводахъ нефтяные остатки подвергаютъ такъ называемому *кракингу-процессу*, состоящему въ медленной перегонкѣ изъ высокихъ стоячихъ или лежащихъ котловъ съ эллиптическимъ сѣченіемъ; при этомъ поднимающіеся пары, соприкасаясь съ горячими стѣнками котла, подвергаются здѣсь процессу сухой перегонки, въ результатъ которой перегоняются легкія масла уд. вѣса 0,82—0,84, пригодныя для освѣщенія въ качествѣ керосина; кромѣ того, выдѣляются газы, а въ котлѣ остается небольшое количество кокса. При еще болѣе высокой температурѣ образуются также ароматическіе углеводороды, бензолъ и его гомологи, нафталинъ и антраценъ.

### К е р о с и н ѣ.

Дальнѣйшая обработка фракціи, содержащей керосинъ, состоитъ въ химической очисткѣ его съ помощью концентрированной сѣрной кислоты и ѣдкаго натра. Сѣрная кислота вводитъ сульфо-группу въ соединенія, представляющія постороннія примѣси, а также въ часть ненасыщенныхъ углеводородовъ, окисляетъ и осмолняетъ ихъ, растворяя ихъ съ черной окраской; ѣдкій натръ удаляетъ изъ керосина содержащаяся въ немъ кислоты, а также остатки  $H_2SO_4$  и  $SO_2$ . Для очистки нефти берутъ 0,5—2% сѣрной кислоты въ  $66^{\circ}$  Боме,

а также дымящейся сѣрной кислоты и прибавляютъ ея столько, чтобы дестиллятъ обезцвѣтился и оставался безцвѣтнымъ въ теченіе нѣкотораго времени. (При полной и тщательной обработкѣ въ растворъ въ видѣ сульфоновыхъ кислотъ можетъ перейти до 10—25% дестиллята). Натріевыя соли содержащихся въ дестиллятѣ кислотъ стремятся использовать въ видѣ мыла.

Пенсильванскій неочищенный керосинъ, имѣющий точку кипѣнія отъ 150° до 300° и уд. вѣсъ отъ 0,73 до 0,87 перепускаютъ въ большія желѣзныя, книзу конически суживающіяся цистерны, гдѣ и перемѣшиваютъ (при помощи струи вдуваемаго воздуха) съ 0,5—1% 66-градусной сѣрной кислоты; послѣ выдѣленія смолистаго кислаго отстоя, его выпускаютъ снизу и затѣмъ тщательно промываютъ керосинъ водой, разбавленнымъ натровымъ щелокомъ и опять водой. Иногда прибѣгаютъ также къ совершенному обезцвѣчиванію керосина дѣйствіемъ солнечнаго свѣта. Получающійся продуктъ, въ которомъ допустимы скорѣе слѣды щелочи, чѣмъ кислоты, представляетъ собой обыкновенный продажный керосинъ въ томъ видѣ, какъ онъ получается изъ Америки, „standard white“, съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,802 при 15°, безцвѣтный или слегка желтоватый, съ слабосиневатой флуоресценціей и съ содержаніемъ 85—86% С и 13,5—14% Н. Въ рѣдкихъ случаяхъ керосинъ еще разъ очищаютъ сѣрной кислотой и подвергаютъ вторичной перегонкѣ, благодаря чему возрастаетъ его безопасность въ пожарномъ отношеніи и увеличивается освѣтительная сила. Такой безопасный керосинъ выпускается въ продажу фирмой Корффа въ Бременѣ подъ названіемъ королевскаго масла (Kaiseröl) съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,786 и салоннаго масла (Salonöl) съ уд. вѣсомъ 0,791.

Въ настоящее время большая часть американскаго керосина получается изъ содержащей сѣру нефти западной части Соед. Штатовъ; очистка такого керосина представляетъ гораздо большія трудности. Большую часть сѣры удаляютъ при первой перегонкѣ, для чего пары нефти пропускаютъ по способу Г. Фраша надъ тонко измельченнымъ слоемъ окиси мѣди, которую затѣмъ регенерируютъ; послѣ этого идетъ обработка большими количествами сѣрной кислоты и т. д. Бакинскій керосинъ послѣ очистки сѣрной кислотой и растворомъ ѣдкаго натра, по закону, не долженъ имѣть удѣльный вѣсъ выше 0,8265 (при 15°); удѣльный вѣсъ нобелевскаго керосина 0,819, керосина „метеоръ“—0,809. Бакинскій керосинъ однороднѣе американскаго и обладаетъ высокой свѣтیمостью. Кромѣ обыкновеннаго, легкаго керосина, получаютъ также и болѣе тяжелый, съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,83—0,86.

*Исслѣдованіе керосина.* Очищенный керосинъ долженъ быть свѣтлымъ, не имѣть слишкомъ сильнаго запаха, не оставлять на бумагѣ постояннаго жирнаго пятна и не очень сильно бурѣть отъ крѣпкой сѣрной кислоты. Для испытанія его на огнеопасность опредѣляютъ *температуру вспышки* при помощи абелевскаго прибора, который въ Германіи принятъ, какъ аппаратъ для officialнаго исслѣдованія. Керосинъ медленно нагреваютъ на водяной банѣ и опредѣляютъ температуру, при которой надъ жидкостью образуется воспламеняющаяся смѣсь газовъ; температура эта не должна лежать ниже 21° Ц. = 70° Ф. Температура вспышки бакинскаго керосина, по закону, требуется не ниже 28° Ц. Наиболѣе сильно взрываетъ смѣсь 1-го объема паровъ керосина съ 8—10 объемами воздуха; въ резервуарахъ нашихъ керосиновыхъ лампъ смѣсь обыкновенно слишкомъ богата парами керосина, чтобы стать взрывчатой.

Американскій и русскій керосины могутъ горѣть въ однихъ и тѣхъ же лампахъ; русскій керосинъ по своему удѣльному вѣсу тяжелѣе, чѣмъ американскій, но менѣе густъ, чѣмъ послѣдній, и потому поднятіе его въ фитилѣ происходитъ легче, чѣмъ американскаго керосина. Фитиль долженъ подавать въ пламя больше керосина, чѣмъ сколько можетъ сгорать въ немъ. Опредѣленіе степени *вязкости* керосина состоитъ въ опредѣленіи скорости истеченія (каплями) изъ тонкаго отверстія при опредѣленной температурѣ, какъ это, напримѣръ, производятъ въ аппаратѣ Энглера. Содержаніе *сѣры* въ керосинѣ не должно превышать 0,02—0,05%.

Путемъ *перегонки* можно опредѣлить составъ керосина по точкамъ кипѣнія отдѣльныхъ фракцій. Вообще 90% керосина должны перегонаются между 150—300°. Керосинъ, обладающій нормальной температурой вспышки въ 21°, можетъ одновременно содержать

значительное количество какъ легко кипящихъ углеводородовъ, такъ и кипящихъ выше 300°; сила свѣта такого керосина понижается при горѣніи, такъ какъ сперва выгорають легко летучія части и остаются болѣе тяжелыя. Для того чтобы фракціонированная перегонка давала сколько-нибудь однородныя относительныя данныя, необходимо вести ее съ одними и тѣми же количествами керосина и въ однихъ и тѣхъ же аппаратахъ.

### Бензинъ.

Кипящіе ниже 150° углеводороды пенсильванской нефти, т. е. наиболѣе легко кипящіе составныя части ея, такъ называемый петролейный (нефтяной) эфиръ, бензинъ, получили въ 60-хъ годахъ нѣкоторое значеніе какъ матеріалъ для „химической“ чистки тканей сухимъ путемъ; массовое же потребление бензина началось съ тѣхъ поръ, какъ его стали примѣнять для извлеченія жира изъ костей и масла изъ пальмовыхъ косточекъ, вмѣсто раньше примѣнявшагося сѣроуглерода. Въ самое послѣднее время присоединилось еще значительное потребление бензина въ бензиновыхъ моторахъ и автомобиляхъ, такъ что цѣна бензина стала выше цѣны керосина. Со времени уменьшенія добычи пенсильванской нефти производство бензина въ Соединенныхъ Штатахъ такъ уменьшилось, что вывозъ его оттуда совершенно прекратился; необходимое количество бензина Германія получаетъ изъ Галиціи и (большую часть) изъ Суматры въ видѣ сырого бензина; послѣдняго въ Германіи въ 1905-мъ году потреблено около 35000 тоннъ. Сырой бензинъ подвергается на многочисленныхъ нѣмецкихъ *бензиновыхъ заводахъ* сначала химической очисткѣ крѣпкой сѣрной кислотой и натровымъ щелокомъ, а затѣмъ фракціонированной перегонкой раздѣляется на рядъ составныхъ частей. Фракція галиційскаго и русскаго бензина, благодаря содержанію нафтенновъ, при одинаковой точкѣ кипѣнія имѣють удѣльный вѣсъ приблизительно на 0,02 больше, чѣмъ американскаго.

Химическая очистка производится въ батареѣ, состоящей изъ ряда стоячихъ желѣзныхъ цилиндровъ, изъ которыхъ первые внутри оцинкованы и наполнены сѣрной кислотой въ 66° Вѣ.; затѣмъ слѣдуетъ одинъ пустой цилиндръ, а за нимъ рядъ цилиндровъ, наполненныхъ натровымъ щелокомъ. Легкій неочищенный бензинъ протекаетъ черезъ всю батарею, поднимаясь снизу вверхъ, и поступаетъ затѣмъ въ перегонный аппаратъ, желѣзный кубъ съ наставленной на него желѣзной колонной съ колпачками (см. рис. 140, стр. 293). Перегонка ведется при помощи пара и (для безопасности въ пожарномъ отношеніи) въ особенномъ зданіи, совершенно удаленномъ отъ какого бы то ни было огня; отдѣльныя фракціи перегона отбирають или по точкамъ кипѣнія, или по ихъ удѣльному вѣсу.

Американскій бензинъ даетъ, напр., слѣдующія фракціи:

*Нефтяной (петролейный) эфиръ* (газолинъ, солинъ) съ т. к. 40—70°, уд. вѣсомъ 0,64—0,65, состоящій преимущественно изъ пентана и гексана, служить растворителемъ для маселъ и жировъ, какъ жидкость для „химической“ чистки, для изготовленія воздушнаго газа. „Benzinum petrolei“ нѣмецкой рецептуры представляетъ собой хорошо очищенную фракцію, кипящую отъ 55 до 75°, съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,64—0,67.

*Бензинъ*, съ т. к. 70—120°, уд. вѣсомъ около 0,70, употребляется въ заведеніяхъ, занимающихся химической чисткой платья, для извлеченія жира изъ костей и масла изъ пальмовыхъ косточекъ, а также для моторовъ и автомобилей.

*Лигроинъ*, съ т. к. 120—135° и уд. вѣсомъ 0,73, служитъ для освѣщенія (особыя лигроиновыя лампы для горѣнія на открытомъ воздухѣ), а также для цѣлей, указанныхъ въ слѣдующемъ пунктѣ.

*Масло для чистки*, съ т. к. 130—160° и уд. вѣсомъ 0,74—0,75, употребляется для чистки частей машинъ, для растворенія осмолившихся смазочныхъ маселъ и, вмѣсто скипидара, при изготовленіи лаковъ и масляныхъ красокъ.

Въ Германіи существуетъ около 600 заведеній, занимающихся химической чисткой при помощи бензина. Грязное платье, а въ особенности шерсть, перебалтываютъ съ бензиномъ въ особенныхъ, наглухо закрытыхъ, моечныхъ машинахъ, при чемъ извлекается жиръ и удаляется пристававшая грязь; затѣмъ въ особыхъ сосудахъ обмываютъ чистымъ бензиномъ и, удаливъ послѣдній центрофугированіемъ, высушиваютъ; бензинъ же регенерируютъ. Происходящіе при этомъ иногда случаи самовоспламененія бензина обуславливаются развитіемъ электричества отъ тренія шерсти и шелка при передвиженіи ихъ; появленію искръ благоприятствуютъ металлическія пуговицы и сухость воздуха. По Рихтеру, можно уменьшить опасность развитія электричества и самовоспламененія бензина, растворяя въ послѣднемъ 0,1—0,02% безводнаго олеиновокислаго магнія (антибензинпиринъ), благодаря чему жидкость начинаетъ лучше проводить электричество. Въ настоящее время, на ряду и вмѣстѣ съ бензиномъ, получаемымъ изъ нефти, какъ въ заведеніяхъ для химической чистки, такъ и для моторовъ примѣняется нѣсколько болѣе дешевый бензинъ изъ каменноугольной смолы. Для моторовъ предпочитается получаемый изъ нефти бензинъ, такъ какъ горѣнія безъ копоти легче достигнуть при бензинѣ, чѣмъ при богатомъ углеродомъ бензолѣ (ср. стр. 294).

### Нефтяные остатки. Смазочныя масла.

Главная масса сырой нефти различнаго происхожденія состоитъ обыкновенно изъ не перегоняющихся до 300° остатковъ, использование которыхъ составляло важную задачу нефтяной промышленности въ Баку, гдѣ сырая нефть даетъ около 60% нефтяныхъ остатковъ. Пенсильванская легкая нефть давала только 10—25%, современная американская нефть изъ западной части Соединенныхъ Штатовъ даетъ до 50%, а изъ германской сырой нефти остатковъ получается 60—80%. Эти нефтяные остатки, въ Россіи носящіе названіе мазута, употребляются, какъ топливо (стр. 22); въ очищенномъ до нѣкоторой степени видѣ они примѣняются также подъ именемъ „газового масла“ для карбуриванія свѣтильнаго газа (стр. 281). Но, главнымъ образомъ, нефтяные остатки перерабатываются вездѣ при помощи перегонки и химической обработки на *смазочныя масла*, при чемъ остается много черной смолы (стр. 296). Нѣкоторые нефтяные остатки богаты твердымъ *параффиномъ*, какъ напр. американская лима и нѣмецкая нефть (особенно же бирманская нефть); наоборотъ, бакинская нефть почти не даетъ твердаго параффина. Такой твердый парафинъ всегда выдѣляется изъ перегона нефтяныхъ остатковъ съ помощью охлажденія и перерабатывается на чистый парафинъ (стр. 306). Нефтяные остатки всегда очень бѣдны углеводородами ряда метана и содержатъ много ненасыщенныхъ углеводородовъ, которые при перегонкѣ частью полимеризуются въ смолы и растворяются въ большихъ количествахъ  $H_2SO_4$ .

*Смазочныя масла* примѣняются съ цѣлью уменьшить треніе поверхностей двухъ движущихся тѣлъ, благодаря чему значительно уменьшается количество силы, переходящей при треніи въ теплоту, а также уменьшается изнашиваніе трущихся поверхностей. Треніе уменьшается, если покрыть трущіеся поверхности слоемъ скользкаго вещества, которое заполняетъ всѣ неровности трущихся поверхностей (никогда не бывающія абсолютно ровными) и, кромѣ того, отдѣляетъ эти поверхности другъ отъ друга, такъ что въ результатѣ остается сравнительно ничтожное внутреннее треніе самого смазочнаго матеріала. Съ развитіемъ машиностроенія и средствъ для передвиженія, смазочныя вещества, а особенно минеральныя смазочныя масла стали въ настоящее время важными продуктами химической промышленности.

Смазочное масло тѣмъ совершеннѣе, чѣмъ больше его прилипаніе къ трущимся поверхностямъ и чѣмъ менѣе его собственное внутреннее треніе. Вообще говоря, съ увеличеніемъ прилипанія возрастаетъ параллельно и внутреннее треніе (вязкость), такъ что, смотря по обстоятельствамъ, приходится употреблять смазочныя масла большей или меньшей вязкости. Особенно необходима достаточная сила прилипанія. Тяжелыя машины, сильно нагруженные осевые подшипники требуютъ смазочныхъ маселъ съ большимъ прилипаніемъ

(и, слѣдовательно, болѣе густыхъ), такъ какъ при сильномъ давленіи жидкое масло выдавливается въ сторону и, такимъ образомъ, смазыванія въ сущности не происходитъ. Для быстро вращающихся легкихъ веретенъ въ прядильныхъ машинахъ, для швейныхъ машинъ и для осей центрофугъ, для которыхъ давленіе весьма не велико, болѣе пригодными являются жидкія масла, такъ какъ болѣе расходъ смазочнаго матеріала болѣе чѣмъ покрывается малымъ внутреннимъ треніемъ послѣдняго. По Петрову, общее сопротивленіе тренія скользящихъ поверхностей пропорціонально вязкости смазочнаго вещества, а также скорости движенія трущихся поверхностей и обратно пропорціонально давленію.

Далѣе необходимо имѣть въ виду, какой температурѣ будетъ подвергаться смазочное масло. Цилиндровое масло для паровыхъ цилиндровъ должно сохранять свои смазочныя свойства еще при  $200^{\circ}$  и выше, не испаряться и обладать высокой температурой вспышки. Наоборотъ, для смазочнаго масла, предназначеннаго для работы при низкихъ температурахъ, требуется „постоянство на холоду“: для вагонныхъ осей (зимой), для башенныхъ часовъ и для машинъ, изготовляющихъ ледъ, требуются смазочныя масла, остающіяся жидкими при низкой температурѣ. Всякій смазочный матеріалъ долженъ быть совершенно свободнымъ отъ кислотъ, чтобы не происходило развѣданія металлическихъ частей, и затѣмъ онъ не долженъ легко высыхать и осмоляться.

*Минеральныя масла* даютъ смазочный матеріалъ, удовлетворяющій всѣмъ этимъ требованіямъ; хорошо очищенные, они не содержатъ кислотъ, мало осмоляются и очень дешевы. Для осей экипажей, а также вагоновъ и паровозовъ употребляютъ обыкновенно нефтяные остатки, не подвергая ихъ дальнейшей перегонкѣ; особенно пригодны для этого русскіе (бакинскіе) остатки, не содержащіе парафина и постоянные на холоду: ихъ только немного очищаютъ кислотой; двѣтъ ихъ очень темный. Для машинъ однако ихъ подвергаютъ перегонкѣ для удаленія черныхъ смолъ. Производство минеральныхъ маселъ стало на прочную почву лишь съ тѣхъ поръ, какъ былъ выработанъ способъ перегонки остатковъ при низкой температурѣ въ вакуумѣ и съ помощью перегрѣтаго пара, благодаря чему избѣгается разложеніе и сохраняется густота дестиллята. Послѣдній при помощи фракционированнаго охлажденія дѣлится на болѣе легкія и тяжелыя „болѣе жирныя“ масла и, если нужно, путемъ охлажденія освобождается отъ парафина. Затѣмъ всегда производится очистка при помощи значительнаго количества сѣрной кислоты (также дымящейся), при чемъ выдѣляются еще значительныя количества смолъ, и, наконецъ, масла промываются натровымъ щелокомъ и водой.

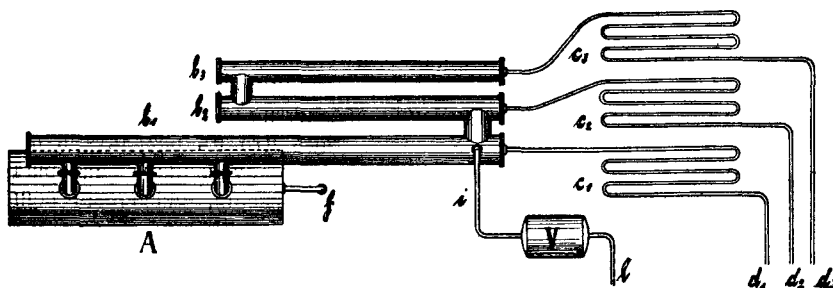


Рис. 141.

Смотря по характеру примѣненія различаютъ:

- а) Веретенныя масла—жидкія масла для легкихъ, быстро двигающихся механизмовъ, уд. вѣса 0,89—0,90.
- б) Машинныя масла, легкія и тяжелыя, уд. вѣса 0,90—0,91.



с) Вагонные масла для осей железнодорожных вагонов, уд. вѣса 0,90—0,92.

d) Цилиндровые масла для паровых цилиндров, уд. вѣса 0,91—0,94 при 20°; ниже 20° они едва подвижны.

Въ общемъ смазочная способность масла возрастаетъ съ удѣльнымъ вѣсомъ ихъ, но только не пропорционально. Минеральные смазочные масла находятся въ продажѣ подъ названіемъ „олеонафта“, „вальволина“ и т. д.; свойства ихъ, въ особенности вязкость, бываютъ въ высокой степени различны. Россія доставляетъ хорошія машинныя масла, Америка же хорошія веретенныя и цилиндровыя масла.

На рис. 141 изображенъ аппаратъ Фейта для перегонки смазочныхъ маселъ (видъ сверху). А—котелъ, изъ котораго перегоняются нефтяные остатки съ помощью перегрѣтаго пара, входящаго черезъ *f*. Перегоняемые пары по тремъ трубамъ переходятъ въ нѣсколько наклонно поставленныхъ трубки дефлегматора *b*<sub>1</sub>, *b*<sub>2</sub> и *b*<sub>3</sub>, изъ которыхъ благодаря фракціонированному охлажденію болѣе тяжелые дестилляты стущаются въ холодильники *c*<sub>1</sub>, перегонъ со среднимъ удѣльнымъ вѣсомъ—въ *c*<sub>2</sub>, а самыя легкіе дестилляты—въ *c*<sub>3</sub>; по трубкамъ *d*<sub>1</sub>, *d*<sub>2</sub>, *d*<sub>3</sub> каждый перегонъ отдѣльно отводится въ свой приемникъ. Черезъ *VI* производится отсасываніе. Остатки въ видѣ „гудрона“ спускаются изъ котла.

Прежде для смазки машинъ преимущественно примѣнялись глицериды, растительные и животные жиры и масла; въ особенности широко примѣнялось дешевое сурфинное масло. Эти масла дороже, чѣмъ минеральныя, и легко приобретаютъ кислую реакцію, но зато смазочная способность ихъ весьма высока, въ особенности при болѣе высокихъ температурахъ. Правильная смазка цилиндровъ высокаго давленія въ локомотивахъ и паровыхъ машинахъ можетъ быть достигнута только при помощи глицеридовъ, такъ какъ самыя лучшія минеральныя масла при существующей въ цилиндрѣ высокой температурѣ (200°) становятся очень жидкими и улетучиваются. Этотъ недостатокъ смазочныхъ маселъ ставитъ границы перегрѣванію пара.—Для тонкихъ научныхъ инструментовъ и для часовъ примѣняются оливковое и костяное масла, тщательно очищенные и освобожденные отъ твердаго стеарина путемъ вымораживанія. При хорошей очисткѣ они долго выдерживаютъ работу, не подвергаясь окисленію. Высыхающія масла, напр. льняное, не пригодны для смазки.

Для многихъ цѣлей примѣняются *неожиданныя смазочныя вещества*, какъ напр. твердое сало или похожій на коровье масло вазелинъ, или масла и жиры, растертые съ известковымъ или глиноземнымъ мыломъ въ мягкую однородную мазь. Для автоматической смазки такими веществами примѣняются особые салники, изъ которыхъ подъ давленіемъ выжимается смазочный матеріалъ.—Весьма цѣннымъ считается похожій на коровье масло *вазелинъ* изъ американскихъ и галиційскихъ нефтяныхъ остатковъ, представляющій смѣсь твердыхъ аморфныхъ „изопарафиновъ“ и жидкихъ маселъ. Для полученія вазелина нефтяные остатки не подвергаютъ перегонкѣ, но лишь очищаютъ дымящейся сѣрной кислотой и обезцвѣчиваютъ костянымъ углемъ или остатками отъ производства желтой кровяной соли. Въ хорошемъ вазелинѣ весьма цѣнятся какъ аморфныя свойства его твердыхъ составныхъ частей и вязкость жидкихъ, такъ и малая летучесть. По большей части вазелинъ получаютъ искусственнымъ путемъ, смѣшивая земляной воскъ или церезинъ (18%) съ бакинскими (вазелиновыми) маслами или, что уже хуже, прибавляя къ послѣднимъ парафинъ. Изъ кристаллическаго дешеваго парафина и жидкихъ маселъ нельзя приготовить порядочнаго вазелина. Вазелины, какъ бѣлые, такъ и темные, служатъ для смазки тяжелыхъ машинъ, для ременныхъ приводовъ, для промасливанія кожи и какъ медицинское средство для мазей.

*Порошокъ* графита, съ прибавкой или безъ прибавки масла, также обладаетъ смазочными свойствами.

*Смоляное масло* есть продуктъ перегонки сосновой смолы. При сухой перегонкѣ смолы (канифоли) въ желѣзныхъ ретортахъ сначала отгоняются легкія масла, которыя примѣняются вмѣсто скипидара; выше 200° отходятъ тяжелыя смоляныя масла (70—80% всего количества смолы), которыя, главнымъ образомъ, состоятъ изъ углеводородовъ и небольшого количества кислотъ. Кислоты эти удаляютъ перегонкой надъ известью или жидкимъ натромъ. Смоляное масло, благодаря своей низкой цѣнѣ, весьма широко примѣняется какъ простое смазочное масло, но большей части въ смѣси съ минеральными маслами. Самая дешевая экипажная мазь получается размѣшиваніемъ смоляного масла съ густымъ известковымъ молокомъ. Масла изъ буроугольного дегтя и тяжелыя масла изъ каменноугольной смолы также пригодны какъ обыкновенные смазочные матеріалы.

Смазочныя масла испытываютъ на удѣльный вѣсъ, на вязкость (стр. 301), на устойчивость на холоду (содержаніе парафина), на температуру вспышки, на содержаніе омыляемыхъ жировъ, иногда на смоляное масло (оптически дѣятельное), на свободныя кислоты и на содержаніе смолы (осажденіе смѣсью спирта и эфира), на способность къ осмоленію и, наконецъ, на смазочную способность (сопротивленіе тренію) въ особыхъ, болѣе или менѣе сложныхъ приборахъ, въ которыхъ трущіяся поверхности заставляютъ вращаться при различной нагрузкѣ, скорости и температурѣ. Управленія желѣзныхъ дорогъ устанавливаютъ свои собственные правила испытанія смазочныхъ маселъ.

## Парафинъ.

Лит.: Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle, 1895.—Gräfe, Braunkohlenteerindustrie, 1906.

Название парафина было дано Рейхенбахомъ открытой имъ въ 1830-мъ году воскообразной составной части древеснаго дегтя, отличающейся замѣчательной устойчивостью по отношенію къ химическимъ реагентамъ. Вещество это состоитъ, главнымъ образомъ, изъ углеводовъ названнаго по его имени парафиноваго ряда и является весьма цѣннымъ матеріаломъ для изготовленія свѣчей.

Твердый парафинъ образуется въ небольшихъ количествахъ при сухой перегонкѣ дерева, торфа и обыкновенныхъ бурыхъ углей; въ гораздо большихъ количествахъ онъ получается при перегонкѣ нѣкоторыхъ шотландскихъ смолистыхъ сланцевъ, а также изъ саксонскихъ бурыхъ углей (Schwelkohlen), весьма богатыхъ смолистыми составными частями; угли эти залегаютъ попеременно съ пластами обыкновенныхъ бурыхъ углей и окрашены въ болѣе свѣтлый цвѣтъ. Наиболѣе богатый парафиномъ сортъ такихъ углей называется *пирописситомъ*. Эти угли при сухой перегонкѣ даютъ буроугольный деготь, состоящій изъ жидкой маслянистой части и твердаго парафина. Другіе сорта твердаго парафина, отличающіеся отъ парафина, получающагося путемъ перегонки, встрѣчаются въ большей части сортовъ нефти; въ бакинской нефти содержатся только слѣды парафина; въ американской, въ особенности въ нефти изъ Огйо, его больше; весьма значительныя количества его находятся въ мягкой бирманской нефти и пр.

Смолистыя вещества нѣмецкихъ бурыхъ углей (Schwelkohlen), при сухой перегонкѣ дающія парафинъ и жидкія масла, можно извлекать изъ этихъ углей съ помощью бензина (бензинъ изъ буроугольнаго дегтя). При этомъ получается черное воскообразное вещество, изъ котораго при перегонкѣ съ водянымъ паромъ отгоняется прекрасный безцвѣтный горный воскъ съ точкой плавленія 70°. До перегонки воскъ, подобно пчелиному воску, состоитъ изъ несодержащихъ глицерина сложныхъ эфировъ и кислотъ высокаго молекулярнаго вѣса; послѣ перегонки горный воскъ содержитъ, между прочимъ, такъ называемую „горную кислоту“, геопериновую кислоту,  $C_{29}H_{58}O_2$ , съ т. пл. 83°. Въ качествѣ матеріала для изготовленія свѣчей и какъ изолирующее вещество горный воскъ даже превосходитъ парафинъ. Нѣмецкіе бурые угли (Schwelkohlen) происходятъ изъ богатыхъ смолой болотныхъ растений третичнаго періода; при нормальномъ гніеніи тогдашнихъ лѣсныхъ болотъ подъ водой образовались обыкновенные бурые угли; при низкомъ уровнѣ воды, наоборотъ, вещество древесины разлагается при доступѣ воздуха, и остается смолистый пирописситъ или нѣчто среднее между послѣднимъ и обыкновеннымъ бурымъ углемъ „Schwelkohle“.

Парафинъ добывается заводскимъ путемъ въ Шотландіи съ 1850-го года, въ Саксонско-Тюрингенской области съ 1855-го года. Въ Шотландіи ежегодно добывается 230,000 тоннъ смолы изъ горючихъ сланцевъ и изъ этой смолы на 70 заводахъ вырабатывается 22,000 т. твердаго парафина; кромѣ того, въ 1901 г., напр., было получено 40,000 т. сѣрниокислаго аммонія. Большой заводъ Юнга въ Глазго, являющійся какъ бы основателемъ этой отрасли промышленности, выработалъ въ 1885-мъ году 6,000 т. парафина, 30,000 т. освѣтительнаго масла, 4,000 т. бензина, 9,000 т. смазочныхъ маселъ и 4,000 т. сѣрниокислаго аммонія.— Въ Саксонской Тюрингіи (Вейсенфельсъ, Цейцъ) было добыто въ 1895-мъ году 62,500 т. буроугольной смолы (въ 1905-мъ году 61,400 тоннъ) и изъ нея получено 5,500 т. твердаго парафина, 1,850 т. мягкаго парафина, 4,080 т. соляроваго масла, 29,000 т. среднихъ и тяжелыхъ маселъ (въ 1901-мъ г. 40—50 тыс. тоннъ) и около  $\frac{1}{4}$  милліона тоннъ кокса (Grudekoks); почти половина этого количества добывается на Рибековскихъ заводахъ (д-ра Крея, Вебау). Содержаніе смолистыхъ веществъ въ Schwelkohlen въ настоящее время уменьшилось. Кромѣ того, въ Германіи, около Дармштадта, перерабатывается смолистый сланецъ изъ копей Месселя на парафинъ (300 тоннъ смолы).—Въ послѣднее время Сѣверная Америка также начала доставлять на рынокъ большія количества парафина, извлекаемаго изъ нефти.

**Буроугольная смола.** Сухая перегонка бурого угля должна вестись быстро и по возможности при низкой температурѣ, такъ какъ парафинъ при накаливаніи разлагается. Въ Саксонской Тюрингіи примѣняютъ стоячія цилиндрическія реторты, иногда сдѣланныя изъ желѣза и обложенныя кирпичной кладкой; по большей же части ихъ дѣлаютъ изъ шамоттовыхъ кирпичей, скрѣпляя ихъ шпунтами; пламя изъ топки охватываетъ и обогрѣваетъ эти реторты. Перегонку ведутъ подъ *уменьшеннымъ давлѣніемъ*, отсасывая продукты перегонки; производство идетъ непрерывно.

На рис. 142 изображена такая реторта для перегонки (по Шейтгауеру). Цилиндръ, имѣющій въ высоту 8 метровъ, наполненъ внутри желѣзными колоколообразными кольцами, по которымъ сверху внизъ скатываются загружаемые въ него угли; при этомъ угли заполняютъ узкое пространство между стѣнками цилиндра и кольцами и легко и быстро могутъ быть прогрѣты до соответственной температуры поступающими съ рѣшетки *B* топочными газами. Кольца, укрѣпленные на штангѣ *D*, образуютъ внутри пустое пространство, въ которое поступаютъ въ парообразномъ состояніи продукты перегонки; сверху черезъ трубу *E* вводится водяной паръ, снизу черезъ *F* выходятъ тяжелые углеводороды и направляются въ главную отводную трубу *G* при помощи высасывающаго ихъ парового инжектора. Внизу реторта заканчивается желѣзнымъ конусомъ, на который падѣтъ небольшой цилиндръ съ двумя заслонками; черезъ этотъ цилиндръ удаляется отъ времени до времени скопляющійся внизу коксъ (Grudekoks), свѣжій же уголь постоянно поступаетъ сверху. Верхнее отверстіе реторты постоянно закрыто высокой кучей угля.

Сгущеніе получающагося перегона, большая часть котораго состоитъ изъ водяного пара, происходитъ въ длинномъ ряду лежащихъ и стоячихъ желѣзныхъ трубъ, охлаждаемыхъ воздухомъ; полная конденсация весьма затруднительна, благодаря значительной примѣси не сгущающихся газовъ. По большей части эти газы, которыхъ получается около 10 куб. метр. на 1 гектолитръ угля и которые содержатъ значительное количество окиси углерода (и сѣроводорода), отводятся въ топку и служатъ такимъ образомъ для нагрѣванія ретортъ; ими пользуются также для полученія энергіи въ моторахъ; большое содержаніе въ нихъ сѣроводорода дѣлаетъ ихъ весьма неперіятнымъ отбросомъ. Изъ 100 кгр. угля получается 6 кгр. смолы, 32 кгр. кокса, 52 кгр. подсмольной воды и 6 кгр. газа; впрочемъ, должно замѣтить, что выходъ смолы бываетъ весьма различенъ, въ зависимости отъ матеріала, и въ настоящее время онъ меньше, чѣмъ это было раньше.

Бурая, весьма неперіятно пахнущая смола, уд. вѣса 0,82—0,93, состоитъ, главнымъ образомъ, изъ жидкихъ и твердыхъ углеводородовъ метановаго ряда, но, кромѣ того, содержитъ значительныя количества ненасыщенныхъ, а также ароматическихъ углеводородовъ, кислородныя соединенія (крезоты), сѣру (до 4%) и азотъ. Смолу эту затѣмъ подвергаютъ еще разъ перегонкѣ для полного превращенія ея въ парафины и для раздѣленія на двѣ главныя фракціи: *легкое сырое масло* и *парафиновую массу*; подъ конецъ отгоняется еще нѣсколько процентовъ тяжелаго „краснаго масла“, а въ остаткѣ получается пекъ или коксъ. Какъ эта перегонка, такъ и слѣдующія за ней ведутся съ помощью водяного пара при отсасываніи.

На рис. 143 изображенъ вакуумъ-аппаратъ для перегонки смолы и маслъ. Чугунный перегонный кубъ *A* съ плоскимъ шлемомъ, трубой для притока смолы, предохранительнымъ клапаномъ и спускной трубой *B* обогрѣвается прямымъ огнемъ; перегонъ, сгущающійся въ змѣвикѣ, стекаетъ по цилиндрическому приѣмнику съ наблюдательнымъ окошкомъ и черезъ четырехходный кранъ *h* отдѣльными фракціями идетъ въ сборники *E* и *E*<sub>1</sub>, изъ которыхъ высасывается воздухъ Кертинговскимъ эксгаусторомъ *G*. Сборники эти отдѣлены отъ перегоннаго куба стѣной; трубы *f*<sub>1</sub>, *f*<sub>2</sub>, *f*<sub>3</sub> отводятъ перегонъ далѣе. Сначала ведутъ перегонку до образованія пека, чтобы имѣть возможность выпустить черезъ *B* остатки еще въ жидкомъ состояніи, дальнѣйшая же перегонка производится въ другихъ меньшихъ кубахъ до образованія кокса.

Обѣ фракціи (сначала главная фракція, которая на холоду застываетъ въ чешуйчатую парафиновую массу) подвергаются въ теченіе продолжительнаго времени обработкѣ нѣсколькими процентами крѣпкой сѣрной кислоты на холоду или же при умеренномъ нагрѣваніи; обработка эта производится въ большихъ желѣзныхъ, внутри оцинкованныхъ и конически книзу суживающихся, закрытыхъ сосудахъ, при чемъ содержимое постоянно перемѣшивается струей дувимаго воздуха. Сѣрная кислота растворяетъ, а отчасти осмо-

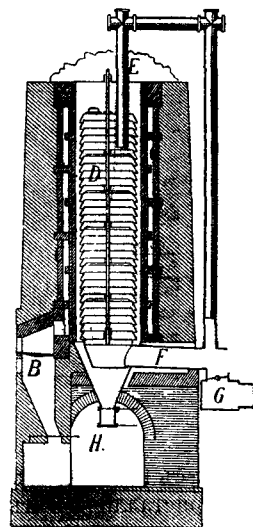


Рис. 142.

ляют и окисляют значительныя количества оснований, сѣрнистыхъ соединений и углеводородовъ другихъ классовъ, при чемъ выдѣляется сѣрнистая кислота; затѣмъ слѣдуетъ промывка водой, баритомъ или натровымъ щелокомъ.

Очищенную параффиновую массу охлаждаютъ водой до  $15^{\circ}$  въ высокихъ узкихъ желѣзныхъ цилиндрахъ и затѣмъ отпрессовываютъ выкристаллизовавшіеся бурныя чешуйки сначала на фильтрпрессахъ, а затѣмъ между шерстяными салфетками съ нагрѣтыми прокладками изъ листового желѣза при помощи гидравлическаго пресса подъ давленіемъ 100—200 атмосферъ. Куски отпрессованнаго параффина сплавляютъ для дальнѣйшаго удаленія маслъ съ 10% бензина, выливаютъ въ воду (при чемъ масса затвердѣваетъ), разрѣзываютъ на плитки и еще разъ подвергаютъ гидравлическому прессованію; остатки бензина удаляютъ продуваніемъ водяного пара. Окрашивающія массу вещества удаляютъ подъ конецъ, сплавляя съ остаткомъ отъ приготовления желтой кровяной соли (защ., Schwärze, см. стр. 150), а также съ особой „флоридской“ бѣлизной землей, представляющей собой гидросиликатъ Al и Mg, и затѣмъ фильтруютъ черезъ бумагу или на фильтрпрессахъ. Такимъ образомъ получаютъ твердый бѣлый параффинъ съ т. пл.  $52-56^{\circ}$ . Отжатое отъ параффина параффиновое масло охлаждается затѣмъ до  $-5^{\circ}$ , пользуясь зимнимъ холодомъ или при помощи холодильныхъ машинъ (наиболѣе пригодны для этого охлаждения вертикальныя трубки, погруженныя въ сильно охлажденный соляной растворъ), при чемъ выкристаллизовывается мягкій параффинъ съ болѣе низкой точкой плавленія отъ  $30^{\circ}$  до  $45^{\circ}$ . Вновь отжатое масло подвергается еще разъ очисткѣ сѣрной кислотой и перегонкѣ, при чемъ получается еще нѣкоторое количество мягкаго параффина.

Легкое сырое масло подвергается сначала обработкѣ слегка разбавленной сѣрной кислотой для удаленія изъ него оснований. Изъ полученной смѣси оснований выдѣляютъ иногда *пиридиновые* основания, мало однако пригодныя для цѣлей денатурированія. Затѣмъ производятъ очистку крѣпкой сѣрной кислотой, перегоняютъ масло въ вакуумъ и повторяютъ обѣ эти операции нѣсколько разъ, при чемъ опять выдѣляется мягкій параффинъ въ твердомъ видѣ. Кислыя составныя части, „креозотныя масла“, состоящія изъ крезоловъ, креозола и гомологовъ, извлекаются натровымъ щелокомъ. При ректификаціи въ колонныхъ аппаратахъ легкое масло даетъ бензинъ, солярное масло и т. д. Средныя и тяжелыя параффиновыя масла, жирныя и сырыя масла, только отчасти подвергаются очисткѣ. Содержащая смолу сѣрная кислота, употреблявшаяся для очистки, при прибавкѣ воды выдѣляетъ смолу и служитъ для разложенія креозотоваго натрія и для полученія сѣрнокислаго аммонія на заводахъ, приготовляющихъ удобрения.

Твердый параффинъ представляетъ кристаллическую, состоящую изъ большихъ листочковъ, массу, похожую на воскъ, но не липкую; въ отличіе отъ стеарина, параффинъ красиво просвѣчиваетъ. Онъ не имѣетъ ни запаха, ни вкуса, мало растворимъ въ спиртѣ и легко въ эфирѣ, бензинѣ и сѣроуглеродѣ; въ чистомъ состояніи перегоняется почти безъ разложенія. Составъ его слѣдующій: 85—86% C, 14—15% H; по большей части онъ содержитъ небольшое количество кислорода; удѣльный вѣсъ равняется 0,91 и выше. Твердый параффинъ съ т. пл.  $52-56^{\circ}$  представляетъ довольно твердую массу; параф-

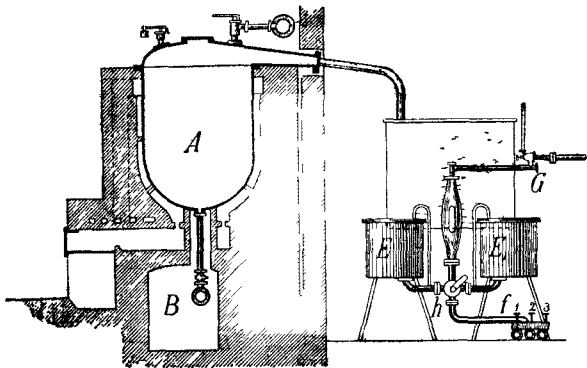


Рис. 143.

фины съ низшей т. пл. (до  $30^{\circ}$ )—болѣе мягки, но тѣмъ не менѣе всегда являются въ кристаллическомъ видѣ и не обладаютъ липкостью, какъ напр. сало. Изъ параффина выдѣлены нѣкоторыя его составныя части, какъ напр.: нормальный докозанъ  $C_{22}H_{46}$  съ т. пл.  $44,4^{\circ}$ ,  $C_{28}H_{58}$  и т. д.

Твердый параффинъ служитъ исключительно для изготовленія свѣчей (стр. 347). Мягкій параффинъ употребляется для пропитыванія головокъ шведскихъ спичекъ, для изготовленія восковыхъ спичекъ, восковыхъ шнуровъ, для наващиванія пряжи, кожи, бумаги и тканей, для изолированія кабелей, для плотнаго закупориванія бутылокъ и коробокъ съ консервами. Чѣмъ выше точка

плавления парафина, тѣмъ дороже онъ цѣнится; для повышенія точки плавления пытаются прибавлять къ нему горнаго воска или анилида стеариновой кислоты (т. пл.  $85^{\circ}$ ), однако мягкій парафинъ образуетъ однородные „твердые растворы“ только съ твердымъ парафиномъ, церезиномъ, воскомъ или стеариновой кислотой.

*Соляровое* масло, „нѣмецкій керосинъ“, съ т. кип.  $175-260^{\circ}$  и уд. вѣс.  $0,825-0,83$ , уступаетъ въ чистотѣ американскому продукту, ибо содержитъ нѣсколько десятыхъ процента сѣры, полное удаление которой затруднительно. Получается оно въ небольшихъ количествахъ и въ продажу пускается въ смѣси съ американскимъ керосиномъ; употребляется для освѣщенія или для керосиновыхъ двигателей. Наименѣе низко кипящій *бензинъ*, содержащій въ себѣ бензолъ, употребляется для очистки парафина, а другія легкія масла—или для освѣщенія, или же для химической чистки.

Болѣе важное значеніе имѣютъ болѣе тяжелыя масла, такъ называемыя „газовыя масла“, съ уд. в.  $0,88-0,90$ , составляющія 40% всей смолы. Они идутъ на производство „маслянаго газа“ (стр. 281), въ особенности для освѣщенія на желѣзныхъ дорогахъ; наилучшій свѣтильный газъ получается изъ маселъ, богатыхъ содержаніемъ настоящихъ парафиновъ; менѣе хороши газы изъ ненасыщенныхъ углеводородовъ съ высокой точкой кипѣнія. Въ еще большихъ количествахъ употребляются они для приготовления карбурованнаго водяного газа, для карбурованія горячимъ способомъ (стр. 280); на ряду съ естественной нефтью масла изъ буроугольной смолы представляютъ важнѣйшій матеріалъ для карбурованія. Незначительность количества, въ которомъ они получаются, не даетъ возможности примѣнять ихъ въ качествѣ топлива.—*Парафиновые масла* съ уд. в.  $0,90-0,93$  примѣняются какъ смазочныя масла и для производства искусственнаго вазелина.

Получающійся при сухой перегонкѣ углей коксъ вслѣдствіе своего порошковатаго строенія раньше считался непригоднымъ для отопленія и потому представлялъ не имѣющій никакой цѣны отбросъ. Но затѣмъ предложены были особыя топки, представляющія собой желѣзные ящики съ задвижными дверцами для впуска воздуха, въ которыхъ такой коксъ (Grudekoks) можетъ сгорать безъ колосниковой рѣшетки. Топки эти весьма привились въ небольшихъ хозяйствахъ, благодаря весьма малому расходу въ нихъ топлива; такимъ образомъ, упомянутый коксъ въ настоящее время является весьма цѣннымъ побочнымъ продуктомъ сухой перегонки бурога угля. Его теплопроизводительная способность равна  $6000-7000$  Кал.

*Горючіе сланцы* въ Шотландіи перерабатываются такимъ же образомъ, какъ и нѣмецкій бурый уголь. Перегонка ведется въ стоячихъ ретортахъ и, какъ и 30 лѣтъ тому назадъ, такъ и теперь, не подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Образующіеся въ изобилии газы перерабатываются сначала на амміакъ и затѣмъ отводятся въ точку для нагрѣванія перегонныхъ ретортъ. Деготь изъ сланцевъ болѣе бѣденъ парафиномъ и богаче маслами, чѣмъ смола изъ бурога угля. Австралійскіе горючіе сланцы, которыхъ имѣются большія залежи, не даютъ парафина, а только масла.

Въ американской нефти, въ особенности въ тяжелой западной нефти, содержатся большія количества парафина. Послѣ отгонки керосина, остатокъ подвергается дальнѣйшей перегонкѣ съ перегрѣтымъ паромъ до образованія пека или же кокса; перегонъ, содержащій твердый парафинъ, охлаждается до  $-10-20^{\circ}$ , при чемъ онъ застываетъ въ чешуйчатую массу; послѣ прессованія гидравлическимъ прессомъ получается, съ одной стороны, парафинъ, съ другой—устойчивыя на холоду смазочныя масла. Въ 1905-мъ году въ Соединенныхъ Штатахъ получено 72 тыс. тоннъ парафина. Такое производство существуетъ также въ Пехельброннѣ (Эльзасъ). Парафинъ изъ нефти болѣе мягокъ, чѣмъ изъ бурога угля, и менѣе пригоденъ для выдѣлки свѣчей.

## Земляной воскъ.

Лит.: *Berlinerblau*, Das Erdwachs, Ozokerit und Ceresin, 1897.

*Земляной воскъ*, называемый также *озокеритомъ*, есть твердая составная часть нефти и встрѣчается обыкновенно на ряду съ послѣдней; большія массы его, не содержащія жидкихъ маселъ, находятся въ восточной Галиціи, у Борислава и Волянки, въ видѣ многочисленныхъ мелкихъ гнѣздъ, а также заполненныхъ имъ трещинъ въ миоценовой сланцевой глины. Въ Галиціи ежегодно вырабатывается до 8000 тоннъ земляного воска. Кромѣ того, земляной воскъ найденъ на Кавказѣ и въ Сѣверной Америкѣ (Утахъ).

Добытый изъ такихъ мѣсторожденій воскъ помѣщаютъ въ желѣзные котлы и выплавляютъ (подъ конецъ при помощи горячей воды—выплавленный воскъ), землистый же остатокъ подвергаютъ вытяжкѣ бензиномъ (экстракционный воскъ). Весьма разнообразны сорта сырого воска, окрашенные въ цвѣта отъ бураго до темнозеленаго, съ т. пл. 55—85° и уд. вѣсомъ 0,845—0,930, перерабатываются безъ перегонки на весьма цѣнный *церезинъ*,—искусственный воскъ. При перегонкѣ онъ даетъ при частичномъ разложеніи кристаллическій парафинъ и жидкія масла.

Сырой земляной воскъ нагреваютъ въ чугунныхъ котлахъ съ 20—25% дымящейся сѣрной кислоты до 140—180°, пока происходитъ энергичная реакція съ сильнымъ выдѣленіемъ сѣрнистой кислоты, при чемъ масса раздѣляется на слой церезина и слой черной кислой смолы; при дальнѣйшемъ нагреваніи эта смола обугливается и вся кислота удаляется въ видѣ SO<sub>2</sub>. Котлы эти, снабженные мѣшалками, по большей части открыты, благодаря чему работа съ ними очень тяжела. Затѣмъ при 120° вводится обезцвѣчивающій и уничтожающій кислоту порошокъ; лучше всего дѣйствуетъ „Schwärze“—остатокъ съ заводовъ желтой кровяной соли, а также кровяной уголь. Послѣ обработки порошкомъ горячая масса фильтруется на фильтрпрессахъ. Получающійся при этомъ воскъ по большей части еще окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, такъ что, если требуется имѣть совершенно бѣлый продуктъ, необходимо еще разъ подвергнуть его такой же операциі. Воскъ, остающійся въ обезцвѣчивающемъ порошокѣ, извлекается изъ послѣдняго бензиномъ. Работа съ сѣрной кислотой очень тяжела и сопряжена съ большими потерями; кромѣ того, она оказываетъ вліяніе на пластичность церезина. Тѣмъ не менѣе до сихъ поръ не удалось найти лучшаго очищающаго средства; примѣненіе однихъ только обезцвѣчивающихъ порошковъ оказывается не достаточнымъ.

*Церезинъ*—искусственный воскъ, минеральный воскъ—по физическимъ свойствамъ очень напоминаетъ пчелиный воскъ, мало кристаллическъ, при нагреваніи легко разминается, а отдѣльные куски его слипаются въ одну массу, т. е. вообще проявляются свойства, отсутствующія у парафина. Точка плавленія его выше, чѣмъ у парафина, а именно 60—80°, почему онъ является весьма цѣннымъ матеріаломъ для „восковыхъ свѣчей“. Далѣе, онъ употребляется для наващиванія паркетныхъ половъ, мебели, какъ аппретуръ для тканей и кожи. Онъ служитъ хорошимъ изолирующимъ матеріаломъ для кабелей, примѣняется для приготовленія мазей (крема) для обуви на ряду съ карнаубскимъ воскомъ, для изготовленія искусственнаго вазелина (см. стр. 305), а также на выдѣлку искусственныхъ вошинъ, которыя вставляютъ въ улья, вмѣсто настоящихъ вошинъ, для того, чтобы облегчить пчеламъ производство меда. Съ химической точки зрѣнія онъ представляетъ смѣсь мало извѣстныхъ изопараффиновъ, которые являются изомерами углеводородовъ параффиноваго ряда, но мало или совсѣмъ некристалличны; въ спиртѣ онъ почти нерастворимъ. Къ сожалѣнію, въ продажѣ обыкновенно встрѣчается фальсифицированный параффиномъ озокеритъ.

## Асфальтъ.

Лит.: *Köhler*, Natürlicher und künstlicher Asphalt, 1904.

Встрѣчающійся въ природѣ асфальтъ, называемый также земляной, горной и іудейской смолой, представляетъ собой нефтяные остатки, осмолившіеся вслѣдствіе полимеризаціи и присоединенія кислорода и высохшіе; онъ содержитъ до 10% сѣры и большія или

меньшія количества кислорода и азота. Асфальтъ встрѣчается большими залежами на Тринидадѣ (полужидкій—Асфальтовое озеро), въ Сиріи (Мертвое море) въ видѣ асфальтоваго камня, смолистаго известняка, содержащаго отъ 10 до 20% асфальта въ кантонахъ Невшателъ (Траверсъ), въ Сициліи, у Лиммера въ Ганноверѣ и во многихъ другихъ мѣстахъ.

Употребляется асфальтъ въ видѣ гудрона или мастики. Переплавленный для очистки тринидадскій асфальтъ или выплавленная изъ другихъ видовъ сырого асфальта „смола“ сплавляются съ небольшимъ количествомъ парафиноваго масла въ гудронъ, а послѣдній, сплавленный съ молотымъ асфальтовымъ камнемъ, даетъ „асфальтовую мастику“, поступающую въ продажу въ плитахъ съ содержаніемъ 15—25% смолистыхъ веществъ. Асфальтовая мастика служитъ для устройства половъ, бассейновъ для воды, трубъ, плитъ для покрыванія крышъ, для изолированія стѣнъ отъ дѣйствія влаги и проч.; гудронъ примѣняется въ качествѣ связующаго вещества, какъ изолирующій матеріалъ для кабелей, для камеръ, гдѣ добываютъ бѣлизную известь; растворенный въ скипидарѣ, онъ идетъ на приготовленіе лаковъ.

Наиболѣе важно примѣненіе асфальта для мостовыхъ; при устройствѣ мостовыхъ молотый природный асфальтовый камень насыпаютъ на сухой бетонный грунтъ и сильно штампуютъ горячими трамбовками или катками, при чемъ масса плотно спекается (трамбованный асфальтъ); для троттуаровъ же плавятъ асфальтовую мастику вмѣстѣ съ пескомъ и жидкую горячую массу наливаютъ на бетонную подстилку (литой асфальтъ). Мостовая изъ трамбованнаго асфальта отличается твердостью, эластичностью и прочностью; ѣзда по ней безшумна и содержать въ чистотѣ такую мостовую легко. Въ Берлинѣ, въ которомъ первыя асфальтовыя мостовыя были введены въ 1876-мъ году, считается:

|                         | 1884 г.               | 1896 г.               |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Каменныхъ мостовыхъ . . | 4.000,000 кв. метровъ | 4,10 мил. кв. метровъ |
| Асфальтовыхъ „ . .      | 250,000 „             | 1,28 „                |
| Деревянныхъ „ . .       | 36,000 „              | 59,500 „              |

Въ Лондонѣ, Базелѣ и другихъ городахъ предпочитаютъ деревянную (торцовую) мостовую изъ кубиковъ буковаго дерева или шведской сосны, которые пропитываются креозотомъ или каменноугольными маслами и устанавливаются свободно на фундаментѣ изъ цементнаго бетона такъ, что ихъ можно легко перемѣнять.

Искусственный асфальтъ получается въ значительныхъ количествахъ при перегонкѣ и очисткѣ нефти, каменноугольнаго и буроугольнаго дегтя; онъ значительно уступаетъ естественному по твердости и эластичности и непригоденъ для замощенія улицъ; лакъ, получаемый изъ него, тоже не такъ хорошъ, но для нѣкоторыхъ цѣлей онъ можетъ замѣнить естественный асфальтъ (см. стр. 296). Лучше другихъ асфальтъ изъ нефти. До сихъ поръ однако не удалось еще ни окисленіемъ, ни дѣйствіемъ сѣры получить изъ нефтяныхъ остатковъ продуктъ, вполне равный естественному асфальту.

### Сухая перегонка дерева.

Лит.: *Klar, Technologie der Holzverkohlung*, 1903. — *Mierzinski, Industrie der Essigsäure*, 1905. — *Токарскій, Сухая перегонка дерева*, 1895. — *Веберъ, Руководство по смолокурению*.

Уже съ давнихъ временъ деревья подвергаютъ въ лѣсахъ обжиганію на *древесный уголь*, представляющій собой чистое, не содержащее сѣры и бѣдное золой топливо. По мѣрѣ возрастанія цѣнъ на дерево, древесный уголь постепенно стали замѣнять каменнымъ углемъ и коксомъ, въ особенности въ металлургіи; но и въ настоящее время въ нѣкоторыхъ мѣстахъ выплавка чугуна ведется на древесномъ углѣ, напр.: на Гарцѣ, въ Штиріи, въ Швеціи, въ Сѣверной Америкѣ и особенно въ Россіи (на Уралѣ). Далѣе, древесный уголь примѣняется для изготовленія чернаго пороха, для очистки виннаго и нашатырнаго спирта, какъ топлива въ домашнемъ хозяйствѣ и въ лабораторіяхъ.

Обугливаніе дерева до сихъ поръ еще производится въ большихъ размѣрахъ по старому способу—въ кострахъ, при чемъ летучіе продукты сухой перегонки совершенно теряются, а главнымъ или даже единственнымъ продуктомъ является древесный уголь; но наиболѣе значительныя количества его получаютъ той же перегонкой дерева въ закрытыхъ ретортахъ съ утилизаціей всѣхъ продуктовъ, въ особенности же *уксусной кислоты* и *метиловаго спирта*.

*Обугливание въ кострахъ.* Костеръ (рис. 144) складываютъ равномерно изъ древесныхъ полѣнцевъ вокругъ находящейся посерединѣ узкой шахты *a*, прикрываютъ сверху угольнымъ порошкомъ съ землею и дерномъ и зажигаютъ посерединѣ снизу. Воздухъ медленно входитъ снизу и, сжигая часть дерева, подвергаетъ обугливанію всю остальную массу. Обугливаніе въ кострѣ идетъ постепенно изнутри къ наружнымъ частямъ, при чемъ весь костеръ, какъ говорятъ, потѣетъ; пробивая затѣмъ отверстія для воздуха на серединѣ высоты костра, направляютъ огонь къ поверхностнымъ слоямъ костра и, наконецъ, закрывъ прежнія отверстія и сдѣлавъ новыя, огонь переводятъ къ основанію костра; во всякомъ случаѣ обугливаніе должно быть ведено такъ, чтобы пламя не вырывалось изъ костра. На Гарпѣ обугливаніе длится 8 дней. Полученіе хорошаго, вполнѣ однороднаго древеснаго угля требуетъ усиленнаго наблюденія за костромъ. Изъ 100 куб. метровъ сухого дерева получается, смотря по толщинѣ отдѣльныхъ полѣнъ, 50—75 куб. метровъ угля, или изъ 100 вѣсовыхъ частей дерева, содержащаго 25% воды, получается 20—28 вѣс. частей угля, содержащаго 85—90% С, 1—2% Н, 2—4% О, 2—10% воды и 3% золы. Свѣжій древесный уголь очень легко воспламеняется (пирофориченъ) и сильно гигроскопиченъ. Его теплопроизводительная способность достигаетъ 7000 Кал. Продукты сухой перегонки при этомъ способѣ совершенно не утилизируются.

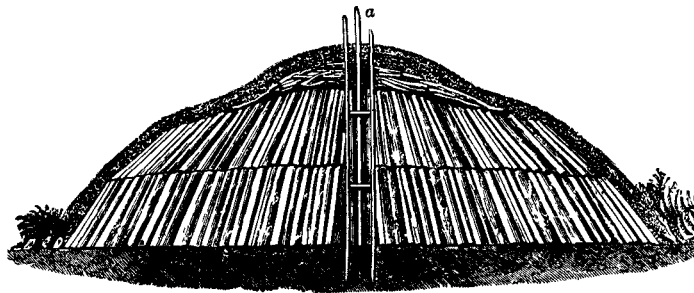


Рис. 144.

*Смолокурни, костровыя печи.* Въ Россіи и въ Швеціи на ряду съ полученіемъ древеснаго угля добываютъ также большія количества дегтя и смолы, въ особенности изъ богатыхъ смолой хвойныхъ деревьевъ, дающихъ скипидаръ и скипидарное масло, и изъ березъ, дающихъ березовый деготь. Въ землѣ, на которой лежитъ костеръ, вырываютъ яму, въ которую ставятъ пріемники, куда стекаютъ трудно летучія расплавленные смолы или деготь, или же обугливаніе производится въ снабженной стѣнами костровой печи, при чемъ отгоняющійся деготь и подсмольная вода собираются въ пріемникъ.

*Обугливаніе дерева въ ретортахъ.* Полное использование всѣхъ продуктовъ сухой перегонки дерева возможно только при современномъ способѣ обугливанія дерева въ закрытыхъ желѣзныхъ, обогрѣваемыхъ снаружи ретортахъ, соединенныхъ съ пріемниками. Рациональное обугливаніе дерева въ ретортахъ весьма распространено въ Германіи, Австріи, Сѣверной Америкѣ, а въ настоящее время вытѣсняетъ старый способъ (обугливанія въ кострахъ) также въ Россіи и Швеціи. Выходъ угля и перегона весьма различенъ, въ зависимости отъ сорта дерева и отъ способа веденія перегонки. 100 частей воздушно-сухого дерева при опытахъ въ небольшихъ размѣрахъ дали:

|                           | Угля | Дегтя | Древеснаго<br>уксуса | Уксусн.<br>кислоты | Газовъ. |
|---------------------------|------|-------|----------------------|--------------------|---------|
| Букъ . { медл. нагр.....  | 26,7 | 5,9   | 45,8                 | 5,2                | 21,7    |
| { быстрое „ .....         | 21,9 | 4,9   | 39,5                 | 3,9                | 33,8    |
| Береза { медл. нагр.....  | 29,2 | 5,5   | 45,6                 | 5,6                | 19,7    |
| { быстрое „ .....         | 21,5 | 3,2   | 39,7                 | 4,4                | 35,6    |
| Дубъ . { медл. нагр.....  | 34,7 | 3,7   | 44,5                 | 4,1                | 17,2    |
| { быстрое „ .....         | 27,7 | 3,2   | 42,0                 | 3,4                | 27,0    |
| Сосна . { медл. нагр..... | 30,3 | 4,4   | 41,0                 | 2,7                | 24,4    |
| { быстрое „ .....         | 24,2 | 9,8   | 42,0                 | 2,4                | 24,1    |

При быстромъ нагрѣваніи и при высокой температурѣ получается вообще меньше угля и больше газа, чѣмъ при медленномъ нагрѣваніи и болѣе низкой



температурѣ, подобно тому, какъ при перегонкѣ каменнаго угля; чѣмъ ниже температура, медленнѣе нагрѣваніе и меньше реторта, тѣмъ болѣе выходъ кислоты, древеснаго спирта и дегтя, такъ какъ они разлагаются при температурѣ каленія; отсасываніе поэтому существенно увеличиваетъ выходъ жидкаго перегона. *Букъ* и другія лиственные деревья доставляютъ значительно большее количество кислоты, чѣмъ хвойныя; наоборотъ, послѣднія даютъ болѣе выходъ содержащаго скипидаръ дегтя. Ретортный древесный уголь по качеству не уступаетъ костровому углю.

На рис. 145 изображена печь для ретортнаго обугливанія дерева по системѣ Ф. Г. Мейера (Ганноверъ). Двѣ лежащія желѣзные перегонныя реторты *A* и *B*, длиной въ 3 метра и діаметромъ въ 1 метръ, лежатъ задѣланными въ печь; нагрѣваніе (медленное) ихъ происходитъ при помощи топки *c*, лежащей спереди между обѣими ретортами. Топливомъ сначала служитъ уголь, но потомъ въ топку проводятся по трубѣ *hi* изъ конденсаціонной системы *g* не стужающіеся газы, продукты сухой перегонки, существенно содѣйствующіе нагрѣванію. Температура сначала держится совсѣмъ низко: до 150° удаляется, главнымъ образомъ, вода, между 150°—280° отгоняется главная масса уксусной кислоты и древеснаго спирта, а затѣмъ выше 300° отходитъ преимущественно деготь. Изъ газообразныхъ продуктовъ сначала выдѣляется только углекислота, затѣмъ окись углерода, метанъ и водо-

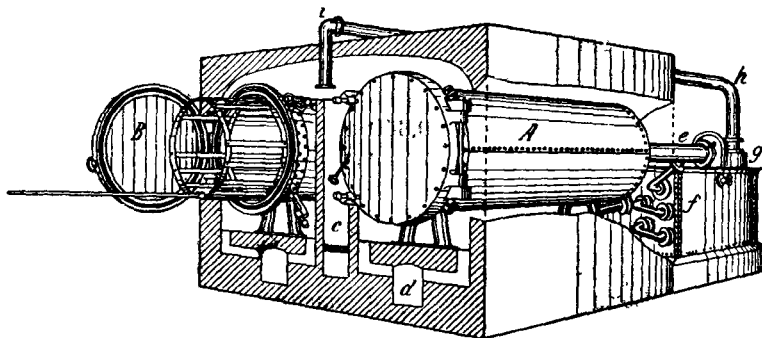


Рис. 145.

родъ и весьма малыя количества тяжелыхъ углеводородовъ, такъ что газъ этотъ горитъ несвѣтящимся пламенемъ. Къ ретортамъ непосредственно примыкаетъ дегтеотдѣлитель и широкая труба *e*, которую можно очищать сзади; затѣмъ слѣдуетъ система мѣдныхъ трубокъ *f*, помѣщенныхъ въ охлаждающую воду, въ которыхъ собирается жидкій перегонъ. Не стужившіеся газы подѣ конецъ проходятъ черезъ гидравлическій затворъ (для предупрежденія перебрасыванія пламени внутрь) и по трубѣ *hi* поступаютъ въ топку. Дерево (какъ это показано въ *B* на рис. 145) загружается въ реторту сзади при помощи проволоочной корзины. Выходъ сырого древеснаго уксуса значительно возрастаетъ при отсасываніи продуктовъ, вслѣдствіе чего у выходнаго отверстія реторты помѣщаютъ паровой экстагусторъ. Сухое дерево даетъ болѣе выходъ, чѣмъ сырое.

По окончаніи перегонки, длящейся около 12 часовъ, уголь выгружаютъ въ желѣзные, снабженные крышкой цилиндры. Выходъ изъ одного куб. метра буковыхъ полѣньевъ (приблизительно 393 кгр.) составляетъ: 122 кгр. древеснаго угля, 157 кгр. сырого древеснаго уксуса, содержащаго 18,5 кгр. кислотъ и 4,6 кгр. древеснаго спирта, 24 кгр. древеснаго дегтя уд. вѣса 1,08 и 93 кгр. газа; на топку идетъ 43,5 кгр. каменнаго угля.

Для сухой перегонки богатыхъ смолой хвойныхъ деревьевъ употребляютъ стоячія реторты, на двѣ которыхъ находится отверстіе для спуска выплавленной смолы. Стоячія реторты даютъ лучшій уголь, но работа съ ними дороже, чѣмъ съ лежащими.

#### Древесный уксусъ, уксусная кислота.

Отдѣленный отъ дегтя водный перегонъ—сырой древесный уксусъ—содержитъ, главнымъ образомъ, уксусную кислоту (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), метиловый спиртъ (1—2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) и ацетонъ (0,1—0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>); кромѣ уксусной кислоты, въ немъ содержатся также и ея гомологи, а именно: пропионовая и масляная, а также муравьиная кислота, ненасыщенные кислоты, затѣмъ эфиры (уксуснометиловый эфиръ), гомологическіе кетоны, алиловый спиртъ, фурфуролъ, фенолы, амины, небольшія количества

сѣрнистыхъ соединений и, наконецъ, около 10% какъ взвѣшенныхъ, такъ и растворенныхъ смолистыхъ и „пригорѣлыхъ“ продуктовъ весьма рѣзкаго запаха.

Для выдѣленія дегтя изъ сырого древеснаго уксуса послѣднй подвергаютъ еще разъ перегонкѣ, при чемъ одновременно отдѣляютъ кислоты отъ древеснаго спирта. Для этой цѣли можетъ служить трехкубовый аппаратъ (рис. 146, Ф. Г. Мейеръ, Ганноверъ), сдѣланный цѣликомъ изъ мѣди, но съ латунной арматурой. Кубъ *A* наполняютъ сырымъ древеснымъ уксусомъ и нагреваютъ паромъ, доставляемымъ трубой *a*, при чемъ перегонъ поступаетъ въ кубы *B* и *C*, въ которыхъ находится известковое молоко. Кислоты соединяются съ известью, а древесный спиртъ отгоняется далѣе и собирается въ приемникъ *D* съ холодильникомъ. Находящiеся въ перегонѣ эфиры обмыливаются известковымъ молокомъ и такимъ образомъ также разлагаются на кислоту и спиртъ. Содержимое кубовъ *B* и *C*, т. е. растворъ известковыхъ солей, отфильтровывается, сгущается (при чемъ выдѣляющiйся деготь постоянно вычерпывается) и, наконецъ, выпаривается до-суха въ плоскихъ, обогрѣваемыхъ голымъ огнемъ, чренахъ при постоянномъ перемѣшиванiи. Остатокъ отъ выпарки представляетъ нечистую уксуснокислую известь въ видѣ сѣрой зернистой массы съ содержанiемъ 80—82% уксуснокислаго кальцiя; она содержитъ воду, которую нельзя совершенно отогнать безъ разложенiя уксусной кислоты. Эта сѣрая известковая соль является исходнымъ матеріаломъ для заводовъ уксусной кислоты. Въ Германiю ввозятся изъ Сѣверной Америки большiя количества этого продукта: въ 1905-мъ году ввезено 20,340 тоннъ по 173 марки; въ самой Германiи произведено около 10,000 тоннъ уксуснокислой извести. Соль эту въ настоящее время разлагаютъ крѣпкой сѣрной кислотой, при чемъ отгоняется 70—75%-ная уксусная кислота съ большимъ количествомъ пригорѣлыхъ веществъ и сѣрнистой кислоты. По способу Линде, для облегченiя этой перегонки, ее ведутъ въ вакуумъ-аппаратъ. Крупнѣйшимъ заводомъ уксусной кислоты является заводъ „Союза химической промышленности“ въ Майнцѣ.

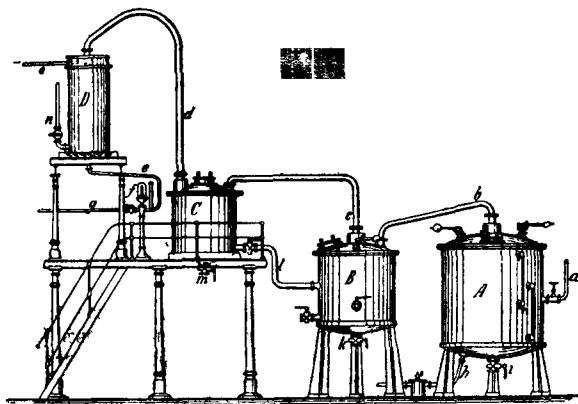


Рис. 146.

и сѣрнистой кислоты образуется гораздо меньше. Полученный сырой уксусъ, содержащiй 70—75% уксусной кислоты и 2%  $\text{SO}_2$  (при перегонкѣ въ вакуумѣ 0,1%  $\text{SO}_2$ ), нѣсколько разъ подвергается ректификаци въ мѣдныхъ кубахъ съ колонными аппаратами. Въ настоящее время такъ называемая *ледяная*, т. е. безводная, уксусная кислота, которую получали раньше разложенiемъ уксуснокислаго натрiя, очищеннаго кристаллизацией и затѣмъ сплавленнаго, добывается исключительно ректификацией древеснаго уксуса изъ сырой уксуснокислой извести. Сначала выдѣляется сѣрнистая кислота и слабая уксусная кислота, затѣмъ идетъ главная масса ледяной уксусной кислоты, а подъ конецъ отгоняются гомологическiя кислоты, пропионовая и масляная. При послѣдней ректификаци обыкновенно предварительно прибавляютъ нѣкоторое количество марганцовокислаго калия, сгущенiе же ведутъ въ серебряныхъ змѣевикахъ.

Въ чугунныхъ котлахъ, снабженныхъ мѣшалками и нагреваемыхъ на голомъ огнѣ, обрабатываютъ 80%-ную известковую соль, медленно приливая къ ней 60 частей 66-градусной сѣрной кислоты; отгоняющаяся уксусная кислота сгущается въ мѣдныхъ или глиняныхъ змѣевикахъ, а не конденсированные зловонные газы отводятся подъ топку; сѣрнистая кислота отчасти удаляется, отчасти остается растворенной въ сырой уксусной кислотѣ, въ котлѣ же остаются гипсъ, сѣрнистокислый кальцiй и углистый остатокъ. Если перегонка происходитъ въ вакуумѣ, то котель, въ которомъ производится разложенiе, обогрѣвается паромъ, при чемъ пригорѣлыхъ веществъ

Рис. 147 изображает современный ректификационный аппарат для уксусной кислоты керамического завода в Беттенгаузенѣ. Чугунный кубъ *A* выложенъ внутри шамоттовыми плитками; пары изъ него поступаютъ по мѣдной трубѣ *B* въ колонну *C*, сдѣланную силою изъ шамоттового матеріала. Такъ какъ приготовленіе цѣльнаго, не пропускающаго паровъ, кожуха изъ шамоттовыхъ колецъ весьма затруднительно, то лучше дѣлать его изъ мѣди и обкладывать внутри шамоттовыми или фарфоровыми плитками. Въ водяной ваннѣ *D* лежитъ дефлегматоръ, въ которомъ собирается отгоняющаяся сначала разбавленная кислота; подъ конецъ же, когда отгоняется крѣпкая уксусная кислота, этотъ дефлегматоръ выключаютъ. Ледяная уксусная кислота стучается въ змѣевикъ *G*, представляющемъ собой подвижную глиняную трубку (ср. стр. 40), и стекаетъ въ *H*.

*Уксусная кислота.* Чистая 100% уксусная кислота, такъ называемая *ледяная уксусная кислота*, плавится при 17° и кипитъ при 118°; получаемая технически ледяная уксусная кислота содержитъ 95—99% кислоты. При разбавленіи водою удѣльный вѣсъ ея сначала возрастаетъ, а затѣмъ падаетъ; кислота въ 80% обладаетъ наибольшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

| Уксусная кислота<br>% по вѣсу | Уд. вѣсъ<br>при 15° (d 15/4) | Уксусная кислота<br>% по вѣсу | Уд. вѣсъ<br>при 15° (d 15/4) |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 0 . . . . .                   | 0,9992                       | 60 . . . . .                  | 1,0685                       |
| 10 . . . . .                  | 1,0142                       | 70 . . . . .                  | 1,0733                       |
| 20 . . . . .                  | 1,0284                       | 80 . . . . .                  | 1,0748                       |
| 30 . . . . .                  | 1,0412                       | 90 . . . . .                  | 1,0713                       |
| 40 . . . . .                  | 1,0523                       | 100 . . . . .                 | 1,0553                       |
| 50 . . . . .                  | 1,0615                       |                               |                              |

Чистая кислота не обезцвѣчиваетъ на холоду раствора марганцовокислаго калия. Ежегодное производство ледяной уксусной кислоты въ Германіи доходитъ приблизительно до 10,000 тоннъ (по 550 марокъ за тонну).

Уксусная кислота примѣняется, главнымъ образомъ, въ производствѣ красокъ и протравъ для крашенія и печатанія тканей, въ особенности для изготовленія искусственнаго индиго, на что идетъ 3,000 т. въ годъ. Протравами служатъ уксуснокислыя соли глинозема, желѣза, хрома и мѣди; при примѣненіи уксуснокислыхъ солей какъ протравъ, существенное значеніе имѣетъ свойство ихъ терять уксусную кислоту (связанную съ полуторными окислами) путемъ улетучиванія. Соли эти готовятся часто на самихъ красильныхъ фабрикахъ въ видѣ растворовъ, путемъ двойного обмѣна уксуснокислыхъ солей свинца или кальція съ соответственными сѣрнистыми солями. Большія количества древеснаго уксуса потребляются для консервирования мяса. Химически чистая крѣпкая уксусная кислота (изъ дерева) постепенно вытѣсняетъ на практикѣ

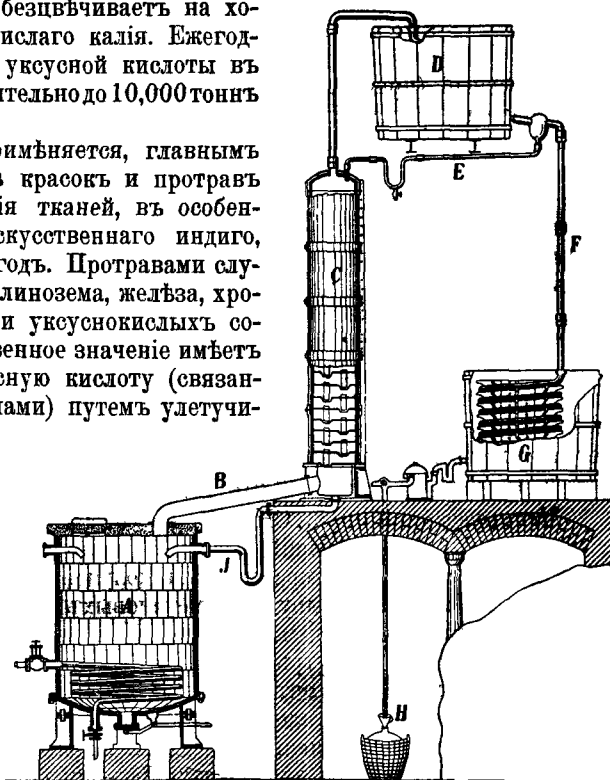


Рис. 147.

столовый уксусъ, приготовлявшійся изъ спирта; для этой цѣли ее вводятъ осматриваютъ отъ пригорѣлыхъ веществъ и придаютъ тотъ или другой ароматъ,

настаивая ее на такихъ травахъ, какъ эстрагонъ и укропъ; такая уксусная кислота, содержащая около 70% кислоты, носитъ названіе „уксусной эссенціи“.

*Уксуснокислый свинецъ, свинцовый сахаръ*,  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ , легко кристаллизуется въ большихъ вывѣтривающихся на воздухъ призмахъ; водный растворъ его можетъ растворить еще большія количества глета, образуя основныя уксуснокислыя соли — „свинцовый уксусъ“. Соль кальція  $Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  весьма легко растворима, кристаллизуется плохо; мѣдная соль „ярь-мѣдянка“  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$  служитъ для производства различныхъ мѣдныхъ красокъ; соль натрія  $Na(C_2H_3O_2) \cdot 3H_2O$  хорошо кристаллизуется. Растворъ солей желѣза, *древеснокислаго желѣза, травки*, готовится растворомъ металлическаго желѣза въ сыромъ древесномъ уксусѣ.

*Уксусный эфиръ*, этиловый эфиръ уксусной кислоты,  $C_2H_5(C_2H_3O_2)$ , съ т. кип. 77,5°, раньше употреблялся для желатинированія нѣмецкаго пироксилиноваго пороха. Его получаютъ перегонкой въ мѣдныхъ кубахъ безводной уксусонатріевой соли съ крѣпкой сѣрной кислотой и спиртомъ. Перегонъ освобождаютъ отъ кислоты взбалтываніемъ съ растворомъ поташа, промываютъ, обезвоживаютъ хлористымъ кальціемъ и подъ конецъ ректифицируютъ надъ жженой магнезійей. *Монохлоруксусная* кислота  $CH_2Cl-COOH$ , т. пл. 62°, употребляется въ производствѣ искусственнаго индиго и получается посредствомъ пропусканія хлора въ горячую ледяную уксусную кислоту въ присутствіи ангидрида уксусной кислоты.

### Древесный или метиловый спиртъ.

Древесный (приблизительно 10%-ный) спиртъ по отдѣленіи отъ уксуснокислой извести ректифицируется надъ известью и поступаетъ въ продажу въ видѣ сырого древеснаго спирта въ 80° Траллеса. Въ 1905-мъ году въ Германію было ввезено его изъ Сѣверной Америки и Австріи 4,770 тоннъ по 700 марокъ за тонну. Очистка его производится только путемъ ректификаціи. Для этого берутъ довольно объемистые кубы съ наставленными на нихъ колоннами и весьма медленно ректифицируютъ въ теченіе многихъ дней; въ такомъ случаѣ большая часть перегона оказывается совершенно чистой и не содержащей ацетона. Въ первой порціи перегона содержится, главнымъ образомъ, ацетонъ, а также аллиловый спиртъ, послѣдній же погонъ содержитъ выше кипящіе кетоны и т. д., не имѣющіе пока никакого примѣненія. Удаленіе ацетона изъ метиловаго спирта можетъ быть облегчено перегонкой надъ бѣлильной известью, при чемъ ацетонъ переходитъ въ хлороформъ, но при этомъ разрушается и метиловый спиртъ. Для удаленія пригорѣлыхъ веществъ иногда прибѣгаютъ къ фильтрованію спирта черезъ древесный уголь.

*Метиловый спиртъ*,  $CH_3-OH$ , не содержащій ацетона, съ т. кип. 66° и уд. вѣсомъ 0,80 и обладающій слабымъ чисто спиртовымъ запахомъ, примѣняется при производствѣ красокъ для полученія диметиланилина, хлористаго и бромистаго метила и другихъ метиловыхъ соединений. До сихъ поръ дерево является единственнымъ матеріаломъ для полученія этого простѣйшаго спирта. При принятіи внутрь онъ дѣйствуетъ такъ же опьяняюще, какъ и этиловый спиртъ, но только онъ дорогъ для изготовленія изъ него спиртныхъ напитковъ. Нечистый метиловый спиртъ, содержащій много ацетона, ненасыщенныхъ и другихъ соединений, обладаетъ сильнымъ ароматическимъ запахомъ и вкусомъ и примѣняется для денатурированія обыкновеннаго спирта, а также для полученія лаковъ. Содержаніе въ немъ ацетона опредѣляется йодоформной пробой (см. ниже).

При окисленіи древесный спиртъ даетъ *формальдегидъ*  $H-COH$ , образующій нерасстворимыя соединенія съ бѣлкомъ и клеемъ и проявляющій сильное антисептическое дѣйствіе.

Въ продажѣ онъ имѣется въ видѣ 40-процентнаго раствора (формалинъ) и въ видѣ твердаго параформальдегида и служитъ сильнымъ антисептическимъ средствомъ при дезинфекціи; онъ употребляется также для приданія твердости желатинѣ (фиальмы).

*Ацетонъ*, диметилкетонъ,  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ , съ т. кип.  $56,5^\circ$  и уд. вѣсомъ 0,797 при  $15^\circ$ , жидкость съ сильнымъ эфирнымъ запахомъ, не могъ быть до сихъ поръ выдѣленъ въ чистомъ видѣ изъ древеснаго спирта, въ которомъ онъ находится въ весьма значительномъ количествѣ; нечистый ацетонъ изъ метиловаго спирта употребляется для денатурированія. Чистый ацетонъ, потребляемый въ значительныхъ количествахъ для желатинированія хлопчатобумажнаго пороха, получается нагреваніемъ до  $400\text{—}600^\circ$  сырой уксуснокислой извести въ желѣзныхъ котлахъ, снабженныхъ мѣшалками, при чемъ подъ конецъ операціи черезъ котель проводится еще водяной паръ:  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CaCO}_3$ .

Въ видѣ побочныхъ продуктовъ получаютъ (образующіеся изъ гомологическихъ кислотъ) гомологическіе кетоны—ацетоновые масла, а также альдегиды, кислоты и метанъ; очистка производится фракціонированной перегонкой надъ известью. Изъ 100 кгр. 80%-ной сырой уксуснокислой извести получается 25—30 кгр. сырого ацетона въ  $60\text{—}70^\circ$  Траллеса. Чистый ацетонъ долженъ быть свободнымъ отъ кислотъ и альдегидовъ, обладать нормальной точкой кипѣнія и давать при іодоформной пробѣ вычисленное количество іодоформа. 1 молекула ацетона при обработкѣ растворомъ іода и йдкаго натра даетъ 1 молекулу іодоформа  $\text{CHI}_3$  по уравненію  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} = 3\text{NaI} + \text{CHI}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Кромѣ примѣненія его при производствѣ пороха, онъ употребляется для приготовленія хлороформа  $\text{CHCl}_3$ , въ который онъ цѣлкомъ переходитъ при дѣйствіи хлорной извести.

*Древесный деготь*. Въ древесномъ дегтѣ (изъ буковаго дерева) содержатся легко кипящіе составныя части, представляющія, главнымъ образомъ, углеводороды параффиноваго и ароматическаго ряда, затѣмъ въ большемъ количествѣ фенолы, кипящіе выше  $200^\circ$ , и ихъ эфиры; собственно фенола въ дегтѣ находится мало; главнымъ же образомъ, въ немъ содержатся паракрезолъ и его метиловый эфиръ, гваяколъ  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{OH}(1) \\ \text{OCH}_3(2) \end{smallmatrix}$ , затѣмъ креозолъ

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$  и эфиры пирогаллала, кромѣ того—жирныя кислоты и ихъ эфиры, высококипящіе параффины, смола и пекъ. Путемъ перегонки выдѣляются *легкія и тяжелыя смоляныя масла*. Первые употребляются какъ бензинъ, вторыя же, главнымъ образомъ, служатъ для пропитыванія, для каковой цѣли они являются еще болѣе пригодными, чѣмъ тяжелыя масла изъ каменноугольной смолы. Изъ тяжелаго смолянаго масла извлекаютъ *креозотъ* обработкой натровымъ щелокомъ и слѣдующей затѣмъ очисткой; креозотъ представляетъ собою жидкость съ сильнымъ запахомъ дыма, кипитъ между  $200\text{—}220^\circ$ , уд. вѣсъ его = 1,07. Креозотъ состоитъ, главнымъ образомъ, изъ гваякола и креозола, которые оба менѣе ядовиты, чѣмъ карболовая кислота. Онъ имѣетъ разнообразное примѣненіе въ медицинѣ, какъ внутреннее средство, напр. при туберкулезѣ легкихъ, какъ антисептическое средство, и, наконецъ, примѣняется для быстрого копченія мясныхъ консервовъ. Химически чистый *гваяколъ*, выдѣленный при помощи калиевой или баритовой его соли, кристаллизуется въ большихъ безцвѣтныхъ кристаллахъ съ точкой кипѣнія  $205^\circ$ ; онъ можетъ быть полученъ и синтетическимъ путемъ.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется покрыть какой-нибудь предметъ предохраняющимъ его слоемъ, какъ напр.: канаты, кровельный картонъ, подводныя части кораблей или стѣны,—примѣняютъ весьма цѣнный для этой цѣли „стокгольмскій деготь“; жидкая часть *березоваго дегтя* служитъ для апертуры русской юфтовой кожи, смола же изъ хвойныхъ деревьевъ даетъ *скипидарное масло*—легкую жидкость, богатую скипидаромъ, которая примѣняется, подобно скипидару, для производства лаковъ и масляныхъ красокъ.

## Терпентинъ.

*Скипидаръ*, какъ и относящаяся сюда *канифоль*, добывается изъ живыхъ хвойныхъ растений. Вытекающая изъ надрѣзовъ на стволахъ дерева смола (*живица*) подвергается перегонкѣ съ водянымъ паромъ или безъ него и даетъ летучій скипидаръ и не летучую смолу. Въ скипидарахъ различнаго происхожденія—французскомъ, русскомъ, американскомъ и веніціанскомъ—главной составной частью являются изомерные углеводороды—пинены  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  съ т. кип.  $155\text{—}160^\circ$  и уд. вѣсомъ 0,85—0,87, но сильно различающіеся по своей оптической дѣятельности. Они являются наилучшими растворителями для смолъ и потому широко примѣняются въ производствѣ лаковъ. Смола изъ живицы (*колофоній*, *канифоль*) представляетъ собою наиболѣе дешевую смолу; она окрашена въ цвѣтъ отъ желтаго до бураго, хрупка, состоитъ изъ различныхъ видоизмѣненій ангидридовъ абіетиновой кислоты  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  и примѣняется въ производствѣ лаковъ и мыла, для проклейки бумаги, для бѣленія хлопчатой бумаги, для добыванія смоляныхъ маселъ (стр. 305) и для многихъ другихъ цѣлей. Въ 1905-мъ году ввозъ въ Германію превышалъ вывозъ на 73,450 т. живицы (цѣнностью въ 10 мил. марокъ) и 26,200 т. скипидара и смоляныхъ маселъ (цѣнностью въ 20 мил. марокъ); Соединенные Штаты производятъ ежегодно на 80 мил. марокъ скипидара и канифоли.

## Щавелевая и муравьиная кислоты.

*Щавелевая кислота*, которой Германія въ 1905-мъ г. вывезла 3,910 тоннъ, цѣнностью въ  $1\frac{3}{4}$  мил. марокъ, встрѣчается въ продажѣ или въ видѣ кристаллической кислоты  $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ , или въ видѣ кислой щавелевой соли кали, состоящей, главнымъ образомъ, изъ  $KH_3C_4O_8 + 2H_2O$ . До сихъ поръ она готовится сплавленіемъ древесныхъ опилокъ съ ѣдкимъ кали-натромъ при  $240-250^\circ$ , при чемъ древесина дерева, какъ и всякіе углеводы, переходить въ щавелевую кислоту. Смѣсь 4 частей ѣдкаго кали съ 6 частями ѣдкаго натра даетъ такой же выходъ кислоты, какъ и чистое ѣдкое кали, т. е. 80 частей щавелевой кислоты изъ 100 частей дерева; при сплавлении же съ однимъ ѣдкимъ натромъ выходъ щавелевой кислоты гораздо меньше. Плавленіе ведутъ, стараясь держать температуру постоянной до тѣхъ поръ, пока все не растворится, затѣмъ плавъ растворяютъ въ водѣ и выкристаллизовываютъ трудно растворимый щавелевокислый натрій. При обработкѣ этой соли известковымъ молокомъ она даетъ щавелевокислый кальцій и ѣдкій натръ; при дѣйствіи же на соль кальція сѣрной кислотой выдѣляется свободная щавелевая кислота; ѣдкій щелокъ возвращается обратно въ производство.

Щавелевая кислота служила раньше исходнымъ матеріаломъ для полученія *муравьиной кислоты*  $H\cdot COOH$ . Теперь найденъ хорошо идущій способъ непосредственнаго синтеза послѣдней, примѣняемый въ большихъ размѣрахъ. Окись углерода (воздушный газъ) прямо соединяется съ нагрѣтой натронной известью въ соль муравьиной кислоты:  $NaOH + CO = H\cdot COONa$ . Муравьиная кислота, въ чистомъ видѣ плавящаяся при  $+8,6^\circ$  и кипящая при  $100^\circ$ , часто съ успѣхомъ замѣняетъ уксусную въ ситцепечатномъ дѣлѣ и въ производствѣ красокъ. При нагрѣваніи муравьинонатріевой и угленатріевой солей, онѣ даютъ щавелевокислый натрій:  $H\cdot COONa + Na_2CO_3 = Na_2C_2O_4 + NaOH$ , такъ что въ настоящее время мы можемъ получать щавелевую кислоту изъ муравьиной.

## Жиры.

Лит.: *Schädler-Lohmann*, Technologie der Fette und Öle, 1892.—*Heftner*, Technologie der Fette und Öle, 1906.—*Ulzer und Klemont*, Chemie der Fette, 1906.—*Lewkowitsch*, Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, 1905.—*Holde*, Untersuchung der Mineralöle und Fette, 1905.

Твердые жиры и жирные масла суть произведения животного и растительного царствъ. Растение создаетъ ихъ изъ неорганическихъ веществъ при помощи процесса ассимиляции и отлагаетъ ихъ вмѣстѣ съ бѣлками и углеводами, преимущественно въ сѣменахъ, какъ питательное вещество для зародыша въ первыхъ стадіяхъ его развитія. Растительные жиры служатъ питательнымъ матеріаломъ также для животныхъ и разлагаются при процессѣ обмѣна веществъ; одновременно животное образуетъ, — какъ предполагаютъ, посредствомъ расщепленія бѣлковъ и превращенія углеводовъ, — новые жиры, которые накаплиются въ различныхъ мѣстахъ тѣла подъ кожей, на внутреннихъ органахъ, возлѣ почекъ, въ костяхъ, въ соединительной ткани.

Животные и растительные жиры и масла суть смѣси глицеридовъ жирныхъ кислотъ въ различныхъ пропорціяхъ, главнымъ образомъ: твердаго *тристеарина*  $C_3H_5(O-C_{17}H_{35}CO)_3$ , твердаго *трипальмитина*  $C_3H_5(O-C_{15}H_{31}CO)_3$  и жидкаго *триолеина*  $C_3H_5(O-C_{17}H_{33}CO)_3$ , т. е. глицеридовъ стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислотъ. Твердые жиры содержатъ вообще много стеарина и пальмитина и мало олеина, жидкіе же жиры состоятъ преимущественно изъ олеина. Во многихъ жирахъ, кромѣ того, находятся еще глицериды другихъ жирныхъ кислотъ. Большинство жировъ суть глицериды и притомъ триглицериды, нейтральные жиры, хотя на ряду съ нормальными глицеридами, какъ тристеаринъ, были выдѣлены и смѣшанные, какъ напр. пальмитинодистеаринъ (въ салѣ), олеодипальмитинъ и т. д.; ди- и моноглицериды, повидимому, не встрѣчаются въ природныхъ жирахъ. Но жиры содержатъ въ себѣ часто большія количества свободныхъ жирныхъ кислотъ, напр. старое пальмовое масло до 50 и болѣе % свободной пальмитиновой кислоты, которыя могутъ быть извлечены растворомъ соды. Важнѣйшія изъ нихъ слѣдующія:

### Кислоты $C_nH_{2n}O_2$ :

|                                 |                     |          |        |
|---------------------------------|---------------------|----------|--------|
| Масляная кислота . . . . .      | $C_3H_7-COON$       | т. кип.  | 162,0° |
| Каприновая кислота . . . . .    | $C_9H_{19}-COON$    | т. плав. | 31,3°  |
| Лавриновая кислота . . . . .    | $C_{11}H_{23}-COON$ | "        | 43,6°  |
| Миристиновая кислота . . . . .  | $C_{13}H_{27}-COON$ | "        | 53,8°  |
| Пальмитиновая кислота . . . . . | $C_{15}H_{31}-COON$ | "        | 62,0°  |
| Стеариновая кислота . . . . .   | $C_{17}H_{35}-COON$ | "        | 69,2°  |
| Церотиновая кислота . . . . .   | $C_{25}H_{51}-COON$ | "        | 78,0°  |

### Кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$ :

|                                 |                     |          |        |
|---------------------------------|---------------------|----------|--------|
| Физетоловая кислота . . . . .   | $C_{15}H_{29}-COON$ | т. плав. | 30°    |
| Гипогеевая кислота . . . . .    | $C_{15}H_{29}-COON$ | "        | 33°    |
| Олеиновая кислота . . . . .     | $C_{17}H_{33}-COON$ | "        | 14°    |
| Брассидиновая кислота . . . . . | $C_{21}H_{41}-COON$ | "        | 33—34° |

Кромѣ того, болѣе ненасыщенные кислоты:

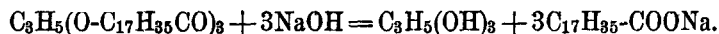
|                               |                         |        |
|-------------------------------|-------------------------|--------|
| Льняная кислота . . . . .     | $C_{17}H_{31}-COON$     | жидкая |
| Линоленовая кислота . . . . . | $C_{17}H_{29}-COON$     | "      |
| Рициноловая кислота . . . . . | $C_{17}H_{32}(OH)-COON$ | "      |

Къ жирамъ, въ широкомъ смыслѣ слова, относятся также *воски*, жирные эфиры одноатомныхъ спиртовъ, какъ пчелиный воскъ, который содержитъ

вмѣсто глицерина мирициловый спиртъ  $C_{30}H_{61}-OH$ , затѣмъ многочисленныя растительныя воски, спермацетъ и шерстяной жиръ. Во всѣхъ естественныхъ жирахъ содержатся слѣды (до 1%) воска, при чемъ въ животныхъ встрѣчаются эфиры холестерина  $C_{26}H_{43}OH$ , а въ растительныхъ эфиры изомернаго фитостерина (ср. стр. 337). Наоборотъ, минеральныя масла и парафины не должны причисляться къ жирамъ, хотя своими физическими свойствами походятъ на нихъ, точно такъ же и эфирныя масла, которыя состоятъ по большей части изъ эфировъ, но очень легко летучи.

Жиры бываютъ твердые и кристаллическіе или же жидкіе; они жирны наощупъ и оставляютъ не исчезающія жирныя пятна; всегда легче воды (уд. вѣсъ—0,90—0,99); въ водѣ совершенно не растворимы, въ спиртѣ мало, въ эфирѣ же, сѣроуглеродѣ, хлороформѣ и бензинѣ они легко растворимы. Сами по себѣ не перегоняются безъ разложенія, при перегонкѣ же съ перегрѣтымъ паромъ они перегоняются съ частичнымъ разложеніемъ. Чистые жиры не имѣютъ ни запаха, ни вкуса и не измѣняются при сохраненіи; если же они, какъ то бываетъ почти всегда, не свободны отъ азотистыхъ примѣсей, то они прогоркаютъ, т. е. разлагаются подъ вліяніемъ ферментовъ на свободныя жирныя кислоты и глицеринъ; одновременно при этомъ поглощается кислородъ, который по большей части разрушаетъ глицеринъ и превращаетъ жирныя кислоты отчасти въ оксикислоты.

При нагрѣваніи съ жидкими щелочами,—всего лучше въ спиртовомъ растворѣ,—жиры, присоединяя воду, легко обмыливаются, образуя жирнокислую щелочь и глицеринъ:



Жирнокислая щелочь, растворимая въ водѣ, называется *мыломъ*. Обмыливаніе идетъ хорошо также со щелочными землями, съ окисью свинца и съ другими основаніями, при чемъ получаютъ не растворимые въ водѣ жирнокислая известъ или жирнокислый свинецъ; углекислыя же щелочи при кипяченіи не обмыливаютъ жировъ. Точно такъ же обмыливаніе происходитъ подъ вліяніемъ крѣпкой сѣрной кислоты и нѣкоторыхъ энзимъ.

Жиры прежде всего являются питательнымъ матеріаломъ: 90% ввезенныхъ въ 1905-мъ году въ Германію жировъ предназначалось для указанной цѣли; затѣмъ ихъ употребляютъ для техническихъ цѣлей, для мыла, лаковъ, свѣчей и смазочныхъ матеріаловъ. Добываніе жировъ тѣсно связано съ сельскимъ хозяйствомъ, въ особенности производство коровьяго масла и растительныхъ маселъ; жмыхи, являющіеся отбросомъ послѣдняго производства, являются прекраснымъ кормовымъ средствомъ для скота.

Въ 1905-мъ году ввозъ въ Германію жировъ и жирныхъ маселъ превысилъ вывозъ на 224 мил. марокъ (въ 1895-мъ году—на 92 мил.). Въ томъ числѣ:

|                                        | 1905 г.        | (1895 г.). |                         |
|----------------------------------------|----------------|------------|-------------------------|
| Свиного сала . . . . .                 | 86,1 мил. мар. | (52,4)     | Соедин. Штаты.          |
| Коровьяго масла . . . . .              | 71,8 " "       | —          | Голландія и др.         |
| Олеомаргарина . . . . .                | 22,6 " "       | —          | Соедин. Штаты.          |
| Хлопчатобумажнаго масла . . . . .      | 17,3 " "       | (11,8)     | Соедин. Штаты.          |
| Сала (говяжьего и бараньяго) . . . . . | 15,0 " "       | (10,0)     | Соедин. Штаты и др.     |
| Рыбьяго жира . . . . .                 | 5,6 " "        | (5,0)      | Норвегія и др.          |
| Оливковаго масла . . . . .             | 4,9 " "        | (6,6)      | Италія и др.            |
| Пальмоваго " . . . . .                 | 3,6 " "        | —          | Зап. Афр. (англ.) и др. |
| Льняного " . . . . .                   | 0,9 " "        | (6,4)      |                         |
| Пчелинаго воску . . . . .              | 7,4 " "        | (1,0)      | Бразилія.               |
| Растительнаго воску . . . . .          | 1,7 " "        |            |                         |

Кромѣ того, сырыхъ матеріаловъ:

|                                      |                |        |                          |
|--------------------------------------|----------------|--------|--------------------------|
| Льняного сѣмени . . . . .            | 68,6 мил. мар. | (35,2) | Аргент., Ост-Индія и др. |
| Пальмов. косточекъ и копры . . . . . | 60,3 " "       | (29,0) | Зап. Афр. (англ.) и др.  |
| Масл. жмыховъ . . . . .              | 51,0 " "       | (18,3) | Соедин. Штаты, Россія.   |



1905 г. (1895 г.)

|                            |                |        |                      |
|----------------------------|----------------|--------|----------------------|
| Рапса и сурѣпицы . . . . . | 31,7 мил. мар. | (17,4) | Остѣ-Индіа, Румыніа. |
| Кунжута . . . . .          | 12,1 " "       | (4,8)  | Остѣ-Индіа.          |
| Мака . . . . .             | 8,3 " "        | (3,9)  | Остѣ-Индіа.          |
| Земл. орѣховъ . . . . .    | 4,6 " "        | (2,8)  | Африка и др.         |

Превышеніе вывоза надъ ввозомъ имѣло мѣсто для:

|                                          |                |       |
|------------------------------------------|----------------|-------|
| Кокосоваго и изъ палм. косточекъ масла . | 13,7 мил. мар. |       |
| Сурѣпнаго масла . . . . .                | 2,6 " "        | (2,0) |
| Мыла и парфюмерныхъ товаровъ . . . . .   | 12,3 " "       | (8,1) |

### Добываніе жировъ.

*А. Твердые животные жиры*, какъ напр. сало, добываются вытапливаніемъ ихъ изъ содержащей ихъ соединительной ткани; выгапливание можно вести сухимъ способомъ, предварительно измельчивъ сало, или же при помощи водяного пара подъ давленіемъ. Чѣмъ ниже температура вытапливанія, тѣмъ менѣе содержится въ жирѣ растворенныхъ продуктовъ разложенія соединительной ткани. Расплавленный жиръ счерпываютъ со „шквары“ или водной жидкости и очищаютъ, если это требуется, перетапливая его съ соленой водой или со слабой сѣрной кислотой.

На салотопенныхъ заводахъ при бойняхъ стараются подвергнуть сало переработкѣ возможно раньше, прежде чѣмъ мясные части начали издавать запахъ. Куски сала (сырца) сортируютъ по ихъ качеству, отдѣляютъ отъ остатковъ мяса, измельчаютъ и вытапливаютъ высшій сортъ сырого сала, нагревая его въ сухомъ видѣ въ закрытыхъ барабанахъ, которые нагреваются на водяной банѣ и внутри снабжены мѣшалкой, также обогреваемой горячей водой. Стекающему салу даютъ отстояться, при чемъ получается высшій сортъ сала. Остатки послѣ оттока шквары, содержащую еще много жира, вытапливаютъ опять въ другихъ уже котлахъ на голомъ огнѣ и затѣмъ отпрессовываютъ; получается низшій сортъ кухоннаго сала и шквара, которую скормливаютъ свиньямъ и птицамъ. Низшіе сорта сырого сала и обрѣзки вытапливаютъ съ водой, подкисленной сѣрной кислотой, въ котлахъ высокаго давленія, при 3 атм., и получаютъ сало, идущее на техническія надобности и остатки, пригодные только какъ удобрение. Зловонные газы, образующіеся при разложеніи отъ жара шквары и сала, должны быть сжигаемы въ топкахъ. Изъ 100 частей сала получается, напр., 35% перваго оттока, 25 ч. кухоннаго сала II-го сорта и 20% технического сала; потеря въ 20% составляетъ шквару и воду.

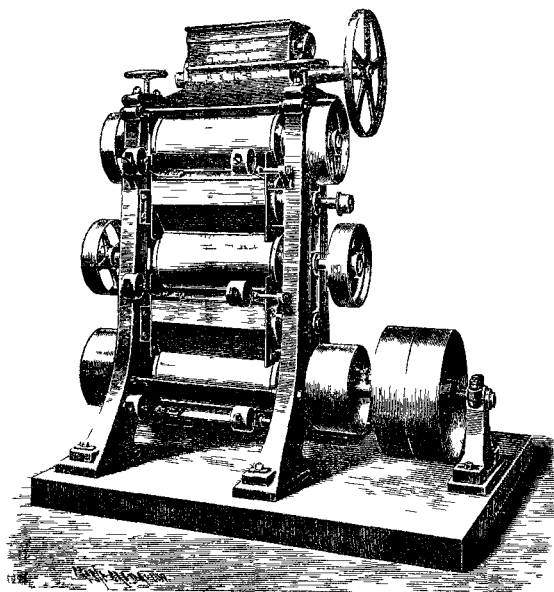


Рис. 148.

*В. Растительныя масла* добываются изъ сѣмянъ различныхъ растений, какъ напримѣръ: рапса, льна, мака, кунжута (сезама),—путемъ прессованія. Раньше сѣмена предварительно измельчали на маслобойныхъ заводахъ въ толчеяхъ; въ настоящее время эта работа производится на дробильныхъ вальцахъ (вальцы сдѣланы изъ чугуна и обладаютъ различной скоростью вращенія) и затѣмъ еще на бѣгунахъ; сильное измельченіе уменьшаетъ выходъ масла. Затѣмъ измельченныя сѣмена подвергаютъ горячему прессованію (въ гидравли-

ческих прессах) при 200—300 атмосферах давления, перекладывая слои мезги шерстяными или волосатыми (верблюжий волос) салфегками, получающиеся же жмыхи опять размельчают и отпрессовывают вторично. При содержании в сменах 40% масла первое прессование дает 26%, а второе 7%, так что в жмыхах остается еще около 7% масла.

На рис. 148 изображен *вальцовый постав* (Грузиновского завода Фридриха Круппа) для измельчения смян с 5 гладкими чугунными вальцами; вальцы в нем расположены вертикально, но существуют и лежащая система. Нижний вал (5) приводится в движение от большого шкива; по концам его оси насажены двойные шкивы меньшего размера, которые при помощи ременной передачи приводят в движение средний и верхний вальцы (3 и 1) в том же направлении; промежуточные же вальцы (2 и 4) вращаются при этом в противоположном направлении. Материал, подаваемый сверху через воронку и два небольших питательных валика, падает на желвзные листы и проходит 4 раза снизу-образно через эти пары вальцов. Если дать каждой паре вальцов одинаковый диаметр и одинаковую скорость, как это изображено на рисунке, то смена только раздавливаются; при различной же скорости вращения вальцов, смена еще подвергаются расгираню. Постав такого многократного размота дальнейшего измельчение на бгунах является излишним.

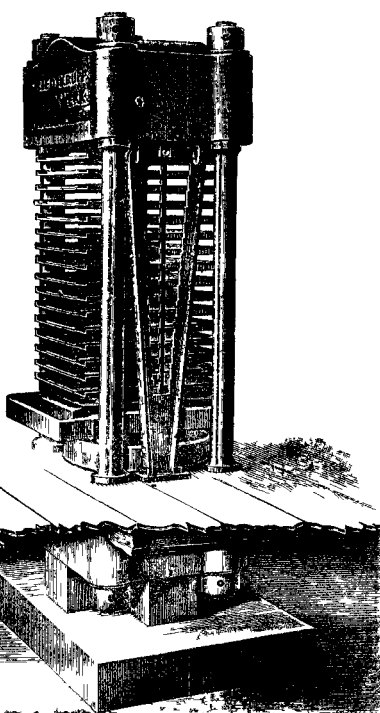


Рис. 149.

После этого смена подвергаются прессованию на *стоячем гидравлическом прессе* (рис. 149, издѣлие того же завода). Прессъ этотъ, соответственно изображенному на стр. 345 лежащему прессу для стеарина, состоитъ изъ укрѣпленной на 4-хъ прочныхъ столбахъ верхней плиты (*лобъ*) и гидравлически поднимаемаго снизу прессового поршня съ прессовой доской (*платформа*). Между верхней плитой и прессовой доской кладутъ въ нѣсколько рядовъ завороченныя въ салфетки и измельченныя смена, помѣшая между ними стальныя листовыя прокладки; при поднятии поршня платформа выдавливаетъ изъ смянъ масло, которое по желобу на ней стекаетъ внизъ. При поверхности прессуемаго пакета смянъ въ 1500—2500 кв. сант. давление доводятъ до 350 атмосферъ. Когда, затѣмъ, по отжимани, поршень опускается внизъ, то прокладки, съ лежащими на нихъ лепешками жмыховъ, задерживаются своими выступами на зубцахъ боковыхъ стоекъ на равномерномъ другъ отъ друга разстоянии, вслѣдствие чего разгрузка и новая нагрузка прессы производятся очень удобно и быстро. Если отжимание мезги производится въ салфеткахъ, то такой прессъ называется *пакетнымъ*, если же мезга закладывается въ сосуды съ отверстіями въ стѣнкахъ, то такой прессъ называется *тигельнымъ*.

Сырое масло, въ особенности отпрессованное при нагреваніи, часто содержитъ значительныя количества слизистыхъ веществъ и бѣлковъ, частью въ растворенномъ состояніи, частью въ подвѣшенномъ; при долгомъ стояніи масла часть этихъ веществъ отсѣдаетъ на дно. Такое масло фильтруютъ черезъ мѣшки или фильтрпрессы и затѣмъ часто подвергаютъ очисткѣ, обрабатывая  $\frac{1}{2}$ —2% крѣпкой сѣрной кислотой, которая при осторожной очисткѣ обугливаетъ и осаждаетъ эти примѣси, на самое же масло не дѣйствуетъ. Остающиеся въ маслѣ слѣды кислоты удаляютъ промывкой водой и растворомъ соды или магнезій. Прогорклые масла можно освободить отъ имѣющихся въ нихъ свободныхъ кислотъ обработкой при нагреваніи точно вычисленнымъ количествомъ крѣпкаго ѣдкаго

натра. Взбалтывание и промывание в центробежном эмульсоре идет значительно легче. Для удаления слизистых веществ, обезцвечивания и выделения кислот применяется, как и для парафина, фильтрование масел через костяной уголь, зац и флоридскую землю (водный силикат Al и Mg). Полученные жмыхи, благодаря содержанию в них жиров и азотистых веществ, весьма ценятся, как корм для скота.

С. Извлечение масла из жмыхов (в тех местах, где они имеют плохой прямой сбыт)—остатков от выжимания масла из оливок, пальмовых косточек и костей—происходит при помощи *растворителей*—бензина, бензола и сфруглерода. Этот способ извлечения жиров, предложенный впервые Дейссом в 1855-м году, дает обыкновенно продукты, обладающие запахом растворителя, вследствие чего такие масла являются непригодными для употребления их в пищу, но идут на производство мыла и свечей. Растворители должны быть во всяком случае хорошо очищены. Различают холодную экстракцию—при помощи холодной жидкости, паровую—при помощи паров растворителя.

Сфруглерод  $CS_2$ , обладающий т. кип.  $46^\circ$  и уд. весом 1,293, представляет собой безцветную, напоминающую по запаху хлороформ жидкость; нечистый сфруглерод содержит зловонные сернистые примеси, от которых его можно вполне освободить перегонкой над жидким натром, а затем над свежим растительным маслом, которое обладает способностью упорно задерживать в себе эти примеси; на воздухе сфруглерод желтеет. Он очень огнеопасен, так как его пары загораются даже при соприкосновении с металлическими поверхностями, нагретыми выше  $150^\circ$ ; благодаря этому, горячая паропроводная труба или нагретый подшипник могут вызвать и часто вызывают взрывы смеси паров сфруглерода с воздухом. Нефтяной бензин с т. кип.  $80-120^\circ$  (стр. 302) гораздо менее опасен в пожарном отношении и все больше и больше вытесняет в этой области сфруглерод; впрочем, осмолившиеся жиры, например старое масло из пальмовых косточек, легче растворяются в  $CS_2$ , чем в бензине. Бензол очень легко растворяет жиры и им охотно пользуются при высоких ценах на бензин. Эфир и хлороформ слишком дороги для применения их в данном случае; то же можно сказать и про четыреххлористый углерод,  $CCl_4$ , с т. к.  $76^\circ$ , который не может загораться, но для которого необходимы освинцованные аппараты.

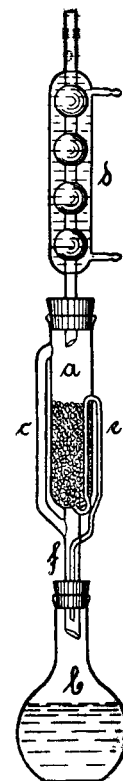


Рис. 150.

Для количественного аналитического определения жира употребляется экстракционный аппарат Сокслета (рис. 150). В трубку *a*, запаянную при *f*, помещают экстрагируемое вещество, например измельченное льняное сѣмя; в колбу *b* кипятят эфир, бензин и т. д., при чем пары его по *c* поступают в холодильник *d*, где они сгущаются и стекают в жидком виде вниз, в трубку *a*. Когда жидкости набралось столько, что поверхность ее поднимается выше верхнего колена боковой трубки *e*, то последняя действует как сифон и стягивает раствор жира в нижнюю колбу, откуда пары растворителя вновь отгоняются вверх; операцию эту повторяют до тех пор, пока вещество, находящееся в *a*, не окажется совсем лишенным жира. По отгонке растворителя в колбу *b* остается чистый жир.

Извлечение масла из пальмовых косточек в Гарбургѣ, Марселѣ и Дармштадтѣ производится или прессованием, или извлечением сфруглеродом (Дармштадт) или бензином (Нобле и Тёрл в Гарбургѣ). Экстракция сфруглеродом производится следующим образом: пальмовые косточки, содержащая около 48% жира, слегка размалываются на вальцовой мельницѣ, слабо подогреваются для удаления воды и затем загружаются в батарею из 6 желѣзных цилиндров, в которых происходит промывка жидким сфруглеродом. Сфруглерод протекает через все 6 цилиндров сверху вниз, оставаясь в каждом из цилиндров некоторое время, и выходит из батареи с содержа-

нием 50% масла. Цилиндры съ отработанной мезгой подвергаются пропариванию, при чемъ пары сѣроуглерода конденсируются въ отдѣльномъ аппаратѣ. Растворъ жира помѣщается въ мѣдный кубъ съ двойнымъ дномъ, нагревательными паровыми трубками и мѣшалкой и изъ него отгоняется растворитель сперва при помощи глухого пара, а подъ конецъ голымъ паромъ. Пары отводятся въ конденсационную систему, состоящую изъ ряда длинныхъ и хорошо охлаждаемыхъ трубокъ. Потери растворителя на каждыя 100 частей добытаго жира составляетъ 0,5 до 1%. Жиръ подвергается затѣмъ обработкѣ небольшимъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты и сливается для перевозки въ деревянные бочки. Онъ почти не имѣетъ никакого запаха и, какъ и жиръ, полученный путемъ прессованія, примѣняется исключительно для изготовленія хорошихъ сортовъ бѣлаго мыла. По этому способу во Франціи, на большихъ заводахъ Марселя, извлекаютъ сѣроуглеродомъ оливковые и другіе жмыхи.

Для извлеченія жира изъ костей обыкновенно примѣняется бензинъ (1879). На рис. 150—153 изображенъ передній и боковой видъ (а также видъ сверху) весьма распространеннаго аппарата для извлеченія жира изъ костей (Вегелина и Гюбнера въ Галле). Въ заводскомъ помѣщеніи, въ которомъ строго воспрещается зажигать огонь, поставлены два лежащихъ желѣзныхъ экстрактора  $A$  и  $A_1$ , которые попеременно загружаются сырыми, высушенными на воздухѣ, костями; для загрузки служатъ два верхнихъ лаза, для разгрузки

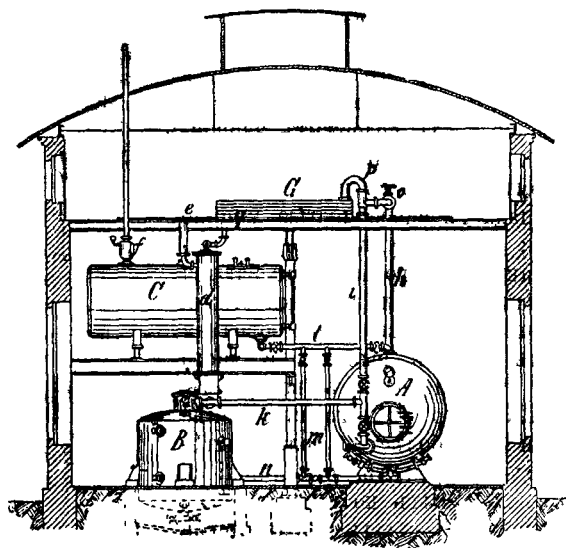


Рис. 151.

два боковыхъ по концамъ экстрактора. Ниже послѣднихъ лазовъ въ котлѣ помѣщено горизонтальное рѣшетчатое дно, на которомъ лежатъ кости, такъ что пространство подъ этимъ дномъ остается пустымъ.  $B$  есть перегонный кубъ, поставленный нѣсколько пониже,  $C$  приемникъ для бензина,  $GG$  плоскій холодильникъ съ лежащимъ въ немъ змѣевикомъ; всѣ аппараты сдѣланы изъ желѣза. Бензинъ, наполняющій кубъ  $B$ , нагревается до кипѣнія при помощи находящагося въ послѣднемъ и прогреваемаго паромъ змѣевика; пары бензина по трубѣ  $K$  поступаютъ въ экстракторъ  $A$  подъ рѣшетчатое дно, проходятъ черезъ слой костей, извлекаютъ жиръ, при чемъ скупаются и стекаютъ вмѣстѣ съ нимъ въ нижнюю часть экстрактора; въ послѣдствіи пары эти одновременно съ водяными парами, выделяющимися изъ костей, поступаютъ по трубѣ  $h$  въ холодильникъ  $G$ . Собирающійся подъ рѣшетчатымъ дномъ растворъ жира въ бензинѣ также нагревается паровымъ змѣевикомъ до кипѣнія, такъ что вообще для

извлеченія жира, въ сущности, требуется небольшое количество бензина. Подъ конецъ растворъ жира по трубѣ  $n$  перепускается въ кубъ  $B$ , гдѣ послѣдніе слѣды бензина выдѣляются при помощи продуванія голаго пара. Точно такъ же пропариваніемъ удаляется и бензинъ, остающійся въ костяхъ.

Стекающійся въ холодильникъ  $G$  бензинъ вмѣстѣ съ водой по  $q$  течетъ въ отдѣлитель отъ воды  $d$ , изъ котораго болѣе легкій бензинъ удаляется сверху по трубѣ  $r$  въ сборникъ  $C$ ; слегка прикрытая труба  $e$  въ отдѣлитель  $d$  даетъ возможность удалиться несгорающимъ газамъ. Бензинъ, собирающійся въ сборникѣ  $C$ , снабженномъ предохранительной трубкой съ водянымъ затворомъ  $f$  и съ трубкой, показывающей уровень жидкости, поступаетъ по трубѣ  $l$  въ нижепоставленный кубъ  $B$ , при чемъ для каждой отдѣльной операціи въ кубъ  $B$  отливается определенное количество бензина. Въ то время какъ одинъ изъ экстракторовъ  $A$  разгружается и наполняется вновь свѣжимъ матеріаломъ, другой,  $A_1$ , находится въ работѣ. Весь аппаратъ конструированъ и рассчитанъ такъ, чтобы кубъ  $B$  можно было примѣнять (черезъ трубу  $n$ ) какъ приемникъ для бензинового раствора жира, затѣмъ, чтобы жидкій бензинъ можно было прямо пускать въ экстракторы  $A$  по трубѣ  $l$   $m$ , минуя  $B$ , и, наконецъ, чтобы пары бензина изъ  $B$  можно было непосредственно по  $K$  направлять въ холодильникъ. Въ заключеніе не содержащій бензина костяной жиръ выпускается снизу изъ куба  $B$  наружу.

Выходъ костяного жира при такомъ способѣ составляетъ 6—7%, тогда какъ извлеченіе жира вывариваніемъ костей (не подвергавшихся обработкѣ  $CaH$ ) даетъ всего 2—4%. Относительно дальнѣйшей обработки обезжиренныхъ костей см. стр. 163.

## Животные жиры.

*Сало* есть твердый жиръ, извлекаемый изъ жировыхъ тканей крупнаго рогатаго скота и овецъ; свѣжее баранье сало плавится при  $47-51^{\circ}$ , говяжье сало при  $43-46^{\circ}$ . Оба жира состоятъ почти исключительно изъ тристеарина,

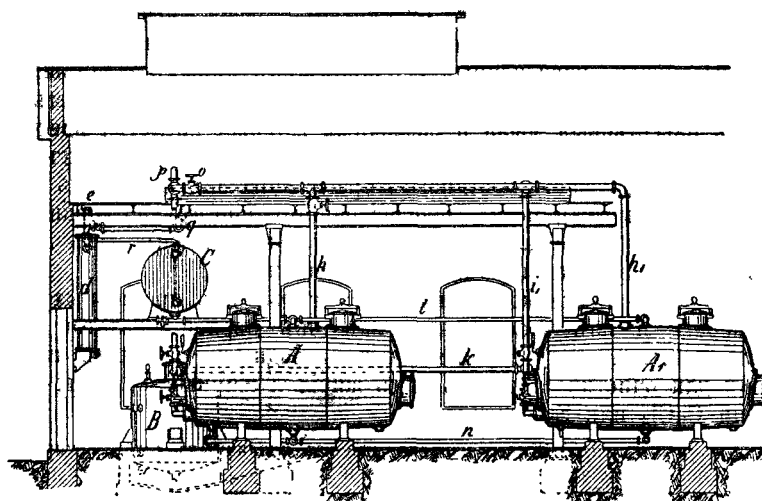


Рис. 152.

трипальмитина и триолеина, пальмитинодистеарина и другихъ смѣшанныхъ триглицеридовъ этихъ трехъ кислотъ. Наилучшимъ саломъ для стола считается сало перваго оттека. Большія количества сала по выпускѣ изъ салотопеннаго

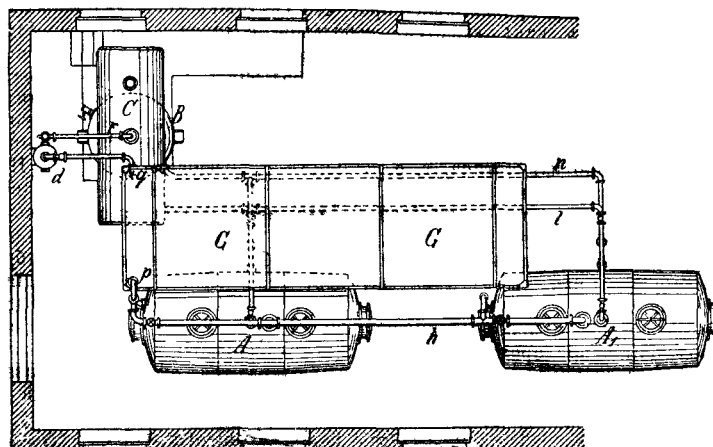


Рис. 153.

котла подвергаются слѣдующей обработкѣ: салу даютъ застыть при  $30-35^{\circ}$  и прессованіемъ раздѣляютъ на твердую часть—*прессованное сало* для свѣчей и хорошихъ сортовъ мыла—и болѣе легкоплавкую часть—*олеомаргаринъ*, идущій на изготовленіе маргарина.

*Свиное сало, шмальцъ*, обладающее болѣе мягкой консистенціей и точкой плавленія 36—40°, содержитъ тѣ же составныя части при 60% триолеина; оно легко горкнетъ, окисляется и желтѣетъ. Большія количества его вывозятся изъ Сѣверной Америки (Чикаго) и часто бываютъ фальсифицированы хлопчатобумажнымъ масломъ и отпрессованнымъ саломъ. Свиное сало также раздѣляютъ фракціонированнымъ застываніемъ на жидкое „Lard oil“—масло изъ сала—и твердый „соларстеаринъ“. Гусиное сало—еще мягче: т. пл. 25—33°.

*Костяной жиръ*, выплавленный изъ свѣжихъ костей (стр. 163), плавится при 21°; жиръ, извлеченный бензиномъ изъ старыхъ загнившихъ костей, окрашенъ въ болѣе или менѣе бурый цвѣтъ, обладаетъ зловоннымъ запахомъ и содержитъ известковыя мыла и свободныя жирныя кислоты; идетъ на изготовленіе мыла. *Костяное масло и масло* изъ бычачьихъ, овечьихъ и т. д. ногъ суть жидкія составныя части костяного жира и жира изъ ногъ (изъ трубчатыхъ костей и костнаго мозга); послѣ хорошей очистки оно трудно горкнетъ и даетъ хорошій смазочный матеріалъ (также для смазки кожи). Изъ лошадиныхъ остатковъ на живодерняхъ получается твердый жиръ.

Изъ *труповъ* также можно извлекать жиры; изъ промывныхъ водъ при валяніи шерсти и изъ красильныхъ заводовъ сѣрной кислотой выдѣляется жиръ, состоящій, главнымъ образомъ, изъ свободныхъ жирныхъ кислотъ. При канализации для очистки сточныхъ водъ жиры и жирныя кислоты выдѣляются при помощи  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

*Ворвань, рыбій жиръ*. Жиры, извлекаемые изъ различныхъ рыбъ и морскихъ животныхъ, по большей части жидки; кромѣ олеина и стеарина, они содержатъ еще глицериды фитоловой кислоты  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  (гомолога олеиновой кислоты) и другихъ ненасыщенныхъ кислотъ. Громадныя массы жира доставляютъ киты, кашалоты, а также тюлени (нерпа); изъ одного кашалота получается до 75 тоннъ жира; рыбные отбросы также даютъ рыбій жиръ. Жиры эти по большей части окрашены въ бурый цвѣтъ и обладаютъ зловоннымъ запахомъ, вслѣдствіе примѣси продуктовъ разложенія мяса рыбъ (триметиламинъ); на холоду изъ нихъ часто выдѣляются твердыя составныя части, рыбье сало, которое употребляется для смазки кожи и для производства жидкаго мыла.

*Тресковый жиръ*, *oleum jecoris aselli*, добывается въ Норвегіи изъ печени трески, ловлей которой въ Европѣ занято свыше 100,000 человѣкъ; въ 1905-мъ году было добыто 42,000 гектолитровъ рыбьяго жира для медицинскихъ цѣлей. Бѣлый рыбій жиръ вытапливается изъ свѣжей печени при помощи пара; его считаютъ весьма цѣннымъ лѣкарствомъ противъ зоба, при чемъ, какъ кажется, небольшое содержаніе въ немъ іода (0,03%) не имѣетъ никакого значенія. Темный рыбій жиръ изъ пережившихъ старыхъ печенокъ идетъ на смазку кожъ. Въ головѣ кашалота находятся большія отложенія жира, изъ котораго на холоду выдѣляется въ изобилии твердый *спермацетъ*. Какъ самый жиръ, такъ и содержащійся въ немъ твердый спермацетъ относятся, въ сущности, къ отдѣлу восковъ, такъ какъ состоятъ изъ эфировъ не глицерина, а одноатомныхъ спиртовъ; такъ напр.: спермацетъ состоитъ исключительно изъ петина, т. е. пальмитино-петиловаго эфира  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO.C}_{16}\text{H}_{33}$  съ т. плав. 49°, который кристаллизуется большими листочками и легко подвергается омыленію. Въ Англіи спермацетъ употребляется для изготовленія высшаго сорта свѣчей, а также для нормальныхъ свѣчей.

*Дегра, кожевенный жиръ*, представляетъ собою весьма важный отбросъ, получающійся изъ ворвани при выдѣлкѣ замши, вслѣдствіе процессовъ окисленія и броженія; послѣ окончанія дубленія кожи ворвань, дегру извлекаютъ изъ кожи растворомъ соды и затѣмъ выдѣляютъ ее изъ водной эмульсіи прибавкой сѣрной кислоты. Весьма похожій продуктъ получается при продуваніи воздуха черезъ ворвань при 120°. Въ дегрѣ, кромѣ неизмѣнившихся составныхъ частей ворвани, содержитсяъ еще смолообразное вещество, которое съ водой даетъ эмульсію. Дегра представляетъ собою превосходный матеріалъ для смазки жиромъ дубленыхъ кожъ.

## Растительные жиры и масла.

*Оливковое прованское масло*, весьма цѣнное какъ столовое масло благодаря отсутствію въ немъ какого бы то ни было привкуса, добывалось уже съ давнихъ временъ въ южной Европѣ и на Востокѣ; оливковое дерево въ глазахъ грека являлось подаркомъ Минервы и символомъ мира. Оливки, мякоть которыхъ содержитъ отъ 20 до 60% масла, раздробляютъ вальцами и

подвергают гидравлическому прессованию. Первое прессование дает самый высший сортъ масла (*huile vierge*); послѣ разбалтыванія съ водой слѣдуетъ второе и третье прессование. Изъ остатковъ отъ прессованія по высушиваніи извлекаютъ сѣроуглеродомъ низшій сортъ масла—еще около 10% (*huile de pulpe*),—идущій на производство мыла. Тѣ оливки, которыя передъ прессованіемъ подверглись процессу броженія, даютъ турнантовое масло (употребляется при крашеніи ализариномъ), содержащее свободныя кислоты. Удѣльный вѣсъ оливкового масла 0,915—0,920 при 15°; около 0° оно начинаетъ уже отчасти застывать. Въ немъ содержится около 70% триолеина и немного линолеина, на ряду съ пальмитиномъ и смѣшанными глицеридами.

*Кунжутное* (сезамовое) *масло*, добываемое изъ кунжутнаго сѣмени (*Sesamum indicum* и *orientale*), представляетъ собой также прекрасное столовое масло и состоитъ изъ стеариноваго, пальмитиноваго, олеиноваго и льняного глицеридовъ; при обработкѣ спиртовымъ растворомъ фурфурола и крѣпкой соляной кислотой оно даетъ характерное красное окрашиваніе (реакція Бодуэна). *Масло земляныхъ орѣховъ* (*Arachis hypogaea* въ Африкѣ и Остѣ-Индіи), содержащее, между прочимъ, арахисовую кислоту,  $C_{19}H_{39}-COOH$ , является также хорошимъ столовымъ масломъ.

*Сурьпное* (рапсовое) *масло*, добываемое изъ сѣмянъ сурьпицы и рапса (*Brassica*), содержитъ вмѣсто олеиновой кислоты изомеръ ея, рапиновую кислоту и брассидиновую. Это масло представляетъ собой въ Германіи наиболѣе дешевое растительное масло и очищается крѣпкой  $H_2SO_4$ . Его примѣняютъ для смазки и какъ освѣтительный матеріалъ, въ особенности на желѣзныхъ дорогахъ. Для мыловаренія оно не пригодно.

*Хлопчатобумажное масло*, добываемое изъ сѣмянъ хлопчатобумажника, представляетъ одинъ изъ важнѣйшихъ продуктовъ, доставляемыхъ Соедин. Штатами; въ 1905-мъ году въ нихъ изъ  $3\frac{1}{3}$  мил. тоннъ сѣмянъ было добыто 480,000 т. масла и  $1\frac{1}{3}$  мил. т. масляныхъ жмыховъ. Оно содержитъ пальмитинъ, олеинъ и линолеинъ, такъ что можетъ быть причислено къ слабо высыхающимъ масламъ. Полученное отъ прессованія масло обладаетъ желтымъ или красноватымъ цвѣтомъ, часто неприятнымъ запахомъ, почему и подвергается очисткѣ крѣпкимъ натровымъ щелокомъ и фильтрованіемъ черезъ флоридскую землю; при  $+10^\circ$  отчасти застываетъ. Примѣняется для стола и для мыловаренія; его часто раздѣляютъ на твердый „хлопчатобумажный стеаринъ“ (25%), идущій въ Америкѣ на изготовленіе искусственнаго коровьяго масла и шмалца, и жидкую часть, примѣняющуюся для подмѣси къ другимъ растительнымъ масламъ.

*Пальмовое масло*, добываемое изъ мякоти небольшихъ плодовъ масличныхъ пальмъ (*Elaeis Guineensis*) западной и восточной Африки, содержитъ, главнымъ образомъ, трипальмитинъ и свободныя жирныя кислоты (даже въ свѣжемъ состояніи). Сырое пальмовое масло, добываемое большей частью туземцами, обладаетъ темнобурымъ цвѣтомъ и приятнымъ фіалковымъ запахомъ; т. плав. его 27—42,5°; его отбѣливаютъ обработкой двуххромовокислымъ калиемъ и соляной кислотой или же нагреваніемъ до 200°. *Масло изъ пальмовыхъ косточекъ* добывается, начиная съ 40-хъ годовъ прошлаго столѣтія, въ большихъ количествахъ въ Марсель, Гарбургъ и Дармштадтъ экстракціоннымъ способомъ—сѣроуглеродомъ или бензиномъ (стр. 323); оно содержитъ много лавриновой кислоты и обмывается холоднымъ крѣпкимъ натровымъ щелокомъ.

*Кокосовое масло*. Кокосовый орѣхъ, плодъ тропической кокосовой пальмы, содержитъ въ волокнистой оболочкѣ (изъ которой приготовляются цыновки) твердое ядро, внутри котораго находится кокосовое молоко и маслянистое бѣлковое мясо; это мясо, называемое *копрой*, пропитано масломъ, которое извлекается такимъ же образомъ, какъ и масло изъ пальмовыхъ косточекъ. До-

волью мягкое кокосовое масло содержит много лавриновой кислоты, на ряду съ пальмитиновой и т. д.; оно плавится при 20—28°, обладает неприятнымъ сладкимъ запахомъ и вмѣстѣ съ масломъ изъ пальмовыхъ косточекъ отличается отъ остальныхъ жировъ тѣмъ, что можетъ быть омыляемо крѣпкимъ натровымъ щелокомъ уже на холоду. Послѣ хорошей очистки оно почти теряетъ запахъ и идетъ въ продажу какъ столовое масло, подъ названіемъ *пальмина*.

*Миндальное масло*, добываемое изъ горькаго и сладкаго миндаля, называется, въ отличіе отъ летучей горькоминдальной эссенціи, жирнымъ миндальнымъ масломъ; весьма близко къ нему стоятъ масла изъ персиковыхъ, сливныхъ и вишневыхъ косточекъ. *Вуковое масло* изъ сѣмянъ бука также употребляется въ пищу. *Мансовое масло*, изъ богатыхъ масломъ зародышей мансовыхъ зеренъ, идетъ на изготовленіе жидкаго мыла. *Рициновое, клещевинное, касторовое масло*, изъ сѣмянъ *Ricinus communis*, содержитъ, главнымъ образомъ, глицеридъ рициновой кислоты, одной изъ оксіолеиновыхъ кислотъ  $C_{17}H_{33}(OH)-COOH$ , смѣшивается со спиртомъ во всякомъ отношеніи и употребляется въ медицинѣ и при крашеніи. *Масло какао*, твердое масло бобовъ какао, добывается въ значительныхъ количествахъ, какъ отбросъ, при изготовленіи порошка какао, который обезжиривается въ большей или меньшей степени при помощи раствора поташа. *Китайское сало*—изъ сѣмянъ сальнаго дерева; *японскій воскъ*—изъ японскихъ видовъ сумака; оба они тверды и содержатъ много пальмитина.

## Воски.

*Восками* называютъ схожіе съ пчелинымъ воскомъ эфиры одноатомныхъ спиртовъ, которые часто содержатъ въ себѣ свободныя жирныя кислоты и свободныя спирты. Ихъ можно разсматривать, какъ не подвергшіеся усвоенію выдѣленія животныя и растительныхъ организмовъ. Слѣды ихъ выдѣляются каждой кожей, каждымъ листикомъ; въ количествахъ отъ 0,1 до 1% они встрѣчаются въ природныхъ жирахъ, при чемъ въ животныхъ находятся эфиры *холестерина*  $C_{26}H_{43}OH(C_{27}H_{45}OH?)$  и самъ холестеринъ, въ растительныхъ же—эфиры *фитостерина*. *Пчелиный воскъ* вырабатывается пчелами изъ употребляемаго ими сахара и примѣняется для устройства сотъ. Часто для увеличенія добычи меда въ пчелиные ульи ставятъ искусственныя вошины изъ церезина. Сырой воскъ, отдѣляемый отъ меда прессованіемъ или центрофугированіемъ, подвергаютъ очисткѣ переплавкой, превращаютъ въ тонкія ленты, обрызгиваютъ водой и подвергаютъ дѣйствию солнечнаго свѣта (Люнебургъ); черекисъ водорода также хорошо отбѣливаетъ, хлоръ же мало годится для бѣленія, такъ какъ хлорируетъ воскъ, вслѣдствіе чего при горѣніи восковыхъ свѣчей, отбѣленныхъ хлоромъ, развивается соляная кислота. Онъ состоитъ, главнымъ образомъ, изъ пальмитиновомирициловаго эфира  $C_{15}H_{33}.COOC_{30}H_{61}$  и свободной перотиновой кислоты  $C_{25}H_{51}COOH$ , на ряду съ ея гомологами; легко обмывается спиртовымъ жидкимъ кали. Плавится при 63—64°, на холоду хрупокъ, теплый же очень пластиченъ, не становясь клейкимъ, и легко слипается въ кусокъ; онъ представляетъ прекрасный матеріалъ для наващиванія паркета и мебели, лучшій чѣмъ церезинъ, хотя и болѣе дорогой. Точно такъ же изъ него изготовляются прекрасныя свѣчи. Тропическія страны доставляютъ большія количества пчелинаго воска, изготовляемаго дикими пчелами, но этотъ воскъ болѣе мягокъ и менѣе цѣненъ.

*Карнаубскій воскъ*, выдѣляющійся въ видѣ чешуекъ на листьяхъ бразильской восковой пальмы, *Copernicia cerifera*, содержитъ значительное количество перотиновомирициловаго эфира и т. д.; т. пл. довольно высока—80—86°, уд. в. 0,99—1,0. Воскъ этотъ представляетъ собой очень цѣнный матеріалъ; онъ употребляется для приданія большей твердости пчелиному воску, церезину и парафину и, благодаря своей твердости и способности поддаваться полировкѣ, является наилучшимъ матеріаломъ для натиранія паркетныхъ половъ и для ваксы (крема), въ смѣси съ сажей и скипидаромъ. Бѣленію подвергается съ трудомъ.

*Шерстяной жиръ*. Грязная (не мытая) овечья шерсть содержитъ 5—10% жира, состоящаго, главнымъ образомъ, изъ восковыхъ веществъ, эфировъ холестерина и изохолестерина въ соединеніи съ пальмитиновой, перотиновой и др. жирными кислотами. Послѣ удаленія калійныхъ солей холодной водой изъ грязной овечьей шерсти жиръ обыкновенно извлекаютъ мыльнымъ растворомъ (стр. 112); сѣроуглеродъ не пригоденъ, такъ какъ сильно дѣйствуетъ на шерстяныя волокна. Полученныя мыльныя воды осаждаютъ  $MgSO_4$  и затѣмъ отмучиваютъ водой мягкія составныя части жира; очистка жира производится раствореніемъ его въ бензинѣ и фильтрованіемъ черезъ костяной уголь. Чистый, свободный отъ кислотъ, шерстяной жиръ или, правильнѣе, воскъ, *adeps lanae*, *ланолинъ* (жиръ изъ овечьяго пота), представляетъ собой желтоватую, густую, напоминающую мазь, массу; онъ трудно прогоркаетъ и обмывается. Ланолинъ является весьма цѣннымъ матеріаломъ для изготовленія мазей, такъ какъ легко проникаетъ въ кожныя поры и при растираніи съ водой или растворами солей даетъ однородную эмульсію.



### Высыхающія масла. Олифа и лаки.

Лит.: *Mulder*, *Chemie der austrocknenden Öle*, 1867.—*Linke*, *Die Malerfarben*, 1904.

Нѣкоторые растительныя масла обладаютъ свойствомъ, находясь на воздухѣ, поглощать кислородъ и превращаться при этомъ въ сухую смолу; они содержать въ себѣ много ненасыщенныхъ кислотъ, что можетъ быть усмотрѣно изъ ихъ іоднаго числа (стр. 337). Эти масла, въ особенности льняное, служатъ основнымъ матеріаломъ для обширнаго производства олифы и лаковъ.

*Льняное масло*—изъ сѣмянъ льна, *Linum usitatissimum* (Аргентина, Остъ-Индіа, Остзейскія провинціи). Его добываютъ прессованіемъ сѣмянъ; самое чистое получается путемъ холоднаго прессованія. Оно содержитъ много слизистыхъ веществъ, обладаетъ своеобразнымъ запахомъ, легко прогоркаетъ и окрашивается въ темный цвѣтъ. Очищаютъ его долгимъ отстаиваніемъ, при чемъ слизистыя вещества постепенно осаждаются: кромѣ того, для очистки употребляются сѣрнокислый свинецъ, NaCl и щелочъ. Льняное масло содержитъ, кромѣ 10—15% твердыхъ глицеридовъ, главнымъ образомъ, жидкіе глицериды сильно ненасыщенныхъ кислотъ льняной, линоленовой и изолиноленовой; не подвергающихся обмыливанію веществъ въ немъ 0,5—1%. Изъ другихъ высыхающихъ маселъ можно указать на *конопляное* масло изъ сѣмянъ конопли, зеленоватаго цвѣта, и на масло изъ косточекъ плодовъ китайскаго лаковаго дерева. Болѣе медленно высыхаютъ масла *маковое*—изъ сѣмянъ мака, *орѣховое*—изъ орѣховъ и *подсолнечное*—изъ сѣмянъ подсолнечника.

Льняное масло, разлитое тонкимъ слоемъ на воздухѣ, вполне осмоляется въ теченіе нѣсколькихъ дней; ненасыщенныя кислоты окисляются и полимеризуются, выдѣляя при этомъ рѣзко пахнущіе летучіе продукты. Происходитъ „автоокисація“, сопровождающаяся возрастаніемъ вѣса на 15—18%; явленіе это совершается, вѣроятно, при помощи первоначально образующейся перекиси и только въ присутствіи свѣта. Этому окисленію содѣйствуетъ нагреваніе, но въ особенности сильно вліяетъ присутствіе небольшихъ количествъ солей свинца или марганца, которые играютъ роль „контактныхъ веществъ“, вѣроятно, благодаря ихъ способности образовывать перекиси. Получающійся при этомъ продуктъ—„линоксинъ“ подвергается еще обмыливанію, но въ эфирѣ не растворимъ и обладаетъ измѣнчивымъ составомъ. Въ тонкихъ слояхъ онъ представляетъ собой прозрачную, твердую, эластическую, непроницаемую для воды и довольно устойчивую на открытомъ воздухѣ пленку, имѣющую большое техническое значеніе. Въ толстыхъ слояхъ—это похожая на каучукъ, тягучая масса, легче подвергающаяся разрыву, чѣмъ каучукъ. Видоизмѣненное такимъ образомъ, быстро высыхающее масло называютъ *олифой*; ее готовятъ или только дѣйствіемъ воздуха, или же при помощи свинцовыхъ и марганцевыхъ соединений.

*Олифа* (вареное масло). При полученіи олифы по старому способу, льняное масло нагреваютъ въ котлѣ на голомъ огнѣ (счерпывая при этомъ пѣну), прибавляютъ, размѣшивая, 3% окиси свинца (глета), или сурика, или свинцовыхъ бѣлизъ и затѣмъ нагреваютъ еще продолжительное время до кипѣнія при 300°—360°. Вслѣдствіе омыленія образуется свинцовая соль льняной кислоты, которая растворяется въ остальной жидкости. Отстоявшаяся прозрачная свинцовая олифа окрашена въ довольно темный цвѣтъ и со временемъ темнѣетъ все сильнѣе, вслѣдствіе образованія чернаго сѣрнистаго свинца.—Олифу обыкновенно приготавливаютъ, растворяя соли марганца или свинца въ умѣренно нагрѣтомъ льняномъ маслѣ; лучше всего—не темнѣющая олифа, приготовленная съ солями марганца. Максимумъ скорости высыханія достигается уже при прибавленіи 0,2% марганца. Примѣняются въ данномъ случаѣ смолянокислыя

окислыя соли; такіе сиккативы готовятъ осаждеіемъ или же сплавъ составныхъ частей; они растворяются также въ скипидарѣ. олифа высыхаетъ въ тонкомъ слое въ теченіе 12—24 часовъ.

Она примѣняется для изготовленія *масляныхъ* красокъ, которыя при разстираніемъ олифы съ красящими веществами, а именно—устойчивыми минеральными красками; свѣтлыя масляныя краски высыхаютъ скорѣе, чѣмъ темныя. Живописцы употребляютъ болѣе высокіе сорта варенаго масла—орѣховаго, которые рѣже даютъ трещины, чѣмъ олифа изъ льняного масла. Они сохраняютъ свою эластичность въ теченіе многихъ лѣтъ, въ особенности въ тонкихъ слояхъ и въ смѣси съ красками. На открытомъ воздухѣ краски постепенно вывѣтриваются, въ особенности въ мѣстахъ, подверженныхъ сильному освѣщенію солнцемъ и рѣзкимъ измѣненіямъ температуры. Лучшимъ защитнымъ средствомъ для желѣза является покрытие его олифы съ сурикомъ.

Его готовятъ также продуваніемъ воздуха черезъ болѣе или менѣе вязкое льняное масло, которое при этомъ загустѣваетъ. Льняное масло, безъ всякихъ примѣсей до сильно густой консистенціи, идетъ для печатанія *типографской* и *литографской* красокъ, для чего его смѣшиваютъ различными веществами: для черной краски берутъ сажу, а для желтой—хромовую желть, охру, крапплакъ, эозинъ, а для красной—лакъ и для землистыхъ и лаковыхъ красокъ. Типографская краска не должна растекаться на бумагѣ и давать жирныя края у буквъ; кромѣ того, она должна быстро высыхать. Чѣмъ тоньше печать, тѣмъ болѣе должно быть проварено масло для краски. Къ обыкновеннымъ типографскимъ краскамъ прибавляютъ еще канифоль, а также мыло и смоляное масло.

Смѣсью лаками называются растворы смолъ въ олифѣ и скипидарѣ. Наиболѣе важными смолами являются *копаловыя смолы*: твердый восточно-африканскій (копаль) и мягкій новозеландскій каури-копаль; весьма хорошіе лаки даетъ и янтарь, добываемый въ восточной Пруссіи. Эти смолы не растворяются въ скипидарѣ, бензолѣ, сѣроуглеродѣ, хлороформѣ и т. д., но не вполнѣ въ растительномъ масле. При извѣстныхъ условіяхъ. Такъ, напр., копаловая смола растворяется въ масле при продолжительномъ дѣйствіи солнечнаго свѣта; растворы эти до сихъ поръ находятъ техническое примѣненіе. Въ сыромъ видѣ они нерастворимы также ни въ олифѣ, ни въ скипидарѣ, и растворяются только послѣ плавленія, если ихъ нагрѣть при чемъ около 20 и болѣе % вещества отгоняется въ видѣ масла (дистиллята). При нагрѣваніи эти смолы постепенно все болѣе и болѣе темнѣютъ, это на фабрикахъ, изготовляющихъ лаки, считается одной изъ наиболѣе трудныхъ задачъ—получить свѣтлый расплавленный копаль и, смѣшавъ его съ олифой, приготовить лакъ. Для того, чтобы придать лаку болѣе жидкую консистенцію (необходимо для лакированія), къ смѣси прибавляется еще скипидаръ.

Копаловыя лаки, золотисто-желтаго цвѣта, являются наиболѣе важными покрытиями металлическихъ издѣлій, дерева, мебели, экипажей и т. д.; эти лаки твердостью, эластичностью, непроницаемостью для воды и устойчивостью по отношению къ атмосфернымъ дѣятелямъ. Последнее свойство въ особенности необходимо для вагоновъ, употребляемыхъ для желѣзнодорожныхъ вагоновъ и экипажей; для лакированія изъ лучшихъ сортовъ копаловой смолы. Лаки для грунтоваго лакированія, для того чтобы наносимый на нихъ верхній слой лака не отпадалъ отъ поверхности. Лаки, употребляемые для покрытия внутренней поверхности для консервовъ, должны переносить кипяченіе съ водою; въ составъ ихъ входитъ копаль. Подовые лаки, которыми покрываютъ покрашенный масляной краской полъ, должны быть твердыми; въ составъ ихъ входитъ янтарь, который при плавленіи даетъ темный цвѣтъ. Обыкновенные дешевые лаки готовятся изъ канифоли, растворенной въ олифѣ, не вполнѣ высыхаетъ; гораздо лучше высыхаетъ лакъ, содержащій окиселъ магнезіи (MgO), но онъ пригоденъ только для покрытия во внутреннихъ мѣстахъ, такъ какъ на открытомъ воздухѣ легко вывѣтривается; лучшіе лаки готовятся изъ „эфирной смолы“, т. е. изъ глицериновыхъ эфировъ смоляной кислоты, при чемъ лаки готовятся нагрѣваніемъ канифоли съ глицериномъ до 300°.

Лаки суть растворы смолъ въ летучихъ растворителяхъ безъ прибавки спирта. Они по роду растворителя, различаютъ спиртовые, скипидарные и т. д. лаки. Они, напр., примѣняются для полученія лакированной бумаги. Однимъ изъ наиболѣе

известных лаковъ является употребляемая столярами *политура*—растворъ красноватаго или предварительно отбѣленнаго шеллака (въ настоящее время самая дорогая смола, для граммофоновъ) въ спиртѣ; лакъ этотъ при затирани на мебель даетъ блестящую устойчивую по отношенію къ водѣ политуру. Смола *дамарра*, растворенная въ скипидарѣ, даетъ безцвѣтный, какъ вода, лакъ. Такимъ же образомъ примѣняются болѣе или менѣе легко растворимыя смолы, какъ напр.: сандаракъ, янтарь, мастыка, живица и т. д. Каучукъ значительно растворяется (но не цѣликомъ) въ сѣроуглеродѣ, хлороформѣ и скипидарѣ и даетъ непроницаемый для воды лакъ, который покрываютъ географическія карты и мѣдныя гравировальныя доски. Часто къ нему прибавляютъ еще олифы, такъ что получается жирный каучуковый лакъ. Целлюлоидный лакъ есть растворъ коллодіевой нитроклѣтчатки и камфоры въ смѣси спирта и эфира. Сюда же можно отнести асфальтовые, желѣзные, кожаные и прочіе многочисленныя лаки, окрашенные различными красящими веществами, приготовленіе которыхъ составляетъ предметъ обширнаго лакового производства. *Масляныя замазки* суть смѣси олифы съ твердыми, порошковатыми тѣлами. Обыкновенная оконная замазка готовится изъ олифы и мѣла, а также свинцовыхъ бѣлилъ; если при ея приготовленіи ее хорошо замѣшали, то она хорошо затвердѣваетъ и переноситъ атмосферныя вліянія.

*Линолеумъ*, продуктъ сравнительно недавно изобрѣтенный, представляетъ превосходный матеріалъ для покрытія половъ, такъ какъ очень проченъ и легко содержится въ чистомъ состояніи. Основнымъ веществомъ въ немъ является линоксинъ. По Ф. Вальтону (1860 г.), льняной олифѣ давали стекать по длиннымъ висячимъ полосамъ ткани (ежедневно по одному часу) и черезъ 4—5 мѣсяцевъ получали слой эластическаго линоксина въ 2—3 сант. толщиной (Дельменгорстъ). На другихъ фабрикахъ (Риксдорфъ) окисленіе ускоряютъ по способу Тейлора - Парнакотта. Полежавшій еще 2 мѣсяца линоксинъ сдѣлывается затѣмъ съ 50% (приблизительно) смолью (каури и кавифоль) въ „линолеумный цементъ“ и затѣмъ старательно замѣшивается съ наилучшей пробковой мукой (изъ отбросовъ пробочнаго производства) и съ соответственными минеральными красками. Готовый продуктъ, пластическій и слипающійся въ куски, при 120—150° наносятъ въ видѣ порошка на толстую джутовую ткань и для однопѣтныхъ и напоминающихъ гранитъ рисунковъ прессуютъ горячими вальцами. Для мозаичныхъ рисунковъ Inlaid-линолеума на ткань наносятъ при помощи шаблоновъ окрашенныя въ разные цвѣта массы и прессуютъ гидравлическимъ прессомъ въ 300 атм. давленія. Обратная сторона ткани покрывается слоемъ красной ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) олифы, послѣ чего длинныя, въ 25—30 метровъ куски, вылеживаютъ и подвергаютъ въ теченіе нѣсколькихъ недѣль дополнительному окисленію въ висачемъ, лежащемъ и скатанномъ въ свертокъ состояніи.

Подобная же, но богатая содержаніемъ канифоли, масса употребляется для изготовленія „линкруста“—обоевъ изъ толстой бумаги, съ выдавленными на ней рельефными рисунками и раскрашенными съ поверхности масляными красками; такіе обои очень прочны и ихъ можно обмывать.—*Клеенка* есть ткань, покрытая слоемъ окисленнаго льнянаго масла.—*Фактисомъ* называются содержащіе сѣру суррогаты каучука, которые изготовляются изъ льнянаго масла (а также сурьпнаго и хлопчатобумажнаго) нагрѣваніемъ его съ сѣрой или съ хлористой сѣрой.

## Молоко и масло.

Лит.: *Stohmann, Milch und Molkereiprodukte, 1898.—Soxhlet, Ueber Margarine, 1896.*

Производство молока и масла стало въ нѣкоторой степени отраслью сельскохозяйственной промышленности, съ тѣхъ поръ какъ сельскіе хозяева начали образовывать союзныя молочни, въ которыхъ различныя составныя части молока подвергаются рациональной переработкѣ.

Молоко является однимъ изъ важнѣйшихъ пищевыхъ веществъ, въ которомъ содержатся всѣ важнѣйшія (въ особенности для дѣтей) питательныя вещества. Составъ коровьяго и женскаго молока весьма измѣнчивъ; въ среднемъ составъ этотъ слѣдующій:

| Коровье молоко.                                                        |       | Женское молоко.    |                            |
|------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------|----------------------------|
| Жиру . . . . .                                                         | 3,4%  |                    | 3,4%                       |
| Молочнаго сахара . . . . .                                             | 4,5 „ |                    | 5,0 „                      |
| Бѣлковыхъ веществъ . . . . .                                           | 3,4 „ | (гл. обр. казеинъ) | 2,1 „ (гл. обр. альбуминъ) |
| Солей ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , NaCl, извѣстковыхъ солей) . . . . . | 0,7 „ |                    | 0,3 „                      |

Жиръ является наиболѣе цѣнной составной частью молока. На молочныхъ фермахъ оцѣнка молока производится по содержанію въ немъ жира, которое въ нормальномъ молокѣ можетъ падать до 2,5%. Женское молоко отличается отъ коровьяго нѣсколько болѣе высокимъ содержаніемъ *молочнаго сахара*, въ особенности же разница проявляется въ количествѣ и качествѣ *бѣлковыхъ веществъ*; казеинъ коровьяго молока труднѣе переваривается, чѣмъ альбуминъ женскаго молока.

Свѣжее молоко имѣетъ среднюю реакцію; въ составъ его входятъ соли, сахаръ, альбуминъ въ растворенномъ состояніи, казеинъ же, связанный съ известью, въ разбухшемъ, а не растворенномъ состояніи (въ родѣ крахмального клейстера). Непрозрачность молока обусловливается, главнымъ образомъ, присутствіемъ мельчайшихъ капелекъ (100 миллионъ въ 1 куб. сантиметрѣ) жира, которыя подвѣшены въ видѣ эмульсіи въ молочной, слабо опалесцирующей жидкости; при стояннн молока эти капельки медленно поднимаются вверхъ и даютъ слой сливокъ. Эмульгированіе жира происходитъ вслѣдствіе его большой адгезіи къ казеинной жидкости; отъ него зависитъ легкая усвояемость этого жира. Эфиръ извлекаетъ изъ молока жиръ только послѣ того, какъ эта адгезія къ казеинной жидкости уничтожена прибавкой спирта, ѣдкаго натра или крѣпкой сѣрной кислоты.

Молоко представляетъ собою весьма удобную питательную среду для развитія бактерій; молоко, взятое отъ больныхъ животныхъ, или несвѣжее молоко, можетъ явиться носителемъ заразныхъ началъ. Употреблять молоко слѣдуетъ, въ особенности въ городахъ, прокипяченнымъ. Если оставить стоять свѣжее молоко, то оно скоро приобретаетъ кислую реакцію, въ особенности находясь въ теплѣ; находящаяся всегда въ молокѣ молочная бактерія, попадающая въ него изъ вымени коровы, превращаютъ сахаръ отчасти въ молочную кислоту; образующаяся свободная кислота медленно створаживаетъ казеинъ въ видѣ довольно густого студня (кислое молоко). Такое окисаніе молока значительно замедляется кипяченіемъ его, пастеризованіемъ (при 60°), а также храненіемъ молока въ холодномъ мѣстѣ; прибавка уксусной или какой-либо минеральной кислоты немедленно вызываетъ образованіе творожистаго осадка казеина.

Помимо кислотъ, казеинъ створаживается при дѣйствіи *сычуга*—смѣси энзимъ изъ внутренней слизистой оболочки желудка, который встрѣчается въ продажѣ или въ видѣ сухого измельченнаго телячьяго или свиного желудка, или въ видѣ сдѣланной на холоду водной (съ примѣсью глицерина и борной кислоты) вытяжки желудка. Осажденіе сычугомъ состоитъ въ расщепленіи казеина: главная часть его выпадаетъ въ видѣ „параказеина“, небольшія же количества „молочнаго протеина“ остаются въ растворѣ.

Такъ какъ коровье молоко не вполне пригодно для грудныхъ дѣтей въ виду трудной перевариваемости его казеина, то его для данной цѣли разбавляютъ водой и прибавкой молочнаго сахара и сливокъ до состава женскаго молока или же осаждаютъ сычугомъ казеинъ и затѣмъ уже вводятъ указанныя прибавки. Если его продавливать черезъ тонкія капиллярныя отверстія, то капли жира разбиваются на еще болѣе мелкія капельки, вслѣдствіе чего молоко съ большимъ трудомъ отдѣляетъ слой сливокъ, „фиксируется“ (Голинтъ). Наконецъ, его стерилизуютъ въ паровыхъ шкафахъ при 103—105° въ большихъ или малыхъ бутылкахъ (для пересылки), снабженныхъ полукрышками пробками, которыя, при выниманіи бутылей изъ шкафа, автоматически закупориваютъ ихъ.

Весьма важная задача изготовленія *сгущеннаго* молока до сихъ поръ еще не получила удовлетворительнаго разрѣшенія. При выпариваніи до-суха казеинъ теряетъ свойство давать потомъ эмульсію съ водой; прибавка щелочи способствуетъ сохраненію *прибавки* свойства, но зато портится вкусъ молока. Наилучшимъ, какъ кажется, является *молоко* въ

порошкѣ Гатмакера, которое получается моментальнымъ выпариваніемъ молока, льющагося тонкимъ слоемъ на вращающійся нагрѣтый цилиндръ; такой порошокъ легко эмульгируетъ съ теплою водою. На морскихъ судахъ и т. д. примѣняютъ обыкновенно не сухое, а сгущенное вмѣстѣ съ сахаромъ до  $\frac{1}{3}$  своего объема жидкое молоко.

Исслѣдованіе молока прежде всего должно быть направлено на опредѣленіе содержанія жира; для приблизительнаго опредѣленія молоко ставятъ, наливъ его въ градуированный *кремометръ*, въ прохладномъ мѣстѣ; нормальное молоко даетъ слой сливокъ въ 10—14% по объему. Ареометръ для молока, называемый *лактоденсиметромъ*, служитъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса молока; послѣдній для цѣльнаго молока колеблется между 1,029 до 1,034, для снятого же—между 1,032 до 1,037 при 15°. Если къ снятому молоку прибавить соответственное количество воды, то можно получить смѣсь, обладающую удѣльнымъ вѣсомъ, свойственнымъ нормальному цѣльному молоку. Разбавленіе молока колодезною водою можно открыть, доказавъ присутствіе азотнокислыхъ солей, которые совершенно отсутствуютъ въ чистомъ коровьемъ молокѣ. Точное опредѣленіе содержанія жира производится путемъ извлеченія жира какимъ-либо растворителемъ или же болѣе быстрымъ путемъ, центрофугируя по Герберу небольшія пробы молока, къ которымъ добавлена крѣпкая  $H_2SO_4$  и амиловый спиртъ.

**Масло.** Въ небольшихъ хозяйствахъ масло добываютъ по „кислому“ способу, оставляя стоять молоко въ холодномъ помѣщеніи или, что еще лучше, охлаждая его льдомъ; какъ только молоко окиснетъ и загустѣетъ, сливки перестаютъ выдѣляться. Въ большихъ же молочныхъ хозяйствахъ въ настоящее время работаютъ по „сладкому“ способу, т. е. выдѣляютъ жиръ изъ молока центрофугированіемъ, при чемъ цѣльное молоко раздѣляется на болѣе легкія сливки и болѣе тяжелое снятое молоко. Получающееся при этомъ сладкое снятое молоко является гораздо болѣе цѣннымъ продуктомъ, чѣмъ кислое молоко; его можно употреблять въ пищу, между тѣмъ какъ кислое снятое молоко идетъ только на приготовленіе сыровъ или скормливается скоту. Движеніе въ молочныхъ центрофугахъ—*сепараторахъ*—должно быть по возможности ровное, безъ сотрясеній, въ противномъ случаѣ сливки начнутъ сбиваться въ масло.

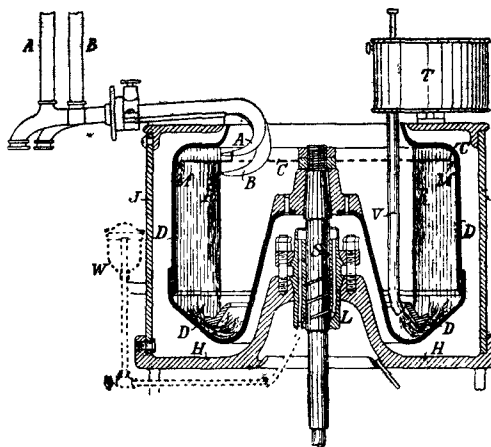


Рис. 154.

На рис. 154 изображена датская центрофуга Бурмейстера и Вайна, дѣлающая 3000—4000 оборотовъ въ минуту; нагрѣтое до 30° цѣльное молоко втекаетъ по трубѣ *V* въ нижнюю часть дуженаго стального барабана и подымается по его стѣнкамъ *D* вверхъ, раздѣляясь при этомъ на внутренній слой сливокъ *B* и на внѣшній слой снятого (тощаго) молока *M*; сливки отводятся по черпальной трубѣ *B*, тогда какъ снятое молоко, обходя сверху кружокъ *C*, отходитъ по трубѣ *A*. Работа идетъ непрерывно; чѣмъ медленнѣе втекаетъ молоко и чѣмъ выше стоятъ черпальныя трубки, тѣмъ полнѣе происходитъ раздѣленіе. Регулированіе аппарата можетъ происходить во время работы.

Сепараторъ Альфа-Лавала Бергедорфскаго механическаго завода (рис. 155), при небольшихъ размѣрахъ, обладаетъ болѣею, чѣмъ предыдущій, производительностью. При поперечникѣ барабана въ 24,2 сант. и объемѣ въ 4,8 литровъ, онъ перерабатываетъ 1400 литровъ молока въ 1 часъ при 5600 оборотахъ въ одну минуту. Барабанъ *A* снабженъ наклонно поставленными дужеными жестяными листами *b*, которые значительно способствуютъ раздѣленію молока на составныя части. Подогрѣтое цѣльное молоко протекаетъ черезъ сосудъ съ поплавкомъ *s* и поступаетъ въ середину барабана, вполнѣ наполняя ее; снятое молоко оттекаетъ отъ стѣнокъ барабана черезъ трубки *se* къ *m*, сливки же поступаютъ изъ середины вверхъ *y* къ трубѣ *r*. Вращеніе оси *B* производится при помощи привода *y* *f* или же у подножья оси ставятъ паровую турбину; *g*—счетчикъ оборотовъ, *h* *h* сальники для осевыхъ подшипниковъ.—Для небольшихъ молочныхъ хозяйствъ выработана типъ маленькаго сепаратора съ ручнымъ приводомъ, перерабатывающій въ часъ 100 литровъ молока.

*Сливки* представляют собой молочную эмульсию, обогащенную жиромъ до 30—40%. Ихъ *сбиваютъ* на *масло*, т. е. сбиваютъ отдѣльныя капельки жира въ большіе комки и отдѣляютъ отъ молочной сыворотки—*пахтанья*, что лучше всего удается при слабомъ подкисленіи и при 15° Ц; капельки жира при этомъ начинаютъ кристаллизоваться. Разминая масло съ водой, удаляютъ еще нѣкоторое количество молочной сыворотки, казеинъ которой способствуетъ прогорканію масла. Въ большинствѣ случаевъ къ маслу прибавляютъ еще 2—3% NaCl для улучшенія вкуса и повышенія его прочности.

*Коровье масло* не есть, въ сущности, чистый жиръ, а эмульсія; подобно тому какъ молоко содержитъ въ своей жидкости мельчайшія капельки жира, такъ и масло содержитъ 15—18% сыворотки въ видѣ тончайшихъ капелекъ, подвѣшенныхъ въ жировомъ веществѣ масла; примѣсь эту нельзя удалить

разминаніемъ и перемываніемъ масла. Если сбиваніе происходитъ при 18°, то получается болѣе мягкое и болѣе обильное сывороткой (чѣмъ при 15°) масло. Благодаря такой физической консистенціи коровье масло легко можно намазывать на хлѣбъ: ею же обусловливается легкая усвояемость организмомъ масла. Приятный вкусъ коровьяго масла также зависитъ отъ присутствія составныхъ частей сыворотки. Хорошее, не соленое масло содержитъ 82—85% жира (по меньшей мѣрѣ 80%), 0,5—1% молочнаго сахара, 0,6% бѣлковыхъ веществъ, 0,2% солей и 12—18% воды; въ соленомъ содержится еще 2—3% NaCl.

Чистый жиръ коровьяго масла—*топленое масло*—добывается вытапливаніемъ коровьяго масла. Онъ гораздо устойчивѣе, чѣмъ свѣжее масло, но гораздо худшаго вкуса и не годится для намазыванія на хлѣбъ. Въ чистомъ видѣ онъ содержитъ 56% стеарина и пальмитина, 36% олеина, 8% бутирина вмѣстѣ съ капроиномъ и каприлиномъ и существенно отлича-

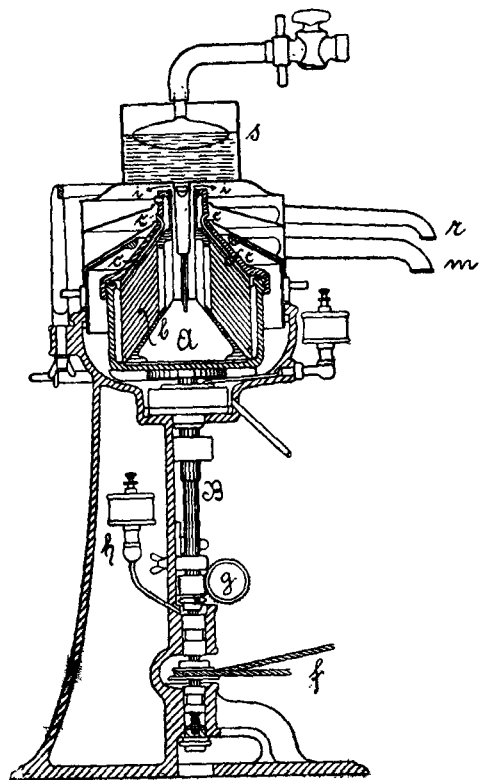


Рис. 155.

ется отъ всѣхъ остальныхъ жировъ по высокому содержанію въ немъ масляной кислоты. Точка плавленія его въ среднемъ лежитъ около 31° (29—34°), точка застыванія при 20°; уд. вѣсъ при 15° равняется 0,936—0,940. При кормленіи коровъ головками свеклы масло получается болѣе твердымъ, отъ рапсовыхъ же жмыховъ оно, напротивъ, становится мягче.

*Сыръ*. Выдѣленный изъ молока казеинъ идетъ, главнымъ образомъ, на приготовленіе сыра, т. е. пептонообразнаго продукта распада казеина, который образуется при лежаніи послѣдняго на воздухѣ, подъ влияніемъ развивающихся въ немъ всякихъ дрожжевыхъ и плѣневыхъ грибовъ. Различаютъ сыры изъ кислаго молока, когда створаживаніе произошло вслѣдствіе окисанія молока, и сыры изъ сладкаго молока, когда осажденіе (параказеина) было произведено сычужнымъ ферментомъ; къ первымъ по большей части относятся тощіе сыры, съ малымъ содержаніемъ жира, къ послѣднимъ же—жирные сыры, которые получаютъ изъ цѣльнаго молока при помощи сычуга. Если створаживаніе произво-

дятся при низкой температурѣ, то при созрѣваніи получаютъ мягкіе сыры; если же казеинъ былъ осажденъ при высокой температурѣ и затѣмъ подвергся сильному прессованію, то получаютъ твердые сыры; иногда, для предупрежденія прониканія воздуха внутрь, ихъ смазываютъ еще льнянымъ масломъ.

Гардскій и обыкновенный (распространенный въ Германіи) „ручной“ сыръ (Handkäse) представляютъ собой тощіе, бѣдные содержаніемъ жира сыры изъ кислаго молока; къ числу же твердыхъ жирныхъ сыровъ надо отнести голландскій (адамскій), честеръ и швейцарскій (эмментальскій); весьма цѣнные въ немъ пузырьки, наполненные жидкостью (глазки), образуются вслѣдствіе броженія молочнаго сахара. Высокіе сорта мягкихъ сыровъ, какъ напр., *невшатель*, *камамберъ*, *бри*, — приготавливаются еще съ прибавкой сливокъ. Знаменитый французскій *рокфоръ* готовится изъ овечьего молока; молоко створаживаютъ сычугомъ, прибавляютъ нѣкоторое количество покрытаго плѣсенью хлѣба и затѣмъ даютъ ему созрѣвать при извѣстныхъ условіяхъ, которыя, впрочемъ, мало выяснены, такъ какъ приготовить настоящій хорошій рокфоръ удается только въ нѣкоторыхъ опредѣленныхъ мѣстностяхъ. Въ Германіи въ 1905 мѣ г. ввозъ сыровъ превысилъ вывозъ на 27 мил. марокъ.

Изъ казеина коровьяго молока готовятъ многочисленные *питательные препараты*, которые, вслѣдствіе содержанія въ нихъ легко усвояемыхъ бѣлковъ, рекомендуются для питанія больныхъ желудкомъ; таковы, напр., *санатоганъ*, т. е. казеинъ съ 5% глицерино-фосфорнокислаго натрія, *нутроза* (казеиновый натрій), *эйказинъ*, *саноза*, *плазмонъ* и др.

Сладкая сыворотка перерабатывается на *молочный сахаръ* въ Швейцаріи и въ нѣкоторыхъ пунктахъ Сѣверной Германіи (Болле, въ Берлинѣ). Ее выпариваютъ въ вакуумахъ до кристаллизаци, промываютъ песчаные кристаллы холодной водой и перекристаллизовываютъ, обезцвѣчивая животнымъ углемъ. Молочный сахаръ,  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , трудно растворимъ въ холодной водѣ, мало сладокъ и идетъ какъ подбавка къ коровьему молоку при искусственномъ кормленіи дѣтей, а также для серебрения мокрымъ путемъ.

### Искусственное масло, маргаринъ.

По предложенію Наполеона III, въ 1870-мѣ году Межъ-Мурье приготовилъ изъ низкоплавящихся составныхъ частей бычачьяго сала — олеомаргарина, сбивая его съ коровьимъ молокомъ, дешевое искусственное масло, которое представляетъ въ настоящее время во всѣхъ странахъ одно изъ важнѣйшихъ питательныхъ веществъ для небогатыхъ классовъ народонаселенія, какъ для прямого употребленія въ пищу (намазаннымъ на хлѣбѣ), такъ и для приготовленія кушаній.

Продуктъ этотъ, весьма похожій по своимъ физическимъ свойствамъ на коровье масло, есть эмульсія жира съ 10—15% молочной сыворотки; его называютъ искусственнымъ коровьимъ масломъ, *маргариномъ*. Въ Германіи въ 1899-мѣ г. было изготовлено на 69 заводахъ (нѣкоторые изъ нихъ очень крупные) — 91,000 т. маргарина, стоимостью въ 76 мил. марокъ; для производства этого количества было потреблено въ качествѣ сырого матеріала 55,000 т. животныхъ и 23,000 т. растительныхъ жировъ, 53,000 т. снятого молока и 4,800 т. соли (NaCl).

Въ качествѣ жировъ берутъ, напр., 30% олеомаргарина, 20% говяжьего сала перваго оттока, 30% свиного сала и 20% растительныхъ маслъ, главнымъ образомъ, кунжутнаго и масла земляныхъ орѣховъ. Для болѣе дешевыхъ сортовъ маргарина берутъ большія количества цѣльнаго говяжьего сала и растительнаго масла, при чемъ примѣняютъ также хорошо очищенное хлопчатобумажное и кокосовое масло, стараясь только, чтобы эта смѣсь жировъ подходила по точкѣ плавленія къ коровьему маслу. Жиры нагреваютъ на водяной банѣ до плавленія и затѣмъ переводятъ ихъ въ особую бочку вмѣстимостью въ 1 куб. метръ, куда введено 25—30% слабо подкисленнаго снятого молока и при 27—29° Ц. эмульгируютъ эту смѣсь въ однородную массу въ родѣ сливокъ. По выпускѣ изъ бочки эту массу sprыскиваютъ холодной водой, при чемъ жиры застываютъ вмѣстѣ съ включенной въ нихъ молочной жидкостью. Послѣ разминанія съ водой, избытокъ молока удаляется и остается маргаринъ съ 85—90% жира и 15—10% молочной сыворотки; послѣдняя распределена

въ массѣ жира въ видѣ тончайшихъ капелекъ; количество ея нѣсколько измѣняется въ зависимости отъ температуры, при которой происходило эмульгированіе; но во всякомъ случаѣ оно меньше, чѣмъ у естественнаго коровьяго масла, гдѣ имѣеть мѣсто болѣе высокая степень эмульгирования. При разминаніи маргарина добавляютъ еще соль, сливки, красящее вещество, а также небольшія дозы яичнаго желтка, холестерина и т. д.; послѣднія вещества сообщаютъ маргарину весьма цѣнное свойство—при жареніи бурѣть, пѣниться и давать тотъ запахъ поджареннаго масла, который свойственъ натуральному коровьему маслу. Ароматъ коровьяго масла получается у маргарина благодаря присутствію въ немъ слабо подкисленнаго снятого молока.

Хорошіе сорта маргарина, приготовленнаго изъ наилучшихъ матеріаловъ, во вкусовомъ отношеніи почти не отличаются отъ хорошаго коровьяго масла, а по питательности и усвояемости вполне равны.

Изготовленіе и продажа маргарина въ Германіи регулируется установленными закономъ правилами. Смѣшивать масло и маргаринъ не разрѣшается: каждый изъ этихъ продуктовъ долженъ содержаться въ особомъ помѣщеніи. Для легкаго открытія случаевъ фальсификаціи масла маргариномъ предписывается при изготовленіи какихъ бы то ни было сортовъ маргарина примѣнять не менѣе 10% кунжутнаго масла (которое, должно сказать, всегда и употреблялось для полученія маргарина), такъ какъ оно легко открывается реакціями Бодуэна (стр. 327) и Сольтсина (красное окрашиваніе отъ  $\text{SnCl}_2$ ). Для установленія точнаго различія между масломъ и маргариномъ требуется опредѣленіе количества летучихъ кислотъ, числа обмыливанія и т. д. Эти опредѣленія даютъ возможность открыть примѣсь 10—20% маргарина къ коровьему маслу.

По закону, къ маргаринамъ причисляются всѣ эмульгированные съ молокомъ жиры, какъ напр.: маргаринъ изъ кокосоваго масла, чисто растительное коровье масло; не причисляются многочисленные *искусственные жиры* для стола, которые состоятъ изъ чистаго жира; таковы, напр.: извѣстный „пальминъ“, очищенный кокосовый жиръ, американскій хлопчатобумажный стеаринъ (стр. 327) и другіе. Эти продукты вполне доброкачественны и примѣняются въ большихъ количествахъ для стола. *Маргариновые сыры* получаютъ изъ снятого молока съ прибавкой къ нему маргариноваго жира, въ остальномъ же способъ приготовленія его такой же, какъ и для обыкновенныхъ сыровъ.

### Исслѣдованіе жировъ.

Открытіе въ смѣсяхъ различныхъ жировъ, въ сущности, весьма похожихъ другъ на друга, представляетъ большія затрудненія, а часто является совершенно невозможнымъ; тѣмъ не менѣе въ послѣднее время въ этой области химіи удалось достигнуть значительнаго успѣха. См. *Halde, Untersuchung der Mineralöle und Fette*, 1905.—*Лидовъ*, Руководство къ химическому изслѣдованію жировъ и восковъ, 1894.

1. *Открытіе и отдѣленіе жировъ* отъ минеральныхъ маселъ и параффиновъ и др. неомыляемыхъ веществъ. Исслѣдуемое вещество обмыливаютъ спиртовымъ ѣдкимъ кали, выпариваютъ до-суха и извлекаютъ неомылившуюся часть нефтянымъ эфиромъ.

2. *Точка плавленія и застыванія* жировъ колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ и не представляется строго опредѣленной. Болѣе характерной и опредѣленной является точка плавленія и въ особенности точка застыванія получаемой при омыленіи смѣси жирныхъ кислотъ. Тристеаринъ обладаетъ двумя точками плавленія—при 72° и 55°, точно такъ же и трипальмитинъ—при 64° и 45°.

3. *Удѣльный вѣсъ*. Удѣльный вѣсъ твердыхъ жировъ опредѣляется при помощи точныхъ ареометровъ при 100° на водяной банѣ. Величина удѣльнаго вѣса при 100°, отнесенная къ водѣ при 15°, имѣеть слѣдующее значеніе для различныхъ жировъ:

|                                |                                              |                                  |       |
|--------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------|-------|
| Бычачье сало . . . . .         | 0,859—0,861                                  | Оливковое масло . . . . .        | 0,864 |
| Олеомаргаринъ . . . . .        | 0,859—0,860                                  | Хлопчатобумажное масло . . . . . | 0,873 |
| Свиное сало . . . . .          | 0,860—0,861                                  | Рициновое масло . . . . .        | 0,910 |
| Жиръ коровьяго масла . . . . . | 0,866—0,868 (никогда не бываетъ ниже 0,865). |                                  |       |

4. *Число Рейхерта-Мейссля* даетъ содержаніе въ жирѣ жирныхъ кислотъ, улетучивающихся съ водянымъ паромъ. 5 гр. жира обмыливаютъ въ колбочкѣ 2 гр ѣдкаго кали и 50 к. с. 70% спирта, удаляютъ спиртъ выпариваніемъ, растворяютъ въ 110 к. с. воды,



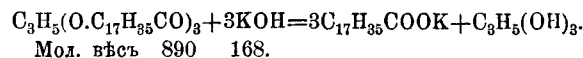
разлагаютъ 40 к. с. сѣрной кислоты (1:10), отгоняютъ 110 к. с., отфильтровываютъ перегонъ и титруютъ десятично-нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра (индикаторъ фенолфталеинъ). Число потраченныхъ куб. сант. щелочи и есть число Рейхерта-Мейссля. На 5 гр. нижеприведенныхъ жировъ идетъ щелочи въ куб. сант.:

|                                       |                                      |           |
|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| Жиръ коровьяго масла 28 (24—33) к. с. | Сурѣнное масло . . . . .             | 0,3 к. с. |
| Бычачье сало . . . . .                | Пальмовое масло . . . . .            | 1 " "     |
| Оливковое масло . . . . .             | Кокосовое масло . . . . .            | 7 " "     |
| Кунжутное масло . . . . .             | Масло изъ пальм. косточекъ . . . . . | 5 " "     |

5. Число Генера даетъ процентное содержаніе въ жирѣ жирныхъ кислотъ, нерастворимыхъ въ водѣ. Жиръ омыляютъ, какъ это указано въ (4), выпариваютъ, растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ сѣрной кислотой, промываютъ расплавленные жирные кислоты на фильтрѣ горячей водой и взвѣшиваютъ. Въ 100 граммахъ жира содержится нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ въ граммахъ:

|                           |                  |                                      |        |
|---------------------------|------------------|--------------------------------------|--------|
| Коровье масло . . . . .   | 87,5 (86—89) гр. | Маковое масло . . . . .              | 95 гр. |
| Бычачье сало . . . . .    | 96 гр.           | Пальмовое масло . . . . .            | 96 " " |
| Свиное сало . . . . .     | 96 " "           | Кокосовое масло . . . . .            | 89 " " |
| Оливковое масло . . . . . | 95 " "           | Масло изъ пальм. косточекъ . . . . . | 91 " " |

6. Число обмыливанія по Кёттсдорфферу даетъ количество ѣдкаго кали въ граммахъ, потребное для омыленія 100 граммовъ жира; его легко опредѣляютъ, омыляя навѣску жира избыткомъ титрованного раствора ѣдкаго кали въ присутствіи спирта и дотитровывая излишекъ щелочи титрованной кислотой. Чистый стеаринъ омыляется по слѣдующему уравненію:



Итакъ, на разложеніе 890 частей стеарина требуется 168 ч. КОН или

|                                         |          |                                          |          |
|-----------------------------------------|----------|------------------------------------------|----------|
| на 100 ч. стеарина . . . . .            | 18,9 КОН | на 100 ч. кунжутнаго масла . . . . .     | 19,5 КОН |
| " " " олеина . . . . .                  | 19,0     | " " " " пальмоваго " . . . . .           | 20,2     |
| " " " пальмитина . . . . .              | 20,6     | " " " " кокосоваго " . . . . .           | 25,5     |
| " " " бутирина . . . . .                | 55,6     | " " " " масла пальм. косточекъ . . . . . | 24,8     |
| " " " коровьяго масла 22,7(22,1—23,2)   |          | " " " " льнянаго масла . . . . .         | 19,3     |
| " " " бычачьяго сала . . . . .          | 19,8     | " " " " рициноваго масла . . . . .       | 18,0     |
| " " " оливковаго масла . . . . .        | 19,3     | " " " " тресковаго жира . . . . .        | 18,0     |
| " " " хлопчатобумажнаго масла . . . . . | 19,5     | " " " " пчелинаго воска . . . . .        | 10,0     |
| " " " сурѣннаго масла . . . . .         | 17,5     | " " " " парафина . . . . .               | 0        |

7. Йодное число Гюбля опредѣляетъ намъ способность жировъ присоединять іодъ, т. е. опредѣляетъ содержаніе въ немъ ненасыщенныхъ кислотъ, какъ напр.: олеиновой, льняной и т. д. Если взять растворъ жира въ хлороформѣ и взбалтывать его съ растворомъ іода въ присутствіи сулемы, то происходитъ присоединеніе одного атома іода (а точно такъ же и брома) на каждый недостающій атомъ водорода.

|                                                 |                                                   |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| На 100 гр. олеиновой кислоты идетъ 90 гр. іода. | На 100 гр. хлопчатобум. масла идетъ 100 гр. іода. |
| " " " коровьяго масла " 30                      | " " " " пальмоваго масла " 51                     |
| " " " бычачьяго сала " 41                       | " " " " кокосоваго масла " 9                      |
| " " " свиного сала " 60                         | " " " " масла пальм. косточ. " 14                 |
| " " " оливковаго масла " 83                     | " " " " льнянаго масла " 175                      |
| " " " кунжутнаго масла " 108                    | " " " " рициноваго масла " 83                     |
| " " " сурѣннаго масла " 100                     | " " " " тресковаго жира " 135                     |

8. Кислотное число, которое получается титрованіемъ десятичнымъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра неомыленного жира, взятаго въ растворъ смѣси спирта съ эфиромъ; число это даетъ содержаніе свободныхъ кислотъ. При стояніи красное окрашиваніе опять исчезаетъ вслѣдствіе наступленія обмыливанія.

9. Ацетильное число даетъ намъ содержаніе въ жирѣ оксикислотъ; его опредѣляютъ, апитилируя укуснымъ ангидридомъ жирныя кислоты, выдѣленные изъ жира обмыливаніемъ.

10. Для многихъ маслъ весьма характерной является способность лучепреломленія свѣта, которую опредѣляютъ при помощи рефрактометра. Сколько-нибудь замѣтная оптическая дѣятельность наблюдается у весьма немногихъ жировъ, какъ напр. у рициноваго масла; наблюдаемое же у многихъ растительныхъ маслъ слабое лѣвое или правое вращеніе, можетъ-быть, зависитъ отъ присутствія въ маслахъ бѣловыхъ веществъ.

11. Для отличія животныхъ и растительныхъ жировъ примѣняется фитостериновая проба. Всѣ животные жиры содержатъ холестеринъ (0,1—1%), всѣ растительные—изомерный фитостеринъ (0,5—1%), которые извлекаются эфиромъ изъ раствора обмыленныхъ жировъ, какъ „необмыливающаяся“ составная часть. Такъ какъ точки плавленія обоихъ спиртовъ разнятся всего на 10°, то ихъ переводятъ въ уксуснокислые эфиры: холестерино-воукусный эфиръ плавится при 114,5° и фитостериновый—при 125—137°.

## Мыло.

Лат.: *Deile*, Handbuch der Seifenfabrication, 1904.—*Hirzel*, Toilettenchemie, 1892.

Мыло было уже известно римлянамъ (по Плинію, его изобрѣли галлы, но примѣняли какъ мазь), но тѣмъ не менѣе даже и въ средніе вѣка оно не играло большой роли въ жизни. Извѣстное выраженіе Либиха, что культурное состояніе народа соответствуетъ количеству потребляемаго имъ мыла, можно считать справедливымъ, если примѣнить его, главнымъ образомъ, къ современной европейской культурѣ. По мѣрѣ развитія производства окрашенныхъ тканей и бѣленія ихъ (въ особенности бумажныхъ тканей) потребление мыла, считая съ конца 18-го столѣтія, сильно возросло. Весьма большое вліяніе на мыловаренную промышленность оказали появленіе (съ 1820-го года) леблановской соды и начавшійся съ 1850-го года ввозъ тропическихъ растительныхъ жировъ—пальмового и кокосоваго масла. Въ Германіи и въ настоящее время мыло изготовляется на многочисленныхъ маленькихъ мыловаренныхъ заводахъ, которые довольно медленно уступаютъ мѣсто крупнымъ заводскимъ предпріятіямъ.

Мыла можно раздѣлить на: 1) *твердыя* или *натровыя* мыла, а именно: а) *ядровыя* и б) *клеевыя*—и 2) *мягкія* или *калійныя* мыла, которыя всегда являются клеевыми.

Растворимыми въ водѣ и пригодными для мытья являются только калийныя и натріевыя соли жирныхъ кислотъ; въ крѣпкомъ растворѣ поваренной соли и эти растворимыя соли также нерастворимы; на этомъ свойствѣ основано отсаливаніе мыла изъ раствора. Соли остальныхъ металловъ нерастворимы въ водѣ. *Глиноземное мыло* примѣняется для изготовленія водонепроницаемыхъ издѣлій, *свинцовое* и *марганцовое* мыла входятъ въ составъ лаковъ; свинцовое же мыло, благодаря своимъ вязкимъ свойствамъ примѣняется какъ пластырь. Кромѣ щелочныхъ солей жирныхъ кислотъ, свойствами мыла обладаютъ также соли многихъ другихъ высокомолекулярныхъ органическихъ кислотъ, какъ напр.: желчныя кислоты, кислоты сосновой смолы и т. д.

*Ядровыя мыла*. Ядровыми мылами называются твердыя натровыя мыла, которыя отдѣлены отъ содержащаго глицеринъ воднаго щелока при помощи отсаливанія; они представляютъ собою наиболѣе чистый препаратъ главной составной части мыла—жирнокислаго натрія.

Сырымъ матеріаломъ для мыловаренія служатъ всякіе техническіе животные и растительные жиры и масла; для лучшихъ сортовъ ядроваго мыла употребляются, главнымъ образомъ, *твердые жиры*, сало и въ особенности чистое прессованное сало, пальмовое масло бѣленое и небѣленое, олеинъ, масло изъ пальмовыхъ косточекъ, костяной жиръ и оливковое масло. Для твердыхъ клеевыхъ мылъ—кокосовое и масло изъ пальмовыхъ косточекъ; для жидкихъ мылъ—льняное, конопляное, хлопчатобумажное масла и ворвань. Для смоляныхъ мылъ примѣняется сосновая смола, канифоль, какъ прибавка къ жирамъ; сама по себѣ смола не даетъ пригоднаго для употребленія твердаго мыла.

Для обмыливанія жировъ служатъ *ѣдкія щелочи*: нѣкоторые изъ жировъ обмыливаются ими легко, другіе, какъ напр. сало,—трудно. До введенія въ практику леблановской соды нѣмецкіе мыловары употребляли древесную золу, изъ которой они готовили щелокъ съ помощью жженой извести; образующееся при этомъ сначала калийное мыло затѣмъ переводили въ натровое, отсаливая его NaCl. Позже древесная зола всюду была замѣнена содой. Въ послѣднее время мыловары покупаютъ на содовыхъ заводахъ готовый ѣдкій натръ, содержащій въ примѣси большія или меньшія количества NaCl и т. д., при чемъ имъ остается только растворить его въ водѣ. Для жидкаго мыла теперь идетъ исключительно электролитическій калийный щелокъ.

На многихъ заводахъ примѣняется *карбонатное* обмыливаніе. Благодаря высокимъ цѣнамъ на глицеринъ, добычаніе котораго по старому способу мыло-

варения очень затруднительно, въ настоящее время весьма часто жиръ сначала разлагаютъ въ автоклавахъ (стр. 343), при чемъ получается хорошій глицеринъ и свободныя жирныя кислоты. Мыловарь приобретаетъ на соответственныхъ заводахъ эти кислоты и варитъ ихъ не съ жѣдкимъ щелокомъ, а съ содой. Техническая олеиновая кислота, олеинъ со свѣчныхъ заводовъ уже давно перерабатываются по этому способу на мыло.

Другіе мыловаренные заводы работаютъ по новому способу *энзимнаго обмыливанія*, ферментативнаго расщепленія жировъ. Нѣкоторыя энзимы—*липазы*—изъ животныхъ и растительныхъ тѣлъ обладаютъ свойствомъ гидролизировать жиры; наилучшей въ этомъ отношеніи является липаза рипиновыхъ сѣмянъ (ядовитыхъ). 100 частей жидкаго жира перемѣшиваютъ при температурѣ ниже 40° съ 5—10 част. измолотыхъ зеренъ (или, еще лучше, съ прозрачной вытяжкой энзимы), 60 част. воды и небольшимъ количествомъ уксусной кислоты (и сѣрнокислаго марганца, какъ катализатора); послѣ 24-часоваго перемѣшиванія 80—90% жира оказываются расщепленными. При нагреваніи съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты, свободныя жирныя кислоты выделяются въ видѣ маслянистаго слоя; остатокъ не расщепленнаго жира омыливается при раствореніи въ карбонатъ; для большей легкости омыленія прибавляютъ немного натроваго щелока. Работа по этому способу требуетъ очень простыхъ приспособленій, при чемъ получаются очень свѣтлыя мыла и хорошій глицеринъ.

Для омыленія чистаго тристеарина требуется теоретически 13,5% NaOH или 18,9% KOH.; для пальмитина—14,9% NaOH или 20,6% KOH. Изъ 100 кгр. стеарина получается 103,1 кгр., изъ пальмитина 103,5 кгр. безводнаго натроваго мыла. При обмыливаніи жѣдкими щелоками на практикѣ примѣняется всегда нѣкоторый избытокъ щелочи. Технически мыло содержитъ очень много воды—обыкновенно 40—60%, такъ что изъ 100 кгр. жира получается 140—165 кгр. твердаго ядраваго мыла. При слишкомъ сильно лощеныхъ и клеевыхъ мылахъ выходъ доходить до 200—400 кгр.

*Ядровыя мыла.* Сало, пальмовое масло и т. д. расплавляютъ въ большомъ открытомъ желѣзномъ котлѣ на голомъ огнѣ или прогревая паромъ и сначала приливаютъ немного слабаго щелока, который эмульгируетъ жиръ и облегчаетъ дальнѣйшее омыленіе. Когда щелочь вступила въ химическое соединеніе, что узнается мыловаромъ по внѣшнему виду и пробой на языкъ, прибавляютъ постепенно крѣпкій щелокъ, пока не появится не исчезающій острый привкусъ. Получающійся густой „мыльный клей“ варятъ до тѣхъ поръ, пока онъ не начнетъ при стеканіи тянуться нитями, и затѣмъ прибавляютъ твердой поваренной соли, послѣ чего мыльный клей раздѣляется на полужидкую массу ядраваго мыла и нижній маточный щелокъ—водный растворъ глицерина, NaCl и избытка щелочи. Послѣ варки для освѣтленія пѣнистая масса становится однородной и густой и вычерпывается изъ котла.

При *карбонатномъ* способѣ омыленія вычисленное количество раствора соды нагреваютъ въ котлѣ до кипѣнія и при постоянномъ размѣшиваніи медленно приливаютъ струю расщавленныхъ жирныхъ кислотъ, полученныхъ путемъ автоклавнаго или энзимнаго омыленія. Вслѣдствіе выдѣленія углекислоты происходитъ сильное вспѣваніе и потому котель слѣдуетъ наполнять только на половину; подъ конецъ прибавляютъ еще для омыленія примѣшаннаго къ кислотамъ нейтральнаго жира необходимое количество натроваго щелока и удаляютъ вполне CO<sub>2</sub> кипяченіемъ. Отсаливаніе и дальнѣйшая обработка ведутся такъ же, какъ и въ предыдущемъ случаѣ.

Полужидкая масса ядраваго мыла вычерпывается въ большія формы изъ желѣзныхъ плитъ и медленно остываетъ; для замедленія охлажденія формы обкладываютъ матрацами. При такомъ медленномъ охлажденіи мыло выдѣляетъ еще нѣкоторое количество нижняго маточнаго щелока, вполне освобождается отъ пузырьковъ воздуха и окончательно затвердѣваетъ. Болѣе быстро ведется работа въ „холодильныхъ прессахъ“, въ которыхъ жидкое мыло быстро охлаждается подъ сильнымъ давленіемъ и выдавливается въ видѣ твердаго длиннаго куска. Разрѣзываніе на куски производится при помощи стальныхъ проволокъ, ватинуемыхъ на желѣзныя рамы.

Содержаніе воды въ ядровомъ мылѣ зависитъ отъ концентраціи соляного раствора; при насыщенномъ щелока ядровое мыло выдѣляется (въ особенности изъ сала) съ малымъ содержаніемъ воды, твердое и зернистое. Обыкновенно въ ядровыя мыла вводятъ еще воду *лощеніемъ*, при чемъ выходъ мыла изъ 100 ч. жира возрастаетъ съ 140—150 ч. до 150—165 ч.; отъ большого содержанія воды мыло становится мягкимъ. Для лощенія мыла по спускѣ маточнаго щелока прибавляютъ воды и провариваютъ или же берутъ для отсаливанія съ самаго начала меньше соли. Большинство бѣлыхъ лощенныхъ ядровыхъ мылъ готовится въ настоящее время изъ смѣсей животныхъ жировъ съ масломъ изъ пальмовыхъ косточекъ, которыя легко и быстро обмываются крѣпкимъ натровымъ щелокомъ въ 25—30°. Въ и затѣмъ отсаливаются насыщеннымъ рассоломъ. Для омыленія, напр., 5,000 кгр. жира требуется промежутокъ времени въ 5—10 часовъ. Большое значеніе для оцѣнки мыла имѣетъ его полная нейтральность, которая узнается пробой фенолфталиномъ. Если въ растворѣ имѣется избытокъ ѣдкаго натра, то хотя поваренная соль и выдѣляетъ вполне нейтральное мыло, но оно удерживаетъ въ себѣ щелочной маточный растворъ, а, кромѣ того, въ нижнемъ маточномъ щелока, на ряду съ избыточной щелочью, содержится въ растворенномъ видѣ довольно много жирной кислоты. Смоляныя ядровыя мыла готовятъ, прибавляя 25—30% сосновой смолы, которая вмѣстѣ съ жирами легко подвергается омыленію и отсаливается въ видѣ мыла поваренной солью.

*Туалетныя мыла.* Для приготовленія высшихъ сортовъ туалетнаго мыла берутъ самый чистый жиръ, прессованное сало съ маргариновыхъ заводовъ, бѣленое и небѣленое, а также пальмовое и оливковое масла. Сначала готовятъ простое мыло, т. е. салъное или пальмовое ядровое мыло. Это мыло превращаютъ машиной въ небольшія стружки, высушиваютъ ихъ до содержанія въ нихъ воды не болѣе 5—8%, смѣшиваютъ на холоду съ красками и парфюмерными веществами и затѣмъ подвергаютъ механической обработкѣ въ мѣсильныхъ и прессовальныхъ машинахъ, изъ которыхъ мыло выдавливается (наподобіе кирпичедѣлательныхъ машинъ) въ видѣ безконечнаго бруска, который разрѣзывается на куски; кускамъ этимъ при помощи особенныхъ формовальныхъ машинъ придается соотвѣтственная форма и на нихъ выдавливается надпись. Высокая цѣна нѣкоторыхъ сортовъ мыла обыкновенно обуславливается тѣмъ, что къ нимъ примѣшаны дорогія парфюмерныя вещества, обыкновенно смѣси различныхъ эфирныхъ маселъ.

Пріятно пахнущія *эфирныя масла* получаютъ перегонкой цвѣтовъ и т. д. съ водянымъ паромъ. Болѣе тонкія эссенціи получаютъ извлеченіемъ при помощи жировъ и жирныхъ маселъ по различнымъ способамъ (мацерация, *effleurage*). Наибольшее количество пахучихъ эссенцій производится и потребляется на Востокѣ, а также на Балканскомъ полуостровѣ; такъ напр., Болгарія производитъ около 2,500 кгр. розоваго масла. Въ Западной Европѣ центрами этого производства являются Грасса и Каннъ на французской Ривьерѣ. Большая торговая фирма Шиммель и К<sup>о</sup>, въ Лейпцигѣ, имѣетъ свои собственныя плантаціи, на которыхъ въ 1896-мъ году изъ 265,000 кгр. розовыхъ листьевъ было добыто свыше 50 кгр. розоваго масла; масло это по своему достоинству выше турецкаго. Розовое масло является однимъ изъ самыхъ дорогихъ эфирныхъ маселъ (1 кгр. стоитъ 600 марокъ и болѣе). Весьма похоже на розовое масло обыкновенное гераниевое масло (изъ *Pelargonium*) и индійское гераниевое масло; во всѣхъ нихъ, кромѣ твердой составной части, *стеароптена*, содержится, главнымъ образомъ, особый спиртъ—*гераниолъ*  $C_{10}H_{18}O$ .

Въ корняхъ ириса, обладающихъ запахомъ фіалки, содержится пахучее вещество *иронъ*  $C_{13}H_{20}O$ ; кромѣ того, въ настоящее время получаютъ изъ *цитраля*  $C_{10}H_{16}O$ , составной части лимоннаго масла, искусственную фіалковую эссенцію—*иононъ*,  $C_{13}H_{20}O$ , изомерный съ ирономъ. Изъ фіалокъ получается настоящая фіалковая эссенція—одно изъ самыхъ цѣнныхъ парфюмерныхъ веществъ; для полученія 1 кгр. такой эссенціи требуется 33,000 кгр. фіалокъ. Въ парфюмеріи также весьма цѣнятся эссенція апельсиновыхъ цвѣтовъ (масло нероли), померанцевое масло (изъ кожи сладкихъ апельсиновъ), лавандовое, розмариновое, тимьяновое, тимьяновое, гвоздичное, мятное (изъ перечной мяты), анисовое, коричное масло, горько-миндальная эссенція, кумаринъ изъ бобовъ тонка и яминника (*Asperula odorata*), эссенція пачули изъ остъ-индскаго пачули и, наконецъ, животнаго происхожденія—*мускусъ*. Кромѣ того, къ туалетнымъ мыламъ прибавляютъ благовонныя бальзамы и смолы, какъ напр.: стираксъ и перуанскій бальзамъ. Въ области парфюмеріи Германія занимается, главнымъ образомъ, приготовленіемъ *искусственныхъ пахучихъ веществъ*; такъ напр., синтетически получаютъ кумаринъ, ванилинъ, геліотропинъ, иононъ, тимолъ, масло горькихъ миндалей (бензойный альдегидъ), винтергрюнское масло и сильно напоминающій мускусъ тринитриэтилтолуолъ, съ весьма интенсивнымъ запахомъ.

*Клеевыя мыла* представляютъ затвердѣвшій мыльный клей, изъ котораго маточный щелока не удаленъ путемъ отсаливанія; въ нихъ поэтому

содержится вода, глицеринъ, соли и взятый въ избытъ свободный ѣдкій натръ. Полученіе твердыхъ клеевыхъ мылъ легко удается при употребленіи кокосоваго масла и масла изъ пальмовыхъ косточекъ, которыя легко подвергаются обмыливанію холоднымъ крѣпкимъ натровымъ щелокомъ при 25—30° и даютъ мыльный клей, застывающій въ очень твердую массу, которая съ водой очень хорошо пѣнится. Крѣпкій калийный щелокъ обмыливаетъ при 50° всякіе жиры, но даетъ жидкія мыла; крѣпкій натровый щелокъ обмыливаетъ жиры при невысокой температурѣ только въ томъ случаѣ, если къ нему примѣшано, по меньшей мѣрѣ, 50% кокосоваго масла или масла изъ пальмовыхъ косточекъ.

Для полученія твердаго клееваго мыла по способу холоднаго смѣшиванія берутъ расплавленное кокосовое масло, къ которому примѣшано равное по вѣсу количество другихъ жировъ, и медленно приливаютъ, при помѣшиваніи, нѣсколько болѣе вычисленнаго количества натроваго щелока въ 36 Вѣ; при этомъ образуется съ выдѣленіемъ тепла густая каша, которая, послѣ охлажденія и долгаго стоянія, даетъ твердое клеевое мыло, кокосовое мыло, годное для продажи. Если къ кокосовому маслу примѣшать до 50% другихъ жировъ, то такая смѣсь также обмыливается щелокомъ на холоду. Изъ 100 частей жира можно легко получить 200—250 частей хорошаго на видъ мыла, которое при употребленіи даетъ много пѣны. Такое мыло примѣняется для изготовленія дешевыхъ туалетныхъ мылъ, при чемъ для запаха къ нимъ прибавляютъ масла горькихъ миндалей или сходнаго съ нимъ по запаху, но болѣе дешеваго, нитробензола (миндальное мыло) и затѣмъ подкрашиваютъ.

Къ сожалѣнію, свойства кокосоваго клееваго мыла допускаютъ „наполненіе“ мыла, т. е. помѣшиваніе раствора жидкаго стекла, соды, поташа, талька, буры и т. д., благодаря чему выходъ мыла изъ 100 частей жира можетъ быть доведенъ до 300—600 частей, при чемъ твердость и видъ мыла мало измѣняются. Такія наполненные и „мошенническія“ мыла изготовляются въ большихъ количествахъ; весьма желательно было бы заставить, какъ это сдѣлано въ Саксоніи, производить продажу ихъ съ прямыми указаніями на то, что это наполненные мыла.

*Эшвегеровскія мыла*, впервые изготовленныя въ Эшвеге, суть полужировыя мыла, смѣси ядроваго и кокосоваго клееваго мыла; въ большинствѣ случаевъ окраска ихъ пестромраморная. *Прозрачныя мыла* получаютъ изъ кокосоваго мыльнаго клея прибавкой спирта, а также и глицерина; болѣе дешевыя прозрачныя мыла готовятъ съ прибавкой большого количества тростниковаго сахара.

*Мягкія мыла*. Мягкія мыла, примѣняемые въ домашнемъ обиходѣ, а также въ технологіи волокнистыхъ веществъ, суть калиевыя клеевыя мыла. Матеріаломъ для нихъ служатъ дешевыя жидкія масла: хлопчатобумажное, льняное, конопляное, ворвань,—которыя варятъ съ электролитическимъ калийнымъ щелокомъ. Сваренный до готовности мыльный клей (и не подвергавшійся отсаливанію, такъ какъ послѣдняя операція перевела бы калиевое мыло въ натровое) разливаютъ въ тепломъ состояніи въ деревянныя бочки, гдѣ онъ и застываетъ въ студенистую массу мягкаго мыла—бочечное мыло, въ противоположность твердому, кусковому мылу.

Мягкое мыло окрашено по большей части въ бурый или зеленый (изъ зеленаго коноплянаго масла) цвѣтъ (*зеленое мыло*), обладаетъ запахомъ того масла, изъ котораго оно приготовлялось, и содержитъ свободную щелочь и другія составныя части мыльнаго клея. Такъ какъ мыло, приготовленное на одномъ калийномъ щелока, становится жидкимъ при небольшомъ уже нагрѣваніи, то для лѣтнаго употребленія готовятъ мыло съ нѣкоторой добавкой натра. Нанлучшіе сорта мягкаго мыла содержатъ кристаллическія выдѣленія стеариновокислаго калия; выдѣленіямъ этимъ подражаютъ, примѣшивая къ мылу твердыя вещества. Мыло изъ хлопчатобумажнаго масла содержитъ блестящія, какъ серебро, выдѣленія; другіе же сорта мягкаго мыла обыкновенно прозрачны, иногда же мутны. Изъ ста частей масла получается выходъ въ 230—250 частей мыла. Весьма часто къ такому мылу примѣшиваютъ еще смолу, растворъ жидкаго стекла, поташа, хлористаго калия, желатину и въ особенности картофельную муку, такъ какъ крахмалъ муки отъ ѣдкаго щелока принимаетъ студенистое строеніе.

*Медицинскими мылами* называютъ такія мыла, къ которымъ примѣшаны карболовая кислота, сулема, деготь, сѣра, бромъ; такія мыла дѣйствуютъ дезинфицирующе, а также примѣняются вмѣсто мазей при кожныхъ болѣзняхъ. По отношенію къ мылу, примѣняющемуся въ мануфактурной промышленности, предъявляются различныя требованія, въ зависимости отъ случаевъ его примѣненія; такъ напр., при обработкѣ сырого шелка требуется вполнѣ нейтральное мыло, въ другихъ же случаяхъ—щелочное; обыкновенно въ данной промышленности требуется гарантія въ опредѣленномъ содержаніи жирныхъ кислотъ. Желчныя мыла получаютъ при прибавкѣ бычачьей желчи: натріевыя соли желчныхъ кислотъ дѣйствуютъ совершенно аналогично натріевымъ солямъ жирныхъ кислотъ.

Мыло въ порошокѣ иногда представляетъ собой дѣйствительно порошокъ чистаго мыла, но въ большинствѣ случаевъ—это смѣсь небольшого количества мыла съ большимъ—соды,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ , талька и т. д.

**Дѣйствіе мыла.** Очищающее дѣйствіе мыльнаго раствора состоитъ въ томъ, что онъ переводитъ въ состояніе эмульсии какъ обыкновенные жиры и масла, такъ и минеральныя масла. Слой жира на какой-либо поверхности, при дѣйствіи на него мыльнаго раствора, раздробляется на мельчайшія капельки (такъ какъ адгезія жира къ мыльному раствору болѣе когезіи самого жира), которыя долгое время остаются въ суспендированномъ состояніи, подобно каплямъ жира въ молокѣ. При смываніи жира, кожа и ткани легко смачиваются водой и вмѣстѣ съ нимъ удаляется и грязь. Всякіе растворы, способные хорошо эмульгировать жиры, какъ напр.: растворы желчи, смолянокислой щелочи, а въ извѣстной степени и растворъ соды и растворимаго стекла,—могутъ служить для мытья; горячіе мыльные растворы лучше очищаютъ, чѣмъ холодные, такъ какъ они лучше смачиваютъ.

Мыло разлагается водой гидролитически на свободную щелочь и кислую соль; въ небольшомъ количествѣ горячей воды оно растворяется во вполне прозрачную жидкость, большое же количество холодной воды выдѣляетъ кислыя соли, въ особенности кислыя стеариново- и пальмитиновокислыя соли; олеиновокислыя соли и мыла съ меньшимъ молекулярнымъ вѣсомъ болѣе устойчивы. Если въ холодной водѣ подвесить кусокъ мыла, то въ растворъ переходятъ преимущественно олеиновокислая соль и свободная щелочь, а остается скелетъ кислыхъ стеариновой и пальмитиновой солей. Чистый пальмитиновокислый натрій растворяется въ 20 частяхъ горячей воды во вполне прозрачную жидкость, большее же количество холодной воды даетъ подъ конецъ чистую пальмитиновую кислоту. По Краффту, не диссоциированные растворы мыла очищаютъ лучше, чѣмъ диссоциированные; мыла изъ маселъ и кокосовыя мыла—лучше, чѣмъ стеариновыя; по мнѣнію другихъ авторовъ, отщепляющіяся жирныя кислоты способствуютъ очисткѣ, растворяя находящійся на очищаемомъ предметѣ жиръ.

Хорошее мыло можетъ содержать только слѣды щелочи или неомыленнаго жира; первая дѣлаетъ кожу на тѣлѣ шероховатой и дѣйствуетъ разрушающе на ткани, въ особенности на шерстяныя; послѣдній же со временемъ прогоркаетъ (разлагается) и даетъ дурной запахъ и свободную кислоту. При анализѣ мыла его растворяютъ въ крепкомъ спиртѣ и титруютъ свободную щелочь съ индикаторомъ—фенолфталеиномъ; въ спиртовомъ растворѣ гидролизъ мыла не происходитъ. Неомыленный жиръ опредѣляется, экстрагируя высушенное мыло петролейнымъ эфиромъ.

### Стеаринъ и свѣчи.

Лит.: *Marazza-Manhold*, Die Stearinindustrie. 1895.

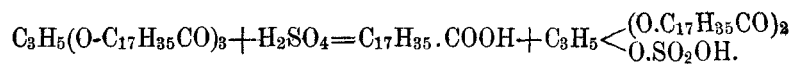
Матеріаломъ для изготовленія свѣчей до 18-го столѣтія служилъ исключительно *пчелиный воскъ*, потреблявшійся въ громадныхъ количествахъ средне-вѣковой католической церковью и княжескими дворами, а также болѣе дешевое *сало*, которое, впрочемъ, вслѣдствіе своей липкости, непріятнаго запаха и низкой точки плавленія представляетъ матеріалъ плохого достоинства. *Спермацетъ* (съ 1750 г.) и *церезинъ* (съ 1890 г.) слишкомъ рѣдки; зато открытія въ прошломъ столѣтіи *стеариновая кислота* и *парафинъ* оказались прекраснымъ матеріаломъ для свѣчного производства. Матеріалы эти все-таки настолько дороги, что освѣщеніе свѣчами обходится въ 20 разъ дороже керосиноваго.

Шеврель, занимавшийся изслѣдованіемъ жировъ, и Гей-Люссакъ взяли еще въ 1825-мъ году патентъ на изготовленіе свѣчей изъ жирныхъ кислотъ, при чемъ жиры обмыливались натровымъ щелокомъ; но собственно изобрѣтателемъ стеариновыхъ свѣчей слѣдуетъ считать Де-Милли, который въ 1831-мъ году предложилъ обмыливать жиры вмѣсто натроваго щелока болѣе дешевой известью. Онъ нагревалъ жиры въ открытыхъ котлахъ со взятымъ въ избытокъ известковымъ молокомъ, полученное нерастворимое известковое мыло разлагалъ сѣрной кислотой, расплавленные жирныя кислоты отдѣлялъ отъ гипса и, по застываніи ихъ, подвергалъ прессованію, при чемъ получался твердый „стеаринъ“, состоящій, главнымъ образомъ, изъ стеариновой и пальмитиновой кислотъ, и жидкій „олеинъ“, въ составъ котораго входитъ преимущественно олеиновая кислота.

Уже Де-Милли удалось въ 1855-мъ году понизить потребное для обмыливанія жира количество ѣдкой извести съ теоретическихъ 12% до 2% (считая на вѣсъ жира); для этого онъ предложилъ вести обмыливаніе въ мѣдныхъ автоклавахъ. При температурѣ 170—180° (8—10 атмосферъ) для обмыливанія требуется весьма незначительное количество извести, при чемъ собственно известь только начинаетъ обмыливаніе, которое доводится до конца перегрѣтымъ водянымъ паромъ. Вслѣдствіе этого для выдѣленія извести въ видѣ гипса требуется весьма небольшое количество сѣрной кислоты, такъ какъ главная масса жирныхъ кислотъ по окончаніи обмыливанія въ автоклавахъ находится въ свободномъ состояніи. Водный слой содержитъ почти исключительно глицеринъ, который можетъ быть легко полученъ изъ него. Если вести обмыливаніе при температурѣ выше 200°, т. е. при 15—20 атмосферахъ давленія, то жиръ обмыливается одной водой; но, такъ какъ при такой высокой температурѣ и жирныя кислоты и глицеринъ начинаютъ уже разлагаться, то предпочитаютъ вести обмыливаніе съ прибавкой 1—2% ѣдкой извести или, что еще лучше, 1% магнезій,  $Mg(OH)_2$ , которая требуется въ меньшемъ количествѣ благодаря своему меньшему молекулярному вѣсу и, кромѣ того, легко можетъ быть отмыта въ видѣ растворимой сѣрнокислой соли.

Только въ томъ случаѣ, когда исходятъ изъ очень чистыхъ жировъ сала или отбѣленного пальмоваго масла, можно вести дальнѣйшую работу, не подвергая кислоты перегонкѣ, обыкновенно же за обмыливаніемъ въ автоклавахъ слѣдуетъ *перегонка жирныхъ кислотъ съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ*. Сами по себѣ жирныя кислоты не перегоняются безъ разложенія подѣ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ, но перегонка идетъ успѣшно въ вакуумѣ или въ струѣ перегрѣтаго пара. Перегонка съ паромъ производится безъ примѣненія вакуума; водяной паръ понижаетъ точку кипѣнія кислотъ, понижая парціальное давленіе; благодаря своей большой теплоемкости онъ вноситъ въ кипящія жирныя кислоты большое количество тепла и, кромѣ того, уменьшаетъ перегрѣваніе горячихъ стѣнокъ перегоннаго куба. При такой перегонкѣ можно получать совершенно безцвѣтныя чистыя кислоты изъ нечистаго жира, такъ что всеобщее введеніе перегонки кислотъ съ водянымъ паромъ представляетъ существенный шагъ впередъ въ производствѣ свѣчей, а также и въ мыловареніи, которое теперь часто пользуется перегнанными жирными кислотами, полученными путемъ автоклавнаго обмыливанія.

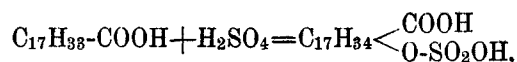
Есть и другой способъ обмыливанія, предложенный Вильсономъ въ 1842-мъ году, а именно: *обмыливаніе стрной кислотой*. Крѣпкая сѣрная кислота на холоду почти не дѣйствуетъ на жиры, но при нагреваніи легко разлагаетъ ихъ на жирныя кислоты и смѣшанный сѣрнокислый эфиръ:



По этому уравненію для разложенія 100 частей жира требуется 11 частей сѣрной кислоты, но можно ограничиться обработкой 3% сѣрной кислоты,

если вести обмыливание при 120°, а при высшей температурѣ требуется еще меньшее количество сѣрной кислоты: послѣдняя, въ сущности, только начинаетъ распадѣніе жира, которое доводится до конца кипяченіемъ съ водой. Свѣжее сало разлагается труднѣе, а прогоркліе жиры легче; автоклавы въ данномъ случаѣ являются излишними. Жиры окрашиваются въ черный цвѣтъ вслѣдствие обугливанія остатковъ животныхъ тканей сѣрной кислотой; при слишкомъ высокой температурѣ сѣрная кислота дѣйствуетъ и на кислоты, образуя довольно постоянныя сульфокислоты, глицеринъ же отчасти разлагается. Подъ конецъ необходимо перегнать кислоты въ струѣ водяного пара.

Въ особенности важнымъ является то измѣненіе, которое претерпѣваетъ олеиновая кислота: какъ ненасыщенная кислота, она съ  $\text{SO}_4\text{H}_2$  даетъ эфирокислоту—оксистеаринсѣрную кислоту:



а оксистеаринсѣрная кислота, при нагрѣваніи съ водой, разлагается на сѣрную кислоту и оксистеариновую  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})-\text{COOH}$ , которая при слѣдующей затѣмъ перегонкѣ распадается на воду и твердую *изоолеиновую* кислоту  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$  съ т. плав. 44°. Кромѣ того, образуются еще и углеводороды неизвѣстнаго строенія.

При обмыливаніи сѣрной кислотой въ общемъ получается большій выходъ твердаго свѣчнаго матеріала; въ то время какъ при обмыливаніи въ автоклавахъ изъ 100 частей хорошаго жира, сала или пальмоваго масла получается 45—48% твердаго свѣчнаго матеріала, при обмыливаніи сѣрной кислотой выходъ доходитъ до 55—60%, хотя, впрочемъ, послѣдній продуктъ обладаетъ низшимъ качествомъ: онъ плавится при 49—50°, а при большемъ выходѣ еще и ниже, тогда какъ продуктъ изъ автоклавовъ плавится при 54—55°. Въ настоящее время обмыливаніе одной сѣрной кислотой мало принято на практикѣ, такъ какъ и свѣчной матеріалъ получается невысокаго достоинства и глицеринъ оказывается почти цѣликомъ разложеннымъ, но зато вводятъ обработку сѣрной кислотой послѣ обмыливанія жира въ автоклавахъ и затѣмъ ведутъ перегонку съ перегрѣтымъ паромъ. Обыкновенно работа ведется слѣдующимъ образомъ.

Жиры, выплавленные паромъ изъ бочекъ, въ которыхъ они находились, сырое *пальмовое масло*, обыкновенное *сало*, костяной жиръ и—рѣже—кокосовое масло подвергаются освѣтленію и затѣмъ переводятся въ автоклавы—стоячіе мѣдныя котлы въ нѣсколько метровъ высоты, гдѣ ихъ нагрѣваютъ 6—8 часовъ голымъ паромъ въ 8 атмосферъ давленія (176°) съ 1% магnezия и небольшимъ количествомъ воды. По обмыливаніи содержимое котловъ представляетъ легкій слой жирныхъ кислотъ, съ растворенными въ немъ магnezіей и нѣсколькими % необмыленного жира и подъ нимъ водный растворъ глицерина. Слой жирныхъ кислотъ освобождаютъ отъ магnezія разбавленной сѣрной кислотой, промываютъ водой, сушатъ, нагрѣваютъ часъ при 129—130° въ чугунныхъ сосудахъ съ 3% крѣпкой сѣрной кислоты въ 66° Вѣ и затѣмъ кипятятъ съ водой.

Вслѣдъ затѣмъ ведутъ перегонку съ водянымъ паромъ. Жирныя кислоты помѣщаютъ въ плоскіе мѣдныя кубы въ количествѣ до 2-хъ тоннъ сразу; паръ изъ котловъ въ нѣсколько атмосферъ давленія нагрѣвается до 350° въ перегрѣвателѣ, представляющемъ систему чугунныхъ трубъ, лежащихъ внутри топки (при чемъ давленіе его понижается на  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  атм.), и затѣмъ проводится въ слой жирныхъ кислотъ, находящихся въ кубѣ; кубъ же обогрѣвается еще снаружи газами, отходящими изъ топки и перегрѣвателя, какъ это изображено на рис. 141, стр. 304, и рис. 160, стр. 349. Сначала отгоняется пальмитиновая кислота, а затѣмъ стеариновая и олеиновая кислоты вмѣстѣ съ нейтральными углеводородами, лактонами и оксикислотами, которыя появляются подъ конецъ перегонки. Небольшой остатокъ неразложеннаго жира разлагается въ данномъ случаѣ съ образованіемъ рѣзко пахнущаго акролеина— $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ —и въ кубѣ остается около 2% черного пека.

Перегонъ, собирающійся въ мѣдныхъ приемникахъ, переводятъ для кристаллизаціи въ жестяныя (бѣлой жести) или никелевыя чашки, стоящія въ холодильникахъ; застывшіе куски кислотъ, около 6 кг. вѣсомъ, завернутые въ салфетки, подвергаются холодному прессованію на гидравлическомъ прессѣ подъ давленіемъ 250 до 300 атмосферъ, а затѣмъ



горячему прессованію подѣ еще болѣе большимъ давленіемъ въ обогреваемыхъ паромъ прессахъ. Бѣлыя, какъ снѣгъ, твердыя плиты стеарина еще разъ переплавляются и освѣтляются; изъ отжатаго жидкаго слоя жирныхъ кислотъ выдѣляютъ еще нѣкоторое количество твердыхъ составныхъ частей, искусственно охлаждая во вращающихся холодильныхъ барабанахъ. Остающаяся отъ кристаллизаціи жидкая часть представляетъ дистиллированный олеинъ, идущій въ мыловаренное производство.

На рис. 156 изображенъ лежачій гидравлическій прессъ для стеарина (для холоднаго и горячаго прессованія) Вегелина и Гюбнера въ Галле. На прочномъ фундаментѣ укрѣплена на четырехъ штангахъ  $\pi$  прессовая рама  $\omega$ . Лобъ пресса (см. стоячій прессъ на стр. 34) лежитъ вправо; въ раму вставлены прессовальныя плитки  $\rho$ , которыя можно передвигать

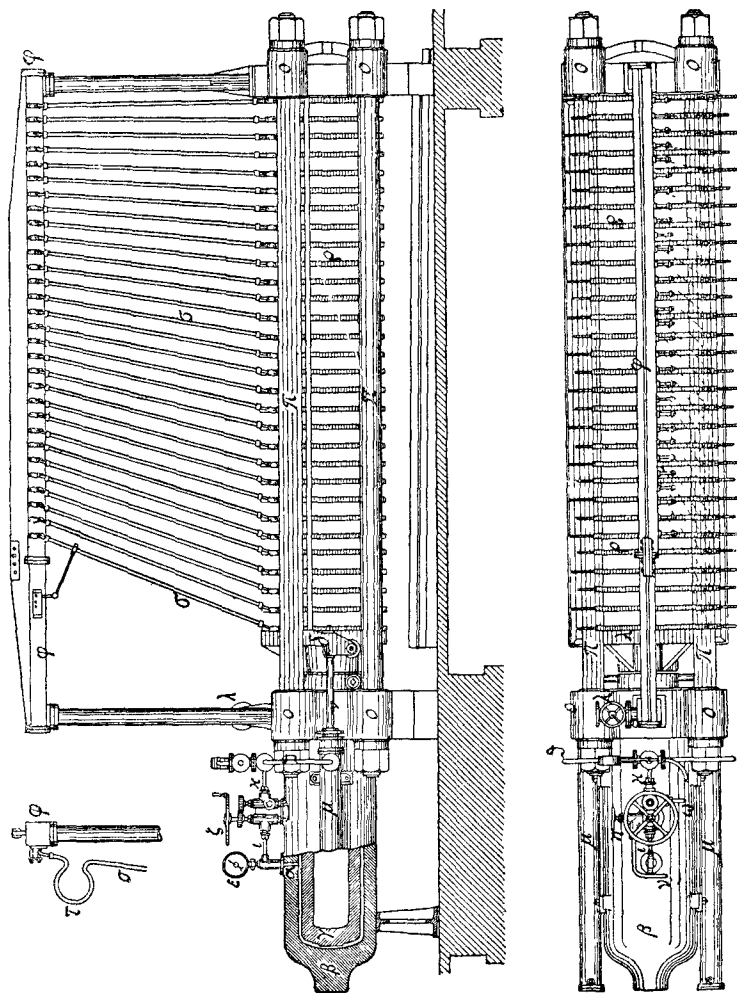


Рис. 156.

какъ вправо, такъ и влѣво; плитки эти снабжены выступами, которые налегаютъ на края верхнихъ четырехугольных штангъ  $\pi$ . Между плитками закладываютъ стеариновыя плитки, завернутыя въ салфетки. Налѣво находится прессовой цилиндръ  $\beta$  изъ толстой литой стали (на верхнемъ рисункѣ часть стѣенокъ цилиндра удалена), внутри котораго двигается взадъ и впередъ поршень  $\gamma$  съ прессовальной плитой  $\delta$ , проходящей черезъ тщательно къ нему пригнанный сальникъ съ кожанымъ воротникомъ. Вода входитъ въ промежутокъ между поршнемъ и цилиндромъ (манометръ  $\epsilon$ ) черезъ  $\omega$   $\tau$   $\alpha$  (вентиль  $\zeta$ ) и гонитъ поршень вправо, который выдавливаетъ при этомъ изъ стеариновыхъ плитокъ жидкую часть, стекающую внизъ въ сборный желобъ. Для горячаго прессованія прессовальныя плитки ( $Cu$ ,  $Al$ ) дѣлаютъ

полыми и пропускают въ нихъ паръ изъ паровой трубы  $\varphi$  (вентиль  $\lambda$ ) по мѣднымъ трубкамъ  $\sigma$ ; трубки эти снабжены петлеобразными изгибами  $\tau$ , благодаря чему онѣ могутъ слѣдовать за передвиженіемъ плитокъ.

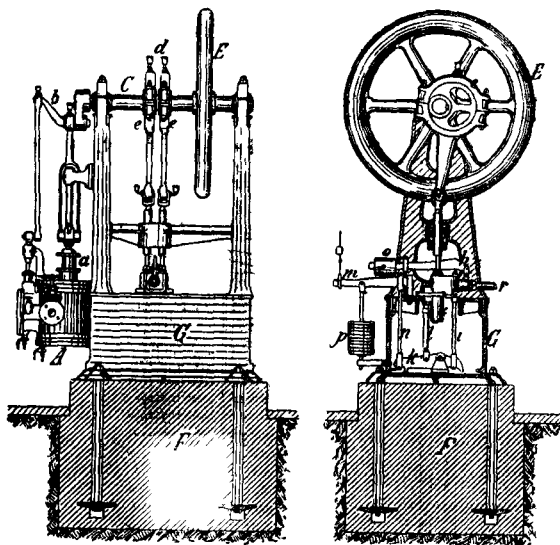


Рис. 157.

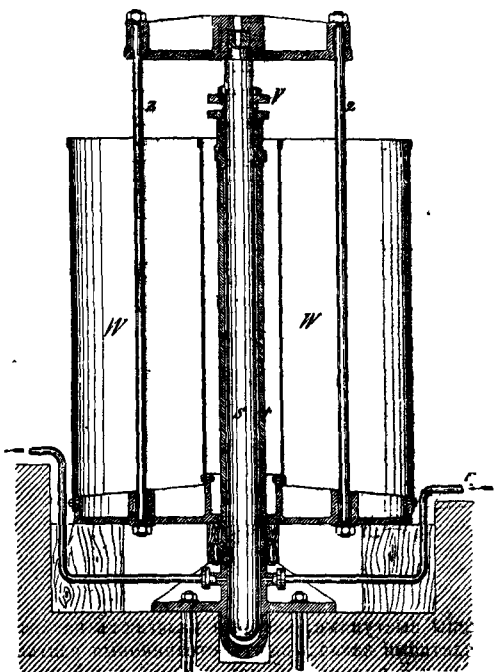


Рис. 158.

меньшаго насоса имѣетъ діаметръ, положимъ, въ 22,5 мм., то на сѣченіе его (4 кв. сант.) будетъ давленіе въ 1200 кгр., а на поршень съ діаметромъ, напр., въ 350 мм., и, слѣдовательно, съ сѣченіемъ въ 963 кв. сант. давленіе доходитъ до 290,000 кгр.

Въ стоячихъ гидравлическихъ прессахъ по прекращеніи давленія поршень пресса опускается внизъ отъ собственной тяжести; въ лежачихъ же онъ отходитъ назадъ подъ гидравлическимъ давленіемъ. Когда масло перестаетъ уже вытекать изъ-подъ пресса, то воду, производившую давленіе, перепускаютъ (поворачивая вентиль  $\zeta$ ) по трубкамъ  $x$   $z$  въ оба боковые цилиндра  $d$ , поршни которыхъ при помощи штанги  $y$  оттягиваютъ назадъ прессовальную плиту  $\delta$ .

Вода накачивается при помощи нагнетательнаго насоса; такой насосъ изображенъ на рис. 157 въ переднемъ и боковомъ видѣ и частью въ разрѣзѣ. Паровая машина  $A$  при помощи кривошипа  $b$  приводитъ въ движеніе валъ  $C$  съ маховикомъ  $E$ ; на валу  $C$  насажено два эксцентрика  $ee$ , которые приводятъ въ движеніе поршни двухъ насосовъ (всасывающаго и нагнетательнаго). Оба насоса вмѣстѣ со всасывающими трубками  $l$  (со всасывающими вентилями) погружены въ воду ящика  $G$  и нагнетаютъ всасываемую воду черезъ нагнетательный вентиль и напорную трубу  $r$  въ цилиндръ пресса или въ аккумуляторъ. У  $h$  находится предохранительный клапанъ съ соотвѣтственной нагрузкой  $o$ . Поршни обоихъ насосовъ имѣютъ различный діаметръ; сначала они работаютъ оба одновременно и быстро поднимаютъ вверхъ прессовой поршень; но, когда достигнуто извѣстное давленіе, напр. 50 атмосферъ, то большій насосъ останавливаютъ и оставляютъ работать меньшій, который медленно и постепенно повышаетъ давленіе до назначеннаго предѣла, напр. 300 атмосферъ. Для автоматическаго разъединенія обоихъ насосовъ служатъ рычажные приспособленія  $m$   $n$   $k$   $i$ . Когда въ напорной трубѣ  $r$  устанавливается опредѣленное давленіе, то штанга  $i$  отодвигается внизъ, при чемъ рычагъ  $k$  открываетъ всасывающій вентиль въ  $l$ , вслѣдствіе чего насосъ хотя и продолжаетъ работать, но холостымъ ходомъ. То же самое происходитъ, когда аккумуляторы достигаютъ своего наивысшаго положенія, вслѣдствіе натягиванія цѣпи у  $m$  и штанги  $n$ . Когда вслѣдствіе вытеканія масла изъ пресса давленіе падаетъ, то всасывающій вентиль опять закрывается и насосъ вновь начинаетъ повышать давленіе до максимальнаго предѣла.

Давленіе въ насосѣ, проводахъ и прессѣ всюду одинаково (если не считать потерь отъ тренія), напр. 300 атмосферъ или 300 кгр. на кв. сант. Если поршень

Во многих гидравлических прессах между насосом и прессом вставляется еще *аккумулятор*, т. е. напорный резервуар (рис. 158). Вода, нагнетаемая насосом, входит в него с правой стороны по трубѣ *r* и выходит с лѣвой, направляясь въ прессъ; при этомъ она поднимаетъ поршень *s*, двигающійся вверхъ и внизъ въ цилиндрѣ *t* и проходящій черезъ весьма тщательно сдѣланный сальникъ *V* съ кожанымъ воротникомъ. Вмѣстѣ съ поршнемъ поднимается и крестовина, къ которой при помощи штангъ *z* прикрѣпленъ объемистый ящикъ *W*, въ который помѣщаютъ соответственный грузъ. Вода нагнетается въ цилиндръ до высшаго предѣла, вслѣдствіе чего аккумуляторъ и при бездѣйствіи насоса продолжаетъ питать водой прессъ. Если максимальное давленіе должно равняться 300 атмосферамъ, то нагрузка аккумулятора при діаметрѣ поршня въ 180 мм. и сѣченія въ 255 кв. сант. должна составлять 76,500 килограммъ.

### С в ѣ ч и.

Для равномернаго (и безъ развитія копоти) горѣнія свѣчи требуется свѣтильня, плотность и всасывающая способность которой должна соответствовать толщинѣ свѣчи и точкѣ плавленія матеріала, изъ котораго послѣдняя сдѣлана. Отъ тепла, развиваемаго пламенемъ, на верхушкѣ свѣчи долженъ образовываться не особенно глубокій резервуаръ изъ расплавленнаго свѣчнаго матеріала, въ которомъ должно содержаться весьма мало жидкости. Если свѣтильня сдѣлана изъ очень плотнаго матеріала, а точка плавленія матеріала свѣчи довольно низка, то резервуаръ этотъ становится совершенно плоскимъ и жидкость изъ него будетъ постоянно стекать внизъ; если же свѣтильня слишкомъ рыхла, то получается очень маленькое пламя, окруженное притомъ довольно высокими краями нерасплавленнаго матеріала, которые отчасти затемняютъ свѣтъ отъ свѣчи. Свѣтильня должна находиться какъ разъ по срединѣ свѣчи и сгорать одновременно со свѣчей. Если она, постепенно удлиняясь, попадетъ въ свѣтящуюся часть пламени, то она покрывается копотью и образуетъ такъ называемый нагаръ, сильно понижающій силу свѣта горячей свѣчи; если же, напротивъ, она сгибается и выдвигается изъ пламени, то сгораніе ея происходитъ вполнѣ равномерно.



Рис. 159.

Въ настоящее время для свѣчей изготовляются исключительно сгибающіяся въ сторону при горѣнии свѣтильни; ихъ плетутъ изъ бумажныхъ нитей, а не скручиваютъ, кромѣ того свѣтильню пропитываютъ еще растворомъ борной или сѣрной кислоты или фосфорнокислаго (сѣрнокислаго) аммонія, съ цѣлью облегчить сгораніе угля и способствовать сплавленію золы въ микроскопическую капельку.

Какъ видно изъ рис. 159, пламя свѣчи не симметрично; оно требуетъ свѣчнаго матеріала съ высокой точкой плавленія: чѣмъ выше точка плавленія, тѣмъ правильнѣ горитъ свѣча и менѣе оплываетъ и тѣмъ поэтому лучше свѣчной матеріалъ. Стеариновые свѣчи плавятся при 50—54°, парафиновые при 53—54°. Недостатокъ парафиновыхъ свѣчей состоитъ въ томъ, что они размягчаются передъ плавленіемъ и это свойство проявляется тѣмъ въ большей степени, чѣмъ разнороднѣ составныя части парафина. Парафины съ т. пл. ниже 50° не годятся для изготовленія свѣчей, тогда какъ стеариновые свѣчи съ т. пл. 46—48° горятъ еще довольно сносно. Наилучшими, но и самыми дорогими матеріалами для свѣчей являются пчелиный воскъ и церезинъ. Нафталинъ и антраценъ содержатъ слишкомъ много углерода и, кромѣ того, слишкомъ летучи.

Наиболѣе крупный изъ свѣчныхъ заводовъ „Princes Patent Candle-Company“ (Вильсонъ) изготовляетъ ежегодно 7,000 тоннъ парафиновыхъ и 3,000 тоннъ стеариновыхъ свѣчей. Саксонско-тюрингенскіе парафиновые заводы выработали въ 1906-мъ году 6,750 тоннъ парафиновыхъ и „композиціонныхъ“ свѣчей, при чемъ одинъ Рибексовскій заводъ въ Вебау, являющійся наиболѣе крупнымъ заводомъ въ Германіи, одинъ выработалъ болѣе 5,000 тоннъ

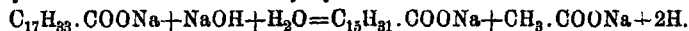
свѣчей. Въ Гамбургѣ имѣется цѣлый рядъ заводовъ стеариновыхъ свѣчей. Въ наиболѣе совершенномъ состояніи производство стеариновыхъ свѣчей находится теперь, какъ и раньше, во Франціи, доставляющей и въ настоящее время на нѣмецкіе заводы наилучшіе аппараты.

**Приготовление свѣчей.** Какъ стеариновые, такъ и парафиновые свѣчи выливаются въ особые машины, которыя представляютъ рядъ формъ, соединенныхъ въ батарею; коническій конецъ формы обращенъ внизъ, по срединѣ же формы проходитъ свѣтильня, запирающая снизу выходное отверстіе формы; свѣтильня эта сматывается съ расположенной внизу шулки. Передъ заливаніемъ свѣчного матеріала въ формы, послѣднія нагрѣваютъ снаружи паромъ, послѣ же литья ихъ охлаждають холодной водой. При извлеченіи всей батареи свѣчей изъ формъ, новая часть свѣтильни, сматываясь со шулки, втягивается въ пустую форму и потому возможно немедленно приступить къ литью новой партіи свѣчей. Готовыя отлитыя свѣчи отрѣзываютъ отъ свѣтиленъ, обравниваютъ концы ихъ и обыкновенно еще полируютъ сукошками. Такъ какъ стеаринъ легко и хорошо кристаллизуется, то, чтобы уменьшить ломкость свѣчей, поступаютъ различно: или прибавляютъ къ расплавленной массѣ около 2% парафина, или же препятствуютъ кристаллизаціи тѣмъ, что, прежде чѣмъ влить въ формы застывающую расплавленную массу стеарина, ее хорошенько перемѣшиваютъ. Точно такъ же при изготовленіи парафиновыхъ свѣчей въ большинствѣ случаевъ прибавляютъ 1—2% стеарина; такъ называемыя „композиціонныя“ свѣчи, изготовляемыя въ Вебау, состоятъ изъ  $\frac{2}{8}$  парафина и  $\frac{1}{8}$  стеарина. Смѣси стеарина и парафина плавятся ниже, чѣмъ сами составныя части; смѣсь, употребляемая для композиціонныхъ свѣчей, плавится около 48°—50°; прибавка стеарина, впрочемъ, уменьшаетъ свойство парафина размягчаться передъ плавленіемъ. Въ Англіи есть дешевый сортъ свѣчей, который готовится изъ сырой смѣси жирныхъ кислотъ, включая сюда и олеиновую кислоту.

Для изготовленія *восковыхъ* и *церезиновыхъ* свѣчей способъ литья непригоденъ, такъ какъ воскъ при застываніи сильно сжимается и образуетъ пустоты, а кромѣ того, пристаётъ къ стѣнкамъ формы. Толстыя церковныя свѣчи готовятъ, обливая расплавленнымъ воскомъ (по нѣсколько разъ) вертикально повѣшенную свѣтильню; тонкія же свѣчи, восковой шнуръ, вакштокъ готовятъ, протягивая свѣтильню черезъ расплавленный воскъ и затѣмъ черезъ пластинку съ отверстіями увеличивающагося діаметра; кромѣ того, ихъ можно еще готовить, продавливая воскъ черезъ мундштуки.

Для изготовленія окрашенныхъ свѣчей обыкновенно окрашиваютъ всю массу, тянутыя же свѣчи красятъ только съ поверхности; для краснаго цвѣта употребляется альяканна, для зеленаго—бременская зелень или хлорофиллъ; кромѣ того, для окраски примѣняются всевозможныя, растворимыя въ спирту и болѣе или менѣе устойчивыя на свѣту, смоляные пигменты, какъ напр.: хинолиновая желть, прочная желть (Echtgelb), азозинъ (родаминъ), спиртовая синь, нигрозинъ. Нерастворимыя красящія вещества значительно понижаютъ силу свѣта свѣчи.

**Примѣненіе олеиновой кислоты.** Получающійся при фабрикаціи стеариновыхъ свѣчей въ видѣ отброса *олеинъ*, т. е. олеиновая кислота, причѣняется въ мыловаренномъ производствѣ (мыла изъ олеина). Чистый олеинъ, получаемый обмыливаніемъ жировъ известію въ автоклавахъ, въ настоящее время имѣется въ весьма небольшихъ количествахъ. Въ гораздо большихъ размѣрахъ имѣется олеинъ изъ кислотъ, подвергшихся перегонкѣ; раньше онъ содержалъ примѣсь большаго или меньшаго количества не подвергающихся омыленію парафиновъ, но въ настоящее время получается въ довольно чистомъ видѣ. Переработка олеиновой кислоты на твердыя кислоты представляетъ издавна серьезную техническую задачу; такая переработка можетъ быть произведена не только при помощи крѣпкой сѣрной кислоты, но и посредствомъ нагрѣванія съ хлористымъ цинкомъ до 180° и послѣдующей затѣмъ перегонкой, при чемъ получаютъ въ видѣ твердыхъ продуктовъ изоолеиновая кислота и стеаролактонъ, ангидридъ одной изъ  $\beta$ -оксистеариновыхъ кислотъ. Можно также обработать олеиновую кислоту бромомъ или хлоромъ и затѣмъ восстановить въ стеариновую кислоту или, наконецъ, прибѣгнуть къ сплавленію олеиновой кислоты съ ѣдкимъ натромъ, при чемъ получаютъ пальмитиновую и уксусную кислоты:



### Глицеринъ.

Глицеринъ, который раньше являлся малоцѣннымъ побочнымъ продуктомъ при омыленіи жировъ, въ настоящее время представляетъ весьма цѣнный матеріалъ, требующійся для изготовленія нитроглицерина, динамита, взрывчатой желатины и нобелевскаго пороха.

Въ торговлѣ встрѣчается нѣсколько сортовъ сырого глицерина: наилучшій—„сапонификаціонный“ глицеринъ, получающійся при обмыливаніи жировъ въ

автоклавахъ, „дестилляціонный“ глицеринъ—при обмыливаніи жировъ сѣрной кислотой, глицеринъ изъ мыловареннаго производства и добываемый изъ нижнихъ маточныхъ щелоковъ и глицеринъ отъ энзимнаго разложенія жировъ. Глицеринъ, встрѣчающійся въ перебродившихъ жидкостяхъ, напр. въ бардѣ, не извлекается изъ послѣдней и теряется даромъ. Общее количество добытаго въ 1891-мъ году сырого глицерина составило 40,000 тоннъ, при чемъ изъ нихъ 14,000 тоннъ было доставлено мыловареннымъ производствомъ. Участіе Франціи въ этомъ производствѣ выражается цифрами въ 9500 и 3500 тоннъ соответственно, Германіи—въ 5,000 и 2,000 тоннъ. Соединенные Штаты въ настоящее время доставляютъ большія количества глицерина. Германія ввозитъ большія количества сырого глицерина, а вывозитъ очищенный.

Выходъ глицерина изъ различныхъ жировъ весьма различенъ: отпрессованное и свѣжее сало даютъ около 8% глицерина, плохіе сорта растительныхъ маслъ—часто не болѣе 2%, наименьшій же выходъ даютъ пальмовое масло и ворвань. Способъ разложенія жировъ сѣрной кислотой даетъ наименьшее количество глицерина.

Чистый глицеринъ представляетъ собой очень густую жидкость удѣльнаго вѣса 1,265 при 15°—(30°Вѣ), весьма сладкаго вкуса, смѣшивающуюся

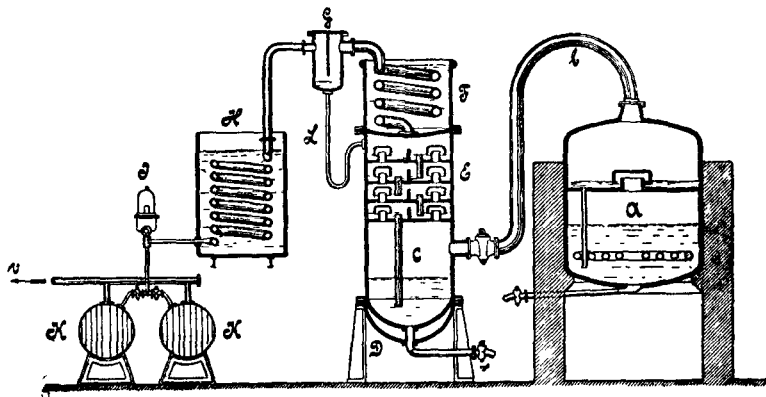


Рис. 160.

во всѣхъ отношеніяхъ съ водою и спиртомъ. Въ водномъ растворѣ глицеринъ начинаетъ отчасти улетучиваться даже ниже 100°, въ безводномъ состояніи онъ перегоняется съ нѣкоторымъ разложеніемъ (т. к. 290°), въ особенности въ присутствіи солей; если же перегонку вести въ вакуумѣ, или съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ при 200—250°, то онъ перегоняется безъ разложенія. При очень низкой температурѣ, онъ закристаллизовывается въ твердые напоминающіе сахаръ кристаллы съ т. плав. 22°, но образованіе этихъ кристалловъ происходитъ съ большимъ затрудненіемъ и, кромѣ того, они слишкомъ распыляемы, вслѣдствіе чего кристаллизація не можетъ быть примѣнена для очистки глицерина.

Получающійся при обмыливаніи въ автоклавахъ водный растворъ глицерина съ содержаніемъ 10—20% глицерина нейтрализуютъ известью или сѣрной кислотой и затѣмъ выпариваютъ при возможно низкой температурѣ до 26—28° Вѣ въ вакуумъ-аппаратахъ. При такихъ условіяхъ выпариванія глицеринъ добывается цѣликомъ, безъ потери. Сгущеніе нижнихъ мыловаренныхъ щелоковъ, которые въ настоящее время на всѣхъ мыловаренныхъ заводахъ перерабатываются на глицеринъ или продаются на глицериновые заводы, производятся также въ вакуумъ-аппаратахъ, снабженныхъ приспособленіями для удаленія соли. Получающійся въ обоихъ случаяхъ сырой глицеринъ, поступающій въ продажу, обладаетъ плотностью въ 26—30° Вѣ и содержитъ поваренную соль, если былъ выдѣленъ изъ мыловаренныхъ щелоковъ; кромѣ того, въ такомъ сыромъ глицеринѣ всегда содержатся жирныя кислоты въ значительномъ количествѣ.

Очистка сырого глицерина начинается съ удаленія находящихся въ растворѣ жидкихъ кислотъ. Сырой глицеринъ разбавляютъ до 20° Вѣ и кипятятъ долгое время съ нѣкоторымъ количествомъ известковаго молока, пока не осядутъ всѣ жирныя кислоты; затѣмъ нейтрализуютъ сѣрной кислотой и фильтруютъ. При тщательномъ фильтрованіи сапонификаціоннаго глицерина черезъ животный уголь получается безцвѣтный и сравнительно чистый продуктъ, который пригоденъ въ такомъ видѣ для многихъ цѣлей. Глицеринъ мыловареннаго производства и всякій глицеринъ, идущій на приготовленіе динамита, всегда подвергается перегонкѣ, притомъ съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ (Вильсонъ 1855 г.), подобно тому, какъ это имѣетъ мѣсто для жирныхъ кислотъ; перегонку можно вести въ вакуумѣ или же безъ него.

На рис. 160 изображенъ вакуумъ-аппаратъ Гекманна для перегонки глицерина. Глицеринъ, находящійся въ перегонномъ кубѣ *A* (съ капсельнымъ днищемъ), нагревается глужимъ паромъ до кипѣнія, температура котораго понижена до 200° дѣйствіемъ вакуумнаго насоса, соединеннаго съ аппаратомъ *у*. Пары глицерина поступаютъ по *b* въ ректификационную колонну *CE* съ надставленнымъ дефлегматоромъ *F*; сгущающаяся въ *C* жидкость поддерживается при температурѣ 80° при помощи нагревательнаго дняща *D* и дефлегматора *E*, такъ что большая часть воды остается въ видѣ пара; увлекаемый парами воды глицеринъ задерживается и стекаетъ внизъ въ *C* по капсельнымъ днищамъ въ *E*, дефлегматорной трубкѣ въ *F* и пріемникѣ *G*; въ *C* собирается сконцентрированный глицеринъ. Въ холодильникѣ *H* должна сгущаться только вода, что можетъ быть постоянно контролируемо показаніями ареометра, плавающего подѣ колоколомъ *J*. Въ кубѣ послѣ отгона остаются соли и осмолившіеся полиглицериды.

Выходящій изъ *C* дистиллированный глицеринъ обладаетъ запахомъ и имѣетъ окраску вслѣдствіе присутствія въ немъ незначительныхъ примѣсей пригорѣлыхъ веществъ; для очистки такой глицеринъ обрабатываютъ кровянымъ или костянымъ углемъ, который предварительно былъ самымъ тщательнымъ образомъ экстрагированъ соляной кислотой, затѣмъ промытъ водой и высушенъ. Для удаленія послѣднихъ слѣдовъ воды примѣняется вторичное сгущеніе въ вакуумъ-аппаратѣ.

Къ глицерину, идущему на приготовленіе динамита, предъявляются слѣдующія требованія: уд. вѣсъ его долженъ быть не менѣе 1,262, далѣе въ немъ должны отсутствовать  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  и хлоръ (общее количество золы не должно превышать 0,1%) и серебряный растворъ не долженъ имѣ возстановляться. Если глицеринъ былъ приготовленъ изъ жировъ, составлявшихъ отбросъ, то въ немъ можетъ содержаться нѣкоторое количество триметиленгликоля  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_2$ . вслѣдствіе чего какъ уд. вѣсъ, такъ и точка кипѣнія такого глицерина понижаются. Кромѣ примѣненія въ технологіи взрывчатыхъ веществъ, глицеринъ примѣняется еще въ цѣломъ рядѣ другихъ случаевъ: какъ подмѣсъ (безвредная, но не разрѣшаемая) къ бродильнымъ напиткамъ, какъ консервирующее средство для фруктовыхъ вареній, какъ не высыхающая подмѣсъ къ типографскимъ краскамъ, какъ подмѣсъ къ мыламъ и мазямъ для приданія мягкости кожѣ, какъ составная часть массы для типографскихъ валиковъ и какъ напорная жидкость въ гидравлическихъ машинахъ.

## У г л е в о д ы.

Лит.: *Tollens. Kohlenhydrate*, 1895.—*v. Lippmann. Chemie der Zuckerarten*, 1904.—*L. Maquenne. Les sucres et leur principaux dérivés*, 1900.

Углеводами были названы такія углеродистыя, не содержащія азота, соединенія, въ которыхъ отношеніе числа атомовъ водорода и кислорода такое же, какъ въ водѣ; общая формула, выражающая составъ этихъ соединеній— $C_mH_{2n}O_n$ , представляетъ ихъ какъ бы соединеніями углерода съ водой, откуда и названіе—углеводы.

По химическимъ функціямъ углеводы представляютъ собой альдегидо- или кетон-спирты (или производныя этихъ соединеній), при чемъ заключаютъ въ себѣ одну альдегидную или кетонную группу и нѣсколько спиртовыхъ и являются, слѣдовательно, первымъ продуктомъ окисленія многоатомныхъ спиртовъ.

Всѣ углеводы можно по ихъ составу раздѣлить на три группы: I. *Монозы* простѣйшіе по составу углеводы; большинство монозъ, встрѣчающихся въ природѣ, имѣетъ составъ  $C_6H_{12}O_6$  (гексозы) или  $C_5H_{10}O_5$  (пентозы), но синтетически получены также и  $C_3H_6O_3$  (триоза),  $C_4H_8O_4$  (тетроза),  $C_7H_{14}O_7$  (гептоза),  $C_8H_{16}O_8$  (октоза),  $C_9H_{18}O_9$  (ноноза). II. *Сахарозы*—представляютъ собой ангидриды монозъ, т. е. соединеніе двухъ или трехъ частицъ монозъ съ выдѣленіемъ одной или двухъ частицъ воды:  $2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$  (сахароза—тростниковый сахаръ);  $3C_6H_{12}O_6 - 2H_2O = C_{18}H_{32}O_{16}$  (рафинноза). III. *Полисахариды* или сахароколлоиды, также ангидриды монозъ-гексозъ или пентозъ, но здѣсь соединяются нѣсколько частицъ монозъ при выдѣленіи нѣсколькихъ частицъ воды:  $m(C_6H_{12}O_6) - nH_2O$ ; соединенія эти не способны кристаллизоваться (сахароколлоиды); частичный вѣсъ ихъ установить точно нельзя; эмпирическая формула, выражающая только составъ ихъ,— $C_6H_{10}O_5$ .

Монозы могутъ быть альдегидоспиртами (альдозы) и кетонспиртами (кетозы), такъ напримѣръ: гексоза  $C_6H_{12}O_6$  можетъ быть альдозой и имѣть строеніе  $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$  (виноградный сахаръ, d-глюкоза) или быть кетозой  $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2(OH)$  (фруктовый сахаръ, d-фруктоза). Такъ какъ монозы заключаютъ въ себѣ нѣсколько асимметрическихъ атомовъ углерода, то онѣ должны имѣть еще пространственные изомеры (стереоизомеры), различающіеся между собой оптической дѣятельностью и другими физическими свойствами; стереоизомеры одной и той же по строенію монозы считались раньше совершенно различными соединеніями и каждое изъ нихъ получало особое названіе, такъ: стереоизомеры альдогексозы (ихъ можетъ быть 16) носятъ названіе глюкозы, гулозы, маннозы, идозы, галактозы, талозы; кромѣ того, при названіи для различія стереоизомеровъ ставятся буквы d и l; первоначально буквы эти обозначали, вращало ли данное вещество плоскость поляризаціи вправо или влѣво; но теперь, когда для монозъ установлена возможность превращенія одного стереоизомера въ другой, буквы d и l указываютъ на связь съ взятыми за основаніе правой или лѣвой глюкозой, маннозой и галактозой, превращеніемъ которыхъ данная моноза можетъ быть получена: вращающая влѣво фруктоза называется d-фруктозой, такъ какъ она можетъ быть получена изъ d-глюкозы; (d+1) или dl обо-

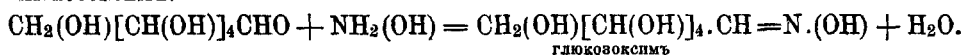
значаетъ смѣсь противоположныхъ по вращенію изомеровъ; i—изомеръ, недѣятельный оптически вслѣдствіе внутренней компенсаціи.

d-Глюкоза (виноградный сахаръ), наиболѣе распространенная въ природѣ моноза, заключается въ сокѣ почти всѣхъ плодовъ и ягодъ и обуславливаетъ ихъ сладкій вкусъ, заключается также въ медѣ; при диабетѣ выдѣляется въ мочѣ. d-Глюкоза получается изъ болѣе сложныхъ углеводовъ, т. е. сахарозы и полисахаридовъ при ихъ гидролизѣ; тростниковый сахаръ при дѣйствіи кислотъ фиксируетъ частицу воды и превращается въ смѣсь двухъ монозъ—глюкозу и фруктозу:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$ ; крахмалъ (поли-

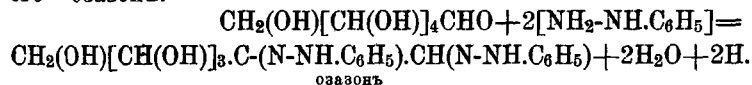
сахаридъ) при кипяченіи съ  $H_2SO_4$ , присоединяя частицу воды, также даетъ глюкозу:  $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ . Изъ воднаго раствора глюкоза кристаллизуется съ одной частицей воды  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ , кристаллы плавятся около  $100^\circ$ , теряя эту частицу воды. Растворъ глюкозы вращаетъ плоскость поляризаціи вправо; такъ какъ величина вращенія пропорціональна содержанію глюкозы въ растворѣ, то по величинѣ вращенія можно опредѣлить количество ея: первое время по раствореніи глюкозы растворъ производитъ вращеніе почти вдвое большее (биротация), но черезъ нѣкоторое время или при нагреваніи вращеніе дѣлается нормальнымъ.

Глюкозѣ придають строеніе  $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$  (пятиатомный спиртоальдегидъ); при нагреваніи глюкозы съ уксуснымъ ангидридомъ, спиртовые группы глюкозы даютъ сложные эфиры:  $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$ ; при восстановленіи глюкозы амальгамой Na, альдегидная группа восстанавливается въ первичную спиртовую и получается шестиатомный спиртъ—сорбитъ  $CH_2(OH)[CH(OH)]_4CH_2OH$ . При окисленіи глюкозы, альдегидная группа ея окисляется въ группу карбоксильную; такъ: при окисленіи глюкозы окисью серебра получается глюконовая кислота  $CH_2(OH)[CH(OH)]_4CO(OH)$ ; окись серебра при этомъ раскисляется съ выдѣленіемъ металлическаго серебра, почему этой реакціей и пользуются для серебрения зеркалъ. При другихъ реакціяхъ окисленія частица глюкозы распадается и получаютъ нѣсколько кислотъ болѣе простыхъ: гликолевая, тартроновая, щавелевая и пр. Такое окисленіе производитъ щелочной растворъ мѣдныхъ солей, при чемъ выдѣляется закись мѣди (этой реакціей пользуются для количественнаго опредѣленія глюкозы). Какъ всѣ соединенія, заключающія въ себѣ альдегидную группу, глюкоза присоединяетъ къ себѣ  $HCN$ , при чемъ получается нитрилъ глюкозкарбоновой кислоты  $CH_2(OH)[CH(OH)]_4CHO + HCN = CH_2(OH)[CH(OH)]_5CN$ , заключающей въ себѣ уже однимъ атомомъ углерода больше, чѣмъ въ глюкозѣ.

Альдегидная группа глюкозы обуславливаетъ и реакціи, происходящія съ гидроксиламиномъ и фенилгидразиномъ: съ гидроксиламиномъ глюкоза даетъ глюкозоксимъ:



Съ фенилгидразиномъ глюкоза даетъ два соединенія: при реакціи съ 1 частицей фенилгидразина получается гидразонъ глюкозы:  $CH_2(OH)_2[CH(OH)]_4CHO + C_6H_5NH-NH_2 = CH_2(OH)[CH(OH)]_4\underset{\text{гидразонъ глюкозы}}{CH=N-NH.C_6H_5} + H_2O$ ; при нагреваніи съ избыткомъ фенилгидразина глюкоза даетъ соединеніе съ 2 частицами его—озазонъ:



Гидразонъ и озазонъ—кристаллизующіяся соединенія, характерныя для глюкозъ; при дѣйствіи водныхъ кислотъ обратно выдѣляютъ глюкозу.

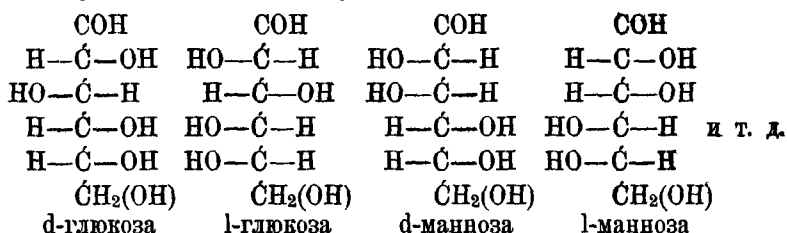
Въ присутствіи небольшого количества  $HCl$  глюкоза вступаетъ въ соединеніе съ различными спиртами, образуя эфиры, съ метиловымъ спиртомъ,



напримѣръ,  $C_6H_{11}O_5(O.CN_3)$ . Соединенія глюкозы съ кислотами и спиртами очень часто встрѣчаются въ корѣ, листьяхъ и другихъ частяхъ растений и называются *глюкозидами*.

Подъ влияніемъ жизнедѣятельности микроорганизмовъ—дрожжей и бактерій—d-глюкоза и нѣкоторыя другія монозы подвергаются особымъ разложеніямъ, называемымъ *броженіемъ* и характеризующимся продуктами, при этомъ преимущественно выделяющимися: подъ влияніемъ дрожжей глюкоза распадается на спиртъ и углекислоту (спиртовое брожение):  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5(OH) + 2CO_2$ ; *bacterium lactis* разлагаетъ глюкозу съ образованіемъ молочной кислоты (молочно-кислое брожение); *bacterium clostridium butyricum* даетъ масляную кислоту; слизистое броженіе характеризуется образованіемъ маннита и своеобразныхъ слизистыхъ веществъ.

Всѣ извѣстныя альдогексозы представляютъ собой пространственные изомеры и отличаются другъ отъ друга различнымъ относительнымъ расположеніемъ группъ Н и ОН; на основаніи цѣлаго ряда соображеній принимается слѣдующее расположеніе этихъ группъ:



Различные изомеры были получены окисленіемъ различныхъ изомерныхъ шестиатомныхъ спиртовъ: изъ сорбита получена глюкоза, изъ маннита—манноза, изъ дульцита—галактоза и т. д.; нѣкоторые изъ изомеровъ могутъ быть превращены въ другіе, такъ напримѣръ: d-глюкоза окисленіемъ превращается въ d-глюконовую кислоту  $CH_2(OH)[CH(OH)]_4COOH$ , при чемъ взаимное расположеніе всѣхъ группъ остается то же, что и было въ d-глюкозѣ, такъ какъ, если эту кислоту нагрѣть и полученный при этомъ ея лактонъ возстановить амальгамой Na, то получается опять d-глюкоза; при нагрѣваніи же d-глюконовой кислоты съ пиридиномъ происходитъ перемѣщеніе группъ Н и ОН и получается уже другой стереоизомеръ d-глюконовой кислоты—кислота d-манноновая, лактонъ которой при возстановленіи даетъ d-маннозу.

Кромѣ альдогексозъ, существуютъ еще гексозы, заключающія вмѣсто альдегидной группы кетонную—кетогексозы; наиболѣе изучена изъ нихъ *фруктоза* (прежде ошибочно принимавшаяся за лѣвоповорачивающій изомеръ d-глюкозы и называвшаяся левулозой); составъ ея:  $CH_2(OH)[CH(OH)]_3CO.CH_2(OH)$ . Фруктоза получается при гидролизѣ слабой  $H_2SO_4$  инулина  $C_6H_{10}O_5$  (полисахаридъ), а также вмѣстѣ съ d-глюкозой при гидролизѣ тростниковаго сахара:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ . При окисленіи фруктозы получаютъ всегда кислоты

съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода, вслѣдствіе распада частицы, такъ какъ кетонная группа прямо переходитъ въ карбоксильную не можетъ; при возстановленіи фруктозы амальгамой Na, кетонная группа перейдетъ во вторично-спиртовую, получится шестиатомный спиртъ маннитъ. HCN, присоединяясь къ фруктозѣ, даетъ  $CH_2(OH)[CH(OH)]_3COH.CN$ , нитрилъ фруктозкарбоно-

вой кислоты. Съ фенилгидразиномъ фруктоза даетъ гидразонъ  $CH_2(OH)[CH(OH)]_3.C(N-NH.C_6H_5)CH_2(OH)$ , отличающійся по строенію отъ гидразона глюкозы  $CH_2(OH)[CH(OH)]_4.CN(N-NH.C_6H_5)$ ; озазонъ ихъ будетъ одинъ и тотъ же:  $CH_2(OH)[CH(OH)]_3.C(N-NH.C_6H_5)CH(N-NH.C_6H_5)$ . Это даетъ возможность перехода

отъ альдозы къ кетозѣ: озазонъ первой, по разложеніи его  $\text{HCl}$ , даетъ соединеніе, называемое гликозономъ  $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CO}\cdot\text{CHO}$ , а при восстановленіи его водородомъ получится кетоза  $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ .

Кромѣ гексозъ, въ природѣ распространены также пентозы, т. е. монозы съ 5 атомами углерода въ частицѣ; онѣ получаютъ обыкновенно при гидролизѣ различныхъ растительныхъ камедей; получены: арабиноза, ксилоза, рибоза и другіе стереоизомеры пентозы  $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CHO}$ . Пентозы во всѣхъ отношеніяхъ аналогичны гексозамъ.

Присоединеніемъ къ пентозѣ  $\text{HCN}$  получается  $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$  нитрилъ, дающій кислоту уже съ 6 атомами углерода; восстановленіемъ лактона этой кислоты получается гексоза; пользуясь этимъ, можно вообще изъ монозы съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода получить монозу съ бѣльшимъ числомъ атомовъ углерода, изъ гексозы получить гептозу и т. д. Осуществленъ и обратный переходъ отъ монозы бѣлье сложной къ бѣлье простой: глюкоза съ гидроксиламиномъ даетъ оксимъ  $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CH}=\text{N}\cdot\text{OH}$ ; дѣйствіемъ на оксимъ уксуснаго ангидрида можно выдѣлить элементы воды, получится  $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CN}$ ; отъ полученнаго нитрила дѣйствіемъ амміачнаго раствора  $\text{AgNO}_3$  отщепляется  $\text{HCN}$ , тогда получится  $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CHO}$ —пентоза. Монозы бѣлье сложныя можно получать изъ бѣлье простыхъ, конденсаціей послѣднихъ: при окисленіи глицерина получаютъ триозы  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$  и  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ ; при дѣйствіи на нихъ щелочи при нагрѣваніи происходитъ уплотненіе (по типу альдольнаго уплотненія): изъ двухъ частицъ триозы получаютъ гексозы:  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO} + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO} = \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ —альдогексоза или  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO} + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) = \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ —кетогексоза.

*Сахарозы* разсматриваются какъ ангидриды монозъ и именно *сахаробіозы*  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , какъ двѣ частицы одной и той же или различныхъ монозъ безъ одной частицы воды— $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ; сахаротриозы  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ , какъ три частицы монозъ безъ двухъ частицъ воды— $3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ . Произвести синтезъ сахарозъ изъ монозъ до сихъ поръ еще не удалось, но обратная реакція—присоединеніе воды къ сахарозѣ и распаденіе на монозы—идетъ очень легко. Сахароза *тростниковый сахаръ* при дѣйствіи кислоты инвертируется, т. е., присоединяя частицу воды, превращается въ смѣсь двухъ монозъ—глюкозы и фруктозы, инвертный сахаръ  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Тростниковый сахаръ встрѣчается въ сокѣ многихъ растений: сахарнаго тростника, свеклы, моркови, и т. д.,—хорошо кристаллизуется, сильно растворимъ въ водѣ (при обыкновенной температурѣ въ  $\frac{1}{2}$  ч. воды, при  $100^\circ$  въ  $\frac{1}{5}$ ), въ абсолютномъ спиртѣ нерастворимъ; растворы сахара вращаютъ плоскость поляризаціи вправо пропорціонально крѣпости раствора, почему по поляризаціи раствора можно опредѣлить количество сахара въ растворѣ. При  $160^\circ$  сахаръ плавится, а выше разлагается съ образованіемъ желтаго, горькаго вещества—карамели; съ окисями нѣкоторыхъ металловъ даетъ соединенія—сахараты:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO} + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 5\text{SrO} + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{SrO} + n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{BaO}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ . Сахаръ не восстанавливаетъ щелочныхъ растворовъ мѣдныхъ солей (Фелингова жидкость); для количественнаго опредѣленія его сначала инвертируютъ, т. е. дѣйствіемъ кислоты превращаютъ въ смѣсь монозъ, которыя уже и восстанавливаютъ растворы мѣдныхъ солей съ выдѣленіемъ закиси мѣди; отсутствуютъ у сахара и другія реакціи, указывающія на существованіе въ немъ альдегидной или кетонной группы, почему можно думать, что въ выдѣленіи воды при образованіи частицы сахара изъ двухъ частицъ монозы участвуютъ именно эти альдегидная или кетонная группы. Дрожжи непосредственно не возбуждаютъ броженія въ растворѣ сахара; оно начинается въ присутствіи дрожжей потому, что дрожжи вырабатываютъ особый ферментъ—инвертинъ, который, гидролизирова сахаръ,

превращает его въ смѣсь глюкозы и фруктозы, а послѣднія затѣмъ уже подвергаются броженію.

Другая сахаробіоза—*молочный сахаръ*—выкристаллизовывается изъ молочной сыворотки; при гидролизѣ она распадается на монозы—глюкозу и галактозу; восстанавливаетъ Фелингову жидкость (заключаетъ въ себѣ альдегидную группу). Обыкновенныя дрожжи не вызываютъ ея броженія, схизомицеты возбуждаютъ спиртовое броженіе, при чемъ образуется и молочная кислота (кумысь).

*Мальтоза* (сахаробіоза) получается при нагрѣваніи крахмала съ слабой  $H_2SO_4$  и при дѣйствіи на крахмалъ діастаза, при чемъ, кромѣ мальтозы, образуются и декстрины (полисахариды):  $5C_6H_{10}O_5 + 2H_2O = 2C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5$ .

При дѣйствіи слабой  $H_2SO_4$  мальтоза даетъ двѣ частицы глюкозы, восстанавливаетъ Фелингову жидкость; дрожжами ображивается непосредственно.

Сахаротріоза—*раффиноза*—встрѣчается въ сокѣ свеклы, при гидролизѣ даетъ глюкозу, галактозу и фруктозу— $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 3C_6H_{12}O_6$ .

*Полисахариды*, или сахарокolloиды, представляютъ собой сложные ангидриды монозъ (пентозъ и гексозъ)  $mC_5H_{10}O_5 - nH_2O$  и  $mC_6H_{12}O_6 - nH_2O$ ; эмпирический составъ ихъ  $C_5H_8O_4$  и  $C_6H_{10}O_5$ . Частичный вѣсъ ихъ неизвѣстенъ, но, вѣроятно, онъ очень великъ. Полисахариды аморфны; въ водѣ одни изъ нихъ растворяются (декстрины), другіе только разбухаютъ, не растворяясь (крахмалъ), на третью вода совершенно не дѣйствуетъ (кльтчатка); водныя кислоты при болѣе или менѣе продолжительномъ нагрѣваніи гидролизуютъ ихъ съ образованіемъ при этомъ монозъ.

Полисахариды состава  $C_5H_8O_4$ —пентозаны—находятся въ мякоти многихъ плодовъ, въ сѣменахъ, выдѣляются корой нѣкоторыхъ деревьевъ—аравійская камедь, вишневый клей и т. д.; при нагрѣваніи съ водными кислотами даютъ пентозы.

Полисахариды гексозаны  $C_6H_{10}O_5$  даютъ при гидролизѣ гексозы; наиболѣе распространенный изъ нихъ и получившій большое значеніе въ технику—*крахмалъ*. Крахмалъ добывается изъ сѣмянъ растений, корней, стволовъ или клубней, представляетъ собой бѣлый порошокъ, состоящий изъ сферическихкихъ или многогранныхъ слоистыхъ зернышекъ, въ водѣ нерастворимъ. При нагрѣваніи съ водой зерна его разбухаютъ, увеличиваясь сильно въ объемѣ: получается студенистая масса—клейстеръ. Іодъ даетъ съ крахмаломъ синее окрашивание—характерная реакция на крахмалъ. При нагрѣваніи сухого крахмала при  $100^\circ$  или при нагрѣваніи крахмального клейстера подъ давленіемъ 2—3 атмосферъ, онъ переходитъ отчасти въ соединеніе, растворимое въ водѣ и называемое растворимымъ крахмаломъ; нужно думать, что растворимый крахмалъ есть отчасти уже гидролизированный крахмалъ, имѣющій частицу уже менѣе сложную, чѣмъ обыкновенный крахмалъ. При нагрѣваніи съ разведенной  $H_2SO_4$  крахмалъ гидролизуются еще далѣе, при чемъ образуются декстрины, также полисахаридъ, но только съ менѣе сложной частицей, и d-глюкоза; декстрины, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи съ кислотой, самъ постепенно гидролизуются, переходить также въ d-глюкозу, которая и является такимъ образомъ конечнымъ продуктомъ гидролиза крахмала:  $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ .

Крахмалъ, оклейстеренный или превращенный въ растворимое состояніе, гидролизуются также при дѣйствіи неорганизованныхъ ферментовъ (энзимъ)—діастаза, птіалина и др., превращаясь при этомъ въ мальтозу и декстрины:  $5C_6H_{10}O_5 + 2H_2O = 2C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5$ ; образующійся при этомъ декстрины подъ дѣйствіемъ діастаза постепенно также переходитъ въ мальтозу, слѣдовательно, мальтоза является конечнымъ продуктомъ гидролиза крахмала діастазомъ. Крахмалъ—преимущественный матеріалъ для получения спирта при винокурении и пивоварении—непосредственно дрожжами не ображивается: его подвергаютъ сначала дѣйствію діастаза, заключающагося въ солодѣ, при чемъ

онъ превращается въ мальтозу; мальтоза, подвергнутая дѣйствію дрожжей, выделяющихъ особую энзиму—*глюкозу*, гидролизуясь, превращается въ глюкозу, а послѣдняя уже подвергается спиртовому броженію.

Количественное опредѣленіе крахмала основано на превращеніи крахмала въ глюкозу при нагрѣваніи его съ разведенной  $H_2SO_4$  или на превращеніи его диастазомъ сначала въ мальтозу, а затѣмъ превращеніи мальтозы въ ту же глюкозу нагрѣваніемъ ея съ кислотой; глюкоза опредѣляется по возстановленію Фелинговой жидкости.

*Декстрины* получаются, какъ было уже указано, при дѣйствіи на крахмалъ кислотъ или диастазы, при чемъ декстрины, полученные этими двумя способами, въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ различны; кромѣ того, каждый изъ этихъ двухъ различныхъ декстриновъ представляетъ собой, повидимому, смѣсь еще нѣсколькихъ декстриновъ; они являются, можно думать, продуктомъ постепеннаго гидролиза и перехода отъ крахмала, углевода съ наиболѣе сложной частицей къ углеводамъ, болѣе простымъ сахарозамъ (мальтоза) и монозамъ.

Къ полисахаридамъ относятъ также студенистыя вещества, заключающіяся въ значительныхъ количествахъ въ мякоти плодовъ и ягодъ и извѣстные подъ названіемъ пектиновыхъ веществъ; составъ ихъ и химическія свойства еще не изучены, но при гидролизѣ кислотами они даютъ также монозы, какъ и другіе полисахариды.

*Клѣтчатка*, составляющая главную массу растительныхъ тканей, имѣетъ составъ  $C_6H_{10}O_5$ ; молекулярный вѣсъ ея неизвѣстенъ; вѣроятно, частица ея очень сложна. Клѣтчатка нерастворима ни въ водѣ, ни въ щелочахъ, ни въ кислотахъ, ни въ спиртѣ, ни въ эфирѣ; растворяется только въ амміачномъ растворѣ окиси мѣди (реактивъ Швейцера) и изъ этого раствора осаждается водой или кислотами въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка. Получаютъ ее, обрабатывая растительную ткань щелочами и кислотами для удаленія изъ ткани сопровождающихъ ее веществъ. При продолжительномъ нагрѣваніи съ водными кислотами даетъ глюкозу. Азотная кислота, дѣйствуя на клѣтчатку, даетъ рядъ азотнокислыхъ эфировъ.

Въ природѣ синтезъ углеводовъ производится растеніями изъ ассимилируемой ими  $CO_2$  и изъ воды; организмы животныхъ, получая углеводы изъ растений, окисляютъ ихъ, и только въ исключительныхъ случаяхъ животные выделяютъ углеводы неокисленными или даже синтезируютъ ихъ, напр.: выдѣленіе глюкозы при диабетѣ или образование сахара въ молокѣ у млекопитающихъ. Хотя наблюденія показываютъ, что зеленныя части растеній при дѣйствіи на нихъ солнечнаго луча и начинаютъ немедленно отложеніе крахмальныхъ зеренъ, но, нужно думать, раньше этого образуются углеводы съ болѣе простыми частицами—монозы, сахарозы—и затѣмъ уже эти углеводы, теряя элементы воды, образуютъ сложные частицы крахмала и клѣтчатки; далѣе крахмалъ, подъ вліяніемъ энзимъ, гидролизуясь, будетъ превращаться опять въ глюкозы, которыя, растворяясь въ сокѣ растенія, будутъ съ нимъ переноситься къ другимъ частямъ растенія; синтезированный листомъ растенія сахаръ перенесется затѣмъ въ ягоду винограда или корень свеклы. Неспѣлыя зерна злаковъ заключаютъ въ себѣ сахаръ, который ко времени созрѣванія ихъ переходитъ въ крахмалъ.

Вырабатываются углеводы въ растеніяхъ; заводамъ и фабрикамъ приходится только выдѣлить и очистить данный углеводъ отъ различныхъ примѣсей, что имѣетъ мѣсто въ свеклосахарномъ и крахмальномъ производствахъ, или превратить его въ спиртъ—въ производствахъ винокуренномъ и пивоваренномъ. Этимъ создаются особо близкія отношенія между сельскимъ хозяйствомъ и производствами, добывающими и перерабатывающими углеводы. Эта связь еще усиливается тѣмъ, что отбросы такихъ производствъ представляютъ значительную цѣнность для сельскаго хозяйства: жомъ, остающійся отъ свекло-

сахарнаго производства, и барда — отъ винокуреннаго — довольно цѣнныя кормовыя вещества, такъ какъ въ нихъ остается значительная часть азотистыхъ веществъ, бывшихъ въ первоначально взятыхъ матеріалахъ; фильтрпрессная грязь сахарныхъ заводовъ, заключающая въ себѣ фосфоръ, — цѣнное удобреніе.

Вслѣдствіе такихъ особыхъ отношеній къ сельскому хозяйству химическую технологию углеводовъ, составляющую какъ бы нѣкоторое звено между сельскимъ хозяйствомъ и индустріей, иногда выдѣляютъ изъ другихъ химическихъ производствъ и, присоединяя къ технологіи углеводовъ еще технологию молочныхъ продуктовъ и жировъ, называютъ этотъ отдѣлъ технологіи химической сельскохозяйственной технологіей.

---

## Свеклосахарное производство.

Лит.: *Rümpler*, Zuckerfabrication, 1907. — *Stammer*, Zuckerfabrication, 1887. — *Frühling und Schulz*, Zuckerindustrie-Analysen, 1897. — v. *Lippmann*, Geschichte des Zuckers, 1890. — *Paasche*, Zuckerindustrie und Zuckerhandel, 1891. — *H. Claassen*, Die Zuckerfabrication, 1891. — *Штоманъ*, Руководство по сахарному производству (переводъ подъ редакціей Н. Монахова), 1888. — *Н. Тавилдаровъ*, Химическая технология сельскохозяйственных продуктовъ, 1888.

Обыкновенно сладкіе растительные соки заключаютъ въ себѣ нѣсколько углеводовъ и изъ нихъ глюкоза занимаетъ по количеству первое мѣсто. Сахароза (тростниковый сахаръ) безъ сколько-нибудь значительныхъ примѣсей другихъ растительныхъ углеводовъ находится въ сахарномъ тростникѣ (*Saccharum officinarum*) 12—20%, въ сахарной свеклѣ (*Beta vulgaris*) 10—18%, въ стебляхъ сорго (*Sorghum saccharatum*) 6—10%, въ меньшихъ количествахъ въ стебляхъ кукурузы, въ стволахъ березы, нѣкоторыхъ видовъ пальмы и клена. Ананасъ заключаетъ въ себѣ 11% сахарозы, но вмѣстѣ съ ней 2% глюкозы; земляника 6,3% сахарозы и 5% глюкозы; абрикосы 6% сахара и 2,7% глюкозы.

Въ древнемъ мірѣ единственнымъ сладкимъ пищевымъ веществомъ былъ медъ; сладкій сокъ сахарнаго тростника европейцы узнали во время похода Александра Македонскаго въ Индію; получать же сахаръ изъ сахарнаго тростника въ Индіи, въ сколько-нибудь замѣтномъ количествѣ, начали въ 5—6-мъ вѣкѣ по Р. Хр. Сахаръ началъ дѣлаться предметомъ потребления въ Малой Азіи и Египтѣ; ко времени крестовыхъ походовъ появляется культура сахарнаго тростника въ Сѣверной Африкѣ и на островахъ Средиземнаго моря и развивается затѣмъ особенно на островѣ Сициліи; позже, съ открытіемъ Америки, сахарный тростникъ начинаетъ культивироваться преимущественно въ Вестъ-Индіи, гдѣ культура существуетъ и до сихъ поръ и откуда она распространилась на всѣ почти субтропическія страны. Ежегодно въ Европу ввозятся и теперь изъ-подъ тропиковъ значительныя количества сахара, добытаго изъ сахарнаго тростника.

Всеобщимъ распространеніемъ въ Европѣ сахаръ началъ пользоваться только съ начала XIX вѣка, когда сахаръ начали добывать въ самой Европѣ изъ сахарной свеклы.

Въ 1747-мъ году берлинскій химикъ Маркграфъ нашелъ тростниковый сахаръ въ нѣкоторыхъ изъ европейскихъ растений и, между прочимъ, въ свеклѣ. Это открытіе довольно долго не имѣло никакихъ практическихъ послѣдствій; добываніе сахара изъ свеклы началъ позже ученикъ Маркграфа, Ахардъ, который и устроилъ первый свеклосахарный заводъ въ Кунернѣ (въ Силезіи) въ 1796-мъ году. Методы работы, примѣненные Ахардомъ, были очень несовершенны (онъ очищалъ свекловичный сокъ сѣрной кислотой), почему выходъ сахара изъ свеклы былъ очень малъ и продуктъ получался нечистый, тѣмъ не менѣе дѣло не погубило: нашлись подражатели, и въ 1802-мъ г. были устроены маленькіе заводики въ Богеміи и Крайнѣ. Значительный толчекъ развитію свеклосахарнаго дѣла далъ Наполеонъ I, который, узнавъ о попыткахъ Ахарда, велѣлъ выстроить въ 1806-мъ году сахарный заводъ во Франціи (около Пасси) и оказывать этому производству совершенно особое вниманіе, такъ какъ развитіе производства сахара въ Европѣ позволило бы со временемъ совершенно запретить европейскія гавани для ввоза товаровъ англичанами, которые снабжали тогда Европу привознымъ изъ колоній сахаромъ. Во Франціи свеклосахарное производство и начало преимущественно развиваться послѣ нѣкоторыхъ неудачъ и колебаній: въ 1820-мъ году французское правительство построило первый значительный по размѣрамъ заводъ въ Рамбульѣ, а къ концу 20-хъ годовъ по образцу этого завода было построено и работало около сотни свеклосахарныхъ заводовъ; распространеніе производства шло съ постепеннымъ усовершенствованіемъ въ методахъ очистки свекловичнаго сока: была введена очистка сока известью, фильтрація сока черезъ костяной уголь и увариваніе сока подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Въ Германіи и Австріи свеклосахарное производство почти совершенно не развивалось до 40-хъ годовъ, только съ этого времени начинается постройка заводовъ и приложеніе пріемовъ, выработанныхъ во Франціи; еще въ пятидесятыхъ годахъ въ Германіи

относились къ этому производству съ нѣкоторымъ недовѣріемъ, и Либихъ называетъ его тепличнымъ растеніемъ, культивируемымъ за счетъ всего остального и не имѣющимъ никакой будущности; тѣмъ не менѣе въ настоящее время Германия занимаетъ первое мѣсто среди европейскихъ государствъ по количеству сахара, добываемаго изъ свеклы.

Въ Россіи первый заводъ былъ построенъ генераломъ Бланкенгелемъ въ 1806-мъ году въ Тульской губерніи; нѣсколько позже построилъ заводъ Мальцевъ въ Смоленской губерніи, затѣмъ возникло еще нѣсколько заводиковъ въ центральныхъ губерніяхъ Россіи, но можно думать, что постройка этихъ первыхъ заводовъ въ Россіи была только дѣломъ подражанія Франціи; всѣ заводы были очень скоро закрыты и эта попытка не имѣла никакого значенія. Въ концѣ двадцатыхъ годовъ возникъ рядъ небольшихъ свеклосахарныхъ заводовъ въ юго-западномъ краѣ, но и эти заводы были только предвѣстниками настоящаго развитія свеклосахарной промышленности въ Россіи, началомъ котораго нужно считать сороковые годы: съ этого времени быстро увеличивается количество заводовъ, ихъ размѣры и районъ ихъ распространенія. Выдающіяся услуги въ развитіи свеклосахарнаго дѣла въ Россіи оказалъ графъ А. Бобринскій.

Всего сахара на земномъ шарѣ получено въ 1908-1909-мъ году около 12 милліоновъ тоннъ: 7 милл. тоннъ изъ свеклы и 5 милл. тоннъ изъ сахарнаго тростника, въ 1886-1887 г. было получено всего сахара 5 милл. тоннъ: 2,75 милл. тоннъ изъ свеклы и 2,3 милл. тоннъ изъ тростника.

По отдѣльнымъ государствамъ производство свекловичнаго сахара распределяется слѣдующимъ образомъ:

|                             | 1886-87.      | 1908-09.      |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| Германія . . . . .          | 1024000 тоннъ | 1978000 тоннъ |
| Австро-Венгрія . . . . .    | 555000 "      | 1355000 "     |
| Франція . . . . .           | 506000 "      | 746000 "      |
| Россія . . . . .            | 481000 "      | 1300000 "     |
| Бельгія . . . . .           | 118000 "      | 258000 "      |
| Голландія . . . . .         | 40000 "       | 197000 "      |
| Швеція . . . . .            | 4000 "        | 134000 "      |
| Италія, Данія и др. . . . . | 26000 "       | 200000 "      |
| Соединенные Штаты . . . . . | —             | 265000 "      |

Тростниковый сахаръ добывается въ Остѣ- и Востѣ-Индіяхъ, Бразиліи и Китаѣ.

Изъ европейскихъ государствъ Англія и Турція не вырабатываютъ сахара изъ свеклы, Италія, Испанія, Швеція—небольшія количества (въ южной Испаніи разводится тростникъ и изъ него добывается очень небольшое количество сахара). Въ Европѣ свекловичный сахаръ добывается въ ограниченномъ количествѣ въ Японіи и Сѣверо-Американскихъ Соединенныхъ Штатахъ (гдѣ это производство появилось только въ послѣднее время); въ южныхъ штатахъ (Луизиана) культивируется довольно значительное количество сахарнаго тростника. Потребляется сахара въ годъ однимъ человѣкомъ (въ фунтахъ):

|                                |          |                            |         |
|--------------------------------|----------|----------------------------|---------|
| въ Англіи . . . . .            | 104 фун. | въ Германіи . . . . .      | 47 фун. |
| " Соединенн. Штатахъ . . . . . | 85 "     | " Бельгіи . . . . .        | 37 "    |
| " Швейцаріи . . . . .          | 65 "     | " Австро-Венгріи . . . . . | 26 "    |
| " Франціи . . . . .            | 49 "     | " Россіи . . . . .         | 15 "    |

### Сахарная свекла.

Сахарная свекла представляетъ собой культурную разновидность обыкновенной свеклы (*Beta vulgaris*), растущей въ дикомъ состояніи по берегамъ Средиземнаго моря. Въ дикомъ состояніи свекла—растеніе однолѣтнее; культурой же для сахарной свеклы достигнуто то, что въ первый годъ изъ сѣмени успѣваетъ развиться растеніе, образующее массивный корень—буракъ, въ которомъ и накапливается къ осени перваго года сахаръ. Высаженный на слѣдующую весну, буракъ образуетъ новые листья, цвѣточный стержень, несущій цвѣты, и затѣмъ сѣмена; слѣдовательно, сахарная свекла—растеніе двухлѣтнее. Для добыванія сахара свекла берется въ періодъ наибольшаго накопленія въ ней сахара, т. е. осенью перваго года. Для того, чтобы имѣть сѣмена, отбирается нѣкоторая часть бураковъ, лучшихъ по внѣшнему виду и наиболѣе богатыхъ по содержанію сахара, сохраняется въ теченіе зимы въ подвалахъ или буртахъ съ особой осторожностью и затѣмъ, весной, высаживается снова въ поле; осенью съ нея собираются сѣмена.

Существует цѣлый рядъ разновидностей сахарной свеклы, обозначаемыхъ названіями Силезской, Имперіаль, Электораль и т. д., различающихся другъ отъ друга цвѣтомъ внѣшней кожицы бурака, его формой и размѣрами, формой листьевъ и т. д. Некультурная свекла имѣла небольшой корень и въ немъ заключалось сахара 5—6%; введеніемъ различныхъ приѣмовъ культуры свеклы и путемъ послѣдовательнаго подбора достигнуто то, что теперь съ десятины собирается корней въ среднемъ для Россіи 100 берковцевъ свеклы съ среднимъ содержаніемъ сахара 15%; иногда свекла содержитъ 18% и даже больше сахара. Культивируется сахарная свекла въ странахъ съ умѣреннымъ климатомъ, больше всего въ средней Германіи, Богеміи, средней Франціи, Бельгии, Южной и Средней Россіи, Японіи и въ Соединенныхъ Штатахъ. Культура ея возможна отъ 47° до 54° сѣверной широты; періодъ произрастанія ея около 6 мѣсяцевъ. Извѣстное распредѣленіе теплоты и количество атмосферныхъ осадковъ оказываетъ большое вліяніе на урожайность и сахаристость свеклы: тамъ, гдѣ слишкомъ много атмосферныхъ осадковъ, свекла даетъ обильный урожай, но бѣдна сахаромъ; въ началѣ осени, передъ уборкой свеклы, должна стоять теплая погода и быть достаточное количество солнечнаго свѣта, необходимаго для накопленія сахара. Почва, на которой культивируется свекла, должна имѣть достаточно перегноя, извести, кали и фосфорной кислоты, почему черноземъ и нужно считать лучшей почвой для свеклы, хотя, конечно, при соотвѣтственной обработкѣ и внесеніи фосфорныхъ, калийныхъ и азотистыхъ удобрень, она культивируется съ успѣхомъ и на другихъ почвахъ. Обработка земли подъ свеклу должна быть очень тщательная: почва должна хорошо и глубоко взрыхляться, такъ какъ корень свеклы идетъ глубоко.

Въ среднемъ свекла состоитъ изъ 4% мякоти, 4% гидратной, связанной съ мякотью воды и 92% сока; сокъ заключаетъ въ себѣ воды 74—77% и растворенныхъ въ ней—сахара 12—16%, другихъ органическихъ веществъ 1—1,5%, минеральныхъ веществъ 1%; изъ углеводовъ въ свеклѣ обыкновенно бываетъ только сахароза (тростниковый сахаръ). Мякоть состоитъ, главнымъ образомъ, изъ клѣтчатки и другихъ нерастворимыхъ углеводовъ (арабина, пектиновъ).

Сахароза  $C_{12}H_{22}O_{11}$  кристаллизуется въ хорошо образованныхъ моноклиническихъ кристаллахъ, растворяется въ  $\frac{1}{2}$  части воды при 20° и въ  $\frac{1}{5}$  части при 100°, въ абсолютномъ алкоголѣ почти не растворяется; вращаетъ плоскость поляризации вправо, удѣльное вращеніе  $[\alpha]^D$ —отъ 66,6 до 66,4, т. е. слой сахарнаго раствора толщиной въ 10 см., если бы растворъ былъ стопроцентный, отклонялъ бы вправо плоскость поляризации луча D на 66,6—66,4°. Для растворовъ крѣпче 40% способность вращенія нѣсколько меньшая, но въ предѣлахъ обыкновенныхъ опредѣленій растворовъ, т. е. болѣе слабыхъ, уголъ вращенія пропорціоналенъ концентраціи и толщинѣ слоя жидкости, т. е. числу частицъ сахара, черезъ которыя проходитъ лучъ, что даетъ возможность, пользуясь вращеніемъ плоскости поляризации, опредѣлять въ растворахъ сахаръ количественно. Для опредѣленія сахара въ водныхъ растворахъ, если кромѣ сахара въ растворѣ ничего другого нѣтъ, можно пользоваться удѣльнымъ вѣсомъ раствора; для этого Бриксомъ устроенъ особый ареометръ—*сахарометръ*, на шкалѣ котораго вмѣсто удѣльнаго вѣса нанесены прямо соотвѣтственные ему проценты сахара въ водномъ растворѣ при 17,5°.

При продолжительномъ кипяченіи съ водой сахаръ медленно разлагается и тѣмъ больше, чѣмъ выше температура и чѣмъ концентрированнѣе растворъ; при дѣйствіи кислотъ сахаръ инвертируется, т. е., присоединяя частицу воды, частица сахара распадается на двѣ частицы—глюкозу и фруктозу, при чемъ растворъ начинаетъ вращать влѣво; по отношенію къ дѣйствію щелочей сахаръ постояннѣе по сравненію съ инвертированнымъ сахаромъ (смѣсью глюкозы и фруктозы), который легко разлагается щелочами и очень мало поддается дѣй-



ствію слабыхъ кр  
сначала ~~прозрачн~~  
рый за  
возстѣ

там  
сахар<sub>1</sub>  
сахара<sub>1</sub>  
извѣстнѣ  
техническ  
а затѣмъ  
метталъ

сахар  
онъ о  
томъ  
иногда,  
 $C_{18}H_{32}O_{16}$   
 $[\alpha]^D = 13.$   
пенныя по  
могутъ встѣ  
арабиновыя

Свекл  
винную, ли  
бѣлковыя ве  
тинъ и глю  
изъ минерал  
кали (около  
въ неболь  
соляная, с

Кач  
содержа  
сокѣ  
чѣмъ  
жется  
Поэт  
всѣхъ  
въ сѣ

слотъ; непосредственно дрожжами сахаръ не ображивается, а превращается выдѣляемой ими энзимой въ инвертный сахаръ, который и подвергается броженію; щелочные растворы мѣди сахаромъ не авливаются.

Окислами металловъ сахаръ даетъ соединенія, называемыя *сахарами* известью, напримѣръ, образуются растворимые въ водѣ *моно- и биматы*  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  и трудно растворимый *триматъ*  $3\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; съ  $\text{SrO}$  образуются моно- и би-сахараты; также сахараты барія и свинца. Нѣкоторые изъ сахаратовъ имѣютъ интересъ и значеніе: въ видѣ нихъ выдѣляется сахаръ изъ патоки, сахараты разлагаются углекислотой на сахаръ и углекислыя соли

распространенный въ сокахъ различныхъ растений *инвертный* ормальной свеклѣ заключается только въ ничтожныхъ количествахъ; иногда въ свеклѣ при ея храненіи или въ сокѣ, уже добыты при производствѣ. Въстѣ съ сахарозой свекла заключаетъ всегда въ незначительномъ количествѣ, рафинозу или мелитриозу,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , кристаллизующуюся въ иглахъ, вращающую сильно выравно  $1,1^\circ$ ; скопившись въ патоцѣ, рафиноза иногда обусловливаетъ повышеніе показанія поляриметра. Въ продуктахъ свеклосахарнаго производства встрѣчаются и другія оптически-дѣятельныя вещества, какъ: галактанъ, кислоты и др.

Сокъ свеклы содержитъ въ себѣ кислоты: шавелевую, яблочную, лимонную, малоновую, трикарбаллиловую, аконитовую, дубильную: вещества (вращающія влѣво); бетанинъ (триметилгликоколь); аспарагаминъ; лейцинъ и тирозинъ; немного жира и красящихъ веществъ; главныхъ составныхъ частей въ свекловичномъ сокѣ больше всего  $50\%$  всѣхъ минеральныхъ веществъ); фосфорной кислоты  $10-15\%$ ; ихъ количествахъ натръ, известъ, магнезія, окись желѣза, кислоты: кремневая.

Опредѣленіе свеклы опредѣляется не только количествомъ сахара, въ ней, но также и количествомъ всѣхъ остальныхъ растворенныхъ въ сокѣ, называемыхъ обыкновенно общимъ именемъ — „*несахара*“: чѣмъ будетъ въ сокѣ несахара, тѣмъ больше количество сахара окажется въ видѣ кристалловъ, а задерживающимся въ растворѣ.

Послѣ прессованія сокъ изъ свеклы, опредѣляютъ сначала количество растворенныхъ въ сокѣ веществъ, что дѣлается сахарометромъ; затѣмъ

по полученнымъ даннымъ высчитываютъ, сколько сахара будетъ заключаться въ 100 частяхъ всѣхъ растворенныхъ въ сокѣ веществъ. Число, показывающее это отношеніе, называется „*доброкачественностью*“; напримѣръ, сахарометръ показываетъ, что въ сокѣ всѣхъ растворенныхъ веществъ  $17,6\%$ , а поляриметръ показываетъ, что сахара въ сокѣ  $15\%$ , — доброкачественность сока будетъ 
$$\frac{15 \times 100}{17,6} =$$

85,2. Иногда опредѣляютъ количество растворенныхъ въ сокѣ веществъ выпариваніемъ изъ него воды и взвѣшиваніемъ высушеннаго затѣмъ остатка; вычитанная по полученному такимъ образомъ количеству растворенныхъ веществъ доброкачественность называется „*истинной*“ доброкачественностью, въ отличіе отъ доброкачественности „*видимой*“, полученной изъ показаній сахарометра (шкала сахарометра показываетъ проценты сахара, раствореннаго въ чистой водѣ). Когда сахарометромъ опредѣляютъ содержаніе всѣхъ растворенныхъ въ сокѣ веществъ, то принимаютъ, что всѣ растворенныя вещества имѣютъ одинаковый удѣльный вѣсъ, какъ и сахаръ.

Прежде сахаросодержащий свекла измельчалась на особых небольших порциях в салфетки сильному прессованию на гидрав на особых специально для этого совершенно оставлен; не применя выделение сока из кашицы на п ной водой (маперация); все это сока из свеклы при помощи диф кать сахар из свеклы гораздо значительно меньше ручной рабо

Диффузионный способ свекла приводится в сопе сахара, заключающийся в нуте клѣточек в воду, окружаю клѣточки. Скорость осмоза за NaCl осмозируеть гораздо тѣла коллоидальныя почти увеличивается сь повыше осмоза зависятъ, кромѣ то ных по обѣ стороны пере больше разность содержані ных перепонкой, тѣмъ ско концентрація обоихъ раст вѣ клѣточкахъ свеклы, о осмозу; для того, чтобы у заставляютъ протоплазму комочки. Для процесса д на отдѣльныя клѣточки: сахар изъ внѣшнихъ кл воду, концентрація раство начнется, вслѣдствіе раз клѣточек изъ сосѣднихъ,

Обыкновенно для диффу толщиной 4—6 мм; операц рѣзальными машинами. Рѣзал собой довольно высокій желѣ на вертикальной оси массивн прорѣзовъ, а въ эти прорѣ ножами. Ножи для измельчен привинчиваются къ ножевы миллиметровъ надъ передним когда дискъ съ ножевыми рѣ щенная въ цилиндрѣ рѣза и ножи начнутъ отрѣзать о и будутъ падать внизъ, прот Вѣ зависимости отъ расто брускомъ рамы, будетъ в ножа—форма стружки; нож въ разрѣзѣ видѣ рис. 161. въ рамахъ, именно такъ, ч оставленную въ корнѣ све чаться не одной формы и ваніе ея при диффузіи; передній ножъ А—зигзаго временно дѣйствіи обо стружки обоихъ рядовъ 1 ника; на корнѣ свеклы по гладкій отрѣзъ, безъ боро Диффузионный проц ляющихъ собой желѣзные

Иногда для лучшей технической оцѣнки свеклы умнож. въ сокѣ количество сахара на частное, полученное отъ дѣленія доли сахара на количество всѣхъ растворенныхъ веществъ; такое произведение зываютъ „техническимъ достоинствомъ“ свеклы. Примѣръ: сахаръ растворенныхъ веществъ 17,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 15:17,6=0,852; техническое достоинство  $15 \times 0,852 = 12,78$ .

### Свеклосахарное производство.

Свеклосахарное производство состоитъ изъ слѣдующихъ операций: 1) добыванія изъ свеклы сахаросодержащаго сока, 2) очистки 3) концентрирования сока и 4) отдѣленія выкристаллизованнаго несахара и не кристаллизующагося сахара (патоки). Результатомъ : цій получаютъ сахарный песокъ (бѣлый) и патока. Сахарный г затѣмъ на особые рафинадные заводы, гдѣ его очищаютъ со всѣхъ примѣсей и придаютъ требуемый видъ; только небольшая поступаетъ съ свеклосахарныхъ заводовъ для непосредственнаго Патока, заключающая въ себѣ еще много сахара, неспособнаго выкрываться, вслѣдствіе большого количества примѣсей, поступаетъ или скоту, или на винокурные заводы.

#### 1) Добываніе сока.

Привезенная съ поля или взятая изъ кагатовъ (буртовъ) свекла въ особой пристройкѣ завода, называемой бурачной. Обыкновенная представляетъ собой двухъ-этажный сарай; на полъ верхняго : жаютъ подводы или вагончики съ свеклой, которая сбрасывается черезъ продѣланные по бокамъ проѣзда люки въ нижній этажъ; ни раздѣленъ перегородками по длинѣ зданія на нѣсколько (2—4) болымовъ, общая емкость которыхъ позволяетъ вмѣстить количество свеклы для суточной работы завода, или нѣсколько больше. По полу бурачной устраивается гидравлическій транспортеръ, которымъ свекла дается въ заводъ. Гидравлическій транспортеръ—цементный или желобъ, проходящій вдоль бурачной съ нѣкоторымъ уклономъ по къ заводу; въ верхнюю часть желоба насосомъ накачивается непрерывно въ бѣгущую по желобу воду сталкиваютъ постепенно лежащую въ заводу свеклу, которая вмѣстѣ съ водой поступаетъ въ заводъ, отчасти обмываясь при этомъ отъ приставшей къ ней земли. Желобъ оканчивается уже въ заводѣ небольшимъ колодцемъ съ наклонной рѣшеткой вмѣсто дна, грязная вода уходитъ черезъ рѣшетку, а свекла скользитъ по рѣшеткѣ къ элеватору, поднимающему ее въ моечную машину; здѣсь свекла совершенно отдѣляется отъ грязи, соломы и камешковъ. Наиболѣе распространенныя теперь моечныя машины—кулачныя; мойка состоитъ изъ длиннаго желѣзнаго ящика, въ который съ одного конца поступаетъ вода, а съ другого уходитъ, при чемъ уровень воды держится постояннымъ. По длинѣ ящика проходитъ медленно вращающійся валъ съ насаженными на него по спирали желѣзными кулаками; свекла поступаетъ въ ящикъ, захватывается кулаками и передвигается ими постепенно къ другому концу ящика, при чемъ вслѣдствіе тренія и многократнаго погруженія въ воду освобождается отъ камешковъ, которые садятся на дно ящика, откуда ихъ время отъ времени удаляютъ. Солома и земля уходятъ изъ мойки съ водой; на концѣ вала вмѣсто кулаковъ насажены ковши, которыми мытая свекла захватывается и выбрасывается изъ мойки.

Прежде сахаросодержащий сок извлекался из свеклы прессованіемъ; для этого свекла измельчалась на особыхъ теркахъ въ тонкую кашицу; кашица эта завертывалась небольшими порціями въ салфетки изъ плотной ткани и въ такихъ пакетахъ подвергалась сильному прессованію на гидравлическихъ прессахъ; иногда операція эта производилась на особыхъ специально для этого устроенныхъ вальцевыхъ прессахъ. Способъ этотъ теперь совершенно оставленъ; не примѣняются и другіе предложенные способы работы, какъ напр.: выдѣленіе сока изъ кашицы на центробѣжныхъ машинахъ и выщелачиваніе кашицы холодной водой (маперація); всѣ эти способы уступили мѣсто добыванію сахаросодержащаго сока изъ свеклы при помощи диффузіи, такъ какъ этотъ способъ даетъ возможность извлекать сахаръ изъ свеклы гораздо полнѣе, соблюдать въ заводѣ большую чистоту и требуетъ значительно меньше ручной работы.

Диффузионный способъ введенъ въ практику Робертомъ въ 1866-мъ г.; свекла приводится въ соприкосновеніе съ теплой водой; крѣпкій растворъ сахара, заключающійся внутри клѣточекъ свеклы, диффундируетъ черезъ стѣнки клѣточекъ въ воду, окружающую свеклу; вода обратно входитъ вмѣсто него въ клѣточки. Скорость осмоса зависитъ отъ природы осмозирующихъ веществъ, такъ: NaCl осмозируетъ гораздо скорѣе, чѣмъ сахаръ; сахаръ скорѣе, чѣмъ альбуминъ; тѣла коллоидальныя почти совершенно не осмозируютъ. Скорость осмоса увеличивается съ повышеніемъ температуры растворовъ; скорость и предѣлъ осмоса зависятъ, кромѣ того, отъ разности концентрацій растворовъ, помѣщенныхъ по обѣ стороны перепонки, черезъ которую осмозъ совершается: чѣмъ больше разность содержанія раствореннаго вещества въ растворахъ, раздѣленныхъ перепонкой, тѣмъ скорѣе происходитъ осмозъ; онъ останавливается, когда концентрація обоихъ растворовъ сравнивается. Протоплазма, заключающаяся въ клѣточкахъ свеклы, облегая стѣнки послѣднихъ изнутри, препятствуетъ осмозу; для того, чтобы устранить это, повышеніемъ температуры до 80° Ц. заставляютъ протоплазму отстать отъ стѣнокъ клѣточекъ и свернуться въ комочки. Для процесса диффузіи нѣтъ нужды раздѣлять всю массу свеклы на отдѣльныя клѣточки: достаточно разрѣзать ее на тонкіе ломтики; когда сахаръ изъ внѣшнихъ клѣточекъ продиффундируетъ въ окружающую ломтикъ воду, концентрація раствора сахара въ этихъ клѣточкахъ понизится, а тогда начнется, вслѣдствіе разности концентрацій, диффузія сахара во внѣшнія клѣточки изъ сосѣднихъ, болѣе внутреннихъ и т. д.

Обыкновенно для диффузионнаго способа работы свеклу превращаютъ въ стружку толщиной 4—6 мм.; операція эта—превращеніе свеклы въ такую стружку—производится рѣзальными машинами. Рѣзальная машина, наиболѣе распространеннаго типа, представляетъ собой довольно высокій желѣзный цилиндръ; дно этого цилиндра составляетъ вращающійся на вертикальной оси массивный дискъ; въ немъ сдѣлано нѣсколько радіальныхъ широкихъ прорѣзовъ, а въ эти прорѣзы вставляются ножевыя рамы съ привинченными къ нимъ ножами. Ножи для измельченія свеклы—стальные пластинки съ зигзагообразнымъ лезвиемъ—привинчиваются къ ножевымъ рамамъ такъ, что лезвие ножа приподнято на нѣсколько миллиметровъ надъ переднимъ брусомъ рамы (подобно лезвию ножа въ столярномъ рубанкѣ); когда дискъ съ ножевыми рамами и ножами будетъ приведенъ во вращеніе, свекла, помѣщенная въ цилиндръ рѣзальной машины, будетъ прижиматься къ диску своей тяжестью и ножи начнутъ отрѣзать отъ лежащихъ непосредственно на дискѣ корней стружки, которыя и будутъ падать внизъ, протискиваясь между лезвиемъ и переднимъ брусомъ рамы (рис. 161). Въ зависимости отъ разстоянія, на которое лезвие ножа будетъ приподнято надъ переднимъ брусомъ рамы, будетъ находиться толщина получаемой стружки, а отъ формы лезвия ножа—форма стружки; ножъ, изображенный на рис. 163, будетъ давать стружку, имѣющую въ разрѣзѣ видъ рис. 164. Ножи такого вида должны быть очень точно устанавливаемы въ рамахъ, именно такъ, чтобы каждый сзади идущій ножъ попадалъ точно въ бороздку, оставленную въ корнѣ свеклы впереди прошедшимъ ножомъ, иначе стружка будетъ получаться не одной формы и величины, а это обусловитъ потомъ неравномѣрное выщелачиваніе ея при диффузіи; поэтому иногда работу ведутъ двойными ножами (рис. 161); передній ножъ А—зигзагообразный, задній В—съ прямымъ ровнымъ лезвиемъ. При одновременномъ дѣйствіи обоихъ ножей получается два ряда стружекъ (рис. 162—1 и 2); стружки обоихъ рядовъ 1 и 2 будутъ имѣть въ разрѣзѣ видъ равносторонняго треугольника; на корнѣ свеклы послѣ дѣйствія такого двойного ножа будетъ оставаться совершенно гладкій отрѣзъ, безъ бороздокъ.

Диффузионный процессъ производится въ особыхъ сосудахъ—диффузорахъ, представляющихъ собой желѣзные цилиндры, съ небольшими коническими насадками наверху и внизу

(таб. V. Д, рис. 165 и 166); верхнее и нижнее отверстия заширются герметически массивными крышками, снабженными каучуковыми прокладками; емкость диффузора 20—40 гектолитров. Диффузоры располагаются в один или два ряда; 8—12 диффузоров, соединенные последовательно друг с другом перепускными трубами, составляют диффузионную батарею.

На рис. 165, 166 и 167 изображена диффузионная станция, состоящая из двух батарей, каждая в 10 диффузоров (вид спереди, сбоку и сверху). Свекла превращается в стружку на двух рѣзальных машинах  $S$ , откуда стружки переносятся к диффузорам безконечным ремнем  $T$ , движущимся на роликах; загружается стружка в диффузор через верхнее отверстие. Перепускные трубы соединяют последовательно нижнюю часть одного диффузора с верхней частью другого; кроме того, верхняя часть каждого диффузора при помощи патрубков с вентилями соединена с трубами, идущими вдоль всей батареи, из которых одна приводит из бака воду, поступающую для выщелачивания свеклы, другая служит для отведения полученного к батарее сока. Каждая перепускная труба, соединяющая один диффузор с другим, соединена с прибором для нагревания сока при переходе его из диффузора в диффузор; прибор этот  $C$  (см. рис. 165) называется *калоризатором*. Составляя как бы расширение перепускной трубы, калоризатор состоит из желѣзного цилиндра с крышками; внутри его на нѣ-

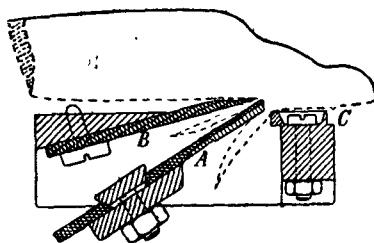


Рис. 161.

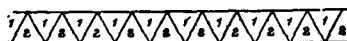


Рис. 162.



Рис. 163.



Рис. 164.

которомъ разстояніи отъ крышекъ вставляются двѣ горизонтальныя перегородки, разбивающія внутреннюю полость цилиндра на три камеры; сквозь перегородки проходятъ нѣсколько латунныхъ трубокъ, открывающихся своими концами въ верхней и нижней камерахъ. Сокъ изъ перепускной трубы выходитъ въ нижнюю камеру, поднимается по латуннымъ трубкамъ въ верхнюю, а оттуда въ слѣдующій диффузоръ; при этомъ онъ нагревается паромъ, который пускается въ среднюю камеру и окружаетъ латунныя трубки.

Послѣдній диффузоръ  $D_{10}$  соединенъ съ первымъ  $D_1$  перепускной трубкой  $x$  совершенно такъ же, какъ два рядомъ стоящіе. Каждый изъ диффузоровъ, благодаря своему расположенію трубъ и вентилявъ, можетъ быть выключенъ изъ работающей батареи, что и дѣлается при нагрузкѣ диффузора свѣжей стружкой и при удаленіи изъ него уже выщелоченной стружки. Предположимъ, что выключены диффузоры  $D_3$  и  $D_4$ , изъ  $D_3$  удаляется высоложенная стружка, а  $D_4$  въ это время наполняется свѣжей; въ это время батарея работаетъ такъ: вода изъ бака черезъ вентиль  $a_2$  поступаетъ въ диффузоръ  $D_2$  сверху и вытѣсняетъ находявшійся въ немъ сокъ черезъ калоризаторъ  $C_2$  и вентиль  $c_2$  въ диффузоръ  $D_1$ , откуда сокъ движется черезъ  $C_1$ ,  $x$  и  $c_1$  въ  $D_{10}$  и т. д.; изъ  $D_5$  сокъ выходитъ изъ батареи и трубой отводится на другую станцію завода. Послѣ того, какъ будетъ отобрано изъ батарей достаточное количество сока, выключается изъ батареи  $D_2$  для удаленія стружки, которая къ этому времени уже совсѣмъ высоложена, а включается въ батарею  $D_4$ , уже наполненный свѣжей стружкой; вода изъ бака теперь будетъ поступать черезъ  $a_1$  въ  $D_1$ , а сокъ отбираться изъ батареи изъ  $D_4$ . Вода и сокъ поступаютъ въ каждый диффузоръ сверху, а выходятъ изъ него снизу, кромѣ послѣдняго диффузора, только что набраннаго свѣжей стружкой; въ него сокъ выпускается снизу для того, чтобы вытѣснить изъ него воздухъ, находящійся между стружкой; воздухъ выходитъ при этомъ черезъ особый краникъ, приделанный къ верхней крышкѣ диффузора. Вода поступаетъ въ диффузоръ съ наиболѣе уже высоложенной стружкой, свѣжая же стружка подвергается дѣйствию наиболѣе концентрированного сока. Для того, чтобы убить въ клѣточкахъ свеклы протоплазму и заставить ее свернуться, такъ какъ иначе она будетъ мѣшать диффузии, сокъ при переходѣ изъ диффузора въ диффузоръ подогревается въ калоризаторахъ и затѣмъ нагреваетъ и стружку; но выше  $80^\circ \text{C}$ . сокъ нагреваться не долженъ, такъ какъ при высшей температурѣ стружка

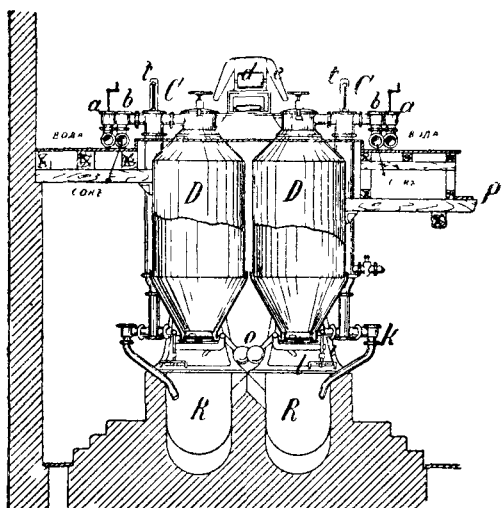


Рис. 165.

Диффузионная  
батарея.

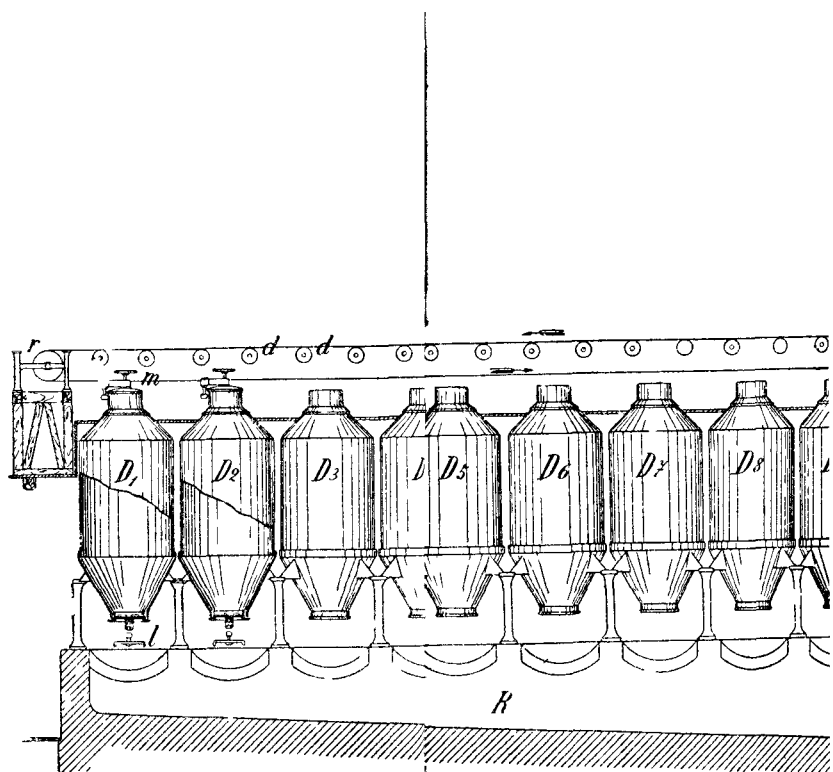


Рис 166

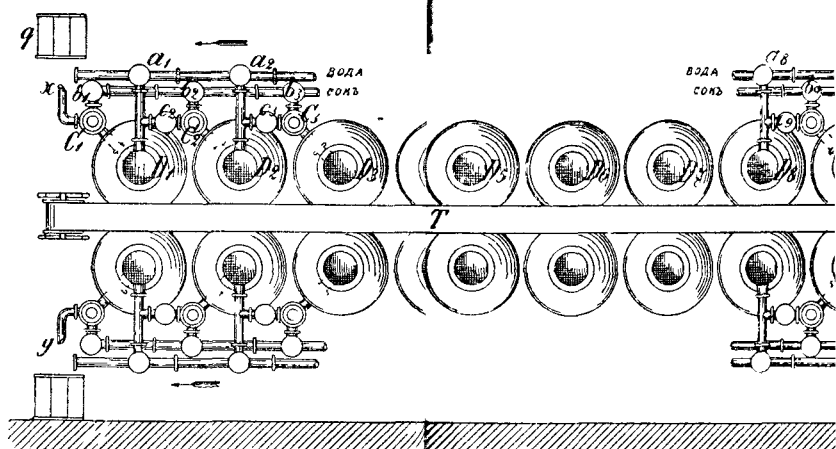


Рис. 167.

Таблица IV

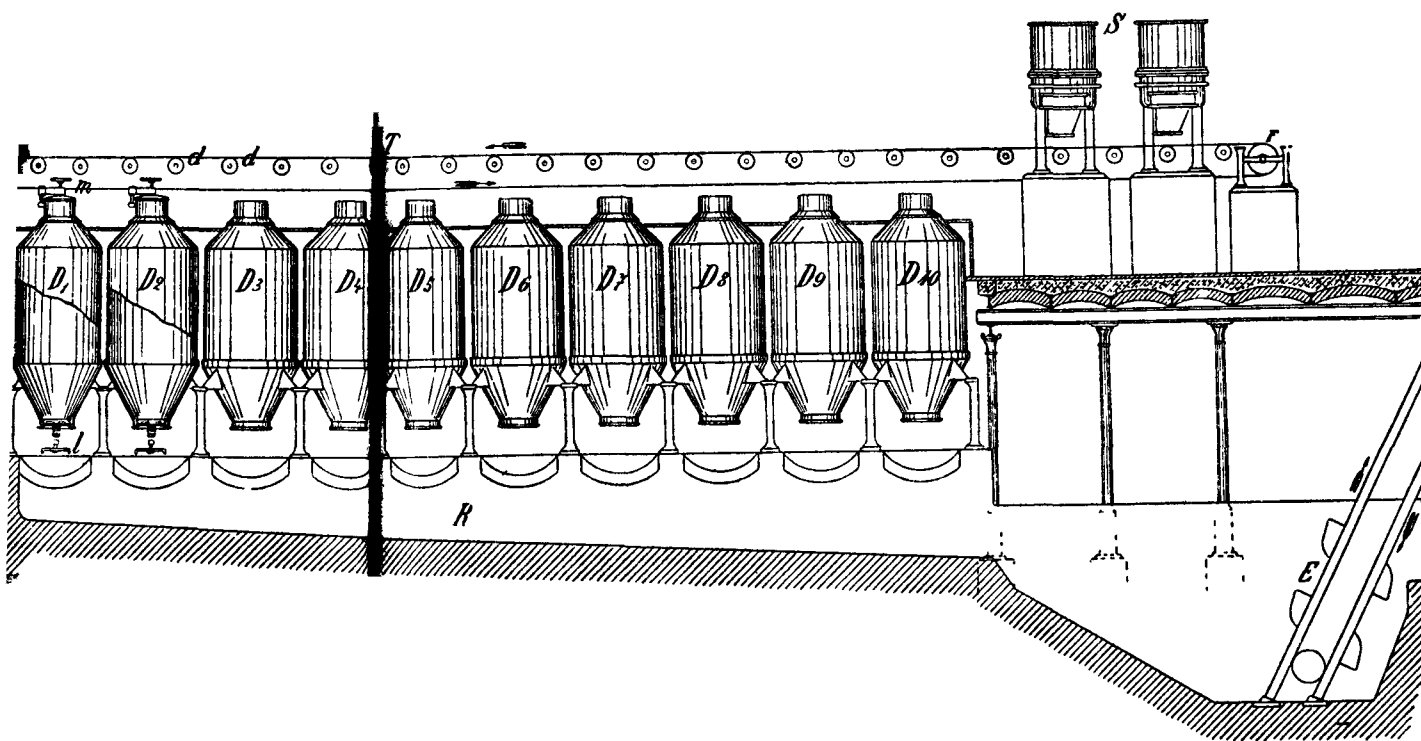


Рис. 166.

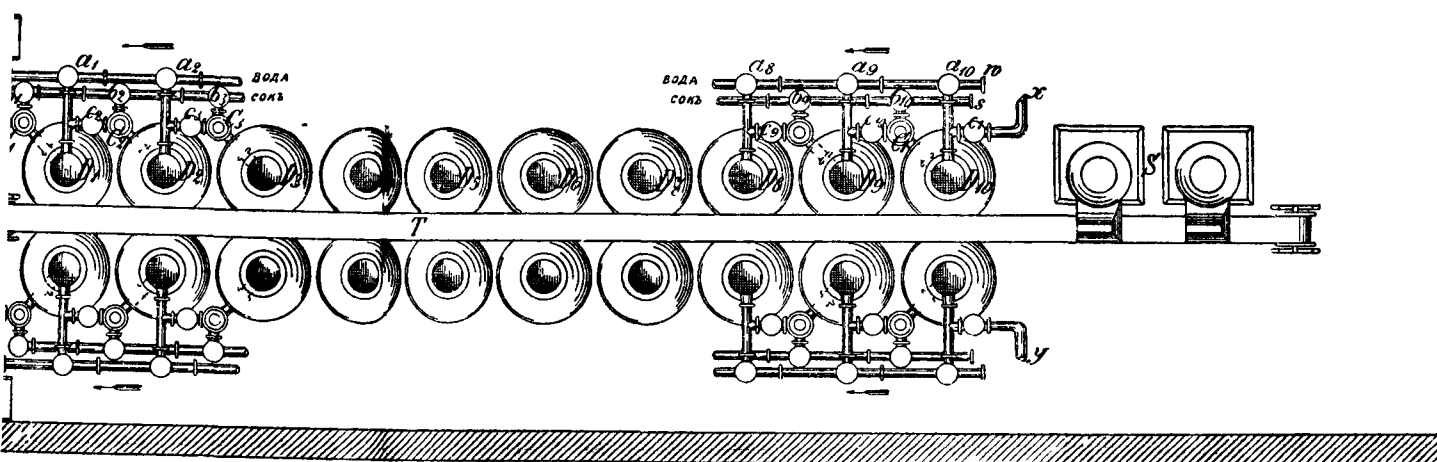


Рис. 167.

Таблица IV. Остѣ. Химическая Технологія, 2 изд. (къ стр. 364).



начинает развариваться, дѣлается мягкой и слегаеется, чѣмъ сильно затрудняется прохожденіе сока черезъ толщю ея. Обыкновенно температуру сока повышаютъ постепенно отъ начала къ концу батареи; при батарее въ 8 одновременно работающихъ диффузоровъ (9 и 10 выключены для нагрузки и выгрузки) можно распредѣлить, напримѣръ, температуру сока въ диффузорахъ такъ:  $30^{\circ}\text{Ц.}$ — $42^{\circ}$ — $49^{\circ}$ — $56^{\circ}$ — $62^{\circ}$ — $68^{\circ}$ — $74^{\circ}$ — $80^{\circ}$ . Вообще, чѣмъ температура въ батарее выше, тѣмъ скорѣе и полнѣе будетъ извлекаться сахаръ, но тѣмъ хуже будетъ по своей доброкачественности полученный сокъ, такъ какъ при болѣе высокой температурѣ не только переходитъ въ растворъ большее количество солей и другого растворимаго несахара, но при этомъ переходятъ въ растворъ и нерастворимыя при обыкновенной температурѣ вещества, какъ напримѣръ пектины. На полноту извлеченія сахара вліяетъ также количество воды, употребленной на диффузію: чѣмъ оно больше, тѣмъ меньше остается сахара въ стружкѣ, но большее количество воды извлечь больше и несахара; слѣдовательно, сокъ получится низшей доброкачественности и, конечно, онъ будетъ жиже; сокъ низшей доброкачественности гораздо труднѣе перерабатывается: воду придется затѣмъ выпарить, — слѣдовательно, переработка такого сока будетъ стоить дороже. Поэтому обыкновенно предпочитаютъ оставить въ свеклѣ 0,25—0,50% сахара, получая съ диффузіи сока 11—13 по Бриксу (9—11% сахара) и отбирая такого сока съ каждого диффузора 110—120% по вѣсу свеклы, въ немъ находящейся.

Для удаленія высоложенной стружки диффузоръ выключается изъ батареи: открывается нижняя крышка, и стружка вмѣстѣ съ находившейся въ диффузорѣ водой (эта вода содержитъ около 0,1% сахара) выпадаетъ въ широкій цементированный желобъ (рис. 165 и 166) *В* съ наклоннымъ дномъ, сползая по наклону; стружка забирается поставленнымъ въ концѣ желоба элеваторомъ и поднимается имъ къ прессамъ, гдѣ отъ стружки отдѣляется вода.

Заклячая въ себѣ кромѣ воды и клѣтчатки нѣкоторое количество бѣлковъ, сахара, высшихъ углеводовъ, жира и пр., высоложенная стружка, называемая обыкновенно жомомъ, можетъ составлять кормовое вещество для скота, но послѣ выхода изъ диффузора масса ея содержитъ только 4—6% сухихъ веществъ; прессованіе жома и имѣетъ цѣлью удалить нѣкоторое количество воды. На рис. 168 и 169 изображенъ прессъ для жома. Жомъ постукаетъ съ элеватора въ воронку *А* сверху и передвигается постепенно книзу изъ верхней цилиндрической части сосуда *В* въ постепенно суживающуюся коническую его часть; передвигается онъ, сдавливаясь при этомъ все болѣе и болѣе насаженными по спирали на медленно вращающійся валъ *Д* кулаками или пластинами *С*, и, наконецъ, выталкивается изъ конуса черезъ щель *В*; вода, отдѣляющаяся при этомъ отъ жома, проникаетъ черезъ отверстія, сдѣланные въ кожухѣ, окружающемъ валъ, и выводится оттуда по трубѣ *С*.

Вышедшій изъ прессовъ жомъ содержитъ все-таки около 90% воды, сухихъ веществъ около 10%; клѣтчатки 2,4%, безазотистыхъ веществъ 6% (сахара 0,5%), бѣлковъ 0,9%, жира 0,05%, солей 0,6%. Такъ какъ безазотистыя вещества жома довольно легко переваримы, то жомъ и представляетъ собой сравнительно цѣнное кормовое вещество; его складываютъ большими кучами въ широкія и неглубокія канавы, устраивая въ нихъ стокъ для воды. Въ такихъ кучахъ, прикрытыхъ или открытыхъ, жомъ сохраняется; онъ подвергается при этомъ кислому броженію, часть его при этомъ разлагается и потому такой

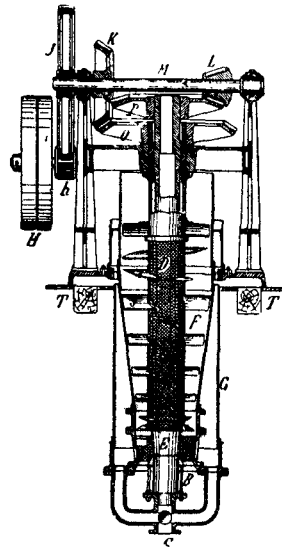


Рис. 168.

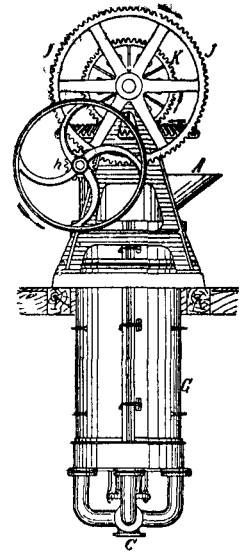


Рис. 169.

сырой жомъ долженъ быть скормленъ сравнительно въ короткое время; если желаютъ жомъ сдѣлать удобосохраняемымъ и годнымъ для транспорта, то его высушиваютъ. Для этого устраиваются особыя сушильныя печи, состоящія изъ топки и нѣсколькихъ длинныхъ каналовъ; жомъ особыми приспособленіями передвигается послѣдовательно по этимъ каналамъ и все время перемѣшивается; по тѣмъ же каналамъ идутъ горячіе газы изъ топки; паръ и газы въ концѣ канала вытягиваются вентиляторомъ. Сухой жомъ содержитъ воды только 12—16%, можетъ долго сохраняться, не портясь, удобно транспортируется и поэтому представляетъ собой кормовое средство гораздо болѣе цѣнное, чѣмъ жомъ мокрый. Сухого жома получается около 6% по вѣсу свеклы, мокраго послѣ пресса—50%.

## 2) Очищеніе диффузионнаго сока.

Очищеніе диффузионнаго сока имѣетъ своей цѣлью удаленіе изъ сока возможно большаго количества несахара, такъ какъ несахаръ затрудняетъ выкристаллизовываніе сахара. Главнымъ очистительнымъ средствомъ для свекловичнаго сока является известь. Диффузионный сокъ представляетъ собой жидкость, почти непрозрачную отъ висящей въ немъ мути и отъ темной окраски, приобретаемой сокомъ при соприкосновеніи съ воздухомъ; вслѣдствіе липкости и слизистости диффузионный сокъ очень трудно фильтруется черезъ фильтровальную бумагу. Реакція сока слабо-кислая, доброкачественность его обыкновенно только немного выше доброкачественности сока, отжатого изъ свеклы. Если къ диффузионному соку, нагрѣвши его, прибавить извести и перемѣшать съ ней, образуется осадокъ, состоящій изъ извести и нѣкоторой части несахара, бывшаго въ сокѣ. Осадокъ этотъ увлекаетъ съ собой механически взвѣшенную въ сокъ муť и надъ осадкомъ остается совершенно прозрачный сокъ, слабо окрашенный въ желтоватый цвѣтъ, потерявшій свою слизистость и потому легко фильтрующійся; доброкачественность такого сока будетъ, конечно, выше доброкачественности диффузионнаго сока; на примѣръ, съ 85 она можетъ подняться до 92, т. е. при дѣйствіи извести на диффузионный сокъ можно удалить 35—50% всего несахара, заключавшагося въ диффузионномъ сокѣ.

Такое очистительное дѣйствіе извести на сокъ заключается въ слѣдующемъ: съ сахаромъ известь даетъ растворимый сахаратъ, который, вступая во взаимный обмѣнъ съ солями (Na и K) органическихъ кислотъ, образуетъ растворимые сахараты этихъ металловъ и среднія известковыя соли органическихъ кислотъ, большая часть которыхъ нерастворима, почему и выдѣляется въ осадокъ. Известь осаждаетъ, кромѣ того, заключавшіеся въ сокѣ въ видѣ солей—желѣзо, магній, фосфорную и сѣрную кислоты, а также нѣкоторые углеводы, на примѣръ, пектины и пр., часть пигмента и муť, взвѣшенную въ сокѣ; при дѣйствіи извести разлагаются (съ выдѣленіемъ амміака) аспарагинъ и глютаминъ, съ образованіемъ известковыхъ солей аспарагиновой и глютаминовой кислотъ (растворимыхъ), а также нѣкоторые изъ бѣлковыхъ веществъ. Операция очищенія сока известью называется *дефекаціей*.

Для того, чтобы получить наибольшій очистительный эффектъ извести, всегда берется нѣкоторый избытокъ ея противъ нужнаго для указанныхъ выше реакцій количества, почему въ осадкѣ будетъ всегда нѣкоторое количество бѣдой извести; растворъ будетъ сильно щелочной отъ присутствія растворимыхъ сахаратовъ извести, кали и натра. Для разложенія этихъ сахаратовъ пользуются углекислотой, пропуская которую черезъ растворъ, получаютъ въ осадкѣ  $\text{CaCO}_3$ , въ растворѣ сахаръ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; эта операция обработки щелочнаго сока углекислотой называется *сатураціей*. Если подвергать дѣйствію углекислоты горячій сокъ, то  $\text{CaCO}_3$  выдѣляется въ мелко-кристаллическомъ видѣ; такой же видъ принимаетъ при нагрѣваніи и  $\text{CaCO}_3$ , который получается

при дѣйствіи  $\text{CO}_2$  на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выдѣлившуюся въ осадокъ, а эта кристалличность осадка имѣетъ существенное значеніе, такъ какъ безъ этого было бы очень трудно потомъ отфильтровывать сокъ отъ очень клейкаго осадка извести и несахара.

Дефекація и сатурація производятся обыкновенно слѣдующимъ образомъ: диффузионный сокъ пропускается сначала черезъ металлическія сита—волокну-удалители, которые задерживаютъ кусочки и волокна свеклы; ихъ удалять нужно потому, что при дѣйствіи извести на мякоть свеклы при нагреваніи въ растворъ переходитъ образующаяся при этомъ арабиново-известковая соль—очень вредный несахаръ. Послѣ этого диффузионный сокъ проходитъ черезъ *решофферъ*, приборъ, который можетъ быть устроенъ совершенно такъ же, какъ калоризаторы при диффузорахъ, только решофферу придаются большіе размѣры; въ немъ сокъ нагревается до  $75-80^\circ \text{Ц.}$  для того, чтобы свернуть заключаю-

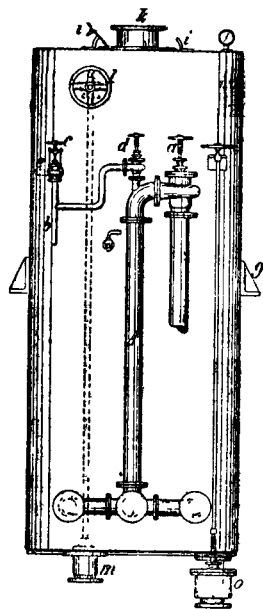


Рис. 170

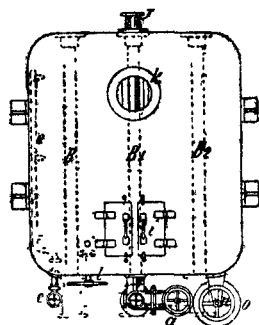


Рис. 172.

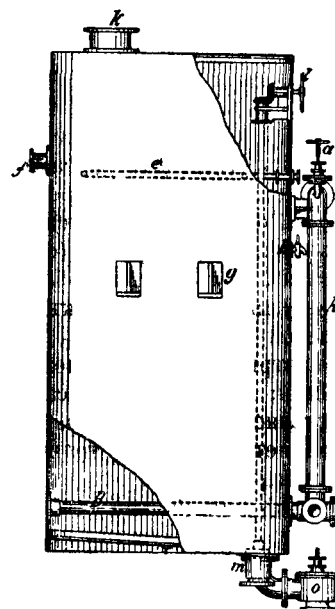


Рис. 171.

щіяся въ сокъ бѣлковыя вещества. Затѣмъ сокъ поступаетъ въ особый сосудъ, снабженный мѣшалкой, гдѣ къ соку прибавляется известь и съ нимъ перемѣшивается; отсюда сокъ вмѣстѣ съ известью спускается въ сатураціонный котель. Сатураціонный котель—железный ящикъ (рис. 170—171), емкостью 8—12 куб. метровъ, на верхней крышкѣ его труба, проходящая черезъ крышу завода для отведенія выдѣляющихся при сатураціи пара  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ ; при помощи трубъ *m* и *o* съ вентилями котель наполняется и опоражнивается. Углекислота приводится широкой трубой *A* съ вентиляемъ *a*, труба эта внутри котла развѣтвляется на три трубы *B*, *B*<sub>1</sub>, *B*<sub>2</sub>, продыравленные мелкими отверстіями, черезъ которыя впускается въ сокъ углекислота. Для нагреванія сока внутри котла устраивается обыкновенно змѣевикъ и черезъ него пропускается паръ; черезъ трубку *e* пускаютъ паръ сверхъ жидкости, когда нужно разбить пѣну, образующуюся при сатураціи въ большомъ количествѣ; котель снабжается герметическимъ лазомъ для очистки. Устанавливается котель на балкахъ при помощи приклепанных лапъ *g*.

Какъ было уже указано, известь прибавляется къ соку всегда значительный избытокъ въ сравненіи съ тѣмъ ея количествомъ, которое необходимо,

чтобы произвести указанные выше реакции; обыкновенно извести прибавляют 2—3% по весу свеклы; известь прибавляется или сухая—в вид кусков (в этомъ случаѣ отвлѣщенное количество извести погружается въ сокъ въ желѣзной корзинѣ), или в вид порошка, или, чаще, в вид известковаго молока плотностью 20—25° Бѣ. Насыщеніе углекислотой сока, обработаннаго известью, никогда не доводится до нейтральной реакціи: сокъ долженъ оставаться нѣсколько щелочнымъ, такъ какъ при нейтральной реакціи часть веществъ, выдѣлившихся изъ сока въ осадокъ въ щелочномъ растворѣ, могла бы опять перейти въ растворъ; нейтральный сокъ легко могъ бы подвергаться закисанію; по достиженіи нейтральной реакціи углекислота начала бы инвертировать сахаръ; поэтому во время сатураціи отъ сока берутся постоянно пробы и въ отфильтрованномъ отъ осадка сокѣ опредѣляется титрованіемъ кислотой щелочность, т. е. содержаніе въ растворѣ СаО. Обыкновенно въ свекловичномъ сокѣ послѣ defeкации и сатураціи остается щелочность, отвѣчающая 0,02—0,03% извести въ 100 частяхъ сока. Но этого достигаютъ не сразу: сатурацію производятъ въ 2—3 приема. Сначала къ соку, нагрѣтому до 75—80° Ц., прибавляютъ около  $\frac{3}{4}$  всего количества извести и пропускаютъ углекислоту, нагрѣвая при этомъ жидкость не выше 90° Ц., до тѣхъ поръ, пока щелочность будетъ 0,10—0,12%; затѣмъ сокъ вмѣстѣ съ осадкомъ спускается изъ сатураціоннаго котла и перекачивается на фильтрпрессы—приборъ, на которомъ сокъ отфильтровывается отъ осадка. Отфильтрованный отъ осадка сокъ перекачивается въ другой (совершенно такой же) сатураціонный котелъ (2-я сатурація), здѣсь къ соку добавляется остальная известь— $\frac{1}{4}$  всей, предназначенной для очищенія сока, сокъ нагрѣвается здѣсь до кипѣнія, сатурируется углекислотой до 0,02—0,03% щелочности, опять доводится до кипѣнія и затѣмъ на фильтрпрессахъ отдѣляется отъ осадка. Иногда работу ведутъ съ 3-мя сатураціями; тогда на 2-й сатураціи щелочность доводится до 0,04—0,05%, сокъ отдѣляется отъ осадка, переводится въ 3-й котелъ, гдѣ уже извести не прибавляется, а сокъ только сатурируется до 0,02% щелочности, кипятится и затѣмъ снова фильтруется. Это раздѣленіе процессовъ defeкации и сатураціи на двѣ или на три стадіи производится въ виду слѣдующихъ причинъ: при большомъ количествѣ извести и осадка на 1-й сатураціи было бы трудно получать низкую щелочность; часто сокъ пересатурировался бы; нѣкоторые изъ веществъ, выдѣлившихся въ осадокъ въ сильно щелочномъ растворѣ, переходили бы опять въ растворъ по мѣрѣ приближенія къ нейтральной реакціи; необходимое для полнаго дѣйствія извести кипяченіе съ ней сока способствовало бы также переходу въ растворъ части осадка. Поэтому на 1-й сатураціи щелочность доводится только до 0,1% и сокъ нагрѣвается только до 90° Ц., затѣмъ уже, по отдѣленіи сока отъ осадка, понижаютъ его щелочность и подвергаютъ кипяченію; кипяченіе необходимо и послѣ сатураціи, чтобы разложить растворимый двууглекислый кальцій, переводя его въ среднюю нерастворимую соль. Иногда 3-ю сатурацію производятъ не углекислотой, а сѣрнистымъ газомъ, при чемъ достигается лучшее обезцвѣченіе сока; сѣрнистокислый кальцій выдѣляется въ осадокъ, а образующіеся вмѣсто углекислыхъ сѣрнистокислыя щелочи меньше задерживаютъ потомъ кристаллизацію сахара.

Нужныя для сахарнаго производства известь и углекислота добываются одновременно разложениемъ известняка  $\text{CaCO}_3$  въ особыхъ шахтныхъ известеобжигательныхъ печахъ (см. рис. 92 на стр. 199). Известнякъ загружается въ печь сверху слоями, чередующимися со слоями кокса; воздухъ для поддержанія горѣнія приводится снизу; по мѣрѣ сгоранія кокса и разложенія при этомъ известняка на СаО и  $\text{CO}_2$  масса опускается книзу, а сверху загружаются новые слои кокса и известняка; обожженная известь выгружается периодически снизу печи черезъ особая выгребныя отверстія. Углекислота, получившаяся отъ горѣнія кокса и разложенія известняка, вмѣстѣ съ N изъ воздуха, введеннаго въ печь для горѣнія, а также небольшими количествами О и СО, отсасывается насосомъ черезъ трубу Н; количество  $\text{CO}_2$  въ смѣси 25—31%. Газы идутъ нѣкоторое разстояніе по широкой желѣзной трубѣ, при чемъ значительно охлаждаются воздухомъ, а затѣмъ входятъ въ промыватель; обычно

венный промыватель для газа—небольшая закрытая башня, раздѣленная внутри двумя-тремя горизонтальными рѣшетками, на которыя накладываются слои кокса, известняка или битого кирпича; сверху на нихъ постоянно течетъ вода. Газы входятъ снизу, проходятъ между кусками кокса навстрѣчу водѣ, при чемъ охлаждаются и очищаются отъ пыли. Труба, выводящая газы изъ промывателя, соединена съ насосомъ или инжекторомъ, который высасываетъ газы изъ печи черезъ промыватель и затѣмъ вгоняетъ его въ сатурационные котлы. Вынутая изъ печи известь послѣ того, какъ остынетъ, дробится и просѣивается на ситахъ, если употребляется въ видѣ порошка, или гасится въ творялахъ съ ситами для отдѣления известкового молока отъ камней или кусковъ необожженного известняка.

Указанный способъ обжиганія известняка при пересловиваніи его съ топливомъ требуетъ очень чистаго топлива, иначе его зола будетъ сильно загрязнять известь и вмѣстѣ съ тѣмъ сокъ, съ которымъ известь будетъ смѣшиваться; поэтому обыкновенно къ печи приставляютъ внизу нѣсколько топокъ, гдѣ и сжигается топливо; горячіе газы изъ нихъ входятъ во внутреннюю полость печи и, накаливая загруженный въ печь известнякъ, разлагаютъ его; еще лучше вмѣсто топокъ поставить генераторы и сжигать въ самой печи генераторные газы, приводя внутрь печи нужный для полного сгорания воздухъ.

Сѣрнистый газъ, если его употребляютъ на 2-ю или 3-ю сатураціи, получаютъ, сжигая сѣру въ небольшой чугунной печкѣ; воздухъ для сжиганія сѣры втягивается инжекторомъ, который затѣмъ вгоняетъ сѣрнистый газъ въ сатурационный котель.

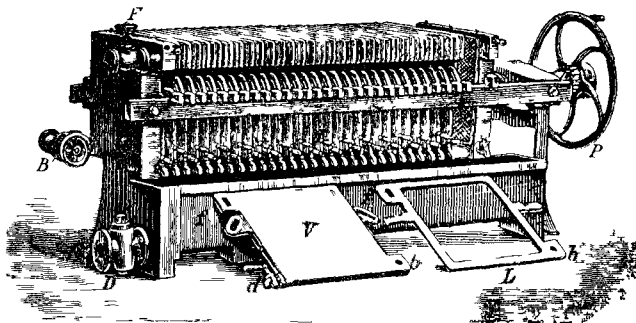


Рис. 173

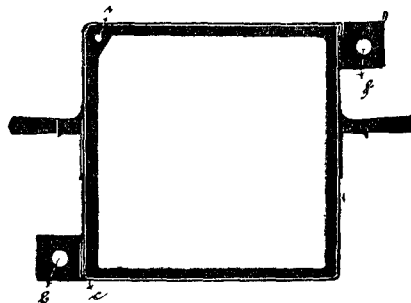


Рис. 174.

### Фильтр прессы.

Фильтрпрессомъ называется приборъ, на которомъ отдѣляется сокъ отъ осадковъ, образовавшихся въ сатурационныхъ котлахъ. Фильтр-прессъ (рис. 174) состоитъ изъ ряда квадратныхъ чугунныхъ плитъ или рамъ, которыя при помощи особыхъ приливовъ—ручекъ—навѣшиваются на два параллельныхъ бруска, укрепленныхъ на массивныхъ подставкахъ. Рамы двухъ родовъ: однѣ—настоящія рамы (рис. 174), другія имѣютъ внутри рамы доску (V и V<sub>1</sub>, рис. 175 и 176), покрытую съ обѣихъ сторонъ бороздками; бороздчатая доска покрыта съ обѣихъ сторонъ крѣпкой проволоочной сѣткой (рис. 175 и 177). Эти рамы одѣваются сверху салфеткой изъ плотной джутовой или хлопчатобумажной ткани; рамы навѣшиваются чередуясь, т. е. по обѣ стороны рамы, покрытой салфеткой, будутъ находиться рамы пустотѣлыя, и затѣмъ сильно сжимаются винтомъ съ рукояткою Р; сжатая выступающими краями (рис. 177) рамъ салфетки образуютъ прокладки, не пропускающія жидкости. Всѣ рамы снабжены приливомъ съ отверстиемъ b посрединѣ; когда рамы свинчены, эти отверстія составляютъ сплошной каналъ. Въ каждой пустотѣлой рамѣ этотъ каналъ b сообщается при помощи бокового, перпендикулярнаго къ оси канала b, канала (см. рис. 173) съ внутренней полостью рамы. Сокъ вмѣстѣ съ осадкомъ забирается изъ сатураціоннаго котла особымъ насосомъ и нагнетается въ каналъ b, откуда по каналцамъ с онъ вступаетъ во внутреннюю полость пустотѣлыхъ рамъ L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> и т. д. Осадокъ остается въ этой полости, жидкость же фильтруется черезъ ткань обѣихъ соседнихъ рамъ, стекаетъ по бороздкамъ досокъ V въ открытые краны (рис. 178) 1, 2, 3, 4 и выходитъ изъ фильтрпресса.

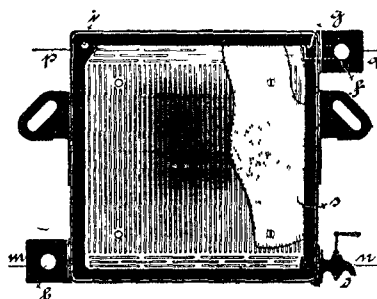


Рис. 175.

Когда пустотѣлыя рамы наполнились осадкомъ и жидкость прекращаетъ вытекать изъ краниковъ, запирается вентиль *B* (рис. 178) на трубѣ, приводящей сокъ съ осадкомъ, и производится вытѣснение изъ остатка задержавшагося тамъ сока водой и отмываніе осадка отъ этого сока: безъ этой операціи вмѣстѣ съ осадкомъ выбрасывалось бы много сахара.

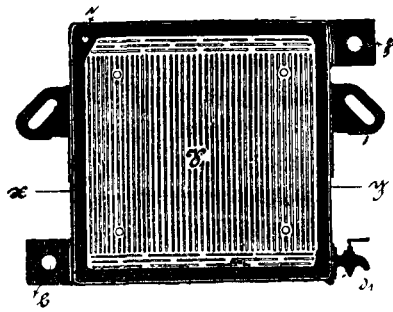
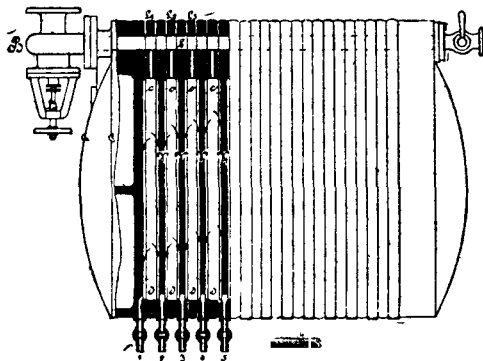
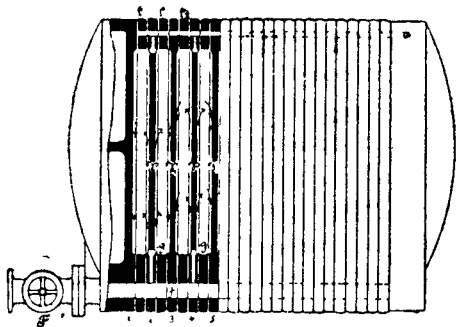


Рис. 176.



Рис. 177.

Рис. 178. Горизонтальный разрезъ по *m—n* снизу.Рис. 179. Горизонт. разрезъ по *p—q* сверху.

Для этого открываютъ вентиль *F* (рис. 179) на трубѣ, приводящей воду; вода вступаетъ тогда въ каналъ *f* (рис. 174—179), устроенный въ особомъ приливѣ рамы; этотъ каналъ не имѣетъ сообщенія съ внутренними полостями пустотѣлыхъ рамы, съ внутренней же полостью рамы одѣтыхъ имѣетъ сообщеніе черезъ каналъ *g* (рис. 173) поочередно, т. е. имѣетъ сообщеніе съ рамой *V* и не имѣетъ съ рамой *V*<sub>1</sub>; вода вступаетъ внутрь рамы *V* по обѣ стороны бороздчатой доски, проникаетъ черезъ полотно, черезъ толщу осадка въ пустотѣлыхъ рамахъ, черезъ полотно на рамахъ *V*<sub>1</sub> и изъ внутренней полости послѣднихъ выходитъ черезъ краники 1, 3, 5. Краны 2, 4, 6 держатся закрытыми; *i*—воздушный каналъ, оканчивающійся краникомъ, служитъ для удаленія воздуха изъ фильтрпресса при его наполненіи жидкостью. Вода для отмыванія грязи отъ сахарсодержащаго сока идетъ, слѣдовательно, по направленію, обратному тому, по которому раньше шелъ сокъ; если бы пустить воду по тому же направленію, что и сокъ, т. е. черезъ каналъ *b*, то отмываніе шло бы очень плохо, такъ какъ вода стала бы проникать черезъ толщу осадка неравномѣрно, а только въ отдѣльныхъ, наиболѣе промытыхъ сокомъ, мѣстахъ. По окончаніи промыванія фильтрпрессъ развинчивается, рамы отодвигаются одна отъ другой, осадокъ выбрасывается изъ пустотѣлыхъ рамы и затѣмъ фильтрпрессъ снова свинчивается и поступаетъ въ работу.

Существуютъ еще фильтрпрессы камерные, въ которыхъ пустотѣлыхъ рамы нѣтъ (рис. 180) и края рамы больше выступаютъ надъ бороздчатой доской (рис. 181). Сокъ съ осадкомъ вводится въ каналъ *b*, расположенный посрединѣ (рис. 181); каналъ *f* приводитъ воду для промыванія осадка, онъ сообщается съ внутренней полостью только у нечетныхъ рамы; *i*—воздушный каналъ. Полотно одѣвается съ обѣихъ сторонъ всѣхъ рамы, при чемъ посрединѣ, гдѣ приходится каналъ *b*, въ полотнѣ дѣлаются соответственные вырѣзы; жидкость, входя по каналу *b* и проникая черезъ полотно, оставляетъ осадокъ между полотнами двухъ сосѣднихъ рамы.

На фильтрпрессахъ остается осадокъ, называемый фильтрпресной или сатурационной грязью, котораго собирается и удаляется изъ завода 8—10% по вѣсу свеклы (3—4 части на 1 часть прибав-

ленной къ соку извести). Въ этой грязи, если бы ея не промывать въ фильтрпрессѣ водой, оставалось бы 50—55% по ея вѣсу сока, содержащаго сахаръ. Если въ фильтрпрессы впустить паръ по тому же направленію, по которому

впускался сокъ, то часть сока вытѣснится, но его останется въ грязи все-таки 35—40% по ея вѣсу; составъ такой грязи будетъ приблизительно слѣдующій:

|                                                                           |                          |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Органическихъ веществъ                                                    | 10,89%, въ нихъ N—0,62%. |
| Сахару . . . . .                                                          | 3,06                     |
| Гипса . . . . .                                                           | 0,86                     |
| Хлористыхъ щелочей . . .                                                  | 0,40                     |
| K <sub>2</sub> O . . . . .                                                | 0,20                     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .                                   | 1,23                     |
| MgO . . . . .                                                             | 0,91                     |
| CaCO <sub>3</sub> . . . . .                                               | 24,06                    |
| Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .                                             | 2,86                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 4,2                      |
| Воды . . . . .                                                            | 51,33                    |

Если грязи такого состава получится 8% по вѣсу свеклы, то сахару останется въ грязи и будетъ потеряно 0,245% (по вѣсу свеклы); иногда его остается въ грязи больше 0,3%; промывая эту грязь въ фильтрпрессѣ водой указаннымъ выше способомъ, можно понизить содержание сахара въ грязи до 1% (по вѣсу грязи); для такого промыванія нужно взять столько воды, что получится промоевъ 70—80% по вѣсу грязи (часть воды, взятой для промыванія, задержится грязью). Дальше указанного промываніе обыкновенно не ведется, такъ какъ водой будетъ извлечено изъ грязи много несахара, который поступитъ въ сокъ и будетъ понижать его доброкачественность.

Фильтрпрессная грязь, заключая въ себѣ, какъ видно изъ приведеннаго выше состава одного образца грязи, фосфорную кислоту, азотъ и калий, представляетъ собой довольно цѣнное удобрение: съ этой грязью можетъ быть возвращена почвѣ почти вся фосфорная кислота, взятая изъ нея свеклой.

Отдѣленіе сока отъ грязи на фильтрпрессахъ производится подъ давленіемъ 2—2,5 атмосферъ, вслѣдствіе чего процессъ этотъ совершается довольно быстро, но всегда при этомъ черезъ ткань продавливается нѣкоторое количество очень мелкой мути. Для удаленія изъ сока послѣдней производится еще разъ фильтрованіе сока черезъ плотную ткань, но подъ очень малымъ давленіемъ; фильтры, на которыхъ производится такое фильтрованіе, называются *механическими фильтрами*. Существуетъ множество конструкций такихъ фильтровъ. Типичный механический фильтр представляетъ собой ящикъ съ запирающейся герметически крышкой; въ ящикѣ подвѣшенъ рядъ гофрированныхъ металлическихъ пластинъ; къ каждой пластинѣ прикрѣплена трубочка, проходящая другимъ своимъ концомъ черезъ стѣнку ящика и оканчивающаяся на-

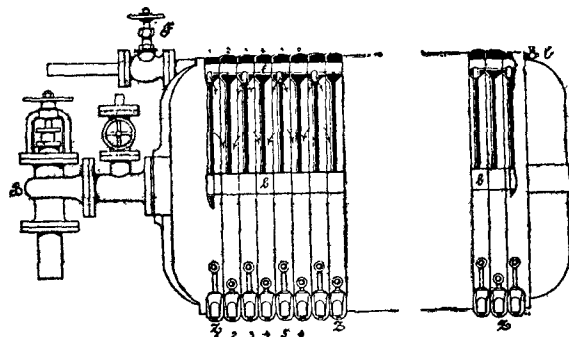


Рис. 180.

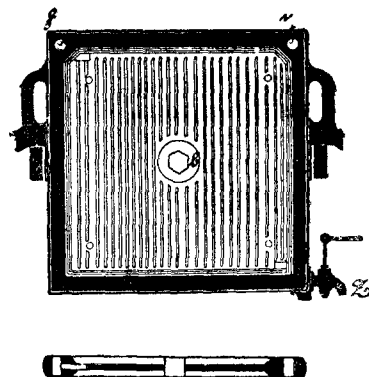


Рис. 181.

ружи краникомъ; гофрированная пластина вмѣстѣ съ частью трубочки, прилегающей къ пластинѣ, обшивается плотной фильтровальной тканью. Сокъ выпускается въ ящикъ снизу; наполняя ящикъ, онъ проникаетъ черезъ ткань, по желобкамъ пластины достигаетъ до открытаго отверстія трубочки и по ней, отфильтрованный, выходитъ изъ фильтра; мелкій осадокъ, ничѣмъ не прижимаемый въ ткани, не проходитъ черезъ нее, а постепенно садится на дно ящика. Иногда для механической фильтраціи сока пользуются вмѣсто описанныхъ фильтровъ фильтрами песочными.

Фильтрование черезъ полотняные или песочные фильтры получило названіе механической фильтраціи сока, въ отличіе отъ фильтрованія его черезъ костяной уголь, которое примѣнялось въ свеклосахарномъ производствѣ до 1890 г.; при фильтраціи черезъ уголь, кромѣ задерживанія взвѣшенныхъ частицъ, происходитъ удаленіе изъ сока нѣкоторыхъ растворенныхъ въ немъ веществъ. Примѣненіе именно костяного угля (называемаго часто—*крупкой*) обуславливается его болѣе сравнительно съ другими пористыми и порошковатыми тѣлами способностью къ поглощенію пигмента, окрашивающаго свекловичный сокъ, и къ поглощенію нѣкоторыхъ солей и органическихъ веществъ, заключающихся въ свекловичномъ сокѣ послѣ очищенія его известью. При фильтрованіи сока черезъ уголь, послѣднимъ задерживается муть, прошедшая черезъ полотно, поглощается значительная часть пигмента, почему сокъ получается болѣе безцвѣтнымъ; разлагается известковый растворимый сахаратъ, при чемъ известъ переходитъ въ поракъ угля въ  $\text{CaCO}_3$ , который задерживается углемъ; поглощается углемъ и большая часть солей кальція и органическихъ кислотъ; поглощаются углемъ небольшія количества щелочныхъ солей и сахара.

Костяной уголь получается обжиганіемъ очищенныхъ и обезжиренныхъ предварительно костей; обжиганіе производится въ вертикальныхъ ретортахъ, въ которыя раздробленная на довольно крупныя куски кость загружается сверху черезъ отверстія, закрываемыя потомъ крышкой. Верхняя часть реторты снабжается трубкой для отвода продуктовъ перегонки органическихъ веществъ кости, изъ которыхъ амміакъ и щавистыя соединенія улавливаются иногда въ поглотителяхъ съ сѣрной кислотой и растворомъ желѣзнаго купороса; средняя часть ретортъ проходитъ черезъ топку и охватывается ея пламенемъ; нижняя часть ретортъ, наоборотъ, защищена каменной кладкой отъ пламени и служитъ холодильникомъ для остыванія прокаленной и оскѣвшей внизъ кости; время отъ времени открывается задвижка въ нижнемъ концѣ реторты и нѣсколько остывшій уголь выгружается небольшими порціями. Составъ костяного угля:

|                                                  |               |        |
|--------------------------------------------------|---------------|--------|
| C . . . . .                                      | 6             | — 9%   |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . . . . .           | .75           | — 80%  |
| $\text{CaCO}_3$ . . . . .                        | 6             | — 8%   |
| $\text{CaSO}_4$ . . . . .                        | 0,1           | — 0,3% |
| $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . . . . .           | 0,8           | — 1,5% |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ } | . . . . . 0,5 | — 1,5% |
| Песку и пр. }                                    |               |        |

Поглотительная способность угля зависитъ не только отъ пористой структуры его, но отчасти отъ состава его: лишенная углерода обожженная кость, сохраняя ту же структуру, далеко не обладаетъ такой поглотительной способностью.

Фильтрованіе сока черезъ костяной уголь производится въ особыхъ фильтрахъ—желѣзныхъ цилиндрахъ (5—10 метр. высотой, 0,6—1 метра діаметромъ), съ отверстіями сверху и снизу (для загрузки и выгрузки угля), запираемыми герметически крышками. Рядъ такихъ фильтровъ соединяется ме-



жду собой перепускными, снабженными вентилями, трубами (нижняя часть предыдущаго съ верхней частью послѣдующаго), подобно диффузионной батарее, т. е. такъ, что каждый фильтр можетъ быть выключенъ изъ остальной батареи для выгрузки загрязнивагося угля, нагрузки его свѣжимъ и т. д.; каждый фильтр снабженъ, кромѣ того, трубами, приводящими паръ и воду.

Уголь загружается въ кускахъ величиной въ орѣхъ или горошину (не порошок), затѣмъ въ фильтр впускается паръ, чтобы нагрѣть его; спустивши сконденсировавшуюся изъ пара воду, пускаютъ въ фильтр горячій сокъ, при чемъ онъ проходитъ послѣдовательно рядъ фильтровъ; чѣмъ больше количество употребленнаго для фильтрованія угля и чѣмъ больше время соприкосновения сока съ углемъ, тѣмъ болѣе эффектъ очищенія сока. Фильтръ остается въ батарее до тѣхъ поръ, пока сокъ, выходящій изъ фильтра, не станетъ такъ же окрашенъ, какъ сокъ, въ него входящій, что указываетъ на то, что уголь въ данномъ фильтрѣ уже загрязненъ и не поглощаетъ больше ничего изъ сока. Тогда сокъ изъ фильтра вытѣсняется теплой водой, фильтр промывается этой же водой, затѣмъ загрязненный уголь выгружается и подвергается оживленію, т. е. очищенію отъ поглощенныхъ имъ изъ сока веществъ; оживленный уголь снова поступаетъ въ работу.

Оживленіе угля состоитъ въ томъ, что поглощенные углемъ соли и отложившійся въ порахъ угля  $\text{CaCO}_3$  растворяются при обработкѣ угля слабой соляной кислотой, а органическій несахаръ разлагается частью броженіемъ, частью прокаливаніемъ. Для этого уголь, выгруженный изъ фильтра, помѣщается въ большія деревянные кади, куда наливается слабая соляная кислота (не крѣпче 10/0); жидкость должна покрывать весь уголь, но соляной кислоты берется столько, сколько нужно для растворенія отложившагося въ углѣ  $\text{CaCO}_3$ , не больше, такъ какъ иначе растворялись бы и тѣ 6—8%  $\text{CaCO}_3$ , которые входятъ въ составъ самого костяного угля, и уголь разсыпался бы и разрушился. Когда реакція соляной кислоты съ  $\text{CaCO}_3$  кончится (8—10 часовъ), жидкость спускается изъ кади, уголь промывается водой и затѣмъ кади съ углемъ остаются стоять налитыя водой еще нѣсколько сутокъ (4—5); при этомъ въ жидкости происходитъ броженіе, которому подвергаются (разлагаясь при этомъ) сахаръ и другія органическія вещества, поглощенные изъ сока углемъ. Броженіе, сначала спиртовое, смѣняется затѣмъ уксусно-молочно-кислымъ и, наконецъ, гнилостнымъ; жидкость спускается изъ кадей, уголь промывается нѣсколько разъ водой въ кадахъ; затѣмъ онъ вынимается и промывается еще на наклонныхъ сотрясающихся ситахъ. Послѣ промыванія уголь подвергается кипяченію съ водой, содержащей  $\text{NH}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и ѣдкую щелочь, при чемъ растворяются нѣкоторые изъ органическихъ веществъ, нерастворимыхъ въ простой водѣ; кипяченіе же съ содой производится по временамъ для удаленія гипса, накапливагося въ углѣ и составляющаго очень вредную для него примѣсь.

Оставшіяся еще въ углѣ органическія вещества удаляются прокаливаніемъ, но раньше нужно удалить изъ угля воду. Для этого уголь въ закрытомъ желѣзномъ цилиндрѣ пропаривается до тѣхъ поръ, пока вытѣснится вся вода изъ поръ, и затѣмъ уголь раскладывается тонкимъ слоемъ на плитѣ, подогреваемой снизу отходящими топочными газами. Для прокаливанія уголь загружается въ желѣзные узкіе цилиндры, вмазанные въ печь такъ, что подвергается дѣйствію пламени только средняя ихъ часть, нижняя же служитъ для охлажденія угля; уголь не долженъ подвергаться температурѣ выше 500°C, иначе онъ спекается.

Фильтрованію черезъ уголь подвергается сокъ послѣ сатурацій; часть его сначала сгущаютъ до опредѣленной плотности, и уже полученный сиропъ пускается на фильтры; послѣдній пріемъ можно считать болѣе правильнымъ, такъ какъ абсолютное количество веществъ, поглощаемыхъ костянымъ углемъ,

больше при большемъ ихъ содержаніи въ фильтруемомъ растворѣ; иногда фильтруютъ и сокъ, и сиропъ. Хотя правильно проведенная фильтрація черезъ уголь даетъ очень хорошее очищеніе и обезцвѣчиваніе соковъ, тѣмъ не менѣ эта фильтрація постепенно вывелась изъ практики свеклосахарныхъ заводовъ: 1) костяной уголь—матеріалъ довольно дорогой, нѣкоторая часть его разрушается при каждомъ оживленіи (растворяется соляной кислотой, дробится при разгрузкѣ и нагрузкѣ, на мойкѣ и т. д., сгораетъ и разсыпается въ порошокъ при прокаливаніи); хорошіе результаты угольная фильтрація даетъ при употребленіи значительнаго количества угля; 2) угольная фильтрація сильно усложняетъ и замедляетъ производство и вызываетъ значительные лишніе расходы (соляная кислота, топливо для прокаливанія, паръ, вода, лишніе рабочіе и т. д.); кромѣ того, работа по оживленію угля очень негигіенична: сильно заражаются воздухъ и сточныя воды.

Правильно и тщательно проведенныя дефекація и сатурація вмѣстѣ съ механической фильтраціей даютъ въ настоящее время настолько хорошіе результаты, что примѣненіе угольной фильтраціи ни въ какомъ случаѣ не можетъ окупаться.

### 3. Сгущеніе сока.

Послѣ очищенія получается сокъ довольно жидкій; содержащій 12—14% сухихъ веществъ по ареометру Брикса, этотъ сокъ долженъ быть сгущенъ до 90° по Бриксу, т. е. до плотности, при которой сахаръ будетъ выкристаллизовываться изъ раствора. Количество воды, которое нужно для этого выпарить, весьма значительно; по вѣсу переработанной свеклы сока изъ диффузионной батареи получается около 120%; около 10% (по вѣсу свеклы) вводится въ сокъ воды съ известковымъ молокомъ, около 8% воды отъ промыванія грязи на фильтр-прессахъ (при фильтраціи черезъ уголь раньше прибавлялось еще 15—17% воды отъ промыванія угольныхъ фильтровъ); слѣдовательно, на 1000 кгр. переработанной свеклы можетъ получаться до 1500 кгр. сока въ 10—12° Брикса, т. е. содержащаго 150—170 кгр. сухихъ веществъ и 1380 кгр. воды. Если этотъ сокъ сконцентрировать до 90° Брикса, то массы такой плотности получится  $\frac{150 \times 100}{90} = 166$  кгр., воды же для этого нужно будетъ выпарить 1500—166=1334 кгр. (средній заводъ перерабатываетъ въ сутки 400,000—600,000 кгр. свеклы).

Сгущеніе сока производится въ двѣ стадіи: въ первую сокъ съ 9—12° Брикса сгущается до 50—55° Брикса; такой сокъ называется *сиропомъ*, а процессъ сгущенія сока въ сиропъ называется *выпариваніемъ сока*. Полученный сиропъ обыкновенно подвергается фильтраціи черезъ механическіе фильтры, которые отдѣляютъ отъ сиропа небольшой осадокъ несахара, выделяющагося изъ раствора при концентраціи его, и затѣмъ отдѣльно сгущается до выкристаллизовыванія сахара. Эта вторая стадія сгущенія сиропа называется *увариваніемъ*, а получаемая при этомъ густая кристаллическая масса называется *утифелемъ*.

*Выпариваніе.* Выпариваніе сока въ открытыхъ котлахъ на голомъ огнѣ оставлено уже давно, такъ какъ очень трудно было регулировать температуру и много сахара пригорало и разлагалось; сокъ выпаривается теперь въ особыхъ выпарныхъ аппаратахъ, которые обогрѣваются паромъ, при чемъ кипѣніе сока происходитъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, вслѣдствіе чего понижается температура кипѣнія сока и тѣмъ уменьшается разложеніе сахара.

По внѣшней формѣ различаютъ двѣ наиболѣе употребительныхъ системы выпарныхъ аппаратовъ—стоячіе (вертикальныя) и лежачіе (горизонтальныя); первые называются также Робертсовскими, по имени Роберта, выработавшаго

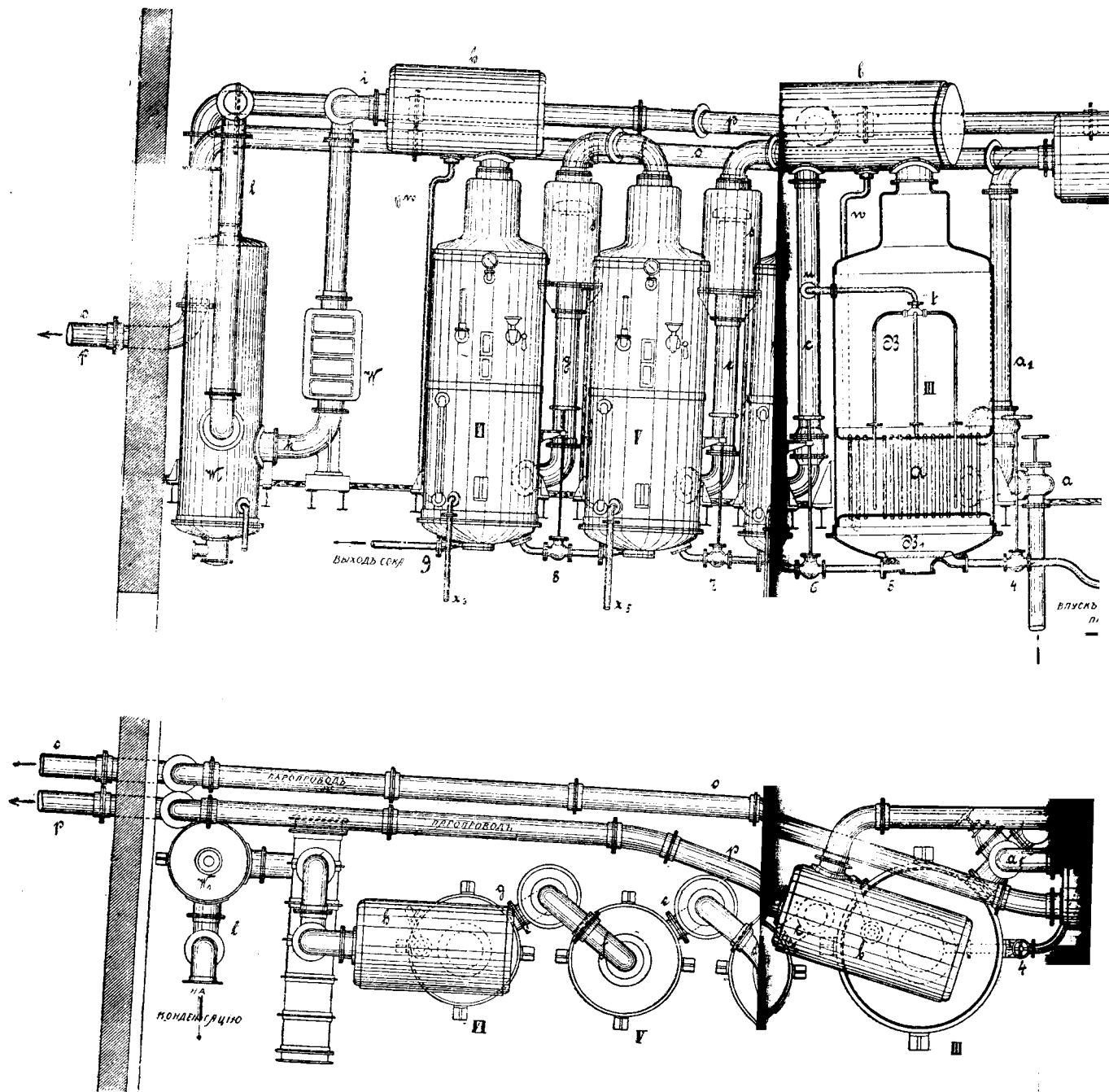


Рис. 182.

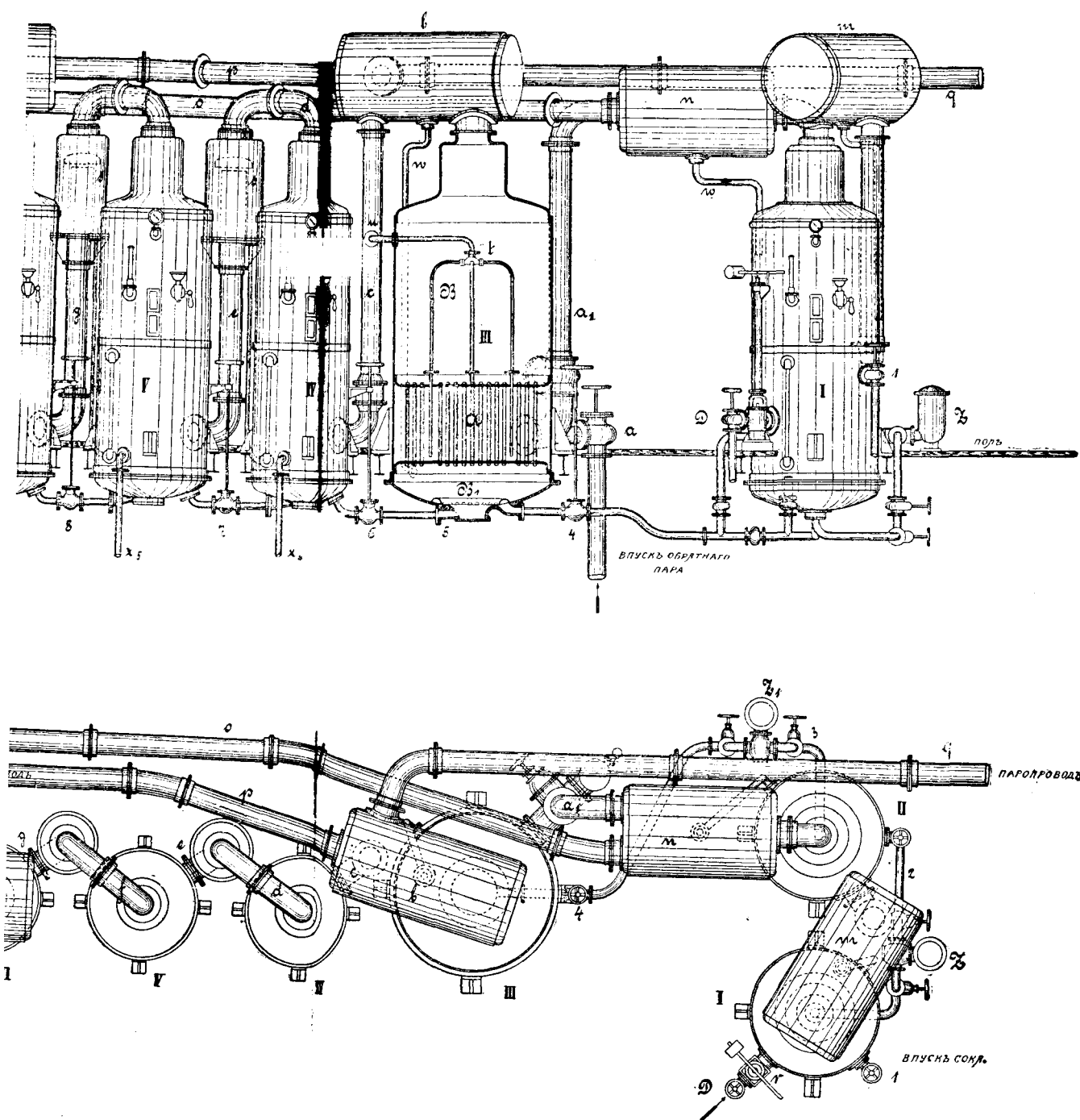


Рис. 182.

ихъ современную конструкцію, вторые называются также аппаратами Вельнера-Единека. На рис. 182 изображены шесть вертикальныхъ выпарныхъ аппаратовъ, соединенныхъ другъ съ другомъ трубами въ опредѣленной послѣдовательности.

Какъ видно изъ разрѣза III, рис. 182, выпарной аппаратъ представляетъ собой высокій желѣзный цилиндръ. Въ нижней половинѣ аппарата помѣщается нагревающая поверхность—паровая камера *A*, представляющая собой подвѣшенный внутри аппарата желѣзный ящикъ, сквозь верхнюю и нижнюю горизонтальныя стѣнки котораго проходятъ латунныя трубки, открытыя вверху и внизу. Внутри этого парового ящика впускается по особой трубѣ съ вентилемъ *a* паръ, которымъ производится нагреваніе сока, сокъ же входитъ въ аппаратъ снизу, наполняетъ его и поднимается по трубкамъ и между стѣнками аппарата и нагревн. камеры; сока впускается въ аппаратъ столько, чтобы онъ только небольшимъ слоемъ покрывалъ верхніе концы трубокъ. Теплота отъ пара передается соку черезъ стѣнки нагреваемой камеры и, главнымъ образомъ, черезъ стѣнки вертикальныхъ трубокъ; сокъ начинаетъ кипѣть, выдѣляющіеся при этомъ пары поднимаются въ верхнюю часть аппарата и затѣмъ по широкой трубѣ, снабженной ловушкой для отдѣленія увлеченныхъ парами капелекъ сока, идутъ въ конденсаторъ—приборъ, въ которомъ пары, охлаждаясь, сгущаются въ жидкость, вслѣдствіе чего внутри прибора создается извѣстное разрѣженіе, соотвѣтственно которому понижается и температура кипѣнія сока. Ловушка для отдѣленія и улавливанія капелекъ жидкости, увлеченныхъ паромъ, *b* представляетъ собой расширеніе трубы, по которой пары выходятъ изъ аппарата.

Выпариваніе сока будетъ совершаться тѣмъ успѣшнѣе, чѣмъ больше тепла будетъ передаваться отъ пара соку; количество же тепла, передаваемое въ единицу времени, будетъ выражаться формулой  $Q = Fc(T - t)$ ;  $Q$  обозначаетъ количество тепла, переходящаго отъ пара къ жидкости черезъ стѣнки трубокъ,  $F$ —нагревная поверхность (въ квадратныхъ метрахъ), черезъ которую совершается передача тепла,  $T$  и  $t$ —температуры обогрѣвающего пара и обогрѣваемой жидкости,  $c$ —коэффициентъ передачи тепла, выражающій количество тепла, передаваемое отъ пара жидкости въ 1 минуту черезъ 1 кв. метръ нагревной поверхности при разности температуръ пара и жидкости въ  $1^\circ \text{C}$ . Очевидно, что въ одну минуту тѣмъ больше будетъ передано тепла отъ пара жидкости, чѣмъ больше будетъ нагревная поверхность, чѣмъ больше разность температуръ пара и жидкости и чѣмъ больше будетъ коэффициентъ передачи тепла; послѣдній зависитъ отъ толщины стѣнки, черезъ которую происходитъ передача тепла, отъ теплопроводности металла, изъ котораго стѣнка сдѣлана, и отъ ряда факторовъ, изъ которыхъ наиболѣе значительнымъ является циркуляція обогрѣваемой жидкости, т. е. скорость обмѣна частицъ жидкости около поверхности нагреванія.

Стремленіе усилить циркуляцію сока въ выпарныхъ аппаратахъ и устранить вліяніе факторовъ, понижающихъ коэффициентъ передачи тепла, создало множество конструкцій и измѣненій въ деталяхъ устройства выпарныхъ аппаратовъ; наибольшимъ распространеніемъ, кромѣ описанныхъ выше вертикальныхъ аппаратовъ, пользуются аппараты: 1) горизонтальные, въ которыхъ обогрѣвающий паръ проходитъ внутри ряда латунныхъ горизонтальныхъ трубокъ, сокъ же окружаетъ трубки съ наружной ихъ стороны и 2) аппараты быстротечные. Въ послѣднихъ сокъ не задерживается въ аппаратѣ, а обѣжитъ непрерывнымъ тонкимъ слоемъ по трубкамъ, переходя изъ одной въ другую; эти трубки охватываются другими трубками, болѣе широкими; въ кольцеобразномъ пространствѣ между стѣнками трубокъ пропускается паръ.

Конденсаторъ—желѣзный цилиндръ, въ который по трубѣ *B* (рис. 183) входитъ паръ, выдѣляющійся изъ кипящаго въ выпарномъ аппаратѣ сока; въ тотъ же цилиндръ сверху по трубѣ *D* накачивается постоянно холодная вода. Вода, раздробляясь на тонкія струи о пластины *t* и *s*, течетъ навстрѣчу поднимающемуся пару, конденсируетъ его и стекаетъ внизъ по трубѣ *F*, откуда она, вмѣстѣ съ нѣкоторымъ количествомъ воздуха и другихъ газовъ, выдѣляющихся при кипѣніи сока, откачивается насосомъ (называемымъ „мокрымъ“ насосомъ). Гораздо чаще конденсаторъ соединяется съ „сухимъ“ насосомъ *P* (рис. 183), откачивающимъ по трубѣ *E* только газы, вода же стекаетъ по трубѣ *F*, спущенной концомъ въ резервуаръ съ водой, при чемъ труба дѣлается около 10,3 метровъ длинной (высота барометрическаго столба воды); при этомъ условіи вода всегда будетъ вытекать изъ цилиндра конденсатора и стоять въ трубѣ *F* на высотѣ, соотвѣтствующей разрѣженію въ выпарномъ аппаратѣ; чѣмъ больше воды поступаетъ въ конденсаторъ и чѣмъ ниже ея температура, тѣмъ большее разрѣженіе получится въ выпарномъ аппаратѣ.

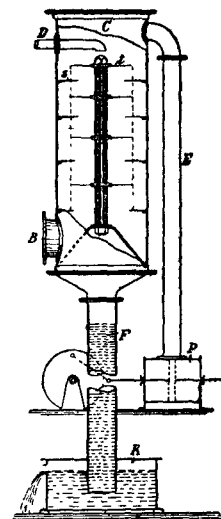


Рис. 183.

При работѣ въ выпарномъ аппаратѣ, соединенномъ съ конденсаторомъ, теплота обогрѣвающего пара, переданная соку, будетъ уноситься выдѣляющимися изъ него парами и затѣмъ будетъ передана водѣ, уходящей изъ конденсатора, т. е. потеряна. Рилье и Тишбейнъ предложили утилизировать эту теплоту для выпариванія же сока, что достигается слѣдующимъ образомъ: устанавливаются два, три, четыре или даже большее число выпарныхъ аппаратовъ. Въ первомъ аппаратѣ выпариваніе производится паромъ изъ парового котла или чаще отработавшимъ паромъ изъ паровыхъ машинъ (его температура обыкновенно  $112^{\circ}\text{C}$ .); пары кипящаго въ первомъ аппаратѣ сока направляются не въ конденсаторъ, а въ паровую камеру второго аппарата. Конденсируясь здѣсь, эти пары нагрѣваютъ находящійся въ этомъ аппаратѣ сокъ: парами, выдѣляющимися здѣсь, нагрѣвается сокъ въ третьемъ аппаратѣ и т. д., а изъ послѣдняго аппарата пары направляются въ конденсаторъ. Очевидно, что при такомъ устройствѣ выпарной станціи получается значительная экономія въ топливѣ, которое будетъ расходоваться для добыванія пара, обогрѣвающего первый аппаратъ; каждый изъ слѣдующихъ аппаратовъ будетъ обогрѣваться соковымъ паромъ предыдущаго аппарата и лишняго топлива для этого не потребуется. Соединенные указаннымъ парораспределеніемъ аппараты составляютъ выпарную станцію двойного, тройного и т. д. дѣйствія, смотря по тому, сколько аппаратовъ послѣдовательно связано между собой: чѣмъ большее число аппаратовъ будетъ входить въ составъ выпарной станціи, тѣмъ меньше потребуется рабочаго пара для выпариванія одного и того же количества сока. Если выпарной станціи завода приходится сгустить сока около  $150\%$  (по вѣсу переработанной свеклы) съ  $10^{\circ}$  Бр. до  $50^{\circ}$  Бр., т. е. выпарить около  $120\%$  воды, то для этого придется израсходовать пара при выпарныхъ аппаратахъ простаго дѣйствія (т. е. соединенныхъ прямо съ конденсаторомъ)  $125\%$ ; при аппаратахъ двойного дѣйствія  $61,22\%$ ; 3-го дѣйствія  $42,1\%$ ; 4-го— $31,7\%$ ; 5-го— $25,4\%$ ; 6-го— $21,22\%$ . При замѣнѣ простаго аппарата аппаратомъ двойного дѣйствія экономія въ рабочемъ парѣ будетъ  $125-61,22=63,74\%$ ; при замѣнѣ двойного аппарата тройнымъ  $61,22-42,1=19,12\%$ ; при дальнѣйшемъ введеніи каждаго лишняго аппарата экономія пара будетъ прогрессивно уменьшаться, почему обыкновенно и работаютъ съ аппаратами тройного или четверного дѣйствія, а не съ большимъ числомъ аппаратовъ, что сильно усложнило бы управленіе аппаратами, не давая значительнаго сбереженія пара.

На рис. 182 изображена выпарная станція четырехкорпусная, т. е. состоящая изъ четырехъ выпарныхъ аппаратовъ III, IV, V и VI, соединенныхъ между собой такимъ образомъ, что пары, выдѣляющіеся изъ корпуса III, идутъ для обогрѣванія корпуса IV; выдѣляющіеся здѣсь пары—для обогрѣванія корпуса V и т. д.; пары изъ корпуса VI по трубѣ *l* идутъ въ конденсаторъ. Аппараты I и II представляютъ собой соковары, гдѣ кипѣніе происходитъ подъ увеличеннымъ давленіемъ; аппаратъ I обогрѣвается черезъ трубу съ вентилемъ *D* паромъ изъ парового котла, аппаратъ II—паромъ, получаемымъ въ аппаратѣ I; паръ, выдѣляемый аппаратомъ II,—частью черезъ трубу *a*, идетъ на обогрѣваніе корпуса III, частью черезъ трубу *o* идетъ для обогрѣванія какой-нибудь другой станціи завода.

Сокъ поступаетъ на выпарную станцію черезъ вентиль 1 въ корпусъ I, изъ него черезъ вентиль 2 въ корпусъ II, черезъ вентиль 4 въ корпусъ III и т. д.; переходитъ онъ изъ одного корпуса въ другой благодаря меньшему давленію въ каждомъ слѣдующемъ корпусѣ, сравнительно съ предыдущимъ, и при этомъ постепенно концентрируется; изъ корпуса VI густой уже сиропъ выкачивается особымъ насосомъ.

Соковые пары, входя въ паровую камеру каждаго корпуса, отдавая свою теплоту соку, конденсируются; получающаяся при этомъ вода отдѣляется отъ пара и удаляется при помощи особыхъ приборовъ—автоматическихъ водоудалителей: паровая камера каждаго аппарата соединена съ такимъ водоудалителемъ. Вода, получающаяся отъ конденсаціи соковыхъ паровъ, называется аммиачной водой, такъ какъ заключаетъ въ себѣ небольшія количества амміака, получающагося какъ продуктъ разложенія бѣлковъ и амидовъ при нагрѣваніи щелочнаго сока; этой водой ( $\text{NH}_3$  скоро и легко выдѣляется), какъ чистой и горячее, выгодно пользоваться для мытья салфетокъ съ фильтпрессовъ, для питанія паровыхъ котловъ и пр. Большое количество теплой  $40-60^{\circ}\text{C}$ . воды получается также съ

конденсатора (приблизительно, такой воды въ 8 разъ больше количества переработанной свеклы); ею пользуются для диффузии, мойки и т. д.

Каждый выпарной аппаратъ снабжается стеклами для наблюденія за кипѣнiемъ сока, особымъ, сообщаемымъ съ соковымъ пространствомъ, аппаратомъ, стаканомъ для отбирания пробы и опредѣленія ея плотности, термометромъ, вакуумметромъ и указателемъ уровня сока въ аппаратѣ. Для устранинiя сильнаго вспѣнiванiя сока, при каждомъ аппаратѣ имѣется масляный кранъ, черезъ который выпускается небольшими порціями жиръ.

Обыкновенно конденсаторъ регулируется такъ, чтобы давленіе въ послѣднемъ корпусѣ выпарной станціи было 150 мм. (ртутнаго столба), вслѣдствіе чего температура кипѣнiя сока въ этомъ корпусѣ будетъ около  $60^{\circ}\text{Ц.}$ ; если температура пара, обогрѣвающего 1-й корпусъ,  $=112^{\circ}\text{Ц.}$ , то разность температуръ  $112-60=52^{\circ}$  достигается равномернымъ пониженіемъ во всѣхъ корпусахъ, если всѣ корпуса одинаковы по величинѣ нагрѣвнiй поверхности. Въ трехкорпусной выпарной станціи температура кипѣнiя сока въ 1-мъ корпусѣ будетъ:  $112-(52:3)=94,7^{\circ}\text{Ц.}$ ; во 2-мъ корпусѣ  $=94,7-(52:3)=77,4^{\circ}\text{Ц.}$

Соковымъ паромъ, получаемымъ въ выпарномъ аппаратѣ, можно пользоваться не только для нагрѣванiя сока въ другомъ выпарномъ аппаратѣ, но также для нагрѣванiя сока и на другихъ станціяхъ завода, напримѣръ: для нагрѣванiя сока въ калоризаторахъ диффузионной батареи, въ решофферахъ и т. д.; для этого нужно только соотвѣтственно увеличить нагрѣвную поверхность того аппарата, паромъ котораго будетъ нагрѣваться сокъ въ калоризаторахъ или решофферахъ. Обыкновенно отбирание пара на другія станціи завода производится изъ 1-го и 2-го корпусовъ; такое пользованіе соковымъ паромъ очень распространено, такъ какъ даетъ сбереженіе прямого пара и, слѣдовательно, топлива (такая система пользованiя соковыми парами называется, по имени ея авторовъ, системой Рилъе-Лекса).

Грейнеръ и Паули ввели въ практику, въ цѣляхъ той же экономіи, получающейся при пользованiи соковыми парами, еще дополнительный къ обыкновенной выпарной станціи аппаратъ, въ которомъ сокъ выпаривается не подъ разрѣженіемъ, а подъ давленіемъ въ 1,5 атмосферы, т. е. при температурѣ около  $120^{\circ}\text{Ц.}$  Такой аппаратъ называютъ *соковаромъ*; въ него набирается сокъ жидкій и уваривается въ немъ до плотности 15—16° Бр., а затѣмъ переходитъ въ обыкновенные выпарные аппараты съ разрѣженіемъ; въ жидкомъ сокѣ и при  $120^{\circ}\text{Ц.}$  разложенiя сахара почти не замѣчается, получается же въ соковарѣ большое количество соковыхъ паровъ съ довольно высокой температурой; ихъ можно имѣть въ достаточномъ количествѣ для нагрѣванiя станцій завода, требующихъ много пара, какъ напримѣръ вакуумъ-аппаратовъ (см. ниже).

*Увариваніе.* Выпаренный до 50—60° Бр. сиропъ подвергается фильтрованію черезъ механическіе фильтры и затѣмъ подвергается *увариванію*—операции, цѣль которой удалить изъ сиропа столько воды, чтобы сахаръ выкристаллизовывался изъ раствора; продуктъ, получаемый при этомъ, называется утфелемъ. Составъ утфеля въ среднемъ:

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Воды . . . . .               | 6—8%   |
| Сухихъ веществъ . . . . .    | 92—94% |
| Сахара . . . . .             | 85—87% |
| Доброрастворимость . . . . . | 90—92% |

утфеля получается 16—18% по вѣсу переработанной свеклы. Въ видѣ кристалловъ сахара получается 65—68% по вѣсу утфеля, 18—20% сахара остается въ растворѣ въ междукристалльной жидкости, въ которой остается и весь несакхаръ; междукристалльная жидкость—бурого цвѣта, вслѣдствіе окраски продуктами разложенiя сахара и другихъ органическихъ веществъ.

Увариваніе сиропа производится въ аппаратахъ, называемыхъ *вакуумъ-аппаратами*. Это выпарной аппаратъ простого дѣйствiя, т. е. его соковое пространство непосредственно соединено съ конденсаторомъ и воздушнымъ

насосомъ, поддерживающими внутри аппарата разръженіе около 150 м.м. (ртутнаго столба) и температуру кипѣнія жидкости около 60° Ц. Больше распространены вакуумъ-аппараты въ видѣ высокихъ цилиндровъ, какъ вертикальные выпарные аппараты; нагрѣвная поверхность ихъ составляется нѣсколькими змѣевиками, расположенными въ нижней части аппарата одинъ надъ другимъ. Существуютъ также аппараты, похожіе на горизонтальные выпарные аппараты (рис. 184); въ нихъ нагрѣвная поверхность образована горизонтальными латунными трубками, разбитыми въ три отдѣльныя камеры; обогрѣвающий паръ

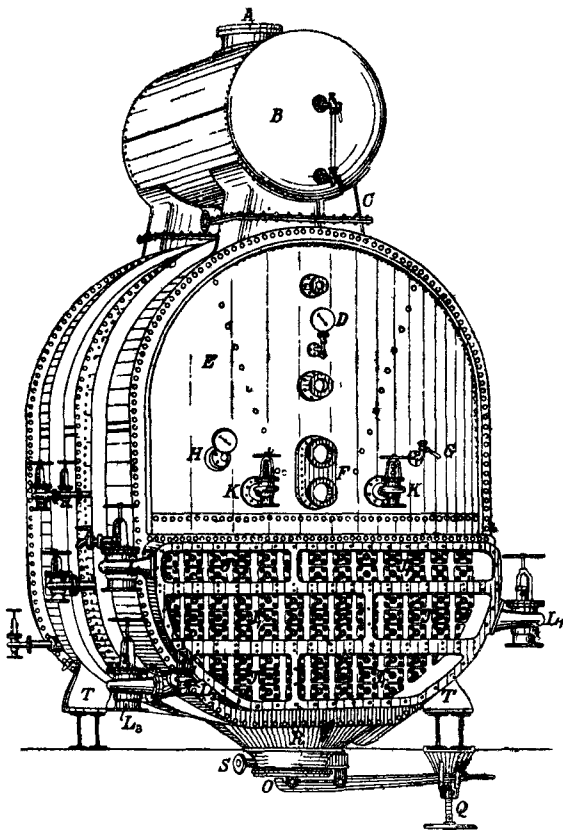


Рис. 184.

вводится черезъ вентили  $L$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  въ каждую камеру отдѣльно. Вступивъ съ передней части аппарата въ трубки камеры  $J$ , паръ проходитъ по нимъ въ заднюю часть аппарата и возвращается опять въ переднюю часть по трубкамъ камеры  $J_1$ . Сиропъ окружаетъ трубки; отдѣляющіеся изъ него пары черезъ ловушку (такого же устройства, какъ у выпарныхъ аппаратовъ) направляются въ конденсаторъ. Когда утфель готовъ, его выпускаютъ (прекративъ работу конденсатора и воздушнаго насоса и впустивъ въ аппаратъ воздухъ) черезъ широкое отверстіе внизу аппарата, запираемое коническимъ затворомъ  $O$ . Для увариванія пользуются чаще паромъ изъ паровыхъ котловъ въ 4 атмосферы давленія (иначе температура пара была бы высокая и много сахара разлагалось бы); при работѣ съ соковаромъ Грейнера-Паули пользуются соковыми парами.

Увариваніе на кристаллѣ производится слѣдующимъ образомъ: въ аппаратъ втягивается 40—50% всего идущаго на одну варку сиропа и сгущается до

85—87° Бр.—плотности, при которой незначительное охлажденіе сиропа или даже его сотрясеніе можетъ вызвать выдѣленіе кристалловъ сахара. Эта плотность сиропа отчасти опредѣляется по внѣшнему виду сиропа, отчасти такъ называемый „пробой на волосъ“: при помощи пробнаго крана отбирается небольшое количество сиропа изъ вакуума; капля сиропа помѣщается на конецъ указательнаго пальца руки, къ ней прикасаются затѣмъ большимъ пальцемъ той же руки и затѣмъ пальцы медленно разводятся. Пока сиропъ жидокъ—капля при разведеніи пальцевъ будетъ раздѣляться: часть ея будетъ оставаться на одномъ пальцѣ, часть—на другомъ; при известной же концентраціи сиропъ приобретаетъ уже такую вязкость, что при разведеніи пальцевъ между ними вытягивается нить, разрывающаяся только по достиженіи 2—3 см. длины; такая именно проба на волосъ при нормальномъ сиропѣ считается моментомъ, удобнымъ для того, чтобы вызвать въ сиропѣ образованіе кристалловъ. Послѣ



того, какъ надлежащая проба получена, въ аппаратъ быстро втягиваютъ нѣкоторое количество сиропа (около 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>); этотъ сиропъ, быстро втянутый, встряхиваетъ всю массу увареннаго до пробы сиропа, представляющаго собой уже пересыщенный растворъ сахара, и, понижая еще нѣсколько температуру сиропа, вызываетъ образованіе массы мелкихъ кристалловъ сахара. Затѣмъ продолжаютъ уваривать всю массу, втягивая время отъ времени въ аппаратъ небольшія порціи сиропа, но такъ, чтобы сиропъ не растворилъ уже образовавшіеся кристаллы и чтобы не выдѣлилось новыхъ; образованные уже кристаллы постепенно увеличиваются и, когда они достигнутъ нужной величины и аппаратъ наполнится утфелемъ, тогда, сгустивъ нѣсколько массу, оставляютъ конденсаторъ и воздушный насосъ и, впуская въ аппаратъ воздухъ, выпускаютъ утфель черезъ нижнее отверстіе аппарата.

#### 4) Переработка утфеля.

Слѣдующей операціей будетъ отдѣленіе кристалловъ отъ междукристалльной жидкости, что производится въ центрофугахъ—быстро-вращающихся барабанахъ, боковыя стѣнки которыхъ покрыты мелкой металлической сѣткой; центробѣжной силой жидкость проталкивается черезъ отверстія сѣтки, кристаллы же ею задерживаются. Производить такое отдѣленіе кристалловъ отъ патоки въ только что сваренномъ горячемъ утфелѣ невыгодно, такъ какъ, охлаждая его, можно заставить выкристаллизоваться еще нѣкоторую часть сахара, раствореннаго въ горячей междукристалльной жидкости. Охлажденіе должно вестись такимъ образомъ, чтобы выдѣляющийся при охлажденіи изъ раствора сахаръ не выдѣлялся въ видѣ новыхъ мелкихъ кристалловъ, а отлагался бы на образованныхъ уже кристаллахъ, увеличивая ихъ; мелкие кристаллы нельзя было бы отдѣлить на центрофугѣ отъ жидкости: они проходили бы вмѣстѣ съ нею черезъ сѣтку. Охлажденіе утфеля можно вести не ниже 40—50° Ц., такъ какъ при низшей температурѣ патока дѣлается очень вязкой, мало текучей и тогда было бы трудно освободить отъ нея кристаллы. Выпущенный изъ вакуумъ-аппарата утфель для охлажденія помѣщается въ холодильникъ-мѣшалку—корытообразный желѣзный резервуаръ, посреди котораго проходитъ горизонтальный, медленно вращающійся валъ съ насаженными на него кулаками. Иногда холодильникъ снабжается двойными стѣнками, между которыми можно впускать воду или паръ для лучшаго регулированія температуры утфеля; утфель, выходя изъ аппарата съ температурой 80—85° Ц., остается въ мѣшалкѣ 8—12 часовъ, постепенно охлаждаясь за это время до 50° Ц., и тогда только подвергается обработкѣ на центрофугахъ.

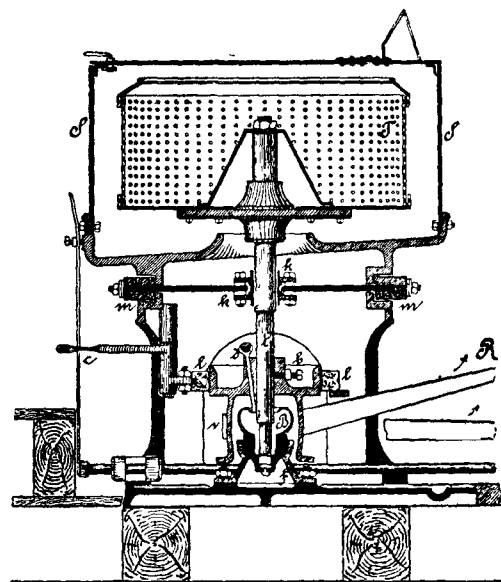


Рис. 185.

Центрофуга системы Феска (рис. 185, 186, 187) состоитъ изъ желѣзнаго барабана, стѣнки котораго пробиты мелкими отверстіями, изнутри же стѣнки барабана обложены густой латуной сѣткой; барабанъ окруженъ глухимъ желѣзнымъ кожухомъ S и неподвижно

соединенъ съ вертикальнымъ валомъ *t*, который нижнимъ концомъ стоитъ въ подшипникѣ изъ жесткаго металла *B*, лежащемъ свободно въ прикрѣпленной неподвижно и сдѣланной изъ такого же жесткаго металла чашкѣ *f*. Выше валь окруженъ муфтой *k*, съ проходящими черезъ нее шестью тягами и оканчивающимися каучуковыми буферами; другими концами тяги укрѣплены на кожухѣ центрофуги. Валь можетъ, слѣдовательно, при вращеніи нѣсколько сдвигаться и наклоняться и опять приходить въ вертикальное положеніе. Приводится въ движеніе центрофуга ремнемъ *R*, накинутымъ на шкивъ *i*, а тормозится при останавливаніи нажиманіемъ рычага *c* на деревянные бруски *l l*, которые нажимаютъ тогда на тормозную муфту *b*. Центрофуга, имѣющая барабанъ 0,9 метр. въ діаметрѣ, дѣлаетъ 1000—1200 оборотовъ въ минуту. Опредѣленное количество утфеля вводится сверху во вращающуюся центрофугу (если утфель очень густъ, его размѣшиваютъ еще въ мѣшалкѣ съ небольшимъ количествомъ патоки, чтобы масса была достаточно подвижна и текуча и равномерно распредѣлилась бы по стѣнкамъ барабана); утфель прижимается къ стѣнкѣ центробѣжной силой, междукристалльная жидкость проходитъ черезъ сѣтку и, ударяясь о стѣнки окружающаго барабанъ кожуха, стекаетъ по нимъ внизъ и трубкой отводится въ особый, помѣщенный внизу, резервуаръ. Кристаллы остаются на сѣткѣ и по останавливаніи центрофуги или выгребаются лопатками черезъ верхній край центрофуги, или удаляются черезъ сдѣланный для этого въ днѣ барабана отверстія, запираемые при работѣ центрофуги шиберами *H*. Центрофуги другихъ системъ отличаются отъ описанной, главнымъ образомъ, тѣмъ, что ось ихъ не можетъ наклоняться, т. е. верхній конецъ ея вращается въ неподвижномъ подшипникѣ. Въ последнее время весьма распространена центрофуга Вестона, въ которой барабанъ скрѣпленъ съ пустотѣлымъ стальнымъ валомъ, сплывающимся со стальнымъ стержнемъ, подвѣшеннымъ къ балочкамъ своимъ верхнимъ концомъ; такимъ образомъ, эта центрофуга—висячая.

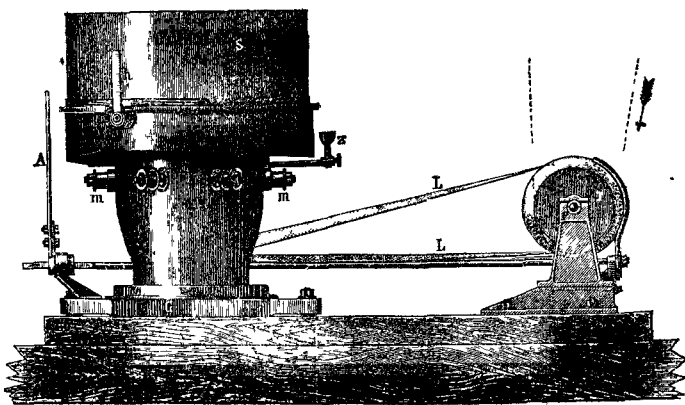


Рис. 186.

Отдѣлить совершенно патоку отъ кристалловъ механически невозможно, поэтому, когда больша часть патоки отдѣлена, кристаллы отмываются отъ прилипшей къ нимъ патоки. Для этого въ барабанъ центрофуги вливается нѣкоторое количество клерса, т. е. насыщеннаго раствора сахара, который, проникая чрезъ слой кристалловъ, обмываетъ ихъ. Кромѣ того, въ барабанъ впускается паръ, который, конденсируясь и проходя также черезъ слой кристалловъ, обмываетъ ихъ, конечно, нѣсколько растворяя ихъ съ поверхности; впусканіе пара прекращаютъ тогда, когда изъ кожуха центрофуги выходитъ растворъ совершенно безцвѣтный.

Полученный изъ центрофуги послѣ такой пробѣлки клерсомъ и паромъ бѣлый сахарный песокъ заключаетъ въ себѣ 0,25—0,6% влаги, для удаленія которой сахаръ передается въ особое отдѣленіе завода—сушильню, хорошо вентилируемую комнату, гдѣ сахаръ разсыпается тонкимъ слоемъ по полу и перемешивается нѣсколько разъ граблями. Чаше, чтобы устранить ручную работу, сахаръ поступаетъ въ сушильный барабанъ Фальцмана—большого діаметра цилиндръ, медленно вращающійся; на его внутренней поверхности насажены рядами лопатки; сахаръ, поступающій въ барабанъ съ одного конца, пересыпается съ лопатки на лопатку и выходитъ изъ барабана уже высушеннымъ. Высушенный бѣлый песокъ содержитъ сахара 99,5—99,8%; органическаго несахара 0,05—0,2%; золы 0,07%; воды 0,18%; такого сахара получается по вѣсу утфеля 55—60%.

Через сито центрофуги вмѣстѣ съ междукристалльной жидкостью проносятся всегда нѣкоторое количество мелкихъ кристалловъ, повышающихъ доброкачественность патоки съ 67—70 до 73—77; когда въ центрофугу заливается клерсъ—сравнительно чистый растворъ сахара,—онъ, смѣшиваясь съ патокой, даетъ оттекъ еще болѣе высокой доброкачественности—83—85—и, наконецъ, когда въ центрофугу выпускается паръ, частью растворяющій кристаллы, доброкачественность оттека еще повышается. По мѣрѣ ея повышения, оттекъ собирается въ отдѣльные резервуары, обыкновенно въ три; послѣдній (по времени) оттекъ (бѣлая патока), самый высокий по качеству, употребляется затѣмъ частью какъ клерсъ для заливки слѣдующихъ центрофугъ, остальная же бѣлая патока, а также средний по качеству оттекъ берется вмѣстѣ съ сиропомъ въ слѣдующие вакуумъ-аппараты; наконецъ, оттекъ съ доброкачественностью 73—75 (первый по времени, котораго собирается 37—40% по вѣсу утфеля) поступаетъ на выработку изъ него желтаго сахара. Составъ такого оттека въ среднемъ: Бр. 81—83°, сахара 57—62%, доброкач. 73—77; эта патока уваривается въ паточномъ вакуумъ-аппаратѣ (такого же устройства, какъ и вакуумъ для перваго утфеля) до 90—91° Бр. Уваренную патоку, называемую вторымъ утфелемъ—образуются ли въ ней при уваривании кристаллы или нѣтъ — помѣщаютъ въ большіе желѣзные ящики, поставленные въ хорошо отопляемомъ помѣщеніи, при чемъ въ течение 8—12 дней значительное количество сахара выкристаллизовывается изъ раствора. Гораздо лучше вмѣсто того, чтобы выкристаллизовывать сахаръ въ ящикахъ, спустить второй утфель въ мѣшалки (такого

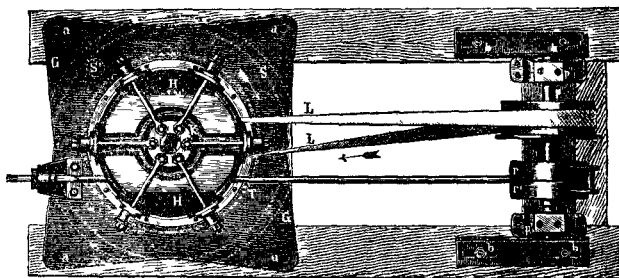


Рис. 187.

же устройства, какъ холодильникъ-мѣшалка для перваго утфеля) и оставить его тамъ медленно охлаждаться въ течение 3—4 сутокъ при постоянномъ перемѣшивании; выкристаллизовывание происходитъ скорѣе, чѣмъ въ ящикахъ, гдѣ вся масса остается въ покоѣ. Объясняется это тѣмъ, что патока—жидкость очень плотная и вязкая и, если въ какой-нибудь точкѣ образовался кристаллъ, то онъ долго осѣдается окруженнымъ сферой, лишенной уже сахара, вслѣдствіе выдѣленія этого кристалла, между тѣмъ какъ за этой сферой патока содержитъ достаточно сахара въ растворѣ, чтобы кристаллъ, попавшій сюда, могъ увеличиваться; при перемѣшивании всей массы кристаллы приходятъ въ соприкосновение со всей патокой и растутъ гораздо быстрѣе. Изъ кристаллизационныхъ ящиковъ или изъ мѣшалокъ второй утфель подвергается обработкѣ на центрофугахъ, но только безъ заливки клерсомъ и безъ пропариванія, такъ какъ выдѣлившійся изъ патоки кристаллъ сахара сравнительно мелокъ и мягокъ, почему при заливкѣ и пропариваніи его очень много проходило бы черезъ сито и растворялось бы. Получается сахаръ желтый, съ доброкачественностью около 94; его получается 40—45% по вѣсу уваренной патоки и онъ прибавляется къ перерабатываемому свекловичному соку, чаще на 2-й сатураціи. Оттекишую при центрофугированіи желтаго сахара патоку, если ея доброкачественность не ниже 60, можно еще разъ уварить и спустить въ кристаллизационные ящики или мѣшалки и затѣмъ выдѣлить еще нѣкоторое количество желтаго сахара; если же доброкачественность ея ниже 60, то изъ такой патоки путемъ обыкновенной кристаллизаціи выдѣлать сахаръ невозможно и такую патоку, называ-

ему черной или кормовой, употребляют на кормъ скоту или для винокурения, или же оставшійся въ ней сахаръ извлекается изъ нея особыми приемами, которые ниже будутъ изложены. Черной патоки получается 2,5—3,5% по вѣсу переработанной свеклы; она содержитъ 42—50% сахара.

### Рафинированіе сахара.

Нѣкоторая часть сахара находитъ себѣ потребленіе, подѣ названіемъ сахарнаго песка, въ томъ видѣ, въ какомъ онъ получается на свеклосахарномъ заводѣ, т. е. съ содержаніемъ сахарозы 99,6—99,8% и, слѣдовательно, съ примѣсью 0,2—0,4% постороннихъ веществъ, придающихъ ему слегка желтоватый цвѣтъ, непріятный запахъ и привкусъ; бѣольшая же часть такого сахара подвергается очищенію на особыхъ—сахарорафинадныхъ—заводахъ. Цѣль рафинировки—удаленіе изъ сахара всѣхъ постороннихъ веществъ и приданіе ему опредѣленнаго внѣшняго вида. Въ Россіи бѣольшая часть рафинада вырабатывается въ видѣ коническихъ головъ, распиливаніемъ и дробленіемъ которыхъ получается кусковой или пиленный сахаръ.

Рафинировка начинается съ того, что сахарный песокъ растворяется въ возможно чистой отъ органическихъ и минеральныхъ примѣсей водѣ (часто въ конденсационной водѣ изъ нагрѣвныхъ трубокъ и змѣевиковъ). Раствореніе производится въ открытыхъ котлахъ, при нагрѣваніи раствора паромъ не выше 100°C.; чтобы не вызвать повышеніемъ температуры разложенія сахара, растворъ дѣлается плотностью въ 66 Бр. при 100°C.; иногда въ котелъ прибавляется немного известковой воды, чтобы имѣть щелочную реакцію и предохранить сахаръ отъ инвертированія; а затѣмъ растворъ подвергается фильтрованію сначала черезъ полотно—механическіе фильтры для задержанія механической мути, а потомъ фильтрованію черезъ костяной уголь. Фильтрація черезъ костяной уголь въ рафинадномъ производствѣ составляетъ одну изъ важныхъ операций: ею достигается, кромѣ удаленія изъ раствора солей, обезцвѣчиваніе сиропа и удаленіе изъ него щелочности, вліяющей сильно на вкусъ продукта и вызывающей еще большее окрашиваніе сиропа при дальнѣйшемъ приготовленіи рафинаднаго утфеля. Костяной уголь поэтому употребляется здѣсь самаго лучшаго качества, въ видѣ небольшихъ кусочковъ. Фильтры—такого устройства, какъ примѣняемые въ свеклосахарномъ производствѣ, только бѣольшей емкости (3000—5000 кг); фильтрація производится такъ же; сиропъ оставляется въ соприкосновеніи съ углемъ дольше; угля употребляется около 50% по вѣсу сахара, поступающаго на рафинировку.

Фильтрованный сиропъ уваривается въ вакуумъ-аппаратѣ; увариваніе ведется почти такъ же, какъ и въ свеклосахарномъ производствѣ; для маскированія желтизны продукта и приданія ему бѣлаго цвѣта въ аппаратъ прибавляется немного ультрамарина.

Сваренный утфель разливается въ коническія желѣзные, покрытыя съ внутренней стороны полудой формы; на остромъ концѣ формы сдѣлано отверстие, плотно запираемое штопкой. Формы устанавливаются въ станкахъ, ихъ поддерживающихъ, острымъ концомъ внизъ; въ формахъ утфель медленно охлаждается до 37—40°C.; при этомъ происходитъ выкристаллизовываніе изъ сиропа массы мелкихъ кристалликовъ сахара, связывающихъ между собой раньше полученные въ аппаратѣ бѣольшихъ размѣровъ кристаллы, вслѣдствіе чего масса изъ полужидкой дѣлается твердой. Для того, чтобы остываніе шло совершенно равномерно и чтобы вся масса головы была бы совершенно однородна, время отъ времени отскребаютъ отъ стѣнокъ формы приставшую къ нимъ корку кристалловъ и перемѣшиваютъ массу въ формѣ, насколько это возможно.

Когда, часовъ черезъ 20, масса въ формахъ охладится до температуры помѣщенія ( $37^{\circ}\text{Ц.}$ ), производится удаленіе изъ сахарной головы междукристалльной жидкости, въ растворѣ которой находится и весь несахаръ, бывший въ сиропѣ; для этого вынимаютъ изъ носка формы штопку и, когда нѣкоторое количество междукристалльной жидкости стечетъ, на дно головки наливаютъ определенное количество клерса—чистаго раствора сахара, насыщеннаго для температуры  $37^{\circ}\text{Ц.}$ , при которой производится операція заливки или, какъ говорятъ, покрывки клерсомъ. Насыщенный растворъ сахара, проходя черезъ массу головки съ той же температурой, не растворяетъ сахара и не выдѣляетъ новаго изъ раствора, а только вытѣсняетъ изъ головы междукристалльную жидкость и обмываетъ кристаллы. Заливка определенного количества клерса на каждую голову повторяется 4—8 разъ, черезъ каждые 6—12 часовъ, до того времени, когда изъ носка формы начнетъ вытекать жидкость, равная по доброкачественности заливаемому сверху клерсу; сначала, послѣ того какъ будетъ вынута штопка и послѣ первыхъ заливокъ клерса, вытекаетъ патока желтоватаго цвѣта, затѣмъ она дѣлается все чище; эту стекающую патоку собираютъ въ различные резервуары: въ одинъ—всю патоку съ доброкачественностью до 99,0, въ другой—патоку высшей доброкачественности; первая называется зеленой, вторая бѣлой патокой; каждая изъ нихъ потомъ перерабатывается отдѣльно.

Пробѣленные головы нужно высушить; для этого сырыя головы, вынутыя изъ формъ, помѣщаютъ на столы или полки сушильни—помѣщенія съ хорошей вентиляціей и хорошо отопляемаго; высушивание начинается при невысокой температурѣ, и только дня черезъ 3—4 доводятъ ее до  $55^{\circ}\text{Ц.}$ ; затѣмъ такая температура держится въ сушильнѣ 6—12 дней, пока головы высохнутъ. Повышеніе температуры сушильни сразу почти не ускорило бы высыхания головъ и, кромѣ того, часть головъ могла бы высохнуть неравномерно по всей толщѣ и пожелтѣть съ поверхности.

Такое сильно замедляющее работу и дорого стоящее высушивание стараются ускорить тѣмъ, что изъ головъ до внесенія ихъ въ сушильню удаляютъ остатки клерса, задержавшіеся между кристалловъ; для этого формы съ головами плотно вставляются носками въ патрубки, устроенные на горизонтальной трубѣ, въ которой насосомъ поддерживается разрѣженіе (нугиш-аппаратъ); когда возможное количество сиропа будетъ удалено изъ головы, высушивание затѣмъ нѣсколько ускоряется.

Въ настоящее время на рафинадныхъ заводахъ почти повсюду стали примѣнять ускоренное высушивание, дающее возможность высушивать головы въ 20—30 часовъ; одни достигаютъ этого тѣмъ, что чрезъ головы производится протягиваніе (разрѣженіемъ или нагнетаніемъ) нагрѣтаго предварительно до  $50—60^{\circ}\text{Ц.}$  воздуха. По системѣ же Пассбурга работа ведется такъ: головы въ формахъ, установленныя на вагончики, вдвигаются въ кирпичныя камеры съ проходящими по нимъ паровыми трубами, оставляются тамъ до тѣхъ поръ, пока не нагрѣются до  $85—90^{\circ}\text{Ц.}$  (часовъ 7—9), тогда онѣ перевозятся изъ этихъ камеръ въ собственно сушильныя камеры, желѣзныя съ герметически запирающимися дверцами и соединенныя съ конденсаторомъ и воздушнымъ насосомъ; вслѣдствіе разрѣженія влага изъ нагрѣтыхъ до  $85—90^{\circ}\text{Ц.}$  головъ быстро удаляется, и онѣ высыхаютъ въ 10—12 часовъ.

Послѣ высушиванія головы медленно охлаждаются, на особыхъ станкахъ обрѣзывается ровно донышко и затѣмъ отсортированныя головы завертываются въ бумагу. При сортировкѣ поступаютъ въ бракъ не совсѣмъ или неравномерно высушенныя головы, съ испорченной поверхностью или носками и т. д.; изъ неповрежденныхъ частей такихъ бракованныхъ головъ готовится кусочный сахаръ; голова распиливается круглой, вращающейся на горизонтальной оси пилой на кружки (перпендикулярно къ оси головы), кружки распиливаются затѣмъ на бруски, а послѣдніе на кусочки.

Распиливание конусообразныхъ головъ на куски даетъ много мелочи и неправильной формы кусковъ, во избѣжаніе чего для изготовленія кускового сахара утфель заливается не въ конусообразныя формы, а въ формы въ видѣ рамъ, съ перегородками внутри, откуда сахаръ получается въ видѣ плитокъ или брусковъ. Изготавливается еще кусковой сахаръ—прессованный; очищенный сахарный песокъ или превращенныя въ песокъ измельченіемъ бракованныя головы подвергаются въ формахъ сильному прессованію послѣ того, какъ массѣ песка сообщена была извѣстная влажность; получаемые изъ-подъ пресса кубики или плитки распиливаются затѣмъ на куски.

Получающіеся при пробѣливаніи головъ патоки подвергаются нѣсколько разъ повторяемой кристаллизаціи; получаемый при этомъ кристаллическій сахаръ перерабатывается затѣмъ на рафинадъ; въ концѣ концовъ остается патока, отдѣленная отъ кристалловъ послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій, съ доброкачественностью, низкой настолько, что образованіе изъ нея кристалловъ уже невозможно. Изъ 100 частей несака, поступившаго на рафинировку, заключава-

|                                  |                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| сахара въ видѣ рафинада          | 97,74 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> |
| остается сахара въ патоку        | 0,86 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>  |
| теряется сахара въ фильтрахъ     | 0,62 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>  |
| „ „ „ видѣ пыли, разлагается отъ |                                     |
| нагрѣванія и т. д.               | 0,52 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>  |

### Извлеченіе сахара изъ патоки.

Свеклосахарный заводъ выпускаетъ два продукта: бѣлый сахарный песокъ и черную патоку; заключающійся въ послѣднемъ продуктѣ сахаръ не можетъ быть выдѣленъ путемъ обычной кристаллизаціи, такъ какъ въ патоку слишкомъ много солей и органическихъ веществъ, задерживающихъ кристаллизацію сахара. Патоки получается 2,5—3,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> по вѣсу переработанной свеклы и, такъ какъ она содержитъ 45—50<sup>0</sup>/<sub>100</sub> сахара, то въ ней остается до 5—6<sup>0</sup>/<sub>100</sub> всего сахара, заключавашагося въ свеклѣ. Составъ патоки въ среднемъ таковъ: сахара 45—50<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, несахара 35—30<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, воды—20<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; изъ 30<sup>0</sup>/<sub>100</sub> несахара 20<sup>0</sup>/<sub>100</sub> органическаго несахара (1,9<sup>0</sup>/<sub>100</sub> азота), 10<sup>0</sup>/<sub>100</sub> минеральнаго несахара (5,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> кали). Органический несахаръ заключаетъ въ себѣ: бетаинъ, аспарагиновую и глютаминовую кислоты, лейцинъ, тирозинъ, бѣлковыя вещества, арабиновую кислоту, декстринъ и рядъ не изслѣдованныхъ продуктовъ разложенія сахара и бѣлковъ; кромѣ сахарозы. въ патоку всегда есть нѣкоторое количество инвертнаго сахара, а часто еще и рафиноза.

Патока находитъ себѣ сбытъ какъ кормовое средство для скота, частью перекуривается на спиртъ, часть же ея поступаетъ на особые заводы (чаще—особыя отдѣленія при свеклосахарныхъ заводахъ), гдѣ изъ нея различными способами извлекаютъ сахаръ; несахаръ патоки можетъ быть переработанъ на калийныя соли.

Первый по времени способъ для выдѣленія сахара изъ патоки былъ предложенъ Дюбреньо и называется *осмозомъ*. Нагрѣтая патока приводится въ соприкосновеніе со стѣнкой изъ пергаментной бумаги, по другую сторону которой течетъ теплая вода; вслѣдствіе разности діалитической способности веществъ, входящихъ въ составъ патоки, сначала изъ патоки будутъ диффундировать минеральныя соли (хлористыя, азотно- и сѣрникоислыя щелочи), затѣмъ будутъ диффундировать (нѣсколько медленнѣе) сахаръ и нѣкоторыя соли; арабиновокислыя соли, декстринъ и пр. диффундируютъ гораздо медленнѣе, чѣмъ сахаръ. Практически оказывается удобнымъ заставить продиффундировать изъ патоки только наиболѣе легко диффундирующія соли, и осмозъ ведутъ обыкновенно до тѣхъ поръ, пока, вслѣдствіе перехода солей изъ патоки въ

воду, доброкачественность патоки не повысится на 6—10 единиц; тогда дальнейший осмосъ прекращается, лишняя часть солей патока уваривается въ вакуумъ-аппаратъ и затѣмъ часть сахара, въ ней заключающагося, можетъ быть выкристаллизована обыкновеннымъ способомъ въ кристаллизаторахъ.

По отдѣленіи на центрофугахъ кристалловъ патоку можно снова подвергнуть осмозированію и затѣмъ, уваривши, выкристаллизовать еще часть сахара. Дальнѣйшее осмозированіе не практикуется, такъ какъ въ патоку скопляется слишкомъ много медленно диффундирующаго несахара, затрудняющаго кристаллизацию; заставить же продиффундировать въ воду большую часть сахара будетъ не выгодно, такъ какъ получается слишкомъ разбавленный растворъ сахара и будетъ очень дорого стоить выпариваніе такого слабаго раствора; поэтому патока послѣ двукратнаго осмозированія и выкристаллизовыванія сахара утилизируется или какъ кормовое средство, или перекуривается на спиртъ. Изъ 100 кгр. патоки можно получить при двукратномъ осмозиро-

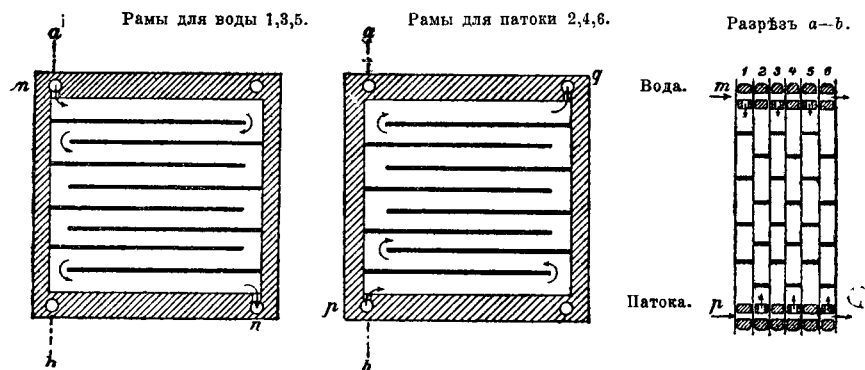


Рис. 188.

ваніи 18—22 кгр. сахара (съ поляризацией 93—94), т. е. меньше половины всего заключающагося въ патоку сахара. Полученную при осмосѣ патоку воду, которая будетъ заключать 3—5% солей, рѣдко, вслѣдствіе малаго содержанія солей, концентрируютъ (для полученія селитры); обыкновенно осмозныя воды примѣняются для орошенія полей и луговъ. Въ Россіи способъ этотъ почти не примѣнялся, а теперь оставляется и за границей: въ Германіи въ 1887/88 году подвергнуто было осмозированію только 6600 тоннъ патоки (въ 1877/88—84100 тоннъ), такъ какъ другіе способы выдѣленія сахара изъ патоки болѣе удобны и выгодны.

Приборъ для осмозированія патоки—*осможенъ*—устроенъ подобно фильтрирессамъ; онъ состоитъ изъ большого числа деревянныхъ рамъ (рис. 188) съ перегородками внутри; рамы обматываются толстыми нитками, чтобы не мялись и не прогибались листы пергаментной бумаги, которые прокладываются между рамами и зажимаются брусками, составляющими раму; когда рамы прижаты одна къ другой, внутри нихъ образуется рядъ камеръ (рис. 188—а, б). Подогрѣтая патока вступаетъ въ собранный и свинченный аппаратъ по каналу *p*, сообщаемому съ рамами 2, 4, 6, идетъ, огибая перегородки, извилистымъ путемъ и выходитъ изъ прибора черезъ каналъ *g*; подогрѣтая вода черезъ каналъ *m* вступаетъ въ рамы 1, 3, 5, выходитъ изъ прибора черезъ каналъ *n*. Вода нагревается до 90° Ц., патока до 80—85° Ц.; быстрота теченія жидкостей регулируется обыкновенно такъ, чтобы на 1 объемъ патоки пришлось 5—6 объемовъ воды; при этомъ съ солями вмѣстѣ успѣваетъ продиффундировать въ воду столько сахара, что въ осмозной водѣ его будетъ около 1%.

Другой способъ извлеченія сахара изъ патоки предложенъ былъ въ 1865-мъ году Шейблеромъ и названъ имъ *элюцией*; подвергнутый затѣмъ различнымъ измѣненіямъ и усовершенствованіямъ Зейфертомъ, Эйсфельдомъ, Манури и др., способъ этотъ приобрѣлъ въ 70-хъ годахъ значительное распространеніе въ Германіи, но теперь тоже выходитъ изъ практики; въ Германіи

въ 18<sup>97/98</sup> году по способу элюции переработано 9300 тоннъ патоки, въ 18<sup>97/98</sup> году—88300. Въ настоящее время этотъ способъ оставленъ. Въ Россіи недавно еще элюция была на четырехъ заводахъ, въ настоящее же время, кажется, этотъ способъ оставленъ и этими заводами. Способъ этотъ основанъ на томъ, что сахаръ патоки превращается при дѣйствіи извести въ извѣстныхъ условіяхъ въ трехосновной известковый сахаратъ; такой сахаратъ, разлагающійся при дѣйствіи на него воды уже при обыкновенной температурѣ, не измѣняется при обработкѣ разбавленнымъ (не ниже 35° по Траллесу) спиртомъ, большая же часть несахара патоки въ такомъ спиртѣ растворяется и, слѣдовательно, можетъ быть отдѣлена отъ сахара, остающагося въ видѣ трисахарата; сахаръ можетъ быть затѣмъ выдѣленъ при разложеніи трисахарата углекислотой. Известковый сахаратъ для элюции готовится смѣшеніемъ патоки съ тонко размолотой негашеной известью, при чемъ извести берется 3 частицы на 1 частицу сахара, заключающагося въ патоку; это смѣшеніе съ известью производится подъ бѣгунами; получившаяся однородная масса складывается въ небольшіе желѣзные ящики, гдѣ и происходитъ гашеніе извести и соединеніе ея съ сахаромъ. Масса при этомъ сначала разогрѣвается, пучится отъ выдѣленія паровъ воды, амміака и другихъ газовъ; по окончаніи реакціи, когда масса остынетъ и затвердѣетъ, ее вынимаютъ изъ ящиковъ и дробятъ на куски, величиной съ орѣхъ; куски должны имѣть пористое строеніе. Въ другомъ видоизмѣненіи способа для полученія трисахарата патока съ известью смѣшивается въ желѣзномъ цилиндрѣ съ мѣшалками; тамъ происходитъ и реакція извести съ сахаромъ и паточная известь выходитъ изъ прибора уже въ видѣ небольшихъ пористыхъ кусочковъ. Существуютъ также способы полученія паточной извести смѣшеніемъ патоки съ гашеной или погашеной только на половину известью. Полученные такъ или иначе кусочки паточной извести, въ которыхъ сахаръ находится въ состояніи трисахарата, подвергаются промыванію спиртомъ въ 40° по Траллесу (за границей денатурированнымъ, прибавкой 10% метилового спирта). При дѣйствіи спирта на паточную известь переходятъ въ растворъ щелочныя соли минеральныхъ и органическихъ кислотъ, а также кальціевыя соли уксусной, аспарагиновой, глютаминовой и другихъ кислотъ и бетаинъ; растворяются въ спиртѣ и сахараты щелочей, вслѣдствіе чего переходятъ въ растворъ и теряется въ видѣ этихъ сахаратовъ часть сахара; известковым соли арабиновой, глюциновой и другихъ кислотъ и большая часть красящихъ веществъ въ спиртѣ не растворяются и остаются, слѣдовательно, съ сахаратомъ. Раствореніе несахара въ спиртѣ производится въ желѣзныхъ цилиндрахъ (элюторахъ), соединенныхъ между собой трубами (какъ диффузоры) по 4—6 въ батареи; работа выщелачиванія несахара ведется методически, какъ при диффузии; выщелоченный известковый сахаратъ подвергается въ самомъ элюторѣ или особомъ котлѣ обработкѣ паромъ для отгонки задержавшагося въ кускахъ и между ними спирта; распустившійся при этомъ (отъ сконденсировавшейся изъ пара воды) сахаратъ—жидкость 30—40° Бр.—перекачивается въ дефекаціонные котлы свеклосахарнаго завода, гдѣ известь сахарата идетъ для очищенія сока. Полученный изъ элюціонной батареи спиртовой растворъ несахара подвергается перегонкѣ въ перегонныхъ кубахъ и отогнанный спиртъ идетъ опять въ работу. Изъ 100 кгр. патоки элюцией можно добыть 30—35 кгр. сахара; потеря спирта, несмотря на всѣ предосторожности, на 100 кгр. патоки будетъ около 3,5° Тр.

Гораздо болѣе широкимъ распространеніемъ и за границей и въ Россіи пользуется способъ выдѣленія сахара изъ патоки, выработанный Штеффеномъ и названный имъ *сепарацией*. Этотъ способъ основанъ на наблюденіи Штеффена, заключающемся въ томъ, что, если къ некрѣпкому раствору сахара прибавлять постепенно, небольшими порціями, свѣжепрокаленную негашеную известь, измельченную въ очень тонкій порошокъ и при этомъ постояннымъ перемѣши-



ваніемъ и охлажденіемъ раствора не давать подняться температурѣ, то сахаръ выдѣляется въ осадокъ известковаго сахара, который безъ разложенія можетъ промываться холодной водой. При работѣ этимъ способомъ Штеффена патоку разводятъ въ водѣ до  $10\text{--}12^\circ \text{Бр.}$ , т. е. до  $6\text{--}7\%$  сахара въ растворѣ; такой растворъ помѣщается въ холодильникъ—приборъ, сходномъ по устройству съ вертикальнымъ выпарнымъ аппаратомъ. Въ нижней части холодильника помѣщается такая же, какъ и въ выпарномъ аппаратѣ, многотрубчатая коробка; въ нее между трубокъ пропускается холодная вода, а растворъ патоки помѣщается внутри трубокъ, ниже и нѣсколько выше ихъ. Въ центральной части коробки находится широкій каналъ, черезъ который проходитъ вертикальный вращающійся валъ съ насаженными на него лопастями, какъ у пароводнаго вала; онъ служитъ для постояннаго перемѣшиванія жидкости. Когда растворъ патоки приметъ температуру охлаждающей воды ( $15\text{--}20^\circ \text{Ц.}$ ), начинаютъ прибавлять къ раствору небольшими, отмѣренными порціями перемолотую негашеную известь; послѣ внесенія каждой порціи извести нужно переждать нѣкоторое время, чтобы температура раствора понизилась до первоначальной. Когда при такихъ условіяхъ работы бѣльшая часть сахара выдѣлится въ видѣ нерастворимаго сахара и взятая изъ холодильника проба раствора показываетъ содержаніе сахара въ растворѣ не болѣе  $0,5\%$ , прибавленіе извести прекращается; для того, чтобы осадить весь сахаръ, нужно извести  $70\text{--}90\%$  по вѣсу патоки; известь должна быть очень хорошаго качества, тщательно обожжена, измельчена и отсѣяна. Изъ холодильника жидкость вмѣстѣ съ осадкомъ забирается насосомъ и гонится на фильтрпрессы, гдѣ осадокъ сахара по отдѣленіи отъ раствора, заключающаго въ себѣ почти весь несахаръ патоки, промывается холодной водой, насыщенной известью. Сахаратъ съ фильтрпрессовъ идетъ обыкновенно въ сатураціонные котлы свеклосахарнаго завода, гдѣ уже для очищенія сока особо извести въ такомъ случаѣ можно не прибавлять; если бы явилось затрудненіе, въ томъ, напримѣръ, что для разложенія всего сахара не хватало бы углекислоты, добываемой на сахарномъ заводѣ, то тогда въ сатураціонные котлы можно было бы прибавлять только такое количество сахара, для разложенія котораго, безъ задержки въ работѣ, хватало бы углекислоты, а остальной сахаратъ можно смѣшивать съ нагрѣтымъ на  $70^\circ \text{Ц.}$  сокомъ; при этой температурѣ сахаратъ разложится на сахаръ и нерастворимый гидратъ извести, который можно отдѣлить на фильтрпрессахъ. Сепараціей можно выдѣлить изъ патоки сахара около  $40\%$  по ея вѣсу, т. е. около  $80\%$  всего сахара, заключающагося въ патоку. Въ растворѣ при осажденіи сахара известью остается  $0,5\text{--}0,8\%$  сахара, а такъ какъ этого раствора, отдѣляемаго на фильтрпрессахъ отъ сахара, получается въ  $7\text{--}9$  разъ больше взятой въ работу патоки, то и потеря сахара достигаетъ  $8\%$  отъ всего сахара, заключеннаго въ патоку. Къ недостаткамъ этого способа нужно отнести потерю всего несахара, калійныя соли котораго было бы очень желательно получить; при сепараціи весь несахаръ получается въ такомъ разбавленномъ растворѣ, что выпариваніе такъ называемыхъ „шелочковъ“ не можетъ окупаться.

Стронціановый способъ выдѣленія сахара изъ патоки былъ выработанъ Флейшеромъ на нѣмецкомъ сахарномъ заводѣ Дессау и затѣмъ независимо былъ предложенъ Шейблеромъ. Гидратъ окиси стронція образуетъ съ сахарозой въ горячемъ растворѣ нерастворимый бистронціевый сахаратъ  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{SrO}$ , выдѣляющійся при кипяченіи въ кристаллическомъ видѣ; кристаллы эти горячимъ растворомъ гидрата окиси стронція могутъ быть отмыты отъ раствора несахара. Холодной водой этотъ сахаратъ постепенно разлагается, при чемъ половина ѣдкаго стронція, трудно растворимаго въ холодной водѣ выкристаллизовывается въ видѣ табличекъ, другая же половина вмѣстѣ съ сахаромъ переходитъ въ растворъ въ видѣ моностронціеваго сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{SrO}$ . Моностронціевый сахаратъ, растворимый въ водѣ, легко даетъ пересыщенные

растворы, изъ которыхъ при стояннн на холоду или перемѣшиваннн гидратъ окиси стронція выдѣляется въ видѣ кристаллическихъ сrostковъ, а сахаръ остается въ растворѣ. При стронціановомъ способѣ важно не только отдѣлить сахаръ отъ несахара, но также и регенерировать по возможности нацѣло окись стронція, которая стѣбитъ довольно дорого.

Окись стронція получается прокаливаннмъ стронціанита—природной углекислой соли стронція, добываемой въ Вестфалн; кромѣ того, въ Сициліи имѣются залежи целестина—сѣрноокислаго стронція; онъ переводится въ углекислую соль или кипяченнмъ съ содой, при чемъ побочно получается  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , или целестинъ прокаливается съ углемъ, а изъ получающагося  $\text{SrS}$  въ растворѣ углекислота осаждаетъ  $\text{SrCO}_3$ .

Измельченный  $\text{SrCO}_3$  перемѣшивается со смолой и опилками, прессуется въ формѣ кирпичиковъ и обжигается въ круглыхъ камерныхъ печахъ Мендгейма при температурѣ блага каленн; опилки помогаютъ при формованн и при обжигѣ, образуя сгорающую окись углерода.

Углекислый стронцій разлагается гораздо труднѣе, чѣмъ углекислый кальцій: нужна болѣе высокая температура, почему обыкновенныя известково-обжигательныя печи непригодны. Обжиганн производится въ печахъ Мендгейма или Данненберга. Вынутая изъ печи масса, кромѣ  $\text{SrO}$ , заключаетъ въ себѣ всегда нѣкоторое количество неразложившагося  $\text{SrCO}_3$ , силикатовъ и другихъ примѣсей. Масса эта въ желѣзномъ медленно вращающемся барабанѣ обрабатывается водой,  $\text{SrO}$  растворяется въ ней, насыщенный растворъ сливается въ желѣзные ящики, гдѣ и выкристаллизовывается гидратъ окиси стронція; нерастворившійся въ водѣ остатокъ подвергается методическому выщелачиванн горячей водой, остатокъ снова обжигается и снова выщелачивается. Выкристаллизовывающійся гидратъ окиси стронція имѣетъ составъ  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; сто частей воды растворяютъ при  $100^\circ \text{Ц.}$  — 8,0 частей.

50° " — 5,8 " "  
20° " — 1,8 " "

Для выдѣленн сахара изъ патоки въ видѣ бистронціаната, въ котлѣ, снабженномъ мѣшалкой и змѣвикомъ для нагрѣванн, растворъ ѣдкаго стронція доводится до кипѣнн и къ нему постепенно прибавляютъ, продолжая кипятить жидкость, патоку, количество которой должно быть таково, чтобы на 1 часть заключающагося въ ней сахара приходилось бы 3 части окиси стронція; при такомъ отношенн растворъ, послѣ осажденн всего сахара въ видѣ нерастворимаго сахарата, будетъ содержать еще 120—130 гр. гидрата окиси стронція въ литрѣ; осажденн сахара при этихъ условнхъ довольно полное: въ растворѣ остается сахара не больше 0,2—0,5%. По окончанн осажденн сахарата жидкость съ осадкомъ спускается изъ котловъ по желобамъ, снабженнымъ шнеками для передвиженн массы и двойными стѣнками, между которыми пропускается паръ для нагрѣванн передаваемой по желобамъ массы; масса передается на фильтръ для отдѣленн осадка отъ жидкости. Эта операція производится на особыхъ фильтрахъ, представляющихъ собой большой полуцилиндръ (рис. 189), покрывающійся сверху желѣзнымъ съ проштампованными отверстиями листомъ; сверху на этотъ листъ накладывается металлическая сѣтка, а на сѣтку плотное полотно, зажимаемое выступающими краями фильтра и накладываемой на него сверху рамы (а); пространство подъ сѣткой и трубой сообщено съ воздушнымъ насосомъ, поддерживающимъ разрѣженн для ускоренн фильтрованн. Весь фильтръ можетъ при помощи роликовъ *g* и зубчатыхъ колесъ наклоняться, для образованн равномерной толщины осадка на полотнѣ, при удаленн осадка и т. д. Когда на фильтрѣ образуется известное количество осадка сахарата, его промываютъ горячимъ 10% растворомъ стронціана. Жидкость, прошедшую черезъ полотно фильтра и заключающую въ себѣ весь несахаръ и значитель-

ные количества стронциана, спускаютъ въ резервуары, гдѣ по охлажденіи значительная часть стронциана выкристаллизовывается; кристаллы отдѣляютъ отъ жидкости, а послѣднюю подвергаютъ сатураціи углекислотой, при чемъ весь стронцій получается въ видѣ  $\text{SrCO}_3$ . Его отдѣляютъ на фильтрпрессахъ отъ жидкости и онъ затѣмъ подвергается обжиганію; жидкость же, содержащая весь несакхаръ, можетъ быть переработана на калиевыя соли. Промытый на фильтрѣ сахаратъ размѣняется въ небольшіе желѣзные ящики, обливается холодной водой и затѣмъ ящики перевозятся въ холодильное помѣщеніе завода, гдѣ при помощи вдуванія охлажденнаго воздуха температура поддерживается не выше  $10^\circ \text{C}$ .; ящики съ сахаратомъ остаются тамъ 30—40 часовъ. При этой температурѣ сахаратъ разлагается и около  $\frac{2}{3}$  стронциана выдѣляется въ кристаллахъ,  $\frac{1}{3}$  его остается съ сахаромъ въ растворѣ. Кристаллы отдѣляютъ отъ раствора на центрофугахъ, растворъ затѣмъ подвергается сатураціи углекислотой до нейтральной реакціи, а  $\text{SrCO}_3$  отдѣляется на фильтрпрессахъ отъ раствора сахара, имѣющаго доброкачественность 96—99. Такой растворъ обыкновенно перера-

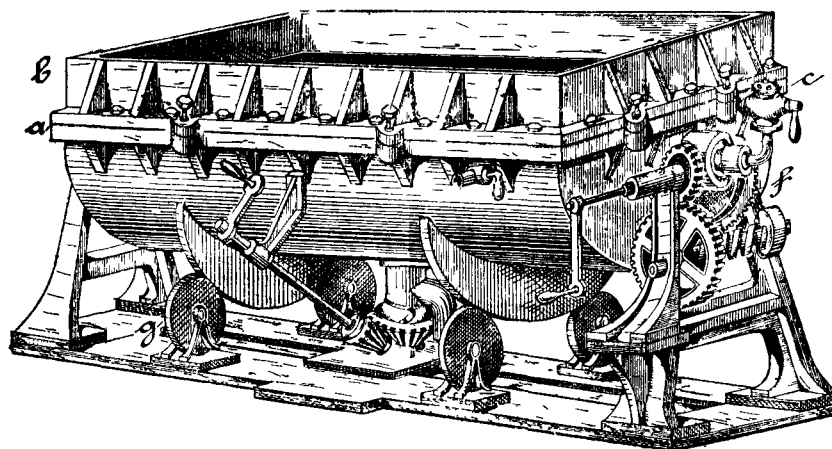


Рис. 189.

батывается прямо на рафинадъ. Иногда сахаръ, полученный при помощи стронциана, заключаетъ примѣсъ рафинозы, которая также осаждается стронцианомъ; эта примѣсъ повышаетъ поляризацию и вліяетъ на кристаллизацию сахара: кристаллы получаются очень мелкіе. Стронциановый способъ даетъ возможность изъ 100 частей патоки выдѣлать 42—45% сахара, т. е. онъ—самый совершенный изъ всѣхъ способовъ выдѣленія сахара изъ патоки.

#### Сахаръ изъ сахарнаго тростника. Колоніальный сахаръ.

Сахарный тростникъ, *Saccharum officinarum*, принадлежащій къ семейству злаковъ, ростомъ отъ 2 до 6 метровъ и диаметромъ отъ 4 до 6 сант., происходитъ изъ Индіи и Китая; воздѣлывается онъ, главнымъ образомъ, въ Вестъ- и Остъ-Индіи, Бразиліи, Китаѣ и т. д. Во времена владычества арабовъ существовали большія плантаціи сахарнаго тростника въ южной Европѣ (Сициліи, Испаніи, Критѣ), которыя затѣмъ совершенно исчезли, если не считать жалкихъ остатковъ ихъ въ Испаніи. Мировое производство сахара изъ сахарнаго тростника въ 1889-мъ году составляло 2.440,000 тоннъ, а въ 1905-1906 г.— 4.800,000 тоннъ.

По содержанию сахара и чистоты сока сахарный тростник стоит выше наилучших сортов сахарной свеклы: с одного гектара сахарного тростника можно получить вдвое больше сахара, чем с гектара свеклы; кроме того, дальнейшее культурное улучшение сахарного тростника считается вполне возможным. Тем не менее нечего опасаться, чтобы сахарный тростник мог угрожать свеклосахарному производству в Европу, так как европейские культурные страны обладают громадным запасом интеллигентных сил, превосходными техническими приспособлениями, многочисленными и прекрасно устроенными путями сообщения и дешевым топливом, чего часто недостает в тропических странах. Кроме того, добывание сока из сахарного тростника представляет известные затруднения: сок содержит в себе некоторые количества инвертного сахара и очень легко подвергается порче при той температуре, которая существует под тропиками.

Большая часть мелких плантаторов Ост- и Вест-Индия и Южной Америки работает по старому нерациональному способу, с помощью примитивных „тростниковых мельниц“, которые дают возможность добыть всего 20—40% общего количества сахара, содержащегося в тростнике. Порванный на куски тростник, по удалении поврежденных, начавших бродить, частей, отдавливается между деревянными, каменными или чугунными вальцами; последние даются полыми и могут быть обогриваемы паром. Около одной трети всего количества сахара остается не извлеченной в выжимках, которые являются единственным горючим материалом для выпарки сока.

Сок помещают в открытые, плоские железные дефекационные котлы, прибавляют в него немного извести (0,2—0,5% всего количества сока) и кипятят; реакция его при этом слабо щелочная. Большое количество извести дает сначала более щелочную реакцию, но она затухает, при кипячении, постепенно исчезает вследствие образования кислот из находящегося в соке инвертного сахара и сок при этом сильно окрашивается. Собирающийся на поверхности жидкости во время кипячения пыльный осадок удаляют счерпыванием. После того, как сок выпарен до 25° Вё, кипячение прекращают, дают отстояться и спускают прозрачный сироп или в подобные же, но меньшие котлы, где и уваривают его до пробы на волося, или же (на больших фабриках) в вакуум-аппарат, в котором уваривают на кристалл. Отделение патоки от кристалла производится, или давая патоку стечь с кристаллов, или же на центрофугах.

Во многих странах, впрочем, а именно: на Яве, в Гавайях, также в Египте, Аргентине, Бразилии, на острове Маврикия и т. д.,—существуют уже большие, прекрасно устроенные заводы, которые работают с фильтрпрессами, центрофугами и выпарными аппаратами и даже по диффузионному способу, вполне аналогично тому, как это поставлено на европейских свеклосахарных заводах.

На Яве из 100 частей тростника при содержании сахара в 14—18% добывается 10—самое большее 14 частей твердого сахара; на Гавайях—13%, в Египте—10% сахара и 2,4% патоки; в Бразилии заводы, работающие диффузионным способом, добывают 12% сахара, работающие же на мельницах—всего 5—8% сахара. Весьма высоко ценится сахар из Демарары (Брит. Гвиана), точно так же сорт *мусковадо*, получаемый увариванием в открытых котлах и богатый содержанием карамели. Большие сахарные заводы Англии и Америки перерабатывают значительные количества колониального сахарного песка.

Весьма ценный продукт представляет собой патока из сахарного тростника, которая, наряду с тростниковым сахаром (сахарозой), содержит большие количества инвертного сахара и ароматических веществ; ее охотно употребляют в пищу. Если ее подвергнуть брожению и затем перегонке, то получается *ром* и *аррак*. Тростниковые выжимки, содержащие значительные количества сахара, по высушивании на солнце, служат топливом, а зола их, богатая содержанием калия, идет на удобрение.

### Сахар из сорго, пальм и сахарного клена.

*Сахарное сорго*, *Sorghum saccharatum*, также принадлежащее к семейству злаков, возделывается в больших количествах (в виде опыта) в Соединенных Штатах. Но при переработке сока из сорго встречаются весьма крупные затруднения, так как в нем содержится так много несахара и инвертного сахара, так что выход кристаллического сахара очень не велик; так, например: уфель из него содержал 53,5% сахарозы, 13,6% инвертного сахара, 5,1% органического несахара, 4,7% золы и 23,1% воды. Несмотря на энергичную поддержку со стороны правительства, опыты дали неблагоприятные результаты, вследствие чего в настоящее время там переходят к культуре свекловицы.

Изъ сока *финиковой пальмы* въ Остѣ-Индіи добывается приблизительно 140,000 тоннъ сахара. Какъ эта, такъ и другія сахарныя пальмы воздѣлываются, напримѣръ, въ Бенгаліи, въ большихъ размѣрахъ и въ теченіе 25—30 лѣтъ, безъ особыхъ затратъ на культуру ихъ, приносятъ ежегодно около 37 кгр. на каждую пальму.

*Сахарный кленъ* воздѣлывается въ Сѣверной Америкѣ и въ Канадѣ, гдѣ изъ него добывается около 15,000 тоннъ сахара ежегодно. Весной каждое дерево (возрастъ ихъ можетъ достигать до 200 лѣтъ) даетъ нѣкоторое количество сока, въ которомъ содержится приблизительно 2 кгр. сахара. Сокъ этотъ содержитъ 2,35% сахара (почти исключительно сахарозу) и идетъ въ употребленіе большей частью въ видѣ сиропа.

---

## Крахмалъ и виноградный сахаръ (глюкоза).

Лит.: *Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke, 1897.*—*Saare, Die Stärkeindustrie in den Vereinigten Staaten, 1896.*—*Otto Birnbaum, Fabrikation der Stärke, des Stärkezuckers, des Dextrins und das Brotbacken, 1886.*—*Я. Никитинскій, Производство крахмала, 1899 г.*

Крахмалъ находится въ большихъ количествахъ въ зернахъ, плодахъ и клубняхъ многихъ растений. Не выдѣляя зернышекъ крахмала изъ ткани, имъ пользуются какъ пищевымъ продуктомъ въ мукъ зерновыхъ хлѣбовъ, въ ячмень, кромѣ того, для приготовления пива, а въ картофелѣ и ржи для выкуриванія спирта. Для другихъ цѣлей зерна крахмала выдѣляются, и онъ употребляется тогда въ чистомъ видѣ или перерабатывается дальше въ виноградный сахаръ, декстрины и т. д.

Въ Европѣ важнѣйшимъ сырымъ матеріаломъ для добыванія крахмала является картофель, дающій самый дешевый крахмалъ; кромѣ него, перерабатываются на крахмалъ пшеница, майсъ и рисъ. Соединенные Штаты добываютъ по большей части крахмалъ изъ майса; въ тропическихъ странахъ крахмалъ добывается изъ корней маниока и изъ стволовъ саговой пальмы.

Большинство крахмальныхъ заводовъ представляетъ собой „сельскохозяйственные“ заводы, которые устраиваются въ небольшихъ размѣрахъ сельскими хозяевами для переработки своего собственнаго картофеля, при чемъ всѣ отбросы утилизируются для откармливанія скота; такого вида заводы работаютъ только въ зимніе мѣсяцы.

Пшеничный, маисовый и рисовый крахмалъ готовится на большихъ заводахъ, работающихъ круглый годъ.

Зааре отбѣивалъ производительность Германіи и Соединенныхъ Штатовъ въ 1895-мъ году слѣдующими цифрами:

|                             | Германія.              | Соедин. Штаты.     |
|-----------------------------|------------------------|--------------------|
| Картофельный крахмалъ . . . | 200—300,000 тоннъ.     | 12—18,000 тоннъ.   |
| Маисовый „ . . .            | 2,500—5,000 „          | 200—300,000 „      |
| Пшеничный „ . . .           | 5,000—10,000 „         | 15—20,000 „        |
| Рисовый „ . . .             | 20,000—25,000 „        | — „                |
| Итого . . .                 | 227,500—340,000 тоннъ. | 227—338,000 тоннъ. |
| Винограднаго сахара . . .   | 35,000—40,000 тоннъ.   | 200—300,000 тоннъ. |
| Декстрина . . . . .         | 15,000—18,000 „        | 2—5,000 „          |

Въ Россіи существуетъ около 190 заводовъ, вырабатывающихъ крахмала изъ картофеля на сумму около 2 милліоновъ рублей, и около двадцати заводовъ, вырабатывающихъ крахмалъ пшеничный, рисовый и маисовый, съ общей производительностью на сумму нѣсколько больше 1 милліона рублей.

Крахмалъ состоитъ изъ микроскопически маленькихъ зернышекъ, вѣдренныхъ въ клѣткахъ растений. Въ картофелѣ (разрѣзъ на рис. 190) зернышки эти расположены въ клѣточкахъ подвижно и окружены сокомъ, въ зерновыхъ хлѣбахъ они плотно набиты въ клѣточкахъ и склеены бѣлковыми веществами. Всѣ зернышки представляютъ болѣе или менѣе ясное слоистое строеніе, при чемъ слои расположены концентрически около центрального ядра. *Картофельный* крахмалъ образуетъ самыя большія зерна (рис. 191), отъ 0,05 до 0,09 миллим. въ діаметрѣ, ясно слоистаго строенія, съ эксцентрическимъ ядрышкомъ. Въ не созрѣвшемъ картофелѣ зерна крахмала значительно меньше. Зерна *пшеничнаго* крахмала (рис. 192) мельче, по большей части 0,02—0,03 миллим. въ

диаметръ, круглыя, линзообразныя, ядрышко посрединѣ, слоистость менѣ замѣтна. Вмѣстѣ съ такими зернами встрѣчаются болѣе мелкія, въ 0,002—0,008 миллим. зернышки. Промежуточной величины зернышки очень рѣдки. Очень похожи на зернышки пшеничнаго крахмала зернышки крахмала изъ ржи и ячменя. Зерна *маисоваго* крахмала (рис. 193) вслѣдствіе тѣснаго соприкосновенія другъ съ другомъ въ клѣточкахъ пріобрѣтаютъ многогранную форму, діаметръ ихъ въ 0,015—0,012 миллим.; въ свѣжихъ зернахъ ясно замѣтно центральное ядро (*a*), а въ высушенныхъ—звѣздообразная центральная пустота (*b*). *Рисовый* крах-

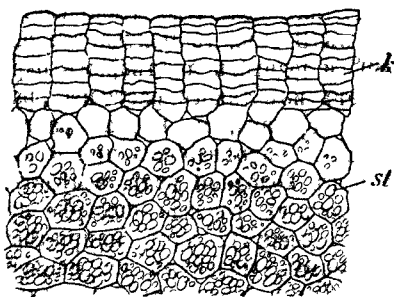


Рис. 190.

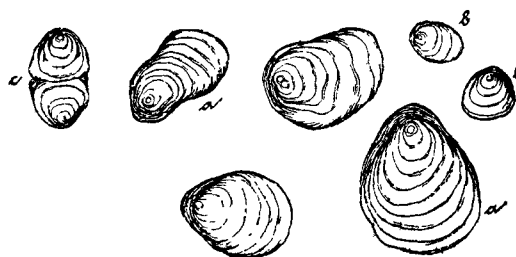


Рис. 191.

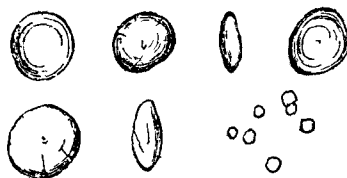


Рис. 192.

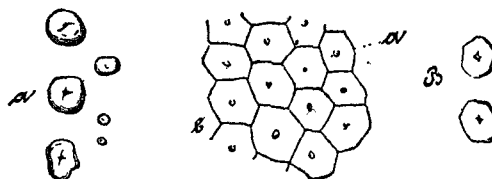


Рис. 193.

маль (рис. 194) представляет зерна почти кристаллическаго вида, съ острыми ребрами, въ 0,003—0,007 миллим. діаметромъ, съ трещинами внутри; они соединены въ яйцеобразные конгломераты (*b*), которые при обработкѣ распадаются на отдѣльныя зернышки. Очень похожи на зерна рисоваго крахмала зернышки крахмала овса; самая мелкая зернышки даетъ крахмалъ изъ проса.

О природѣ крахмальныхъ зеренъ существуютъ самыя противоположныя мнѣнія. По наиболѣе старымъ воззрѣніямъ (Негели), центральное ядрышко окружено целлюлозой и зерно растетъ, вслѣдствіе наслоеній крахмала, отъ центра кнаружи. По болѣе, вѣроятно, правильному позднѣйшему взгляду (А. Мейеръ), крахмальное зернышко представляет собою сферокристаллъ—образующійся обычнымъ путемъ кристаллизаціи аггломератъ тончайшихъ игольчатыхъ кристалловъ, развѣтвляющихся древообразно и растущихъ отъ центра наружу. Слоистость является слѣдствіемъ различной плотности и различныхъ количествъ воды—въ различныхъ зонахъ, образующихся при измѣняющихся условіяхъ. Химическій составъ крахмальныхъ зеренъ, главнымъ образомъ, представляет составъ крахмала, т. е.  $C_6H_{10}O_5$ , частичный вѣсъ котораго неизвѣстенъ; вѣроятно, онъ очень великъ.

Крахмальные зерна не измѣняются отъ дѣйствія холодной воды, въ горячей водѣ они разбухаютъ и потомъ распускаются, превращаясь въ концы



Рис. 194.

концовъ въ болѣе или менѣе густой крахмальный клейстеръ. Температура клейстеризаціи картофельнаго крахмала лежитъ между 60 и 65° Ц., крахмала зерновыхъ хлѣбовъ 65—80°. Крахмальный клейстеръ содержитъ крахмалъ въ формѣ (состояніи), которая находится на границѣ растворенія и выпаденія изъ раствора; черезъ пористый бумажный фильтръ можно изъ жидкаго крахмального клейстера отфильтровать нѣкоторое количество прозрачнаго крахмального раствора. Крахмальный клейстеръ маиса и пшеницы обладаетъ гораздо большей клейкостью, чѣмъ картофельный; при медленномъ высушиваніи крахмала при невысокой температурѣ клейкость увеличивается; при продолжительномъ кипяченіи крахмала съ водой, въ присутствіи кислотъ или щелочей—уменьшается.

Если клейстеръ нагрѣть подъ давленіемъ въ 3 атм., то получается растворъ, сильно вращающій вправо  $[\alpha]^D = +189^\circ$  и іоднымъ растворомъ окрашивающійся въ синій цвѣтъ. Алкоголь выдѣляетъ изъ такого раствора „растворимый“ крахмалъ, въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка, не вполне растворимаго въ холодной водѣ. Болѣе продолжительнымъ нагрѣваніемъ при 4 атм. получается продуктъ, медленно растворяющійся въ холодной водѣ, вслѣдствіе гидролиза частицъ крахмала. Гидролизъ происходитъ гораздо быстрѣе при дѣйствіи на крахмалъ разбавленныхъ кислотъ и энзимъ, какъ напримѣръ, діастаза; гидролизъ состоитъ въ распаденіи большихъ молекулъ на меньшія при одновременномъ присоединеніи воды. Конечнымъ продуктомъ гидролиза крахмала является d-глюкоза (декстроза), называемая въ технику винограднымъ сахаромъ.

Промежуточными продуктами между крахмаломъ и глюкозой является цѣлый рядъ сложныхъ углеводовъ, имѣющихъ составъ  $C_6H_{10}O_5$ , но съ частицей все болѣе и болѣе простой; первый продуктъ гидролиза крахмала называется „эритродекстриномъ“, такъ какъ съ іодомъ онъ даетъ фіолетово-красное окрашиваніе; при дальнѣйшемъ гидролизѣ изъ эритродекстриновъ получаютъ „ахродекстрины“, не дающіе съ іодомъ окрашиванія; вмѣстѣ съ постепеннымъ упрощеніемъ частицы увеличивается растворимость продуктовъ въ водѣ. Затѣмъ декстрины переходятъ въ мальтозу—углеводъ состава  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , которая и является конечнымъ продуктомъ гидролиза крахмала при дѣйствіи діастаза; при дѣйствіи же кислотъ—мальтоза, присоединяя еще частицу воды, даетъ двѣ частицы глюкозы.

При анализахъ, для опредѣленія содержанія крахмала въ картофелѣ и зерновыхъ хлѣбахъ, крахмалъ переводится въ глюкозу. Сначала производятъ клейстеризацію мелкоизмолотаго сырого продукта съ водой и переводятъ крахмалъ въ растворимое состояніе нагрѣваніемъ до 3 атм. или настаиваніемъ съ нѣкоторымъ количествомъ діастаза; пеллюлоза сырого продукта остается въ нерастворимомъ состояніи и отдѣляется фильтраціей. Полученный прозрачный растворъ обсахаривается съ HCl, при чемъ образуются 100 частей глюкозы изъ 92—93 частей чистаго крахмала, и полученная глюкоза опредѣляется вѣсовымъ способомъ помощью щелочнаго раствора окиси мѣди.

### Картофельный крахмалъ.

Картофель—клубни растенія *Solanum tuberosum*—вывезенъ Ф. Драке въ 1585-мъ году изъ Америки въ Англію и уже съ конца прошлаго столѣтія получилъ громадное распространеніе во всей Европѣ. Причиной этого распространенія нужно считать нетребовательность картофеля по отношенію къ климату и почвѣ и большая урожайность. Въ Россіи въ 1895-мъ году картофелемъ было занято 2.154,338 десятинъ, съ нихъ получено картофеля 982.660,000 пудовъ; въ среднемъ съ десятины получается около 500 пудовъ картофеля, который содержитъ въ себѣ 18—22% крахмала, т. е. съ десятины получается около 100 пудовъ крахмала. Сильными врагами картофеля является цѣлый рядъ грибковъ, обуславливающихъ болѣзни картофеля; между ними наиболѣе распространены „сухая“ и „мокрая гниль“.



Собранный картофель быстро теряет въ вѣсъ, вслѣдствіе испаренія воды; потерявши извѣстное количество воды, картофель начинаетъ быстро портиться, кромѣ того, въ клубняхъ постоянно уменьшается количество углеводовъ, вслѣдствіе процессовъ окисленія (дыханія). Чтобы устранить это, по возможности, картофель, собранный съ поля, сохраняется въ темныхъ прохладныхъ погребахъ, въ ямахъ или кучахъ, прикрытыхъ соломой и землей.

Картофель не долженъ подвергаться температурѣ ниже 0°, такъ какъ замерзшій и потомъ оттаявшій картофель подвергается очень быстро разложенію. Проростаніе картофеля сопровождается сильной убылью крахмала; въ росткахъ картофеля часто, кромѣ того, содержится ядовитый глюкозидъ—соланинъ. Составъ картофеля въ среднемъ слѣдующій:

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Крахмала . . . . .                | 18,5% |
| Сахара и декстрина. . . . .       | 1,5 " |
| Азотистыхъ веществъ . . . . .     | 2,0 " |
| Клѣтчатки и пентозановъ . . . . . | 0,8 " |
| Жировъ. . . . .                   | 0,2 " |
| Золы (много калия) . . . . .      | 1,0 " |
| Всего твердыхъ веществъ . 24,0%   |       |

Содержаніе крахмала въ картофелѣ колеблется между 16—22%. Систематическимъ подборомъ наиболѣе богатыхъ крахмаломъ сортовъ и экземпляровъ картофеля удается получать картофель все съ болѣшимъ и болѣшимъ содержаниемъ крахмала.

Испытаніе картофеля на содержаніе крахмала сводится къ опредѣленію его удѣльнаго вѣса картофельными вѣсами Феска или Рейманна.

Удѣльный вѣсъ приблизительно пропорціоналенъ количеству содержамаго картофелемъ крахмала, т. е. общему количеству углеводовъ; по таблицѣ Беренда и Моргена:

| Удѣлн. вѣсъ. | Крахмала. | Удѣлн. вѣсъ. | Крахмала. |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| 1,080        | 13,9%     | 1,110        | 20,3%     |
| 1,090        | 16,0%     | 1,120        | 22,5%     |
| 1,100        | 18,2%     | 1,140        | 26,7%     |

При производствѣ крахмала имѣетъ большое значеніе также и величина крахмальныхъ зеренъ: чѣмъ они больше, тѣмъ больше получается крахмала 1-го сорта и тѣмъ онъ лучше. Незрѣлый картофель содержитъ много не вполне образовавшихся очень мелкихъ крахмальныхъ зеренъ, а больной или гнилой картофель сильно затрудняетъ отдѣленіе крахмала.

Картофель, перерабатываемый на крахмалъ, промывается во вращающихся сѣтчатыхъ барабанахъ съ кулачными валами. Затѣмъ картофель измельчается на особыхъ теркахъ. Одна изъ такихъ картофельныхъ терокъ изображена на рис. 195 и 196. На горизонтальной оси *w* вращается барабанъ *t*, поверхность котораго густо усажена отдѣльными полосками стали *s*, имѣющими зубья, какъ у пилы. Вымытый картофель насыпается въ воронку *x*, увлекается вращающимся барабаномъ по направленію стрѣлки и прижимается деревянной колодкой *g* къ пильчатой поверхности; изъ трубки *b* льется вода. Послѣ того, какъ образовавшееся крахмальное молоко еще разъ перетрется у *d*, оно выбрасывается изъ терки вонъ у *y*. По выходѣ изъ терки, которая разрушаетъ большую часть клѣточекъ картофеля, освобожденный крахмалъ подвергается систематическому отмыванію водой отъ волоконъ клѣтчатки на разнообразнѣйшихъ ситахъ. Сотрясающіяся сита состоятъ изъ плоскихъ наклонныхъ ситъ изъ тонкой металлической ткани, на которыхъ картофельная мякоть опрыскивается водой, въ то время какъ само сито приводится въ качательное движеніе. Крахмальные зерна проходятъ вмѣстѣ съ водою въ видѣ „крахмального молока“ сквозь сито, тогда какъ волокна клѣтчатки остаются на ситѣ и, при постоянномъ движеніи его, сбрасываются съ нижняго конца сита. Цилиндрическія сита состоятъ изъ длиннаго, немного наклоннаго ситчатаго барабана, приводимаго въ медленное вращательное движеніе, въ то время какъ вовнутрь его постоянно льется вода изъ центральной трубы. Въ *цѣточномъ цилиндрѣ*

Феска, длинной полуцилиндрическомъ неподвижномъ корытѣ изъ пробитаго мелкими отверстиями мѣднаго листа, картофельная мезга протирается посредствомъ ряда вращающихся на валу жесткихъ щетокъ.

Такъ какъ терка оставляетъ 10—15% картофельныхъ клѣточекъ не разорванными, то послѣ перваго промыванія, не прошедшая черезъ сито кашица идетъ на вторичное измельчение на горизонтальную мельницу, а затѣмъ подвергается вторичному промыванію. Съ другой стороны, крахмальное молоко, содержащее значительное количество тонкихъ обрывковъ клѣтчатки, подвергается еще разъ промыванію на ситѣ съ болѣе мелкими отверстиями.

Крахмальное молоко содержитъ „соковую воду“, т. е. растворъ сахаристыхъ веществъ, содержащихся въ картофелѣ, бѣлковъ и солей. Этотъ растворъ удаляютъ путемъ отстаиванія тяжелыхъ крахмальныхъ зеренъ въ особыхъ чанахъ, сливая содержащую еще обрывки клѣточныхъ стѣнокъ воду; или отдѣляютъ крахмалъ на деревянныхъ или каменныхъ желобахъ по 20—30 метровъ длиною и 1—2 метра шириною, съ очень слабымъ уклономъ, по которымъ медленно стекаетъ крахмальное молоко. При этомъ происходитъ одновременно и очистка крахмала; на верхнихъ желобахъ остается самый крупнозернистый крахмалъ, дальше—все болѣе мелкій, съ примѣсью клѣточныхъ оболочекъ, наиболѣе же легкіе, мелкіе обрывки клѣточныхъ оболочекъ увлекаются водою, стекаютъ съ ней въ особые резервуары.

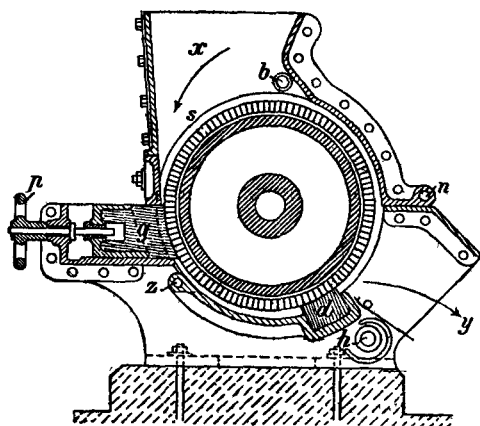


Рис. 195.

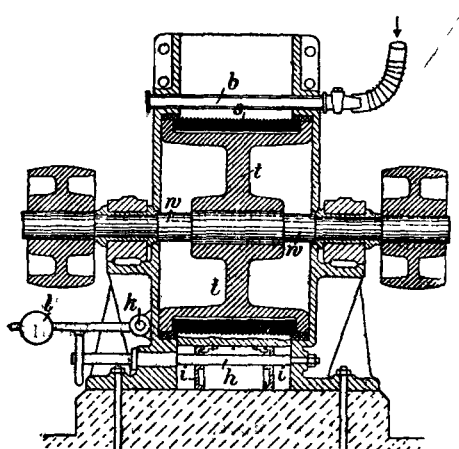


Рис. 196.

Для дальнѣйшей очистки плотный отсѣвшій осадокъ крахмала снова разбалтываютъ въ особыхъ чанахъ съ водою и сливаютъ мутную воду послѣ отстоя. Операция эта повторяется нѣсколько разъ; спустивъ послѣдній разъ воду, лопаткой снимаютъ верхніе слои осадка, заключающіе въ себѣ менѣе чистый крахмалъ; въ нижнихъ слояхъ лежитъ крахмалъ наиболѣе чистый. Значительная часть крахмала картофельнаго сравнительно легко получается въ довольно чистомъ видѣ, т. е. безъ примѣсей обрывковъ клѣтчатки. Послѣдняя очистка крахмала, являющаяся одновременно и операцией удаленія нѣкотораго количества воды, производится на центрофугахъ, въ барабаны которыхъ на сѣтку наложена изнутри бумага, такъ что чрезъ сѣтку проходитъ только чистая вода и совершенно не протекаютъ зерна крахмала. Во вращающійся барабанъ центрофуги вливается жидкое крахмальное молоко; самыя тяжелыя и крупныя зерна крахмала садятся по периферіи, ближе къ стѣнкѣ барабана, тогда какъ болѣе мелкія и легкія съ примѣсью клѣтчатки составляютъ внутреннее кольцо. Слои менѣе чистаго крахмала отдѣляются лопаткой отъ периферическихъ слоевъ болѣе чистаго; каждый сортъ собирается отдѣльно. Содержаніе воды, достигающее въ хорошо отстоявшейся крахмальной массѣ 50%, понижается отжиманіемъ на центрофугахъ до 35%.

Осѣвшій на желобахъ и отдѣленный отъ чистаго крахмала въ отстойныхъ чанахъ крахмалъ—мелкозернистый, нечистый, представляетъ второй сортъ крахмала. Самый мелкій крахмалъ уносится водою и очень долго и не полно отстаивается; иногда для ускоренія отстаиванія прибавляютъ сѣрнистой кислоты. Содержащій значительное количество воды крахмалъ подвергается высушиванію на полкахъ, въ нагреваемыхъ паромъ и хорошо вентилируемыхъ камерахъ, сначала при 20—30°C., къ концу, когда уже болѣе большая часть воды удалена, температуру доводятъ до 40°C.; крахмалъ, содержащій много воды, начинаетъ при 40°C. разбухать. Другого типа сушильни, называемыя механическими, представляютъ собой лежащіе цилиндры, въ которыхъ крахмалъ постоянно перемѣшивается вращающимися

лопастями и через весь прибор просасывается нагрѣтый воздухъ. Высушиваютъ крахмалъ до 20% содержанія воды, такъ какъ сухой крахмалъ всегда содержитъ 17—20% воды, а болѣе бѣдный водою быстро притягиваетъ влагу изъ воздуха до этого же процента.

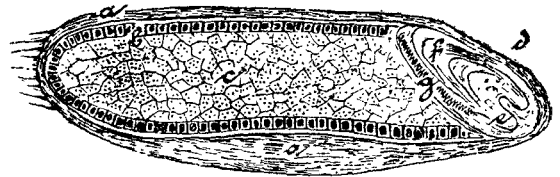
Картофельный крахмалъ идетъ въ продажу или въ видѣ крупныхъ кусковъ, прямо съ полокъ, или въ измельченномъ видѣ. Различаютъ крахмалъ перваго, второго и третьяго сорта; крахмалъ перваго сорта представляетъ собою свѣжно-бѣлую, блестящую массу, съ содержаніемъ воды 15—20% и состоитъ, главнымъ образомъ, изъ крупныхъ зеренъ, представляющихъ собою почти чистый крахмалъ, съ примѣсью менѣе чѣмъ 0,5% золы, жировъ и азотистыхъ веществъ. Выходъ крахмала достигаетъ при хорошей работѣ 75—90% общаго содержанія крахмала въ картофелѣ: 100 кгр. картофеля съ 18,5% содержаніемъ крахмала даютъ 14—16,5 кгр. крахмала, содержащаго 17,5—20,5% воды.

Какъ отбросъ при крахмальномъ производствѣ является *мезга*, кашеобразная масса, содержащая въ себѣ немного крахмала, клѣтчатку и другія не растворимыя составныя части картофеля. Мезга получается съ содержаніемъ почти 10% твердыхъ веществъ, изъ которыхъ:

|       |         |                      |
|-------|---------|----------------------|
| 5—6 % | . . . . | крахмала             |
| 2 %   | . . . . | клѣтчатки            |
| 0,8%  | . . . . | азотистыхъ веществъ. |

Мезга скормливается скоту въ смѣси со жмыхами отъ маслосемяннаго производства или другимъ сухимъ кормомъ или иногда мезга прессуется и высушивается, какъ свекловичная рѣзка.

Соковая вода, содержащая много калиевыхъ солей, фосфорной кислоты и азотистыхъ соединений (100 частей картофеля содержатъ 0,6  $K_2O$ , 0,2  $P_2O_5$ , 0,25 N), употребляется для орошенія полей, чѣмъ достигается удобреніе ихъ и обезвреженіе самой воды.



4:10

Рис. 197

### Пшеничный крахмалъ.

Зерна пшеницы (*Triticum*) состоятъ изъ наружной оболочки, мучнистаго содержимаго и зародыша, какъ и ржаное зерно, представленное на рис. 197. Оболочка *a* состоитъ изъ двухъ слоевъ: наружной, жесткой плодовой оболочки и внутренней оболочки. Мучнистое содержимое (эндосперма) содержитъ снаружи слой клейковины *b*; угловатые клѣточки этого слоя наполнены азотъ-содержащей зернистой клейковиной. Клейковина состоитъ, по Ритгаузену, изъ пяти различныхъ растворимыхъ и нерастворимыхъ бѣлковыхъ веществъ и даетъ съ водою сѣрую клейкую массу, но высушиваніи дающую роговидное, не растворимое въ водѣ тѣло. Большую часть (внутреннюю) эндоспермы составляютъ наполненные крахмальными зернышками клѣточки. Зародышъ *d* состоитъ изъ корневое зародыша (*radicula*) *e*, листового зачатка *f* (*plumula*) и зародышевой оболочки щитка *g* (*cotyledon*).

Пшеничныя зерна, какъ и вообще сѣмена зерновыхъ хлѣбовъ, гораздо бѣднѣ водою, чѣмъ картофель, и содержатъ на одинаковое количество крахмала большее количество азотистыхъ веществъ, обуславливающихъ большую ихъ питательность, но сильно усложняющихъ отдѣленіе и очистку крахмальныхъ зеренъ. Средній составъ пшеничныхъ, маисовыхъ и рисовыхъ зеренъ:

|                                        | Пшеница | Маисъ | Рисъ  |                 |
|----------------------------------------|---------|-------|-------|-----------------|
| Крахмала (+сах. и декстрины) . . . . . | 70,0%   | 68,5% | 76,5% | (безъ оболочки— |
| Клѣтчатки . . . . .                    | 2,5 "   | 2,5 " | 0,6 " | до 80%, въ      |
| Азотистыхъ веществъ . . . . .          | 12,4 "  | 9,9 " | 7,8 " | оболочкѣ—       |
| Жировъ . . . . .                       | 1,7 "   | 4,6 " | 0,5 " | 72—75%).        |
| Зола . . . . .                         | 1,8 "   | 1,5 " | 1,4 " |                 |
| Всего сухого вещества. . . . .         | 88,4%   | 87,0% | 86,8% |                 |

Здѣсь такъ же, какъ и въ картофелѣ, часть клѣточного вещества состоитъ изъ пентозановъ. Переработка пшеницы на крахмалъ и отдѣленіе послѣдняго отъ трудно удаляемой клейковины производится обыкновенно помощью процессовъ броженія, а именно—кислаго-броженія. Къ сожалѣнію, при этомъ способѣ теряется вся клейковина, какъ кормовое средство, но выходъ крахмала очень хорошъ.

Пшеница размачивается до тѣхъ поръ, пока отдѣльные зерна не начнутъ свободно растираться между пальцами, затѣмъ давится на валькахъ и полученная масса переводится въ чаны или цистерны для броженія. Туда же вливаютъ теплой воды, прибавляютъ „кислой воды“ отъ заранѣ перебродившей массы и оставляютъ стоять при 20—22°С. Сначала начинается спиртовое броженіе, переходящее затѣмъ въ молочнокислое и другія броженія;

начинается выдѣленіе газовъ и образованіе кислотъ: молочной, уксусной, масляной, пропионовой и др.,—переводящихъ клейковину въ менѣе клейкое состояніе, отчасти же растворяющихъ ее; при нормальномъ ходѣ процесса самъ крахмалъ остается совершенно нетронутымъ. Конецъ процесса узнается по прекращенію выдѣленія газовъ и образованію слоя плѣсени. Если оставить чанъ стоять долгое время, то, вслѣдствіе развивающагося далѣе „гнилостнаго“ броженія, крахмалъ можетъ начать разлагаться.

По удаленіи кислой жидкости крахмалъ, изъ разбухшихъ зеренъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ подвергающихся вторичному раздавливанію на особыхъ мельницахъ, вымывается на особыхъ промывныхъ барабанахъ. Сырое крахмальное молоко очищается отстаиваніемъ и декантацией, какъ и при добываніи картофельнаго крахмала. При высушиваніи, вслѣдствіе остающейся въ крахмалѣ клейковины, онъ склеивается. Мягкую и влажную еще массу рѣжутъ на куски, сушатъ на гипсовыхъ или глиняныхъ плитахъ, соскабливаютъ сѣрый верхній слой и сушатъ окончательно, завернувши предварительно въ бумагу.

Куски при высушиваніи даютъ лучистыя трещины отъ центра кънаружи, затѣмъ распадаются по этимъ трещинамъ и такой крахмалъ идетъ въ продажу подъ названіемъ „лучистаго“ или „лучистаго“. Еще и теперь лучистость считается признакомъ пшеничнаго крахмала, хотя прибавленіемъ декстрина или другихъ клейкихъ веществъ можно превратить въ лучистый крахмалъ и картофельный крахмалъ. Сѣровато-желтоватый оттѣнокъ крахмала уничтожается (маскируется) прибавленіемъ незначительнаго количества ультрамарина.

Изъ 100 кгр. пшеницы выходитъ 45 кгр. крахмала воздушной сушки и 6—8 кгр. осребковъ. Большое количество отбросовъ, содержащихъ большое количество крахмала и азотистыхъ веществъ, можетъ быть употреблено на кормъ скоту, чѣмъ, конечно, повышается выгодность производства.

Если пшеница богата клейковиной и послѣднюю желаютъ утилизировать, то тогда добываютъ крахмалъ безъ броженія—чисто механическимъ путемъ. Пшеница превращается въ муку; мука съ 40—50% (по ея вѣсу) воды замѣшивается въ тѣсто, которое потомъ подвергается систематическому промыванію водой, при чемъ крахмалъ отмывается отъ клейковины, полученное крахмальное молоко подвергается очищенію на ситахъ, центрофугахъ и пр.; клейковина же, смѣшанная въ извѣстныхъ количествахъ съ мукой, идетъ для приготовленія макаронъ и вермишели.

Для замѣшиванія тѣста употребляется особая машина, примѣняемая для той же цѣли и при хлѣбопеченіи; она представляетъ собой открытую ванну, въ которой вращаются въ противоположную сторону своеобразно изогнутыя лопасти мѣшалки, приводящейся въ движеніе отъ привода; для опоражниванія ванна при помощи особаго приспособленія можетъ наклоняться (рис. 198).

Изъ 100 частей пшеничной муки получается до 60% крахмала 1-го сорта, около 10% крахмала, смѣшаннаго съ клейковиной, и 10% клейковины.

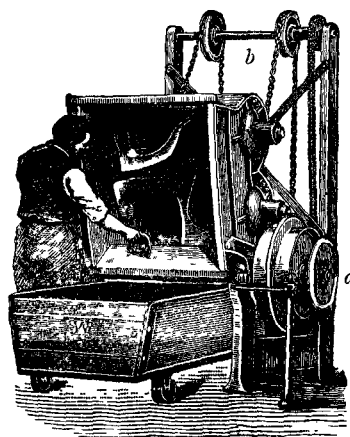


Рис. 198.

## Рисовый крахмалъ.

Рисъ (*Oryza sativa*) представляетъ собою матеріалъ, наиболѣе богатый крахмаломъ, но изъ котораго въ то же время крахмалъ добывается труднѣе всего, такъ какъ зернышки его плотно склеены бѣлковыми веществами и растительнымъ клеемъ; эти постороннія вещества растворяютъ въ слабыхъ растворахъ ѣдкаго натра (крѣпкіе растворы оклейстеризовываютъ крахмалъ). На добываніе крахмала идетъ обыкновенно лишенный оболочки, дробленый рисъ, получающійся какъ побочный продуктъ при шелушеніи риса на рисовыхъ мельницахъ; 100 частей риса даютъ 75—80 частей крахмала.

Рисъ размачивается въ 0,3—0,6 процентномъ растворѣ ѣдкаго натра и, сырой еще, размалывается при постоянномъ прибавленіи натроваго раствора до тѣхъ поръ, пока болѣе крупныя конгломераты не распадутся на отдѣльныя зернышки крахмала; затѣмъ масса переводится въ отстойные чаны и крахмальное молоко, послѣ отстаиванія въ цистернахъ болѣе тяжелыхъ примѣсей, подвергается обработкѣ на центрофугахъ. Барабанъ центрофуги покрытъ не сѣткой, а сплошнымъ металлическимъ листомъ, такъ что при центрофугированіи около глухой стѣнки барабана образуется слой чистаго крахмала, ближе къ центру—крахмалъ болѣе легкій, нечистый, а въ центрѣ—вода. Вода спускается, слой чистаго крахмала очищается отскабливаніемъ менѣе чистыхъ слоевъ.

Разрѣзанный на куски влажный крахмалъ осторожно высушивается въ особыхъ сушильняхъ, на что требуется отъ 2-хъ до 3-хъ недѣль. Для того, чтобы крахмалъ при этомъ не плѣсневѣлъ и не загнивалъ вслѣдствіе содержащейся въ немъ клейковины, къ нему прибавляютъ немного раствора ѣдкаго натра, вслѣдствіе чего готовый товаръ всегда содержитъ нѣкоторое количество соды. Изъ щелочныхъ растворовъ прибавленіемъ сѣрной кислоты осаждается болѣе или менѣе измѣненная клейковина, идущая въ продажу какъ удобрение, содержащее около 15% N. Сточныя воды употребляютъ для орошенія полей и луговъ.

**Маисовый крахмалъ.** Маисовыя зерна обыкновенно обрабатываются растворомъ сѣрнистой кислоты. Маисъ засыпается въ воду съ содержаніемъ  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ %  $\text{SO}_2$ , затѣмъ размалывается и крахмалъ отмывается на сотрясающихся ситахъ, отстаиваніемъ и центрофугированіемъ. Получаемый продуктъ представляетъ собою „кислый“ крахмалъ съ очень малымъ содержаніемъ свободной сѣрнистой кислоты. „Щелочной“ крахмалъ получается размачиваніемъ маиса въ очень слабыхъ растворахъ ѣдкаго натра. Американскій крахмалъ продается подъ названіемъ „Maizena“, шотландскій—„Mondamin“.

Сорта крахмала, привозимаго изъ тропическихъ странъ, начали появляться въ Европѣ съ 1851-го года въ значительныхъ количествахъ подъ названіемъ аррорута (*Arrow-root*). Одновременно въ Англіи и Германіи появился *маніоковый* или *тапиоковый* крахмалъ, добываемый изъ тяжелыхъ (въ нѣсколько килограммовъ) корней маніоковаго кустарника, растущаго въ тропической Америкѣ и Остѣ-Индіи. Саговая пальма Индіи заключаетъ въ стволѣ крахмалъ-содержащее вещество, изъ котораго вымываніемъ водою добывается саговый крахмалъ. Круглыя, нѣсколько просвѣчивающія зернышки крахмала, „перловаго саго“, получаютъ протираніемъ влажной массы крахмала черезъ сито, катаніемъ въ мѣшкѣ и нагрѣваніемъ въ намазанной масломъ ваннѣ. Обыкновенно зерновое „саго“ получается изъ картофельнаго крахмала.

Употребленіе крахмала основывается на его способности давать при нагрѣваніи съ водою клейстеръ. Онъ служитъ: 1) для крахмаленія бѣлья; оклейстеризованный крахмалъ наносится тонкимъ слоемъ на бѣлье и превращается въ блестящій декстринъ при разглаживаніи горячимъ утюгомъ. Для этого пригодны всѣ сорта крахмала, но пшеничный крахмалъ лучше картофельнаго, а всего лучше мелкозернистый рисовый крахмалъ, который просто разбалтывается съ водою безъ нагрѣванія до клейстеризаціи. Для приданія большаго блеска прибавляется немного стеарина или парафина или разбавленной борной кислоты; 2) амплетировка и уплотненіе новыхъ тканей состоитъ въ пропитываніи ихъ крахмальнымъ клейстеромъ и послѣдующемъ высушиваніи на горячихъ вальцахъ. Для этой цѣли требуется жидкій клейстеръ; кислый, напр. маисовый, крахмалъ легче проникаетъ въ ткань, чѣмъ клейстеръ изъ щелочнаго крахмала; 3) при печатаніи употребляется густой крахмальный клейстеръ или декстринъ для образованія загустокъ при наложеніи краски; такой клейстеръ не долженъ быть ни кислымъ, ни щелочнымъ; 4) обойщики и переплетчики употребляютъ

клейстеръ, какъ склеивающее вещество; пшеничный крахмалъ обладаетъ высшей клейкостью и держится дольше, чѣмъ картофельный крахмалъ; содержаніе соды и кислотъ понижаетъ клейкость; 5) при проклейкѣ бумаги клейстеръ примѣшивается къ смолѣ; 6) тонкій, нѣжный рисовый крахмалъ употребляется какъ пудра. „Парижскій порошокъ“ для мытья представляетъ собою рисовый крахмалъ, смѣшанный съ мыломъ и эссенціями; 7) какъ питательное вещество крахмалъ употребляется въ значительныхъ количествахъ въ кулинарномъ и кондитерскомъ дѣлѣ.

### Виноградный сахаръ (глюкоза).

Виноградный сахаръ, *глюкоза*, какъ фабричный продуктъ, заключаетъ въ себѣ очень часто смѣсь углеводовъ, получаемую при дѣйствіи кислотъ на крахмалъ. Какъ уже сказано выше, при гидролизѣ крахмального клейстера получаются сначала вещества высокаго сравнительно частичнаго вѣса—декстрины: окрашиваемые йодомъ въ красный цвѣтъ эритродекстрины, потомъ акродекстрины и, наконецъ, мальтоза и глюкоза. Одновременно, особенно при дѣйствіи крѣпкихъ растворовъ кислотъ, имѣетъ мѣсто и обратный процессъ, извѣстный подъ именемъ „реверсіи“: изъ 2-хъ молекулъ декстрозы образуется, съ отщепленіемъ одной частицы воды, изомерная мальтозѣ *изомальтоза*, а дальше декстриноподобный аморфный продуктъ конденсаціи „кислотный декстринъ“, или „глюкозинъ“, существенно отличающійся отъ продуктовъ распада крахмала тѣмъ, что онъ не гидролизуется при дѣйствіи діастаза, а только при дѣйствіи кислотъ, и что онъ не подвергается броженію при дѣйствіи соды и дрожжей.

*Декстроза*, *глюкоза*,  $C_6H_{12}O_6$ , легко растворима въ водѣ и изъ нея кристаллизуется обыкновенно въ видѣ тонкихъ иголъ, съ одной частицей кристаллизаціонной воды, трудно отдѣляемыхъ (технически) отъ междукристалльной жидкости. Если въ растворъ (теплый) помѣстить кристалликъ безводной глюкозы, то вся растворенная глюкоза кристаллизуется въ безводныхъ кристаллахъ нѣсколько большей величины. Глюкоза имѣетъ чистый сладкій вкусъ, но сладость ея составляетъ  $\frac{3}{5}$  сладости сахара; она вращаетъ плоскость поляризованнаго луча вправо  $[\alpha]^D = +52,5^\circ$ , послѣ продолжительнаго стоянія. Свѣже-приготовленные растворы показываютъ явленіе биротации. Глюкоза обрѣживается непосредственно всѣми видами дрожжей и восстанавливаетъ щелочной растворъ мѣди. Нагрѣтая съ фенилгидразиномъ,  $C_6H_5N_2H_3$ , въ уксуснокисломъ растворѣ, глюкоза даетъ трудно растворимый желтый глюкозасонъ,  $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$ , съ точкой плавленія  $204^\circ C$ .

*Мальтоза* (солодовый сахаръ),  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , получается какъ продуктъ гидролиза крахмала при дѣйствіи діастаза, какъ промежуточный продуктъ при дѣйствіи кислотъ и почти всегда содержится въ небольшихъ количествахъ въ продажномъ виноградномъ сахарѣ. Мальтоза очень легко растворяется въ водѣ, кристаллизуется съ 1-ой частицей воды въ тонкихъ иголкахъ, вращаетъ плоскость поляризованнаго луча сильно вправо:  $(\alpha)_{20}^D = +137,0^\circ$ —и обладаетъ слабымъ сладкимъ вкусомъ. Легко обрѣживается пивными дрожжами, восстанавливаетъ щелочной растворъ мѣди, но слабѣе глюкозы и образуетъ съ фенилгидразиномъ трудно растворимый, желтый мальтозасонъ,  $C_{12}H_{20}O_9(N_2H \cdot C_6H_5)_2$ , вращающій плоскость поляризаціи вправо.

*Изомальтоза*,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , еще не получена въ чистомъ видѣ и извѣстна только въ растворахъ. Она получается въ довольно большихъ количествахъ при дѣйствіи 20—30-ти процентнаго раствора  $H_2SO_4$  на глюкозу на холоду въ продолженіе нѣсколькихъ недѣль. Она не обрѣживается пивными дрожжами, вращаетъ плоскость поляризаціи вправо  $(\alpha)^D = +70^\circ$ , восстанавливаетъ щелочной растворъ мѣди слабѣе мальтозы и образуетъ легко растворимый изомальтозасонъ, вращающій плоскость поляризованнаго луча влѣво, тогда какъ мальтозасонъ вращаетъ вправо.

Осахариваніе крахмала удобнѣе всего совершается минеральными кислотами. Гидролитическая способность кислотъ, какъ и ихъ способность инвертировать сахаръ, пропорціональна ихъ химической энергіи, которой соответствуетъ также и ихъ электропроводность. Если приравнять гидролитическую способность (силу) 1 эквивалента  $\text{HCl}$  ( $=36,5$  гр.)  $=100$ , то сила одного эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (49 гр.)  $=73$  и 1 эквивалента  $\text{HNO}_3$  (63 гр.)  $=100$ , въ то время какъ эта сила, напримѣръ, для молочной кислоты (90 гр.) едва  $=1$ . Для осаживанія крахмала удобнѣе брать  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , потому что ее легче другихъ удалить потомъ изъ полученнаго продукта въ видѣ  $\text{CaSO}_4$ , при нейтрализаціи ея  $\text{CaCO}_3$ . Полный гидролизъ крахмала до глюкозы можно получить только въ сильно разведенныхъ растворахъ и нагреваніемъ въ теченіе долгаго времени, что не примѣнимо въ практикѣ. Въ практикѣ ведутъ осаживаніе крахмала въ болѣе крѣпкихъ растворахъ, почему оно не идетъ до конца, и получаютъ виноградный сахаръ съ болѣе или меньшимъ содержаніемъ изомальтозы и глюкозы или не вполне осаживаннаго обыкновеннаго декстрина.

Виноградный сахаръ получается или въ твердомъ кристаллическомъ видѣ, или въ видѣ сиропа (патки); первый содержитъ преимущественно декстрозу, второй—преимущественно декстрины. Сырымъ, исходнымъ продуктомъ является исключительно сырой, „зеленый“, картофельный крахмалъ, въ Америкѣ—маисовый крахмалъ. Раньше производили осаживаніе прямо кипяченіемъ въ открытыхъ сосудахъ съ сѣрной кислотой, которую выдѣляли потомъ дѣйствіемъ углекислой извести въ видѣ гипса; теперь операцію ведутъ въ закрытыхъ котлахъ подъ давленіемъ 2—3 атм., чѣмъ сокращается время реакціи, и сѣрную кислоту употребляютъ для приготовления твердаго сахара; для приготовления же сиропа идетъ соляная кислота, нейтрализуемая потомъ содой. Иногда осаживаютъ 0,5 процентнымъ растворомъ плавиковой кислоты, которую выдѣляютъ потомъ извѣстью.

*Твердый виноградный сахаръ.* Крахмалъ разбавляется въ особомъ чанѣ съ водою въ молоко, 2 части крахмала (воздушной сушки) на 1,4 часть воды и молоко медленно вливается въ кипящую 1,5—3-хъ процентную сѣрную кислоту, находящуюся въ выложенномъ свинцомъ чану; вливаніе производится такъ, чтобы кипѣніе не прекращалось и не наблюдалось клейстеризаціи, что затруднило бы гидролизъ. Когда іодный растворъ перестаетъ давать окраску и спиртъ не будетъ давать осадка, для достиженія чего потребно нѣсколько ~~ш~~совъ, кипяченіе прекращаютъ. Гораздо лучше и скорѣе совершается тотъ же процессъ при нагреваніи крахмала съ кислотой въ закрытомъ котлѣ подъ давленіемъ 2,5—3 атмосферъ. Затѣмъ сѣрная кислота удаляется прибавленіемъ измолотаго въ порошокъ мѣла, осадокъ отдѣляется на фильтрпрессахъ. Для обезцвѣченія раствора его пропускаютъ черезъ костяной уголь.

Выпариваніе полученнаго раствора производится въ два приѣма; выпариваютъ до 30 Вѣ (57° Брикса), вслѣдствіе обильнаго выдѣленія гипса въ открытыхъ выпарныхъ аппаратахъ: 30—50 U-образныхъ трубъ, положенныхъ горизонтально и соединенныхъ между собою, нагреваются изнутри паромъ и на нихъ сверху льется сокъ. Послѣ такого выпариванія раствору даютъ остыть для выдѣленія еще нѣкотораго количества гипса и затѣмъ снова выпариваютъ въ вакуумахъ до 40—45 Вѣ (76—86° Бр.). Вышущенный въ ванны сиропа постепенно застываетъ послѣ того, какъ въ него бросятъ нѣсколько кусочковъ готовой кристаллической глюкозы (если только въ полученномъ продуктѣ мало декстриновъ), въ твердую мелкокристаллическую глыбу бѣлаго или желтаго цвѣта, которая непосредственно поступаетъ въ продажу подъ названіемъ твердаго винограднаго сахара.

Получаемый такимъ образомъ виноградный сахаръ заключаетъ въ себѣ глюкозы только 62—40%, 16—21% декстриновъ, изомальтозы и пр. и 13—18% воды; для полученія продукта болѣе чистаго, чѣмъ вышеуказанный, виноградный сахаръ подвергается прессованію подъ гидравлическимъ прессомъ, при чемъ сахаръ завертывается предварительно въ салфетки; отъ кристалловъ глюкозы отдѣляется при этомъ сиропъ, заключающій въ себѣ большую часть декстриновъ; такой продуктъ заключаетъ въ себѣ уже 85—87% глюкозы, 2,5—4% декстриновъ, 10—12% воды. Онъ поступаетъ въ продажу или въ видѣ лепешекъ, какія получаютъ по отжиманію, или еще подвергается плавленію и разливается въ формы. Часто такой виноградный сахаръ называется *энглюкозой*, такъ какъ онъ готовится для прибавленія къ виноградному соку при винодѣліи.

Кромѣ указанныхъ продуктовъ, въ настоящее время существуютъ способы фабрикаціи совершенно чистой безводной глюкозы. Для этого тщательно осаживаютъ сѣрной кислотой

крахмалъ, по нейтрализаціи, увариваніи и отдѣленіи гипса, фильтруютъ черезъ костяной уголь и затѣмъ увариваютъ въ вакуумѣ до 43—45 Вб и, профильтровавъ такой растворъ черезъ ткань, сливаютъ въ ящики, расположенные въ хорошо отапливаемомъ помѣщеніи. Когда масса сиропа приметъ температуру 35—40° Ц., въ ящики вбрасывается небольшое количество кристалловъ безводной глюкозы и вся масса сильно перемѣшивается, при чемъ выкристаллизовывается глюкоза въ видѣ безводныхъ кристалловъ; кристаллы отдѣляются отъ междукристалльной жидкости на центрофугахъ; иногда такая безводная глюкоза выпускается въ видѣ сахарныхъ головъ. Она заключаетъ въ себѣ до 99% глюкозы, 0,6% воды и около 0,4% воды; междукристалльная жидкость идетъ на приготовленіе второго сорта фабрикаата или идетъ на пивоваренные заводы, гдѣ примѣняется для приготовленія эля.

Въ томъ случаѣ, если желаютъ получить виноградный сахаръ въ видѣ сиропа (патоки) разбалтываютъ 100 частей сухого крахмала въ 200 частяхъ воды, прибавляютъ 0,75 частей концентрированной водной соляной кислоты и потомъ нагреваютъ въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа въ мѣдномъ котлѣ при 2—2 $\frac{1}{2}$  атм. давленія до тѣхъ поръ, пока іодъ почти не перестанетъ давать краснаго окрашиванія. Точнѣе можно прослѣдить процессъ осахариванія посредствомъ щелочного раствора мѣди; процессъ этотъ даетъ около 50% пущеннаго въ обработку крахмала въ видѣ глюкозы. Растворъ нейтрализуютъ содой, при чемъ около  $\frac{1}{2}$ % ея остается въ видѣ поваренной соли въ готовой патоцѣ, фильтруютъ черезъ костяной уголь (крупку), выпариваютъ на выпарныхъ аппаратахъ до густоты сиропа, фильтруютъ еще разъ черезъ костяной уголь и увариваютъ въ вакуумахъ до 40—42 Вб. Такъ какъ продуктъ долженъ получаться совершенно безцвѣтный, должна особенно заботливо производиться фильтрація черезъ уголь; производится она такъ же, какъ и фильтрація при рафинированіи тростниковаго сахара.

Употребляется виноградный сахаръ въ кондитерскомъ дѣлѣ для приготовленія пряниковъ и конфетъ; патока идетъ на приготовленіе искусственнаго меда; фруктовые желе, засахаренные фрукты и ликеры приготовляются также на патоцѣ. Способность крахмальной патоки не выкристаллизовываться даетъ ей въ кондитерскомъ дѣлѣ большія преимущества.

Сахарный кулеръ получается нагреваніемъ съ содой раствора винограднаго сахара, при перемѣшиваніи до 200°. При болѣе высокой температурѣ получаютъ горькіе продукты разложенія. Темнобурую массу выливаютъ въ жестяные ящики и оставляютъ затвердѣвать или растворяютъ въ небольшихъ количествахъ воды. Сахарный кулеръ обладаетъ сильной красящей способностью и представляетъ средство для подкрашиванія пива, вина, уксуса, рома, соусовъ и т. п.

### И н в е р т н ы й с а х а р ь

Инвертнымъ сахаромъ называется смѣсь равнаго числа молекулъ d-глюкозы и d-фруктозы, которая получается при „инверсіи“ тростниковаго сахара посредствомъ разведенныхъ кислотъ, при чемъ правовращающій тростниковый сахаръ переходитъ въ лѣвовращающій инвертный.

Фруктоза получается изъ инулина, лѣвовращающаго сложнаго углевода, нагреваніемъ съ разбавленными кислотами, какъ глюкоза изъ обыкновеннаго крахмала. Она легко растворима въ водѣ и изъ нея не кристаллизуется; изъ абсолютнаго алкоголя кристаллизуется въ твердыхъ безводныхъ призмахъ. Имѣетъ сладкій вкусъ, слаще сахара. Кислотами переводится очень легко въ не кристаллизующійся сиропъ и вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво сильно, чѣмъ глюкоза вправо:  $(\alpha)_{20}^D = -(91,90 \pm 0,111 \text{ р})^\circ$ ; уголъ вращенія сильно мѣняется съ измѣненіемъ температуры и концентраціей раствора. Хорошо сбраживается дрожжами и сильно восстанавливаетъ щелочные растворы окиси мѣди. Изъ инвертнаго сахара фруктозу выдѣляютъ въ видѣ трудно растворимаго известковаго сахарата, разлагаютъ послѣдній угольной кислотой и выкристаллизовываютъ фруктозу, которая употребляется какъ медикаментъ. Смѣсь глюкозы и фруктозы встрѣчается во всѣхъ сладкихъ растительныхъ сокахъ, всего больше, около 20%, въ сокѣ винограда, по большей части въ сопровожденіи большаго или меньшаго количества тростниковаго сахара. Виноградныя ягоды и сладкія вишни почти совсѣмъ не содержатъ сахарозы. Отношеніе количествъ глюкозы и фруктозы мѣняется въ однихъ и тѣхъ же плодахъ сообразно зрѣлости; спѣлыя вишни содержатъ, главнымъ образомъ, фруктозу. Такимъ образомъ, подъ названіемъ „виноградный“ и „плодовый“ сахаръ слѣдуетъ подразумѣвать смѣсь нѣсколькихъ видовъ сахара.

Смѣсь глюкозы и фруктозы, съ небольшою примѣсью сахарозы и декстриновъ, представляетъ собою медъ, собираемый пчелами съ цвѣтовъ. Въ зернистомъ (крупчатомъ) медѣ кристаллы состоятъ изъ чистой глюкозы. Если пчелы подкармливаются сахарозой или винограднымъ сахаромъ, то эти сорта сахаровъ неизмѣнными попадаютъ въ медъ.



Полученіе глюкозы или инвертнаго сахара изъ соковъ растений, подобно получению свекловичнаго сахара, невозможно, такъ какъ эти виды сахаровъ очень легко растворимы, а кристаллизуются гораздо хуже. Во Франціи и Испаніи иногда выпариваютъ виноградный сокъ и высушиваютъ полученный сахаръ вмѣстѣ со всѣми примѣсями; сухой остатокъ, называемый энोगликозой, съ содержаніемъ сахара около 85<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, употребляется для подслащиванія виноградныхъ суслъ.

*Искусственный инвертный сахаръ* готовится нагреваніемъ 75—80 процентнаго раствора тростниковаго сахара съ очень малымъ количествомъ, 0,05 процента, соляной кислоты до 95—100° и нейтрализаціей содой. Сиропъ, остающійся жидкимъ при 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> содержанія сахара, и представляетъ продажный продуктъ. Выпариваніе при производствѣ инвертнаго сахара не производится, вслѣдствіе его способности бурѣть при нагреваніи. Можно инвертировать растворы тростниковаго сахара угольной кислотой подъ давленіемъ.

Искусственный инвертный сахаръ употребляется для подслащиванія бѣдныхъ сахаромъ виноградныхъ суслъ (соковъ) и употребляется въ большихъ количествахъ для мозельскихъ винъ. Кромѣ того, онъ представляетъ собой суррогатъ меда, отъ котораго отличается только отсутствіемъ аромата; какъ и натуральный медъ, инвертный сахаръ содержитъ нѣсколько процентовъ тростниковаго сахара и декстриновъ.

Если къ сиропу инвертнаго сахара подмѣшать 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ароматическаго натурального меда, то полученную смѣсь невозможно отличить отъ натурального меда, такъ какъ натуральный медъ представляетъ много отличающихся одна отъ другой разновидностей по аромату.

### Сахаринъ.

Существуютъ въ настоящее время и въ послѣдніе годы получаютъ все большее и большее распространеніе сладкія вещества, получаемыя искусственно, но ничего общаго съ сахарами-углеводами не имѣющія. Эти вещества организмъ не усваиваются и потому не могутъ считаться веществами питательными, а лишь только вкусовыми; нѣкоторыми изъ изслѣдователей они считаются даже веществами, вредными для организма. Благодаря ихъ необыкновенно сладкому вкусу они прибавляются къ конфетамъ, сиропамъ и пр., вмѣсто сахара, но закономъ такая замѣна признается за фальсификацію и воспрещается. Наибольшимъ распространеніемъ изъ такихъ искусственныхъ сахаровъ пользуется сахаринъ—бензосульфимидъ  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \text{>} \\ SO_2 \end{smallmatrix} NH$ , получаемый синтетически изъ толуола. Сахаринъ плавится при 220°, въ холодной водѣ растворимъ трудно, слаще обыкновеннаго сахара въ 500 разъ; не совсемъ чистые препараты имѣютъ непріятный привкусъ. Легко растворяющійся сахаринъ— $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \text{>} \\ SO_2 \end{smallmatrix} NNa$ ; существуетъ еще такъ называемый дульцинъ или сукроль—фенетолкарбамидъ— $N_2H.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$ —въ 200 разъ слаще сахара и еще нѣсколько препаратовъ, не носящихъ опредѣленныхъ названій.

### Декстрины.

Декстрины представляютъ собою растворимыя, твердыя, аморфныя вещества, состава  $n(C_{12}H_{20}O_{10}) \cdot nH_2O$ , промежуточные продукты между крахмаломъ и глюкозой, образующіе съ водою сильно клейкіе растворы, и употребляются въ большихъ количествахъ для замѣны дорогихъ сортовъ гумми—гумми-арабика, гумми-сенеги, индійскаго гумми, гумми-траганта, для намазыванія, напр., почтовыхъ марокъ, этикетокъ, для загустки красокъ и т. д. Передъ крахмаломъ имѣютъ то преимущество, что ихъ не нужно передъ употребленіемъ варить.

Различаютъ технически декстрины: „кислотный декстринъ“ и „поджаренный (красный) декстринъ“.

Кислотный декстринъ получается смѣшиваніемъ зеленого крахмала съ азотной или соляной кислотой—0,2 до 0,4 кгр. концентрированной водной кислоты на 100 кгр. крахмала—высушиваніемъ и нагрѣваніемъ въ открытыхъ чашкахъ въ пространствѣ, имѣющемъ температуру 150°, при чемъ кислоты улетаютъ. Для очень свѣтлаго декстрина нагрѣваніе производить 2—4, для темныхъ сортовъ—10—20 часовъ. Красный декстринъ получаютъ безъ прибавленія кислотъ нагрѣваніемъ крахмала до 180—200° во вращающихся накаливаемыхъ цилиндрахъ или въ круглыхъ стоячихъ сосудахъ съ мѣшалками, дно которыхъ нагрѣвается перегрѣтымъ паромъ.

Декстрины содержатъ болѣе или менѣе замѣтное количество неизмѣненнаго крахмала, не растворимаго въ холодной водѣ: кислотные декстрины могутъ содержать до 10% и болѣе глюкозы, что отражается на ихъ клейкости въ отрицательную сторону. Для многихъ цѣлей, какъ, на примѣръ, при печатаніи, существованіе свободныхъ кислотъ даже полезно. Выше всего цѣнятся свѣтлые декстрины; лучшіе сорта растворяются, пропускаются черезъ костяной уголь и выпариваются до тѣхъ поръ, пока разлитая тонкимъ слоемъ масса при затвердѣваніи не начнетъ растрескиваться на мелкіе стекловидные кусочки, похожие по виду на гумми-арабикъ („кристаллическое гумми“). Картофельные декстрины нѣсколько пахучи; декстрины изъ майса совершенно безъ запаха. Бумага, проклеенная декстриномъ, дѣлается влажной въ сырую погоду, проклеенная гумми—нѣтъ.

#### Клѣтчатка, целлюлоза. Полученіе целлюлозы для бумажнаго производства.

Лит.: *Schubert, Cellulosefabrikation*, 1905.—*C. Hofmann, Handbuch der Papierfabrikation*, 1896—1898.—*Hanausack, Technische Mikroskopie*, 1900.—*Cross u. Bevan, Cellulose* 1903 и 1906.—*Süvern, Die künstliche Seide*, 1907.

Клѣтчатка, целлюлоза, является главной составной частью клѣточныхъ стѣнокъ растений и наиболѣе распространеннымъ углеводомъ. Эмпирическая формула ея такова же, какъ у крахмала  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , построенная изъ остатковъ декстрозы, и обладаетъ высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ. При полномъ гидролизѣ она даетъ дектросу, но промежуточнымъ продуктомъ при этомъ является не мальтоза, а изомерная целлобиоза  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . При достаточной длинѣ клѣтокъ онѣ идутъ въ своемъ естественномъ видѣ на изготовленіе тканей (хлопчатобумажныя, льняныя, пеньковыя, джутовые волокна) и бумаги; при химической переработкѣ онѣ примѣняются для изготовленія нитроклѣтчатокъ и искусственнаго шелка.

Идущія для приготовленія тканей волокнистыя вещества, вслѣдствіе ихъ сравнительно высокой стоимости, могутъ итти для приготовленія писчей бумаги только послѣ того, какъ ткань уже изношена, т. е. въ видѣ тряпья; но, вслѣдствіе колоссальнаго потребленія бумаги съ половины нынѣшняго столѣтія (газетная бумага), тряпья для этого не хватаетъ, и съ 1840-го года начались попытки воспользоваться для производства бумаги волокнами соломы различныхъ растений и волокнами дерева. Въ послѣднемъ въ большей степени, чѣмъ въ коноплѣ, льнѣ, джутѣ и другихъ дающихъ волокно растенияхъ, оболочка клѣточекъ отвердѣваетъ, вслѣдствіе отложения инкрустирующихъ веществъ, и отдѣльныя клѣточки плотно склеиваются между собою межклѣточнымъ веществомъ, такъ что дерево представляетъ собою твердую, непластичную массу.

Сначала получали, посредствомъ механическаго измельченія дерева, такъ называемую „механическую массу“ или же эту массу подвергали еще пропа-

риванию; но эти самые дешевые сорта массы, окрашены и не могут идти для изготовления плотной бумаги, так как волокна в них слишком коротки, грубы и, даже отбеленные, через некоторое время опять окрашиваются. Лигнин имеет свойство при действии прямого солнечного света уже через короткое время окрашиваться в желтый, почти бурый цвет; то же происходит и вследствие окисления его даже и в отсутствии света. Распознать лигнин в бумаге можно, смачивая ее сначала раствором флороглюцина, а затем соляной кислотой, при чем, при содержании лигнина, бумага окрашивается в пурпуровый цвет; раствор солянокислого анилина окрашивает лигнин в интенсивный желтый цвет.

Более тонкая белая бумага получается при удалении лигнина обработкой дерева химическими реагентами, мало действующими на клетчатку и разлагающими и растворяющими лигнин. Из всех пригодных для этой цели реактивов, как-то: азотная и другие окисляющие кислоты, едкие щелочи и др., — наибольшее распространение получили едкий натр и раствор двусернисто-кальциевой соли.

Продукт, получаемый обработкой древесной массы едким натром, называют натронной целлюлозой, а получаемый обработкой двусернисто-кальцием — сульфитной целлюлозой.

Исходным материалом для приготовления целлюлозы служат породы хвойных деревьев, особенно ель; реже — некоторые породы лиственных деревьев, так как волокна последних более коротки. Кроме того, употребляется ржаная солома и эспарто из Испании и Алжира (называемая здесь альфой); последние больше всего перерабатываются в Англии. Сырые материалы содержат, по Мюллеру:

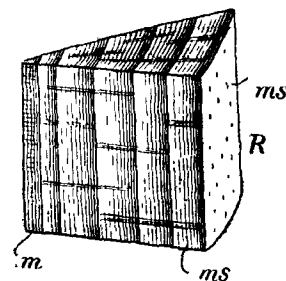


Рис. 199.

|                  | Воды. | Веществ,<br>раств. в водѣ. | Смоль. | Лигнина. | Целлюлозы. |
|------------------|-------|----------------------------|--------|----------|------------|
| Сосна . . . . .  | 12,9  | 4,0                        | 1,6    | 28,2     | 53,3       |
| Ель . . . . .    | 13,9  | 1,3                        | 1,0    | 26,9     | 57,0       |
| Букъ . . . . .   | 12,6  | 2,4                        | 0,4    | 39,1     | 45,6       |
| Береза . . . . . | 12,5  | 2,7                        | 1,1    | 28,2     | 55,5       |
| Ржаная солома .  | 11,7  | 9,3                        | 2,0    | 27,7     | 49,2       |

Повторной обработкой бромной водой и выщелачиванием аммиаком лигнин и т. п. примеси могут быть растворены и целлюлоза получится в чистом виде. Обработка кислым сернистокислым кальцием в виде раствора в 8° Вэ при 110—140° дает меньше целлюлозы, почему для обработки соломенной массы употребляют преимущественно едкий натр.

Рис. 199 представляет разрез древесного ствола от коры *R* до центра: вертикальные цилиндрические слои представляют годовые кольца; горизонтальные линии от центра к периферии представляют собою центральные лучи, идущие от сердцевины к корѣ. Волокна древесины расположены параллельно сердцевинѣ ствола.

### Сульфитная целлюлоза.

Стволы ели очищаются от коры и измельчаются косо поставленными, вращающимися ножами в кусочки, величиною в орехъ, которые затем расщепляются по волокнамъ. Кусочки, послѣ отдѣления сучковъ и т. п., помещаются в большие котлы с раствором кислого сернистокислого кальция с

нѣкоторымъ избыткомъ сѣрнистой кислоты и долгое время нагрѣваются паромъ подѣ давлениемъ нѣсколькихъ атмосферъ—до тѣхъ поръ, пока лигнитъ не растворится и волокна не отдѣлятся другъ отъ друга.

Для получения раствора сѣрнистокислаго кальція (сульфитный щелокъ) на нѣкоторыхъ фабрикахъ жгутъ комовую сѣру; многія фабрики ввели у себя по Митчерлиху сжиганіе пиритовъ въ употребляющихся при производствѣ сѣрной кислоты печахъ. Газы изъ печи поступаютъ снизу въ башню 10—20 метр. высоты и 2 метра въ диаметрѣ, покрытую внутри слоемъ каменноугольной смолы и наполненную кусками известняка, поддерживаемаго колосниковой рѣшеткой; сверху льется вода, растворяющая сѣрнистую кислоту, дѣйствующую

въ свою очередь на известъ. При низкихъ башняхъ газы изъ печей пропускаютъ послѣдовательно черезъ нѣсколько башенъ и растворы заставляють сливаться тоже нѣсколько разъ, пока они не приобрѣтутъ надлежащей крѣпости. Испытаніе растворовъ производится посредствомъ опредѣленія удѣльнаго вѣса и содержанія сѣрнистой кислоты іоднымъ растворомъ: удѣльный вѣсъ долженъ быть  $7^{\circ}$  Вѣ и въ литрѣ должно содержаться не менѣе 30 гр. сѣрнистой кислоты, изъ которой  $\frac{1}{3}$  до  $\frac{1}{4}$  связана съ известью. Кромѣ того, получаемые растворы всегда содержатъ нѣкоторое количество сѣрнокислаго кальція; сѣрный ангидридъ образуется частью прямо въ продуктахъ горѣнія сѣры, частью образуется окисленіемъ этихъ продуктовъ въ башнѣ.

Котлы представляютъ собою вертикальные или горизонтальные, клепанные изъ желѣзныхъ листовъ цилиндры, выложенные изнутри шамотными плитами или свинцовыми листами для предохраненія желѣза отъ дѣйствія кислотъ; сѣрнистый газъ сильно дѣйствуетъ на желѣзо. Луженіе и обкладываніе котловъ толстыми свинцовыми листами теперь почти совершенно оставлено вслѣдствіе того, что они очень непрочны и, имѣя различный съ желѣзомъ коэффициентъ расширенія, скоро морщатся и трескаются.

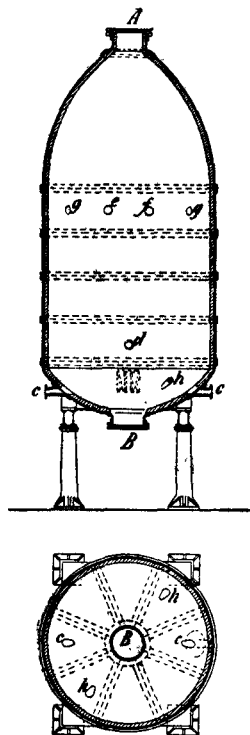


Рис. 200.

Рис. 200—201 представляютъ два современныхъ типа наиболѣе употребительныхъ котловъ. Они выложены изнутри плотно пришлифованными другъ къ другу шамотными плитами, швы которыхъ замазаны кислотоупорной замазкой, лучше всего замазкой изъ свинцоваго глета на глицеринѣ (на 100 частей  $PbO$ —12 частей глицерина), которая быстро затвердѣваетъ и крѣпко схватывается съ желѣзомъ, или же водной замазкой (шамотная

мука, цементъ и растворимое стекло). Стоячій котелъ (рис. 200), 12,6 м. высотой, имѣетъ объемъ въ 195 куб. м.; лежачій (рис. 201), при 12 м. длины, имѣетъ объемъ 120 куб. м. Люки *A* и *B* служатъ для загрузки и выгрузки матеріаловъ, отверстія *d* и *h*—для наливанія и спуска щелоковъ, *cc*—для впуска остраго пара, *e*—для манометра, *f*—для термометра и *g*—для пробныхъ крановъ. Края отверстій и люковъ выложены свинцомъ.

По Митчерлиху нагрѣваніе производится посредствомъ закрытыхъ змѣевиковъ изъ твердаго свинца, мѣди, фосфористой бронзы или алюминіевой бронзы, до температуры  $115$ — $130^{\circ}$  при  $2\frac{1}{2}$ —4 атм. давленія. При разложеніи щелоковъ, вслѣдствіе выдѣленія свободной сѣрнистой кислоты, давленіе болѣе или менѣе замѣтно повышается; время варки продолжается отъ 48 до 60 часовъ и дольше, такъ что вся операція съ нагрузкой и выгрузкой занимаетъ 3—5 дней. Если работа ведется по способу Риттера-Келльнера, то въ щелока пускается открытый паръ, разбавляющій щелока; въ этомъ случаѣ температура доводится до  $140$ — $150^{\circ}$  при давленіи 4—6 атм. и операція оканчивается въ

12—20 часовъ. По способу Митчерлиха получается большій выходъ болѣе прочной целлюлозы; по Риттеру-Келльнеру работа происходитъ быстрѣе, клѣтчатка получается болѣе мягкой, но менѣе прочной. Многіе работаютъ съ небольшими котлами или комбинируютъ два котла въ одну систему, перепуская щелока два раза. Передъ вливаніемъ щелоковъ въ котель, загруженную древесину сначала пропариваютъ и сливаютъ образовавшуюся бурую конденсационную воду.

Окончаніе операціи узнается по качеству щелока, въ которомъ понижается содержаніе  $\text{SO}_2$ . Какъ только масса проварилась, ее продуваютъ и выдѣляющіеся кислые пары отводятъ въ башню для поглощенія; красные щелока сливаются и оставшаяся въ котлѣ масса промывается водой. Полученный продуктъ представляетъ собой аггломераты волоконъ, легко раздавливаемыхъ въ однородную кашу; склеивающій и дѣлающій волокна болѣе жесткими лигнинъ удаленъ.

Лигнинъ, химическая природа котораго неизвѣстна, переходитъ подѣйствіемъ сѣрнистокислаго кальція въ растворимое въ водѣ соединеніе. Это растворимое соединеніе называютъ лигнино-сѣрнистокислымъ кальціемъ. Это аморфная клейкая масса, откуда сѣрнистая кислота не можетъ быть выдѣлена дѣйствіемъ другихъ кислотъ и не даетъ реакціи съ іоднымъ растворомъ. Какого-либо примѣненія для этого соединенія до сихъ поръ не найдено; гипса при реакціи не образуется, такъ какъ не происходитъ окисленія сѣрнистой кислоты. Съ одной свободной сѣрнистой кислотой процессъ идетъ плохо, такъ какъ известь необходима для образованія описаннаго соединенія съ лигниномъ и для нейтрализаціи свободной сѣрной кислоты, которая, дѣйствуя на древесную массу, заставляла бы ее бурѣть; кромѣ того, легче получать самые щелока, задерживая сѣрнистый газъ известью. Стекающіе отработавшіе щелока содержатъ, кромѣ описанныхъ соединеній, углеводы, именно: ксилозу  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ , образующуюся изъ пентозановъ древесины, дубильную кислоту, уксусную, смолу и азотистыя соединенія; использование этихъ отбросовъ, при ихъ большомъ количествѣ—50% общаго вѣса древесины,—составляетъ важную, еще нерѣшенную задачу. Пока еще отработавшіе щелока представляютъ собою обременительный для фабрикъ отбросъ, который даже послѣ нейтрализаціи и освѣтленія, попадая въ рѣки, сильно портитъ воды.

Выгруженная изъ котловъ масса должна быть подвергнута операціямъ промыванія и очистки. Массу разминаютъ между дробильными вальцами, расщепляютъ на волокна на голландерахъ, или особыхъ мельницахъ, отдѣляютъ на ситчатыхъ барабанахъ отъ примѣшанныхъ сучковъ и кусковъ дерева, не вполне подвергнувшихся дѣйствію реактивовъ, и очищаютъ отстаиваніемъ отъ песка и грязи. Наконецъ, чисто промытой на металлическихъ ситахъ целлюлозѣ придается видъ толстой палки, высушиваемой на нагрѣтыхъ вальцахъ; въ такомъ видѣ целлюлоза поступаетъ въ продажу и служитъ матеріаломъ для выдѣлки писчей бумаги. Назначаемая для производства тонкой писчей бумаги, полученная почти бѣлой, целлюлоза подвергается еще отбѣлкѣ обработкой разбавленнымъ растворомъ бѣлильной извести въ свинцовыхъ голландерахъ, чаще—безъ прибавленія кислоты.

Выходъ целлюлозы достигаетъ изъ одного кубическаго метра ели, съ 70% содержанія твердыхъ веществъ, 120—160 кг. целлюлозы воздушной сушки (при нагрѣваніи прямымъ паромъ нѣсколько менѣе, чѣмъ закрытыми змѣевиками), или около 35—40% отъ вѣса дерева. Большой котель, позволяющій дѣлать загрузку въ 80 куб. м. дерева, вырабатываетъ ежегодно до 1000 тоннъ целлюлозы.

*Нагронная целлюлоза.* Уже въ 50-хъ годахъ солома подвергалась обработкѣ ѣдкимъ натромъ, а съ 1871-го года этотъ способъ сталъ примѣняться и къ обработкѣ дерева, хотя

сравнительно рѣже. Солома же обрабатывается всегда этимъ способомъ: вслѣдствіе содержанія въ ней большого количества кремнекислоты кислый (сульфитный) способъ не примѣняется.

Дерево измельчается такъ же, какъ и при кисломъ способѣ, и подвергается кипяченію съ растворомъ ѣдкаго натра въ 12°. Въ долгое время подъ давленіемъ 6—10 атм. въ лежачихъ желѣзныхъ цилиндрахъ, обогреваемыхъ снаружи горячими газами топки. Ёдкій натръ легко растворяетъ древесину, при чемъ разложеніе идетъ дальше, чѣмъ при кисломъ способѣ; сама клѣтчатка больше подвергается дѣйствію реактива и выходъ ея поэтому меньше. Иногда работу ведутъ съ нѣсколькими котлами, при чемъ щелока переводятся изъ одного котла въ другой такъ, что на свѣжую загрузку дерева дѣйствуютъ старые щелока, а на почти готовую массу идетъ свѣжій щелокъ.

Солома—напримѣръ, ржаная—рѣжется на соломорѣзкѣ, потомъ пропитывается во вращающихся желѣзныхъ цилиндрахъ натровымъ щелокомъ и нагревается въ котлѣ при 5 атм. давленія. Для переработки 1000 кгр. соломы требуется 2,5 куб. м. натриваго щелока съ общимъ содержаніемъ 150 кгр. ѣдкаго натра. Щелока употребляются здѣсь болѣе слабые и давленіе ниже, чѣмъ при обработкѣ дерева; подогреваніе ведется паромъ. По окончаніи варки красно-бурые щелока сливаются, целлюлоза подвергается въ котлѣ многократному выщелачиванію водою и затѣмъ поступаетъ въ спеціальныя аппараты для промывки и очистки. Назначенная въ производство солома подвергается заботливой очисткѣ отъ сорныхъ травъ, грязи и песка и, вслѣдствіе тонкихъ волоконъ, требуетъ большихъ отстойныхъ и сливныхъ чановъ для отмыванія. Идущая на производство бѣлой бумаги полученная клѣтчатка подвергается отбѣлкѣ бѣлильной известью.

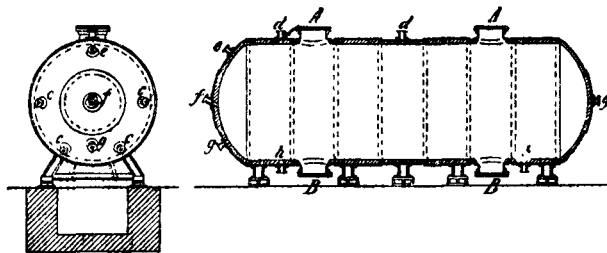


Рис. 201.

Бурые отработавшіе щелока при натровомъ способѣ регенерируются: безъ регенерации производство было бы не выгодно. Щелока выпариваются въ котлахъ, остатокъ поступаетъ въ пламенные печи, кальцинируется такъ, что сгораютъ всѣ продукты разложенія древесины, углекислый натрій выщелачивается водою и каустируется ѣдкой известью. Потери, достигающія при каждой операциі 10—20%, пополняются содой.

Совершенно одинаковое съ ѣдкимъ натромъ дѣйствіе на древесину и солому имѣетъ сѣрнистый натрій  $\text{Na}_2\text{S}$ , и на многихъ фабрикахъ работа идетъ не на содѣ, а на болѣе дешевомъ сульфатѣ, вслѣдствіе чего и получаемый продуктъ носить названіе „сульфатной целлюлозы“. Сульфатъ при кальцинированіи щелоковъ переходитъ отчасти въ  $\text{Na}_2\text{S}$ , частью въ углекислыя соли; послѣ растворенія тоже каустируется ѣдкой известью, такъ что идущія въ работу щелока представляютъ собою смѣсь растворовъ сульфата, сѣрнистаго, углекислаго и ѣдкаго натра. Потери покрываются исключительно сульфатомъ.

Древесная клѣтчатка представляетъ собою тонковолокнистую мягкую массу и состоитъ изъ отдѣльныхъ вытянутыхъ клѣточекъ (рис. 202), похожихъ на волокно хлопка, хотя гораздо болѣе короткихъ.

Рис. 203 представляетъ волокна ели [различныхъ увеличеній (1 и 3) и поперечный разрѣзъ (2)]; внутри они пусты, заострены съ обоихъ концовъ и имѣютъ характерныя „окаймленные поры“ [рис. 203 (4)—въ разрѣзѣ]—остатки древесной структуры. Если имѣется неизмѣненный лигнинъ, чего не должно быть при хорошо переработанной клѣтчаткѣ, то онъ даетъ реакціи съ флороглюциномъ и анилиномъ. Сульфитная клѣтчатка значительно крѣпче, чѣмъ натронная. Сульфитная клѣтчатка, полученная при непрямомъ нагреваніи паромъ и при низшей температурѣ, обладаетъ большей крѣпостью, но зато и большей пористостью. Менѣе прочная и болѣе мягкая клѣтчатка, особенно коротковолокнистая клѣтчатка соломы, употребляется для выработки почтовой бумаги. Прочность бумаги существенно зависитъ отъ длины волоконъ. Содержаніе золы—0,3—1,5%.

Целлюлоза, получаемая обработкой дерева, сдѣлалась важнѣйшимъ матеріаломъ для фабрикаціи бумаги: дешевые сорта бумаги для печатанія состоятъ

попреимуществу изъ древесной целлюлозы; лучшие сорта писчей бумаги получают прибавкой къ целлюлозѣ тряпья. Бумага для документовъ, которая должна хорошо сопротивляться дѣйствию времени, готовится изъ тряпья безъ примѣсей. Для приготовленія тканей древесная целлюлоза не примѣняется: самая длинная волокна нашихъ деревьевъ все-же слишкомъ коротки для того, чтобы могли дать пряжу на прядильныхъ машинахъ.

Если сульфитную целлюлозу перемолоть тупыми ножами въ голландерѣ тончайшимъ образомъ, то изъ нея можетъ быть полученъ особый сортъ полупрозрачной бумаги—пергаментъ—совершенно схожій съ настоящимъ. Это извѣстная бумага, служащая для обертки съѣстныхъ припасовъ. Дальнѣйшимъ измалываніемъ до полного разрушенія строенія, вывариваніемъ для удаленія пузырей воздуха и фильтраціей черезъ тонкія сита получаютъ кашицу, по высыханіи превращающуюся въ роговидную массу „Cellulit“.

Целлюлоза отличается своей стойкостью по отношенію къ химическимъ реактивамъ и особенно хорошо она противостоитъ, въ противоположность волокнамъ животного происхожденія, разбавленнымъ ѣдкимъ щелочамъ на холоду. Разбавленные минеральныя кислоты при допускѣ воздуха послѣ долгаго времени даютъ легко разрушающуюся гидроцеллюлозу  $(C_{12}H_{20}O_{10})_n \cdot nH_2O$  (причина истлѣванія бумаги и подѣлокъ изъ нея при попаданіи на нее кислотъ). При нагреваніи целлюлозы съ разбавленными сѣрной и соляной кислотой подъ давленіемъ 6—7 атм. целлюлоза даетъ почти половинное по вѣсу количество глюкозы—реакція, которую давно уже хотятъ воспользоваться для полученія спирта изъ дерева.

Если непроклеенную бумагу погрузить на короткое время въ сѣрную кислоту въ 50° Вѣ и затѣмъ хорошо отмыть кислоту, то получается очень похожій на животный пергаментъ—„растительный“ пергаментъ, очень мелко пористая, даже во влажномъ видѣ очень прочная бумага, волокна которой представляются сильно разбухшими и превращенными въ гидроцеллюлозу. Сорта различной плотности (крѣпости) служатъ какъ шелковый, укупорочный, осмотическій и толстый пергаментъ. Хлористый цинкъ производитъ дѣйствіе, аналогичное дѣйствіе сѣрной кислоты. Складывая нѣсколько обработанныхъ хлористымъ цинкомъ листовъ бумаги, получаютъ плотные, крѣпкіе листы картона (Vulcanfiber), похожие на подошвенную кожу, мягкость которыхъ увеличивается пропитываніемъ ихъ глицериномъ; употребляется какъ прокладка, на клапаны насосовъ и какъ матеріалъ для изолированія.



Рис. 202.

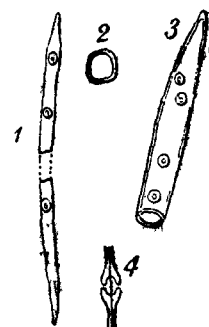


Рис. 203.

### Искусственный шелкъ.

Въ послѣднее время вступаетъ въ конкуренцію съ обыкновеннымъ шелкомъ шелкъ искусственный, приготовляемый изъ клѣтчатки; производство искусственного шелка достигаетъ уже 2—3 тысячъ тоннъ въ годъ (обыкновеннаго шелка въ годъ выдѣлывается около 20000 тоннъ, при чемъ въ Европѣ—4—5000 тоннъ).

Различными способами волокна клѣтчатки переводятъ въ вязкій растворъ, изъ котораго вытягиваютъ нити. Начало этому производству положилъ Chardonnet, который получаемую нитрованіемъ клѣтчатки тринитроцеллюлозу растворяетъ въ 6 частяхъ спирта и эфира (2:3); получается тягучій сиропообразный растворъ, который изъ котла выдавливается подъ давленіемъ въ 50 атм. черезъ стеклянныя трубочки 0,08 миллим. діаметра; нити выдавливаются въ воду и застываютъ въ ней или на воздухѣ; 10—36 такихъ нитей соединяются въ одну. Для уничтоженія взрывчатой способности нитей ихъ пропускаютъ черезъ растворъ сѣристаго аммонія, при чемъ происходитъ денитрованіе; затѣмъ нити отбѣливаются бѣлизной известью.

Другой способ приготовления искусственного шелка (Pauly, Bronnert, Fremery, Urban) состоитъ въ томъ, что клѣтчатку „мерсеризируютъ“—обрабатываютъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра, при чемъ происходитъ отчасти гидролизъ клѣтчатки и образуется рядъ соединений щелочи съ целлюлозой, а затѣмъ растворяютъ въ швейцеровомъ реактивѣ (амміачный растворъ окиси мѣди) или обрабатываютъ клѣтчатку NaOH и  $\text{CuSO}_4$  и полученный продуктъ растворяютъ въ крѣпкомъ амміакѣ. Сиропообразный голубой растворъ, содержащій около 5% клѣтчатки, фильтруется и выдавливается въ видѣ нитей въ бакъ съ разведенной сѣрной кислотой, которая сообщаетъ нитямъ тягучую консистенцію и растворяетъ изъ нихъ мѣдь. Блестящія нити называются шелкомъ „Сиріусъ“ или метеорнымъ шелкомъ.

Cross и Bevan растворяютъ обработанную крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра въ сѣроуглеродѣ, съ которымъ щелочная гидроцеллюлоза даетъ растворимое въ водѣ соединеніе—ксантогенатъ— $\text{NaS-CS-OZ}$  (Z—остатокъ клѣтчатки); тягучій растворъ этого соединенія—*вискозы*—выдавленный нитями въ растворъ хлористаго аммонія, даетъ искусственный шелкъ—вискозный.

Получаемыя всѣми этими способами нити шелка состоятъ изъ гидроцеллюлозы  $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ —соединенія съ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ, которое стоитъ въ такомъ же отношеніи къ целлюлозѣ, какъ растворимый крахмалъ къ нерастворимому. Гидролизированіе целлюлозы не должно идти далеко: иначе, при болѣе продолжительномъ дѣйствіи щелочей или кислотъ, получаются болѣе легкоподвижные растворы и нити получаются недостаточно прочныя.

*Ацетатный шелкъ.* Наилучшимъ—хотя, правда, и болѣе дорогимъ—матеріаломъ для выдѣлки искусственного шелка можетъ служить гексаацетил-гидроцеллюлоза  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6\text{O}_{10}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , называемая также триацетилцеллюлозой. Она получается ацетилированіемъ гидроцеллюлозы уксуснымъ ангидридомъ съ нѣсколькими каплями крѣпкой  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (+ледяная уксусная кислота) въ видѣ роговой массы, растворимой въ хлороформѣ; изъ этого раствора можно получать нити или формовать тонкія прозрачныя пластинки, какъ изъ целлюлоида. Получаемый этимъ способомъ искусственный шелкъ будетъ отличаться отъ получаемаго вышеописанными способами химическимъ составомъ, такъ какъ содержитъ остатки уксусной кислоты; въ физическихъ и техническихъ свойствахъ отличія почти нѣтъ.

До сихъ поръ не удается сдѣлать стеклянныхъ трубочекъ для выдавливанія нитей меньшаго діаметра, чѣмъ въ 0,08 мил., вслѣдствіе чего нити получаются не тоньше 0,03 миллим., тогда какъ натуральный шелкъ имѣетъ нити толщиной 0,01—0,02 миллим., почему искусственный шелкъ является менѣе гибкимъ и мягкимъ; его недостатокъ также—меньшая прочность, особенно во влажномъ состояніи. Искусственный шелкъ обладаетъ бѣлымъ блескомъ, чѣмъ натуральный; онъ отлично окрашивается, хотя азота въ себѣ и не содержитъ, какъ натуральный шелкъ, красками, употребляющимися для окрашиванія хлопка. Искусственный шелкъ все въ большемъ и большемъ количествѣ идетъ на изготовленіе матерій для позументовъ, обивки мебели, галстуковъ и пр.; для матерій на платья онъ менѣе пригоденъ, какъ менѣе прочный. Продажная цѣна за 1 килогр. 15—20 марокъ; 1 килогр. натурального шелка стоитъ 20—40 марокъ.



## Технологія броженія.

Лит.: *Oppenheimer*, die Fermente, 1903. *A. Fischer*, Vorlesungen über Bakterien, 1903.—*P. Lindner*, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, 1905.—*Lafer*, Technische Mykologie, 1907.—*Schwackhöfer-Mach*, Wein, 1884.—*Wortmann*, Die Weinbereitung, 1905.—*Babo und Mach*, Weinbau und Kellerwirthschaft.—*Windisch*, Untersuchung und Beurtheilung des Weines, 1896.—*Thausing*, Bierbrauerei, 1898.—*Moritz und Morris-Windisch*, Brauwissenschaft, 1893.—*Schönfeld*, die Herstellung obergäriger Biere, 1902.—*Märker-Delbrück*, Spiritusindustrie, 1903.—*Durst*, Presshefefabrikation, 1897.—*Винбергъ*, Практическое руководство виноградарства и винодѣлія.—*Тавилдаровъ*, Химическая технологія сельскохозяйственныхъ продуктовъ.—*Меркеръ*, Руководство къ винокуренному производству, 1908.—*Линтнеръ*, Пивовареніе 1909.

Изготовление вина и пива извѣстно было уже въ глубокой древности. Винодѣліе основано на превращеніи *дрожжами* глюкозы, заключающейся въ виноградѣ или другихъ плодахъ, въ спиртъ. Въ пивовареніи и винокуреніи превращенію глюкозы въ спиртъ предшествуетъ процессъ осахариванія крахмала при помощи *діастаза*—особой энзимы, заключающейся въ прорастающихъ зернахъ.

### Э н з и м ы.

*Энзимами* называются неорганизованные ферменты—органическія тѣла, содержащія азотъ, весьма распространенныя въ растительныхъ и животныхъ организмахъ; по химическому составу всѣ энзимы близки между собой и сходны съ бѣлковыми веществами; онѣ принимаютъ дѣятельное участіе при обмѣнѣ веществъ, растворяютъ нерастворимыя въ водѣ питательныя вещества и дѣлаютъ ихъ ассимилируемыми. Образуются онѣ только въ живыхъ клѣткахъ, изъ которыхъ ихъ и можно извлечь, но въ совершенно чистомъ видѣ онѣ пока еще не получены. Энзимы растворимы въ водѣ, но не обладаютъ способностью диффундировать; сѣрнокислымъ аммоніемъ осаждаются изъ раствора (какъ и нѣкоторыя бѣлковыя вещества); спиртъ также осаждастъ ихъ изъ раствора въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка. Растворы энзимъ въ глицеринѣ довольно прочны, въ водномъ растворѣ онѣ скоро подвергаются разложенію.

Дѣйствіе энзимъ, какъ ферментовъ, обуславливается ихъ способностью *гидролизировать* сложныя органическія соединенія, какъ, напримѣръ, крахмалъ или бѣлокъ, при чемъ эти тѣла присоединяютъ частицы воды и распадаются на болѣе простыя соединенія. Энзимы при процессѣ гидролиза сами не измѣняются: онѣ играютъ въ немъ роль „контактнаго вещества“, и небольшія количества ихъ способны разлагать значительныя количества бѣлка или крахмала. Будучи нагрѣты въ водномъ растворѣ до 80°, энзимы совершенно теряютъ способность производить эти реакціи гидролиза; въ сухомъ видѣ энзима можетъ быть нагрѣта даже выше 100° Ц. безъ потери своей ферментативной способности; пониженіе температуры до 0° и ниже на энзимы не оказываетъ вліянія; ослабленіе ферментативной способности наступаетъ уже при нагрѣваніи до 50—60°. Такое же ослабленіе вызывается дѣйствіемъ свободныхъ кислотъ, щелочей, солей тяжелыхъ металловъ и многочисленныхъ антисептическихъ веществъ, если всѣ эти вещества взяты не въ слишкомъ малыхъ количествахъ, т. е. энзимы относятся къ указаннымъ факторамъ аналогично низшимъ организмамъ, напримѣръ, грибамъ, только нѣсколько менѣ чувствительны.

Искусственно энзимы до сихъ поръ еще не приготовлены: онѣ извлекаются лишь какъ продуктъ живой клѣтки. Для этого содержащая энзимы растительная или животная ткань растирается съ водой, а затѣмъ изъ воднаго раствора энзима осаждается спиртомъ.

*Диастазъ* выдѣляется клѣтками прорастающаго зерна злаковъ; онъ образуется преимущественно въ слѣдъ эндосперма, прилегающаго къ ростку. Извлечение диастаза производится слѣдующимъ образомъ: зеленый солодъ обрабатываютъ холодной водой, изъ водной вытяжки помощью спирта осаждается бѣлый аморфный порошокъ. Дальнѣйшее очищеніе состоитъ въ повторномъ осажденіи и діализѣ, чтобы удалить углеводы, соли и бѣлковыя вещества. Анализъ получающагося такимъ путемъ продукта далъ, на примѣръ, слѣдующіе результаты;

|                | 1.    | 2.    | 3.    |
|----------------|-------|-------|-------|
| C . . . . .    | 44,57 | 44,33 | 52,00 |
| H . . . . .    | 6,49  | 6,98  | 6,72  |
| N . . . . .    | 5,14  | 9,02  | 16,10 |
| S . . . . .    | 37,64 | 1,07  | 1,90  |
| O . . . . .    |       | 32,91 | 22,78 |
| Зола . . . . . | 3,16  | 4,79  | 0,60  |

Препаратъ (3), обладающій большою діастатическою силой, по составу подходит къ бѣлковымъ веществамъ; препараты 1 и 2 значительно бѣднѣе азотомъ. Повторное осажденіе приводитъ къ уменьшенію содержанія азота; діастатическая способность при этомъ также понижается.

Диастазъ быстро переводитъ въ растворъ крахмалъ, въ особенности, если послѣдній предварительно превращенъ въ клейстеръ; при этомъ крахмалъ превращается гидролизомъ въ мальтозу. Самое сильное дѣйствіе замѣчается при 40—60°; выше 60° діастатическое дѣйствіе ослабѣваетъ, при 80—85° дѣйствіе диастаза прекращается и диастазъ становится нерастворимымъ. Въ сухомъ видѣ диастазъ переноситъ болѣе высокія температуры. Свободныя щелочи, даже въ количествѣ 0,1%, а также мѣдныя и ртутныя соли—прекращаютъ дѣятельность диастаза. Повидимому, диастазъ заключаетъ нѣсколько энзимъ, изъ которыхъ одна растворяетъ крахмалъ и гидролизуетъ его до декстриновъ, другая же—до мальтозы; солодъ содержитъ еще энзиму—*глюказу*, которая гидролизуетъ мальтозу, превращая ее въ глюкозу.

Большое число энзимъ, выдѣляемыхъ животными и растительными клѣтками, различается по реакціямъ, которыя онѣ производятъ; ихъ можно раздѣлить на:

1) *Диастатическія* энзимы, способныя гидролизировать сложные углеводы, какъ крахмалъ (целлюлоза) и гликогенъ, и превращать ихъ въ углеводы съ болѣе простой частицей; сюда относятся добываемый изъ прорастающихъ зеренъ *диастазъ*, превращающій крахмалъ въ мальтозу, *птиалинъ*, въ слюнной и поджелудочной железахъ, *целлюлаза* растворяющая клѣтчатку.

2) *Инвертирующія* энзимы, которыя расщепляютъ ди- и три-сахариды: *инвертаза*, *инвертинъ*, который выдѣляютъ изъ живыхъ дрожжей (вытяжка холодной водой производится изъ подсушенныхъ осторожно дрожжей) и затѣмъ алкоголемъ осаждаютъ ферментъ. Реакція скорѣе всего идетъ при 55—60°, при 75° она прекращается. Инвертинъ содержится также и въ прорастающихъ зернахъ злаковъ. *Мальтаза* (*глюказа*) содержится въ большинствѣ культурныхъ дрожжей, разлагаетъ мальтозу на двѣ частицы глюкозы; *лактаза* заключается въ кефирныхъ дрожжахъ, расщепляетъ молочный сахаръ на декстрозу и галактозу.

3) *Протеолитическія* энзимы, способныя гидролизировать сложныя нерастворимыя бѣлковыя вещества и превращать ихъ въ болѣе простые и растворимыя бѣлки; такъ, на примѣръ, альбуминъ и фибринъ переходятъ въ менѣе сложныя альбумозы (не свертываемыя кипяченіемъ), пептоны (медленно диффундирующіе), послѣдніе же расщепляются до амидокислотъ—лейцина, тирозина, аспарагиновой кислоты и т. п. Сюда относится *пепсинъ*, выдѣляемый железами слизистой оболочки желудка; онъ дѣйствуетъ въ присутствіи 0,02—0,04% свободной соляной кислоты; *трипсинъ* изъ панкреатической железы, дѣйствующій лишь въ щелочномъ растворѣ; сюда же слѣдуетъ отнести еще мало изслѣдованную растительную *пептазу* сосуда; сюда же можно отнести *ладъ* изъ слизистой оболочки желудка, который осаждаютъ изъ казеина молока параказеинъ.

4) *Липазы*—энзимы, расщепляющія жиры: липаза панкреатической железы, разлагающая жиры до жирных кислотъ и глицерина, липаза изъ сѣмянъ рицинуса.

5) Энзимы, расщепляющія глюкозиды: *эмульсинъ*—изъ горькихъ миндалей, *мирозинъ*—изъ горчичныхъ зеренъ и другіе.

6) Энзимы, производящія реакціи окисленія различныхъ органическихъ веществъ (оксидазы).

7) Энзимы, разлагающія амиды: *уреаза* мочи, разлагающая мочевины до  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ .

## Б р о ж е н і е.

Подъ броженіемъ, въ широкомъ смыслѣ, мы понимаемъ процессъ разложенія органическихъ соединений, вызываемый жизнедѣятельностью микроорганизмовъ; чаще словомъ броженіе обозначается спиртовое броженіе, состоящее въ разложеніи глюкозы на спиртъ и углекислоту подъ вліяніемъ дрожжей. Углеводы подвергаются также кислотнымъ броженіямъ, результатомъ которыхъ являются молочная, масляная и другія кислоты. Процессы гніенія и тлѣнія также вызываются микроорганизмами. Гніеніемъ обыкновенно называютъ процессъ броженія азотистыхъ веществъ съ выдѣленіемъ  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{NH}_3$  и образованіемъ цѣлаго ряда органическихъ веществъ. Тлѣніе есть процессъ окисленія, при чемъ окончательными продуктами являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3$ . Микроорганизмы, вызывающіе броженіе, относятся къ низшимъ представителямъ растительнаго царства; они лишены хлорофилла и способны усваивать углеродъ лишь изъ готовыхъ органическихъ соединений. Для техническихъ производствъ, основанныхъ на броженіи, имѣютъ значеніе слѣдующія группы микроорганизмовъ:

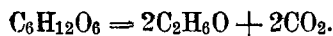
а) *Дрожжевые грибы, сахаромицеты*, размножающіеся почкованіемъ и способные къ образованію споръ; они вызываютъ преимущественно спиртовое броженіе.

б) *Дробянки, бактеріи, схизомицеты*—вызываютъ самыя разнообразныя химическія превращенія; размножаются дѣленіемъ.

в) *Плѣсневые грибы, мицелевые грибы*; они часто развиваются на влажныхъ органическихъ соединеніяхъ, образуя зеленоватые или сѣдые налеты—*плѣсь*.

## С п и р т о в о е   б р о ж е н і е.

Разложеніе глюкозы на спиртъ и углекислоту теоретически должно идти по слѣдующему уравненію:



Обыкновенно это разложеніе производится дрожжевымъ грибомъ; однако и нѣкоторые плѣсневые грибы и дробянки способны переводить углеводы въ спиртъ. Подъ вліяніемъ настоящихъ дрожжей бродятъ легко моносахариды—глюкоза, фруктоза, галактоза и манноза; бисахариды—сахароза и мальтоза—также бродятъ подъ вліяніемъ большинства дрожжей, но лишь послѣ гидролиза (инверсии), вызываемаго энзимами, выдѣляемыми дрожжами, т. е. инвертиномъ и глюкозой. Молочный сахаръ сбраживается лишь тѣми грибами, которыя заключаютъ энзиму, способную гидролизировать молочный сахаръ. Остальные углеводы, какъ то: крахмалъ, декстринъ и клѣтчатка, —сбраживаются дрожжами обыкновенно лишь послѣ предварительнаго осахариванія.

*Продукты броженія.* При спиртовомъ броженіи глюкозы, кромѣ спирта и угольной кислоты, образуются всегда 2,5—3,6% глицерина и нѣкоторое количество бутиленгликоля, 0,4—0,7% янтарной кислоты. незначительныя количества высшихъ гомологовъ этилового спирта, сивушныхъ спиртовъ, жирныхъ

кислоты, сложные эфиры этих кислот и другие побочные продукты. Въ среднемъ, по Пастеру, сто частей глюкозы даютъ:

|       |                                                        |
|-------|--------------------------------------------------------|
| 48,4  | ч. спирта                                              |
| 46,6  | „ углекислоты.                                         |
| 3,3   | „ глицерина.                                           |
| 0,6   | „ янтарной кислоты.                                    |
| 1,1   | „ сивушныхъ спиртовъ и дрожжевыхъ остатковъ клѣточекъ. |
| 100,0 | частей.                                                |

Такимъ образомъ, на спиртъ и углекислоту распадаются лишь около 95% глюкозы. Количества побочныхъ продуктовъ значительно измѣняются въ зависимости отъ рода дрожжевыхъ грибовъ и отъ состава питательной среды; виноградное сусло даетъ пріятные на вкусъ и ароматные побочные продукты (винныя масла), между тѣмъ при сбраживаніи картофельнаго затора получаютъ, какъ побочные продукты броженія, сивушныя масла и другіе продукты съ очень непріятнымъ запахомъ. Азотистыя вещества сусла также принимаютъ участіе въ образованіи побочныхъ продуктовъ.

*Теорія броженія.* Теоретическая сторона спиртового броженія, касающаяся причинъ броженія и хода этого процесса, получила достаточное освѣщеніе лишь въ послѣднее время. Каньярь-де-Латуръ и Шваннъ показали въ 1836-мъ году, что броженіе обусловливается присутствіемъ дрожжей, что дрожжи представляютъ собой одноклѣточный растительный организмъ и что броженіе находится въ зависимости отъ жизни этого организма. За этимъ открытіемъ, начиная съ 1858-го года, послѣдовали важныя изслѣдованія Пастера: онъ доказалъ путемъ точныхъ опытовъ, что въ отсутствіи дрожжевыхъ грибовъ, броженіе не имѣетъ мѣста; онъ нашелъ далѣе, что броженіе винограднаго сусла не идетъ, если предварительно вскипятить его, т. е. убить дрожжи, находящіяся въ немъ, и затѣмъ устранить доступъ воздуха или фильтровать воздухъ черезъ вату, чтобы задержать зародыши дрожжей, носящіяся въ воздухѣ. Дрожжевой грибокъ при жизни своей потребляетъ сахаръ и выдѣляетъ, какъ продукты переработки его, спиртъ и углекислоту, при чемъ при процессѣ переработки дрожжами 1 килограмма сахарозы выдѣляется 217 большихъ калорій. Пастеръ принималъ, что дрожжи сбраживаютъ сахаръ лишь въ отсутствіи кислорода; другіе изслѣдователи высказали также предположеніе, что броженіе представляетъ патологическій процессъ въ жизнедѣтельности дрожжей; но послѣднія заключенія не подтвердились дальнѣйшими изслѣдованіями: дрожжевые грибки производятъ превращеніе углевода въ спиртъ и углекислоту и въ присутствіи кислорода, т. е. и въ нормальныхъ условіяхъ ихъ жизнедѣтельности.

Негели объясняетъ процессъ броженія иначе: причиной расщепленія частицы углевода на спиртъ и углекислоту онъ считаетъ колебательное движеніе молекулъ протоплазмы живыхъ клѣтокъ дрожжей; это движеніе передается затѣмъ и молекуламъ углевода, результатомъ чего и является указанное выше ихъ расщепленіе.

Траубе и Гоппсгейлдеръ, для объясненія процесса броженія предложили такъ называемую „энзиматическую теорію“; они предполагаютъ, что живые дрожжевые грибки выдѣляютъ особую энзиму, которая расщепляетъ сахаръ на спиртъ и углекислоту подобно тому, какъ инвертинъ разлагаетъ тростниковый сахаръ на глюкозу и фруктозу. Бухнеръ, подвергая сильному давленію растертыя съ пескомъ дрожжи, получилъ такимъ путемъ сокъ, лишенный организмозъ и способный вызывать слабое броженіе сахара въ теченіе небольшого промежутка времени; энзиму, производящую броженіе, онъ назвалъ „зимазой“. Получить въ значительныхъ количествахъ зимазу очень трудно: въ дрожжевыхъ клѣткахъ ея, повидимому, очень мало; кромѣ того, зимаза мѣняе постоянна, чѣмъ другія энзимы, и теряетъ очень скоро свою способность сбраживать глюкозу при 40—50°. Можно думать, что зимаза представляетъ собой смѣсь нѣсколькихъ энзимъ.

*Дрожжи сахаромикеты.* Обыкновенныя дрожжи пивнаго сусла и спиртового затора, пивныя дрожжи (*Saccharomyces cerevisiae*), образуютъ желтоватый осадокъ съ особымъ запахомъ, обладающій слабо кислой реакціей; осадокъ этотъ состоитъ изъ микроскопическихъ одноклѣточныхъ особей круглой или овальной формы, достигающихъ 0,007—0,012 милл. въ поперечникъ (рис. 204 и 205). Клѣточки состоятъ изъ протоплазмы, клѣточного сока, жировыхъ капель и оболочки; содержимое болѣе старыхъ клѣтокъ отличается зернистостью и прозрачностью. Дрожжи обыкновенно размножаются почкованіемъ, т. е. на мате-

ринскихъ клѣткахъ появляются боковыя выпуклости; эти выпуклости быстро растутъ и затѣмъ отдѣляются отъ материнской клѣтки. Рѣже и лишь при определенныхъ условіяхъ, напримѣръ, при недостаточности питанія, происходитъ размноженіе „спорами“, при чемъ содержимое клѣтки распадается на 2—4 отдѣльные участка, облекающихся самостоятельной оболочкой—споры (аскоспоры); споры могутъ существовать известное время безъ питанія, при внесеніи же въ питательную среду материнская оболочка, окружающая споры, разрушается и споры превращаются въ обыкновенныя клѣтки, размножающіяся почкованіемъ.

Дрожжи нуждаются какъ въ органическихъ, такъ и въ неорганическихъ питательныхъ веществахъ. Присутствіе кислорода необходимо для быстрого роста и размноженія дрожжей; непосредственно для процесса броженія кислородъ не является необходимымъ, однако энергія броженія растетъ вмѣстѣ съ усиленіемъ роста и размноженія грибовъ. Максимальныя точки обоихъ процессовъ не совпадаютъ; наиболѣе энергичное броженіе наступаетъ послѣ періода наиболѣе интенсивнаго развитія роста.

Въ чистомъ сахарномъ растворѣ дрожжи способны вызвать броженіе, но онѣ не размножаются; для развитія гриба необходимы азотистыя вещества (дрожжи содержатъ 5—10% N), лучше всего амиды и пептоны, также амміачныя соли; кромѣ того, необходимымъ является присутствіе солей фосфорной и сѣрной кислотъ, калия, магnezіи и извести. Отличными питательными средами являются виноградный сокъ и пивное сусло или же искусственные смѣси, какъ, напримѣръ, слѣдующая: 10—15 гр. тростниковаго сахара, 1 гр. пептона, 0,5 гр.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0,25 гр.  $\text{MgSO}_4$  и 0,05 гр.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , растворенныя въ 100 гр. воды.

Если нагрѣть дрожжи въ водѣ до 75°, то онѣ умираютъ; сухія дрожжи переносятъ колебанія температуры отъ +100° до —100°. Броженіе идетъ въ предѣлахъ между 0°—50°; optimum размноженія и броженія лежитъ между 28° и 34° Ц. Если растворъ сахара доходитъ до концентраціи въ 60%, то дрожжи въ немъ не размножаются; въ крѣпкихъ растворахъ сбраживается только часть сахара; растворы, содержащіе лишь 12—20% сахара, сбраживаются лучше всего, хотя различныя расы дрожжей въ этомъ отношеніи весьма различны; очень слабыя растворы сахара сбраживаются опять несовершенно. Ядовитыми для дрожжей являются крѣпкій алкоголь, ртутныя, мѣдныя, свинцовыя и серебряныя соли, карболовая, салициловая, борная и сѣрнистая кислоты, сѣроуглеродъ, эфиръ, хлороформъ и другія антисептическія вещества, кромѣ того, еще свободныя щелочи и кислоты. въ особенности масляная кислота (0,1%); уксусная, винная и молочная кислоты могутъ присутствовать и въ большихъ количествахъ.

Родъ *Saccharomycetes* охватываетъ большое число видовъ и расъ. Принято различать *культурныя дрожжи* отъ *дикихъ* дрожжей. Къ первымъ относятся расы *Saccharomycetes cerevisiae*, разводимыя для производствъ, основанныхъ на броженіи; смотря по назначенію, онѣ носятъ названіе пивныхъ, винокуренныхъ и прессованныхъ дрожжей. Хорошія пивныя дрожжи должны вырабатывать опредѣленныя вкусовыя вещества и легко осаждаться, винокуренныя дрожжи должны обладать способностью къ наиболѣе полному сбраживанію матеріала, а прессованныя дрожжи должны хорошо поднимать тѣсто; пивныя дрожжи мало пригодны для винокуреннаго производства и —наоборотъ. Далѣе, къ различнымъ расамъ слѣдуетъ относить *дрожжи верхового броженія* и *дрожжи низового броженія*. Послѣднія играютъ важную роль при низовомъ броженіи большинства сортовъ пива, идущемъ медленно и при низкой температурѣ (4—10°); при этомъ дрожжи по большей части опускаются на дно чана; винокуренный заторъ и сорта пива верхового броженія сбраживаются при болѣе высокой температурѣ дрожжами верхового броженія, поднимающимися вверхъ, по окончаніи ихъ дѣятельности. въ видѣ большихъ пленокъ. Среди дрожжей для пивоваренія дрожжи

„Frohberg“ обладают большей энергией, чѣмъ „Saatz“; послѣднія сбраживаютъ лишь мальтозу сусла, первыя же также и декстрины, близкіе къ мальтозѣ.

Дрожжи для винодѣлія. *Saccharomyces ellipsoideus*, сбраживаютъ сокъ винограда; эти грибки нѣсколько меньше по размѣрамъ, чѣмъ пивныя

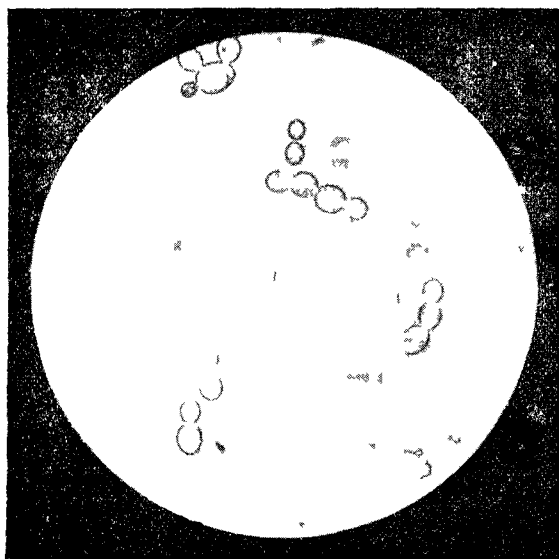


Рис. 204. Молодая дрожжи.

- |                                                                                          |                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1) Карлсбергскія дрожжи низового броженія № 1 . . . . .                                  | } изъ культурныхъ пивныхъ   |
| 2) Карлсбергскія дрожжи низового броженія № 2 . . . . .                                  |                             |
| 3) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> I изъ пивныхъ дрожжей верхового броженія.             |                             |
| 4) <i>Saccharomyces ellipsoideus</i> I. . . . .                                          | } изъ дрожжей низового бро- |
| 5) <i>Saccharomyces ellipsoideus</i> II. . . . .                                         |                             |
| 6—8) <i>Saccharomyces Pastorianus</i> I, II и III—взяты изъ воздуха бродильнаго подвала. | женія съ винограда, ягодъ   |

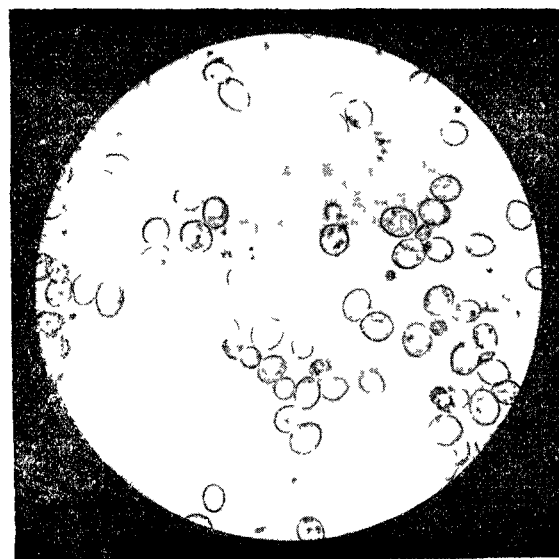


Рис. 205. Старыя дрожжи.

дрожжи, и имѣютъ болѣе эллиптическую форму. Они живутъ на ягодахъ винограда. До сихъ поръ винодѣлы брали эти дрожжи въ томъ видѣ, какъ онѣ сами развивались въ виноградномъ суслѣ; въ послѣднее время удалось получить чистыя культуры дрожжей, пригодныхъ для винодѣлія, и винодѣлы стали уже пользоваться ими для выдѣлки винъ.

Пастеръ нашелъ, на ряду съ культурными дрожжами, нѣсколько видовъ дикихъ дрожжей; Ганзенъ, установившій методъ чистой культуры, именно разведение расы, исходя изъ одного индивидуума, доказалъ существованіе чрезвычайно большого числа разнообразныхъ культурныхъ и дикихъ дрожжей. Ганзену удалось, напримѣръ, изолировать саѣдующія расы:

Всѣ вышеупомянутыя расы легко разлагаютъ моносахариды, тростниковый сахаръ и мальтозу, но не молочный сахаръ. № 4—8 принадлежатъ къ дикимъ дрожжамъ, вызывающимъ болѣзнь напитка. Дикія дрожжи распространены повсемѣстно: на плодахъ, въ почвѣ, въ воздухѣ, въ бродильныхъ подвалахъ; однѣ расы полезны для производства, другія вредны и вызываютъ ненормальности въ броженіи—болѣзни, такъ: *S. Pastorianus* I (№ 6) придаетъ пиву горькій вкусъ; *S. Pastorianus* III (№ 8)—вызываетъ помутнѣніе пива. *S. Marxiianus*—съ винограда и *S. exiguus* изъ пивныхъ дрожжей—сбраживаютъ сахарозу, но не мальтозу; онѣ содержатъ инвертинъ, но лишены глюкозы и непригодны для пивоваренія и винокурения. *S. apiculatus*—на виноградѣ—сбраживаетъ только глюкозу и фруктозу. *S. Kerphig* изъ кефирныхъ зеренъ разлагаетъ, наряду съ остальными родами сахара, также и молочный.

Грибки *Mucoderma* отличаются тѣмъ, что особенно нуждаются въ присутствіи кислорода; нѣкоторые изъ нихъ слабо сбраживаютъ сахарные растворы; если растворъ содержитъ мало сахара и уже подвергался броженію подъ вліяніемъ другихъ дрожжей, они быстро всплываютъ на поверхность и затѣмъ, поглощая кислородъ, окисляютъ спиртъ въ углекислоту, воду и органическія кислоты, разрастаясь въ пленку, покрывающую всю поверхность жидкости. Грибки эти нерѣдко образуютъ сильно вытянутыя кѣтки. Совсѣмъ не сбраживаютъ сахара *S. membranaefaciens* и *S. anomalus*. Кромѣ описанныхъ дрожжей, найдены и такія, которыя размножаются не почкованіемъ, а дѣленіемъ, подобно бактеріямъ. Сюда относятся *Saccharomyces Pombe*, служащій для изготовленія просяного пива у негровъ и сбраживающій сахаръ и декстрины.

*Плѣсневые грибы.* Спѣсность сбраживать сахаръ въ спиртъ и углекислоту присуща не однимъ только почкующимся грибамъ; при извѣстныхъ условіяхъ, плѣсневые грибы также могутъ вызвать спиртовое броженіе. Такъ называемые *Mucor*ы растутъ на поверхности питательныхъ жидкостей, содержащихъ сахаръ, подобно другимъ плѣсневымъ грибамъ; для нихъ характерны вѣтвистые длинные мицеліи; если погрузить въ жидкость нить мицелія, принадлежащаго *Mucor racemosus*, то онъ расчлѣняется на шаровидныя кѣтки (*шаровыя дрожжи*, отличающіяся своей величиной отъ обыкновенныхъ дрожжей); эти кѣтки размножаются почкованіемъ и сбраживаютъ сахаръ подобно сахаромикетамъ.

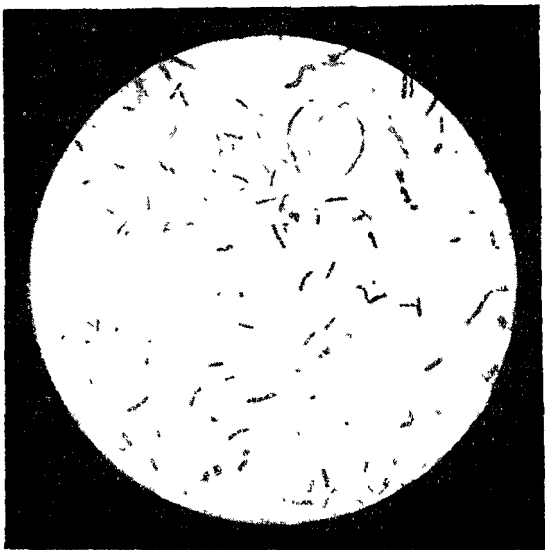
Различныя расы дрожжей измѣняются подъ вліяніемъ искусственной культуры; попадая въ новыя условія, эти расы иногда уже черезъ нѣсколько поколѣній значительно измѣняютъ свой характеръ. Дрожжи способны и вырождаться, т. е. утеривать постепенно свои цѣнныя въ какомъ-либо отношеніи качества. Въ производствахъ, основанныхъ на броженіи, каждый заводъ составляетъ для себя смѣсь изъ различныхъ расъ дрожжей, наиболѣе подходящую для мѣстныхъ условій работы; при тщательномъ производствѣ такія дрожжи могутъ долго нести свою службу.

Если съ теченіемъ времени раса начинаетъ вырождаться или загрязняется дикими дрожжами или бактеріями до такой степени, что естественная культура ея не даетъ постояннаго состава ея, то приходится мѣнять дрожжи. Лучше всего возвратиться къ первоначальной чистой расѣ, выведенной изъ одной кѣтки и воспитанной въ стерилизованной питательной средѣ при опредѣленныхъ условіяхъ.

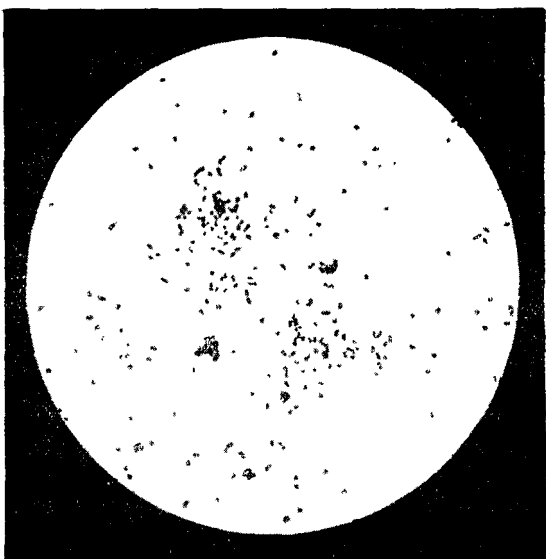
### Дробянки (бактеріи).

Дробянки-бактеріи принадлежатъ къ мельчайшимъ изъ извѣстныхъ организмовъ. Онѣ представляютъ собой однокѣточные организмы: шарики (кокки) съ діаметромъ, не превышающимъ 0,001 мм., или палочки (бактеріи, бациллы), или нити, иногда спирально закрученныя (спириллы); нѣкоторыя изъ нихъ снабжены нѣжными усиками или рѣсницами, при помощи которыхъ онѣ двигаются. Размножаются бактеріи дѣленіемъ: палочки расщепляются поперечной перегородкой на 2 новыхъ палочки, кокки дѣлятся на 2 полушарія. Нѣкоторыя разновидности при извѣстныхъ условіяхъ образуютъ внутри *споры*, устойчивую по отношенію къ повышенной температурѣ, холоду и недостатку питательныхъ веществъ; спора, прорастая, даетъ начало новымъ кѣткамъ первоначальнаго вида.

Бактеріи очень распространены въ почвѣ, водѣ, воздухѣ; благодаря незначительнымъ размѣрамъ, онѣ разносятся повсюду вѣтромъ вмѣстѣ съ пылью; онѣ завладѣваютъ всѣми отмирающими организмами и, питаясь ими, онѣ вызываютъ въ нихъ тлѣніе и гніеніе, возвращая ихъ составныя части неорганической природѣ. Нерѣдко при этихъ процессахъ среди продуктовъ распада образуются вещества сильно ядовитыя, каковыя трупные яды (гнилостные алкалоиды, птомаины), ядъ, вызывающій тетанусъ; на этомъ основаніи многія болѣзни, вызываемыя бактеріями, смертельны. Человѣческій и животный организмы стараются защитить себя отъ этихъ ядовъ, вырабатывая противоядія, антитоксины, содержащіеся въ кровяной сывороткѣ. Бактеріи нуждаются въ тѣхъ же органическихъ и неорганическихъ питательныхъ веществахъ, какъ



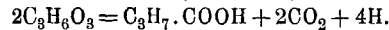
Pure, 206. *Bacillus pasteurii* acet.





товомъ заторѣ, образуютъ длинныя палочки, обыкновенно соединенныя попарно, какъ это видно изъ рис. 207. Эти же организмы дѣлаютъ кислымъ хлѣбное тѣсто и тѣсто при кисломъ способѣ полученія пшеничнаго крахмала. Онѣ же играютъ важную роль при скисаніи свекловичной рѣзки, бучильныхъ жидкостей въ кожевенномъ производствѣ, кислыхъ огурцовъ и капусты, при чемъ одновременно съ ними развиваются и другіе однородные микроорганизмы, обыкновенно бактеріи маслянокислаго броженія; въ технику молочнокислыхъ бактерій примѣняются для полученія молочной кислоты.

При *маслянокисломъ броженіи* молочная кислота, быть-можетъ, и сахаръ, а также и другіе углеводы, превращаются въ нормальную масляную кислоту съ выдѣленіемъ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ :



Микроорганизмы, вызывающіе маслянокислое броженіе, напримѣръ, *Bacillus butyricus* и др., водятся на плодахъ, принимаютъ участіе въ скисаніи свекловичной рѣзки, барды; ихъ очень много въ созрѣвающемъ сырѣ. Они способны растворять клѣтчатку (*B. amylobacter*); они проявляютъ также свою дѣятельность при гніеніи отсырѣвшего картофеля и при вымачиваніи льна. Въ производствахъ, основанныхъ на броженіи, они очень опасны, такъ какъ выдѣляемая ими масляная кислота задерживаетъ ростъ дрожжей, даже если количество ея составляетъ лишь 0,1%. *Bacillus butyricus* представляетъ собой тонкія подвижныя палочки, получающія при спорообразованіи булавовидное утолщеніе на одномъ концѣ; кислородъ не является необходимымъ для ихъ жизнедѣятельности. Наиболѣе благоприятная температура для развитія ихъ лежитъ при  $40^\circ$ .

*Слизистое броженіе* состоитъ въ томъ, что сахаръ переходитъ въ декстринъ, при этомъ образуется также нѣкоторое количество маннита— $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Дѣйствующій грибокъ *Leuconostoc mesenteroides*—клѣкъ, попавши въ свекловичный сокъ, въ теченіе нѣсколькихъ часовъ образуетъ въ немъ толстые слои студенистой массы, похожей на лягушачью икру.—Почвенныя бактеріи, находящіяся въ почвѣ воздѣланныхъ полей и носящія названіе нитрифицирующихъ бактерій, окисляютъ амміачныя соли въ азотную кислоту, при чемъ одинъ изъ нихъ доводятъ окисленіе лишь до образованія азотистыхъ солей, предоставляя дальнѣйшее окисленіе до азотнокислыхъ солей другому виду бактерій; окисленіе идетъ въ присутствіи основныхъ веществъ, углекислыхъ солей, связующихъ образующіяся кислоты. Съ другой стороны, существуютъ бактеріи, восстанавливающія азотнокислыя соли съ выдѣленіемъ азота, и, наоборотъ, такія, которыя, образуя маленькіе клубеньки, живутъ на корняхъ бобовыхъ растений, поглощаютъ и связываютъ азотъ воздуха и переносятъ его въ растеніе.—*Bacillus prodigiosus* вызываетъ покраснѣніе молока, *B. cyanogenus* вызываетъ появленіе сянго цвѣта въ этой жидкости.

### Плѣсневые грибы.

Плѣсени относятся къ числу грибовъ, размножающихся спорами; споры ихъ при прорастаніи вытягиваются въ длинныя нити, перелетающія между собой и образующія войлокъ, называемый мицеліемъ. У однихъ изъ этихъ плѣсней на нитяхъ мицелія вытягиваются отростки, на концахъ которыхъ образуются вздутія, наполненныя спорами; у другихъ же на концахъ нитей мицелія отшнуровываются особыя клѣтки, называемыя конидіями; эти конидіи, отдѣлившись отъ нити, даютъ при благоприятныхъ условіяхъ новый мицелій. Плѣсневые грибы размножаются на плодахъ, сыромъ зернѣ, на кускахъ хлѣба, деревѣ, сырыхъ стѣнахъ, образуя сѣрые налеты. Особенно хорошо они развиваются въ сырыхъ замкнутыхъ помѣщеніяхъ; ихъ дѣйствіе на органическія вещества сводится къ окисленію.

Очень распространены плѣсневые грибки *Penicillium glaucum* и *Aspergillus glaucus* и *niger*, окисляющіе сахаръ до  $\text{CO}_2$ , а также до  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  или до другихъ кислотъ, въ особенности въ присутствіи углекислыхъ солей; эти же грибки гидролизуютъ тростниковый сахаръ и крахмалъ, пептонизируютъ бѣлковыя вещества и выдѣляютъ красящія вещества (*Asperg. niger*). Два вида гриба *Citromyces* обладаютъ способностью окислять углеводы въ лимонную кислоту; благодаря этому грибы эти имѣютъ техническое значеніе. Въ восточной Азіи издавна ведется культура *Aspergillus Oryzae* (въ Японіи) и *Mucor (Amylomyces) Rouxii* (въ Китаѣ), выдѣляющихъ энзимы, подобныя діастазу, и замѣняющихъ солодъ при процессѣ осахариванія риса для полученія изъ него рисовой водки (саке) и арака.

### В и н о.

Виномъ мы называемъ напитокъ, получаемый изъ винограднаго сока, подвергнутаго спиртовому броженію. Броженіе винограднаго сока происходитъ

само собой, при помощи дрожжевыхъ грибовъ, живущихъ на кожицѣ винограда, и не требуетъ сложныхъ манипуляцій и аппаратовъ, необходимыхъ въ пивоваренномъ и винокуренномъ производствахъ; сортъ лозы, составъ почвы, мѣстоположеніе виноградника и атмосферическія условія мѣстности имѣютъ большое вліяніе на составъ и качества вина, почему нѣкоторыя изъ этихъ качествъ и не зависятъ отъ способа его приготовления.

Культура виноградной лозы (*Vitis vinifera*) и выдѣлка вина изъ винограда извѣстны были еще въ глубокой древности. Лоза произрастаетъ въ дикомъ видѣ въ Европѣ, Азіи и Америкѣ; разведеніе ея производится во всѣхъ частяхъ свѣта. Лучшія условія для произрастанія лоза находитъ въ умѣренно тепломъ поясѣ, напримѣръ въ Италіи и на высокихъ мѣстахъ тропическаго пояса; лоза требуетъ умѣренной влажности и при созрѣваніи много солнечнаго свѣта для достаточнаго образованія сахара; почва должна содержать достаточно калія и фосфора. Изъ странъ, выдѣлывающихъ вино, Франція доставляетъ наибольшія количества; въ 1875-мъ году во Франціи было получено 83 милліона гектолитровъ; въ 1889—48 милліоновъ, представляющихъ цѣнность въ 1,250 милліоновъ франковъ. За Франціей слѣдуютъ Италія, Испанія и Австро-Венгрія. Германія производитъ около 3—4 милліоновъ гектолитровъ, Россія около 4 милліоновъ гектолитровъ. Всего въ Европѣ выдѣлывается вина около 111 милліоновъ гектолитровъ, на всемъ земномъ шарѣ около 119 милліоновъ гектолитровъ или около 968 милліоновъ ведеръ.

На ряду съ натуральными винами въ продажу поступаютъ большія количества искусственно улучшенныхъ винъ. Такъ, значительное количество вина выдѣлывается (напр., во Франціи) изъ виноградныхъ выжимокъ, къ водному настою которыхъ прибавляется тростниковый или виноградный сахаръ; при изготовленіи крѣпкихъ винъ часто прибавляется спиртъ и т. п.

Винодѣліе Франціи сильно пострадало отъ размножившейся виноградной тли (*Phylloxera vastatrix*), опустошившей французскіе виноградники. Сильно пострадали отъ нея также виноградники Венгрии, менѣе Россія и Германія. Филоксеры была занесена изъ Америки и оказалась губительной для европейскихъ лозъ. Зараженные виноградники подвергаются уничтоженію; всю лозу сжигаютъ, а почва поливается нефтью или сѣроуглеродомъ, убивающими вредное насѣкомое. Во многихъ случаяхъ теперь, изъ боязни филоксеры, прибѣгаютъ къ культурѣ менѣе чувствительныхъ къ филоксерѣ американскихъ лозъ, облагораживая ихъ мѣстными черенками. Кромѣ филоксеры, врагами виноградной лозы являются еще *Oidium Tuckeri* и *Ferrenospora viticola*—грибки, которые уничтожаются дѣйствіемъ на нихъ раствора мѣднаго купороса, а также окуриваніемъ сѣрой.

Виноградная гроздь состоитъ изъ ягодъ и гребней; въ ягодѣ отличаютъ кожицу, сокъ и косточки. Составъ вина зависитъ не только отъ свойствъ ягоднаго сока, но и отъ состава кожицы и гребней. Сокъ составляетъ 94—97% въся ягоды и содержитъ 10—30%, обыкновенно 15—25% сахара, d-глюкозы и фруктозы, но не содержитъ сахарозы, такъ какъ послѣдняя не можетъ находиться въ сокѣ, богатомъ кислотой; изъ кислотъ въ виноградномъ сокѣ заключается винная, большей частью въ видѣ кислаго виннокислаго калія, и яблочная. Кожица и гребни богаты дубильной кислотой; въ кожицѣ заключенъ также пигментъ, придающій ягодамъ красный или черный цвѣтъ. Въ концѣ августа твердыя и кислыя ягоды дѣлаются сладкими и мягкими. Количество кислотъ убываетъ, такъ какъ онѣ или исчезаютъ или же переходятъ въ связанное состояніе; количество сахара вмѣстѣ съ тѣмъ увеличивается. Сборъ винограда производится съ конца сентября до начала ноября, въ то время, когда запасъ сахара достигаетъ наибольшей величины. Поврежденные ягоды, на которыхъ развиваются различные нежелательные (плѣсневые) грибки, выбираются и удаляются, если имѣется въ виду получить лучшіе сорта вина.

Сусло. Добываніе сока изъ ягодъ раздавливаніемъ ихъ производится деревянными пестами, ногами или деревянными вальцами въ особыхъ виноградныхъ мельницахъ. Если желаютъ получить бѣлое вино, то вслѣдъ за раз-

давливаніемъ идетъ прессованіе (гребни обыкновенно предварительно отдѣляютъ) при помощи рычажныхъ или винтовыхъ прессовъ, т. е. сокъ сейчасъ отдѣляется отъ кожуры. Для полученія краснаго вина ягоды по раздавливаніи и отдѣленіи отъ гребней обрабатываются вмѣстѣ съ кожицей, чтобы пигментъ перешелъ въ сусло; красный виноградъ, подверженный прессованію до броженія, даетъ бѣлое вино. Изъ ста частей винограда получается отъ 60 до 90 частей сусла; первыя порціи получающагося сусла, составляютъ наиболѣе цѣнный продуктъ; содержаніе сахара въ суслѣ опредѣляется ареометромъ. Остатки послѣ прессованія носятъ названіе выжимокъ.

**Броженіе.** При стояніи на воздухѣ сусло черезъ нѣсколько часовъ уже начинаетъ бродить благодаря развитію дрожжевыхъ споръ, находившихся на ягодахъ и гребняхъ и быстро развивающихся въ суслѣ, вслѣдствіе обилія въ немъ питательныхъ веществъ. Въ южныхъ странахъ вино бродитъ большей частью при 15—25°; въ долинѣ Рейна обычнымъ является броженіе въ погребахъ при 10—12°. Чѣмъ выше температура броженія, тѣмъ бурнѣе идетъ оно; среднюю температуру слѣдуетъ считать за наиболѣе благоприятную для хода процесса.

**Дрожжи** винодѣлія относятся къ различнымъ расамъ *Saccharomyces ellipsoideus*; наиболѣе распространены тѣ расы, которыя обладаютъ большей стойкостью по отношенію къ кислотамъ и спирту, другія же — дикія дрожжи, бактеріи (исключая бактерій уксуснокислаго броженія) и плѣсневые грибы вытѣсняются ими. Въ послѣднее время положено начало разведенію чистыхъ культуръ дрожжей для вина. Удалось доказать, что образованіе ароматическихъ веществъ, обусловливающихъ букетъ вина, зависитъ не только отъ состава сусла, но и отъ побочныхъ продуктовъ, развивающихся при броженіи, и что при броженіи нѣкоторыми опредѣленными расами дрожжей букетъ вина можно улучшать. Такъ какъ сусла нельзя стерилизовать, то чистая культура прибавляется къ свѣжему суслу въ стадіи наиболѣе энергичнаго ея размноженія; такимъ приемомъ достигаютъ того, что находящіеся въ суслѣ менѣе цѣнныя расы грибовъ попадаютъ въ менѣе благоприятныя для своего развитія условія и не развиваются.

**Главное броженіе** длится 3—14 дней и болѣе. Ведется броженіе въ открытыхъ или закрытыхъ чанахъ, вмѣстимостью въ 12 и больше гектолитровъ; слишкомъ обильный притокъ воздуха влечетъ за собой образованіе уксусной кислоты. Послѣ перваго бурнаго выдѣленія углекислоты наступаетъ болѣе тихое *послѣброженіе*, „тихое броженіе“, продолжающееся до начала слѣдующаго года. Для послѣброженія вино сливается въ бочки. Бѣлое вино оставляютъ для этой цѣли въ бродильныхъ чанахъ, доливая ихъ только до верху молодымъ виномъ; красное же вино сѣживаютъ съ выжимокъ въ другія бочки. Во время послѣброженія на дно боченка садится винная гуща, состоящая изъ дрожжей и виннаго камня; по мѣрѣ обогащенія вина спиртомъ винный камень постепенно выкристаллизовывается; бочки все время держатся полными, для чего ихъ время отъ времени доливаютъ виномъ. Бочки помѣщаются въ специально устроенныхъ погребахъ, позволяющихъ держать невысокую (12—15° Ц.) и по возможности постоянную температуру.

**Выдерживаніе и созрѣваніе вина.** Когда почти весь сахаръ сбродитъ и вино значительно освѣтлится, его переводятъ въ большія дубовыя бочки, закрываютъ отверстіе и оставляютъ выдерживаться въ прохладномъ подвалѣ. Оно еще не годится для потребленія и должно претерпѣть еще рядъ важныхъ измѣненій, должно „созрѣть“. Пористыя стѣнки боченка даютъ доступъ нѣкоторому количеству кислорода внѣшняго воздуха; съ другой стороны, изъ бочки улетучивается спиртъ: вино претерпѣваетъ усышку, надъ уровнемъ жидкости образуется воздушное пространство, которое необходимо уменьшать, доливая виномъ; чаны изъ стекла или цемента для выдерживанія вина не пригодны. Во время выдерживанія опредѣляется вкусъ и букетъ вина. Букетъ вина, являющійся основнымъ моментомъ при опредѣленіи качества вина, зависитъ: а) отъ вкусовыхъ веществъ, заключенныхъ въ виноградѣ (мускатъ, рислингъ и т. д.), и б) отъ веществъ, образующихся изъ побочныхъ продуктовъ броженія (различные спирты и кислоты, получившіеся какъ побочные продукты при броженіи, входятъ во взаимодѣйствіе, образуя пріятные на вкусъ и запахъ сложные эфиры), а иногда также отъ веществъ, являющихся результатомъ жизнедѣятельности плѣсневыхъ грибовъ (*Edelfaul*), напримѣръ, въ рейнскомъ рислингѣ; всѣ эти вещества вмѣстѣ и образуютъ характерный для вина букетъ. Для cadaго вина, сообразно съ его

сортамъ и выдѣлкой, наступаетъ опредѣленный моментъ, когда оно достигаетъ наибольшаго совершенства; затѣмъ вино старится и теряетъ свой вкусъ и букетъ; образованіе эфировъ усиливается, алкоголь убываетъ; очень старое вино имѣетъ маслянистый видъ, кисловато и, кромѣ того, обладаетъ своеобразнымъ привкусомъ (вродѣ олифы).

Во время выдерживанія вина оно мутится отъ выдѣленія дрожжей и бѣлковыхъ веществъ; при разливѣ въ бутылки осадокъ необходимо предварительно удалить; вино, предназначенное для разлива, должно быть прозрачнымъ и оставаться таковымъ. Для ускоренія освѣтленія и отдѣленія отъ осадка вино перебиваютъ время отъ времени, не измучивая осадка, въ другія бочки и прибавляютъ къ нему освѣтляющія вещества, какъ-то: рыбій клей, желатину, бѣлокъ, а также иногда гипсъ. Рыбій клей и подобныя ему тѣла образуютъ съ дубильной кислотой осадки, увлекающіе механически тонкую муть, подвѣшенную въ винѣ; если дубильной кислоты не хватаетъ, то къ вину прибавляютъ нѣкоторое количество ея. Гипсъ, примѣняемый во Франціи для краснаго вина, осаждаетъ виннокислый кальцій и улучшаетъ цвѣтъ вина, но, благодаря образованію  $K_2SO_4$ , увеличиваетъ содержаніе растворимой сѣрой кислоты.

Многочисленные болѣзни вина: такъ называемое ожирѣніе, прогорклость, скисаніе и гягучесть—большей частью вызываются попавшими въ вино бактеріями и дикими дрожжами. Если болѣзнь замѣчена въ началѣ ея развитія, то ее можно устранить, вызывая новое броженіе, предварительно прибавивши сахара или же перепуская вино въ бочки, окуривныя сѣрой. Окуриваніе сѣрой бочекъ сожиганіемъ въ нихъ нитки, пропитанной сѣрой, или прополаскиваніе бочекъ растворомъ бисульфита производится почти повсемѣстно. Эти антисептическія средства всюду разрѣшены; не допускается употребленіе салициловой или борной кислотъ. Пастеру принадлежитъ заслуга правильнаго разъясненія причинъ болѣзней вина; онъ же ввелъ пастеризованіе вина, т. е. нагрѣваніе его до  $60^\circ$  съ цѣлью убить или ослабить вредные организмы; операція эта удобно производится съ виномъ, уже разлитымъ въ бутылки. Прибавленіе къ вину спирта также повышаетъ его прочность. Слишкомъ сильное нагрѣваніе портитъ вкусъ вина.

### Улучшеніе вина.

Купажъ вина примѣняется очень часто. Только высшіе сорта сусла подвергаются броженію безъ примѣси; обыкновенные столовые сорта всегда купируются, т. е. кислое сусло или молодое вино сдобривается сладкимъ, бѣдное—полнымъ, безбукетныя вина улучшаются богатыми букетомъ, въ зависимости отъ требованій рынка. Германія, на примѣръ, ввозитъ много букетныхъ красныхъ винъ изъ Далмаціи и Италіи для улучшенія низкихъ сортовъ мѣстнаго вина.

Для улучшенія вина примѣняются еще слѣдующіе приемы:

1) *Шаптализація* была предложена впервые Шапталемъ 100 лѣтъ тому назадъ. Сусло съ одного и того же виноградника въ различные годы содержитъ весьма различныя количества сахара и кислоты; такъ, сусло сорта рислингъ содержало въ 100 куб. см.:

|                    |      |              |     |             |
|--------------------|------|--------------|-----|-------------|
| въ 1877 году . . . | 14,5 | гр. сахара и | 1,4 | гр. кислотъ |
| ” 1878 ” . . .     | 16,3 | ” ” ”        | 0,7 | ” ”         |
| ” 1879 ” . . .     | 10,5 | ” ” ”        | 2,1 | ” ”         |
| ” 1880 ” . . .     | 18,7 | ” ” ”        | 1,0 | ” ”         |

Отношеніе, въ которомъ находится сахаръ къ кислотѣ въ благопріятные годы, считается нормальнымъ, при неблагопріятныхъ же условіяхъ уменьшается количество сахара и увеличивается количество кислоты. Возстановленіе нормальнаго отношенія этихъ двухъ составныхъ частей сусла и составляетъ цѣль шаптализаціи. Чистый углекислый кальцій осаждаетъ часть кислоты въ видѣ виннокислаго кальція, благодаря чему сусло значительно улучшается, но не разбавляется; иногда вмѣстѣ съ тѣмъ къ суслу до начала главнаго броженія прибавляютъ еще нѣкоторое количество сахара.

2) *Прибавка сахара*. Къ суслу, бѣдному сахаромъ, прибавляется бѣлый тростниковый сахаръ или, лучше, глюкоза. Сахаръ долженъ быть чистымъ и способнымъ сбраживаться безъ остатка. Для уменьшенія количества кислоты

Галль предложилъ одновременно съ прибавленіемъ сахара прибавлять воду („галлизация“). Такимъ образомъ удалось получить изъ

|                                                         |
|---------------------------------------------------------|
| 100 частей сусла съ 10,5 сахара и 2,1 кислоты прибавкой |
| 29 „ сахара „ 29,0 „                                    |
| и 81 „ воды                                             |

210 частей сусла съ 39,5 сахара и 2,1 кислоты, т. е. на 100 ч. сусла приходится 18,7 гр. сахара и 1 ч. кислоты.

Въ Германіи законъ позволяетъ добавлять воды лишь столько, чтобы количество экстракта не составляло меньше 1,5%.

3) *Спиртованіе*. Прибавленіе сахара къ суслу иногда замѣняютъ прибавкой спирта къ вину, что, однако, можетъ придать вину рѣзкій, сухой вкусъ. Многія южныя вина, предназначенныя для вывоза, напримѣръ мадера, хересь, портвейнъ, издавна сдобриваются спиртомъ, содержаніе котораго въ нихъ доходитъ до 20%, что содѣйствуетъ ихъ сохраненію. Въ Германіи количество добавляемаго спирта не должно превышать 1%, считая по объему.

Кромѣ винъ, изготовляемыхъ изъ винограднаго сока, готовится вино изъ виноградныхъ выжимокъ, остающихся послѣ прессованія винограда; къ нимъ прибавляютъ сахарной воды и вызываютъ броженіе; такимъ путемъ возможно получить первую, вторую и даже третью вытяжку. Такія вина бѣдны экстрактомъ и виннымъ камнемъ, но могутъ содержать много вкусовыхъ веществъ и дубильной кислоты; они называются петіотизированными, по имени Петіо, предложившаго этотъ способъ приготавленія дешеваго вина.

*Сладкія* ликерныя вина изготовляются изъ очень сахаристаго сусла и въ продажѣ носятъ названіе „десертныхъ“, „ликерныхъ“, „медицинскихъ“ и т. д. Для полученія различныхъ сортовъ этихъ винъ поступаютъ различно; въ однихъ случаяхъ даютъ винограду подсохнуть на лозѣ (токайское вино), въ другихъ собранный виноградъ подвергаютъ вяленію на соломенныхъ цыновкахъ или же берутъ изюмъ (изюмное вино); иногда къ суслу прибавляютъ нѣкоторое количество сгущеннаго выпариваніемъ сусла (малага и хересь въ Испаніи); въ нѣкоторыхъ случаяхъ, наконецъ, растворяютъ въ суслѣ такое количество тростниковаго сахара, что онъ не ображивается до конца. Броженіе иногда прерывается искусственно, прибавленіемъ спирта (портвейнъ). Слѣдуетъ безусловно запретить слѣдующія примѣси: нечистый спиртъ, глицеринъ, декстрины, сахаринъ, смоляные пигменты, салициловую кислоту, борную кислоту и другія вещества, вредныя для здоровья.

*Шампанскія шипучія вина* представляютъ собой сладкія вина, содержащія много неразложеннаго сахара и насыщенныя подъ давленіемъ углекислотой. Первоначально, приблизительно со второй половины прошлаго столѣтія, настоящее шампанское готовилось только во Франціи, въ Шампани (Реймсъ и Эперне), въ настоящее время его выдѣлываютъ почти повсюду.

Изъ различныхъ молодыхъ винъ составляется смѣсь; къ ней въ апрѣлѣ прибавляютъ сахаръ по 20 гр. на 1 литръ, разливаютъ въ бутылки, закупориваютъ ихъ и даютъ бродить въ подвалахъ при 24°. Во время этого бутылочнаго броженія образуется углекислота, характерная для этихъ винъ; ея содержится 4—5 литровъ въ каждомъ литрѣ вина. При наилучшемъ составѣ стекла, бой бутылокъ, не выдержавшихъ давленія газа, составляетъ 5% и болѣе.

Броженіе заканчивается черезъ 1—2 года, послѣ чего вновь образовавшіяся дрожжи и осадокъ гущи должны быть удалены. Бутылку ставятъ на нѣкоторое время горлышкомъ внизъ, чтобы весь осадокъ собрался у пробки, затѣмъ бутылку раскупориваютъ на одинъ моментъ, такъ что осадокъ выбрасывается вонъ (дегоржированіе). Затѣмъ сейчасъ же вливается опредѣленное количество ликера, т. е. раствора сахара въ лучшихъ сортахъ коньяка, и бутылка доливается до верха. Послѣ этого насаживается новая пробка, бутылка завязывается и вино готово къ экспорту. Прибавленный подъ конецъ сахаръ болѣе не бродитъ, за отсутствіемъ дрожжей. Углекислота, связанная экстрактивными веществами, должна выдѣляться изъ охлажденнаго вина медленно въ видѣ маленькихъ пузырьковъ; вино должно быть абсолютно прозрачнымъ.

Дешевые сорта шипучих вин готовятся проще; для получения их из зрѣлых бѣлыхъ винъ, эти послѣднія насыщаются углекислотой подъ давленіемъ послѣ того, какъ къ нимъ было прибавлено нѣкоторое количество ликера. Если такое вино скоро поступаетъ въ потребление, то въ немъ недостаетъ тонкаго однороднаго вкуса и углекислота слабо связана.

### Составъ вина. Химическій анализъ.

1) *Спиртъ*. Чистыя натуральныя вина содержатъ въ среднемъ 7—12%, рѣдко болѣе 15% спирта; южныя экспортныя вина, напримѣръ портвейнъ, могутъ содержать 20—24%. Количество спирта опредѣляется перегонкой 50 куб. с. вина, смѣшанныхъ съ 25 куб. с. воды. Собираются первые 50 куб. с. перегона и въ нихъ помощью пикнометра при 15° опредѣляется содержаніе спирта по таблицамъ Виндиша.

2) Количество *экстракта*, т. е. весь сухой остатокъ, въ нормальныхъ природныхъ винахъ составляетъ 1,8—2,5%, рѣдко менѣе 1,6%. Экстрактъ опредѣляется выпариваніемъ 50 куб. с. вина и высушиваніемъ въ теченіе 2½ часовъ въ водяномъ сушильномъ шкафѣ; вслѣдствіе летучести глицерина и невозможности достигнуть полнаго обезвоживанія постоянства вѣса при этомъ не получается.

3) *Сахаръ* въ обыкновенныхъ винахъ содержится лишь въ доляхъ процента; его много въ сладкихъ винахъ. Обыкновенно сахаръ имѣется въ видѣ превращеннаго сахара; опредѣляютъ его до и послѣ инверсіи при помощи щелочнаго раствора мѣди. Чтобы опредѣлить нечистый крахмальный сахаръ или примѣшанные къ нему несбраживаемые право-вращающіе декстрины, поступаютъ такъ: вино выпаривается, затѣмъ задаютъ свѣжихъ пивныхъ дрожжей, чтобы вызвать броженіе, экстрагируютъ спиртомъ и производятъ поляриметрическое измѣреніе; болѣе или менѣе значительное вращеніе вправо указываетъ на фальсификацію; природныя вина вращаютъ слабо влѣво или очень слабо вправо.

4) *Глицеринъ* имѣется во всякой перебродившей жидкости; его выдѣляютъ выпариваніемъ съ известковымъ молокомъ и затѣмъ извлекаютъ, производя многократную вытяжку спиртомъ; точнаго метода отдѣленія отъ сахара до сихъ поръ не удалось выработать.

5) Свободныя *кислоты* составляютъ 0,4—1,0% всего количества вина, если пересчитать ихъ на винную кислоту. Въ число этихъ кислотъ входятъ: яблочная, винная, яварная, уксусная, дубильная и др.; ихъ опредѣляютъ титрованіемъ. Летучія кислоты (0,1—0,2% при пересчетѣ на уксусную кислоту) выдѣляются перегонкой; винная кислота опредѣляется осажденіемъ уксуснокислымъ калиемъ и спиртомъ.

6) Содержаніе *минеральныхъ веществъ* (зола) рѣдко бываетъ ниже 0,15%; вина, содержащія болѣе 0,092  $\text{SO}_3 = 0,2\%$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ , не допускаются къ продажѣ во Франціи и въ Германіи; кромѣ того, во Франціи не допускается болѣе 0,1%  $\text{NaCl}$ .

7) *Искусственныя красящія вещества* красныхъ винъ открываются извлеченіемъ ихъ помощью шерстяныхъ нитей или взбалтываніемъ съ эфиромъ или амиловымъ спиртомъ. Болѣе затруднительно распознаваніе окрашиванія помощью черники и другихъ природныхъ красящихъ веществъ, очень схожихъ съ мало изслѣдованнымъ красящимъ веществомъ вина „эноціаниномъ“. Не рѣдко приходится производить испытаніе на сахаринъ, салициловую кислоту, дубильную кислоту, тяжелые металлы и другія тѣла.

Составъ такъ называемаго *виннаго масла* сильно варьируетъ въ зависимости отъ сусла, хода броженія и выдерживанія вина. Въ коньякѣ, получающемся перегонкой винограднаго вина, количество виннаго масла больше, чѣмъ въ винѣ. Изъ 100 литровъ коньяка были получены вещества, перечисленные въ лѣвой половинѣ (1) нижеслѣдующей таблицы; въ правой же половинѣ (2) ея указаны количества продуктовъ броженія, полученныхъ изъ 100000 гр. тростниковаго сахара, сброженнаго чистой культурой винныхъ дрожжей:

| 1) Изъ 100 л. коньяка.        |           | 2) Изъ 100000 гр. сахара.   |           |
|-------------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|
| Норм. бутиловый спиртъ . . .  | 218,6 гр. | Спиртъ . . . . .            | 50612 гр. |
| Амиловый спиртъ . . . . .     | 83,8 „    | Глицеринъ . . . . .         | 2120 „    |
| Норм. пропиловый спиртъ . . . | 40,0 „    | Янтарная кислота . . . . .  | 452 „     |
| Уксусноэтиловый эфиръ . . . . | 35,0 „    | Уксусная „ . . . . .        | 205 „     |
| Ацеталь . . . . .             | 35,0 „    | Изобутиленгликоль . . . . . | 158 „     |
| Эфиры гомологическ. кислотъ . | 7,0 „     | Амиловый спиртъ . . . . .   | 51 „      |
| Ацетальдегидъ . . . . .       | 3,0 „     | Норм. пропиловый спиртъ . . | 2 „       |
| Гептиловый спиртъ . . . . .   | 1,5 „     | Изобутиловый спиртъ . . . . | 1,5 „     |
| Гексиловый „ . . . . .        | 0,5 „     | Сложные эфиры . . . . .     | 2,0 „     |
| Аминовыя основанія . . . . .  | 4,0 „     |                             |           |

Для ряда (1) характерно отсутствіе изобутиловаго спирта, встрѣчающагося въ столь большомъ количествѣ въ сивушномъ маслѣ спирта, получаемого при помощи пивныхъ дрожжей; можно было бы предполагать тѣсную зависимость между образованіемъ этого спирта и наличностью пивныхъ дрожжей, если бы рядъ (2) не доказывалъ возможность

полученія его и въ присутствіи винныхъ дрожжей. Замѣчательно, что въ ряду (1) преобладаетъ нормальный бутиловый спиртъ, а во (2) онъ отсутствуетъ, а преобладаетъ этиловый спиртъ; кромѣ того, въ этомъ ряду замѣчается образованіе нелетучаго изобутиленгликоля  $C_4H_8(OH)_2$ . Терпены  $C_{10}H_{16}$  также встрѣчаются въ незначительномъ количествѣ въ винномъ маслѣ.

### Плодовые и ягодныя вина.

Вино готовится преимущественно изъ винограда по слѣдующимъ причинамъ: виноградный сокъ сравнительно очень богатъ сахаромъ, содержитъ пріятный на вкусъ кислоты и ароматныя вещества; въ силу высокаго содержанія кислоты, броженіе сока протекаетъ чисто и вино обладаетъ достаточной прочностью. Однако и изъ грушъ, яблокъ, малины, брусники, черники, земляники, смородины, ананасовъ и другихъ плодовъ и ягодъ получаютъ также вкусныя и довольно прочныя вина, если къ ихъ соку до броженія прибавлять сахара, доводя его количество до 20%; если сокъ содержитъ мало азотистыхъ веществъ, то приходится подбавлять азотистыя питательныя вещества, необходимыя дрожжамъ. Броженіе и здѣсь самопроизвольное; обработка та же, что и при виноградѣ. Въ сѣверной Франціи и южной Германіи готовятъ значительныя количества *яблочнаго вина (сидра)*; въ одной Франціи его готовится до 10 милліоновъ гектолитровъ; Англія потребляетъ много вина изъ смородины и крыжовника; въ Германіи постепенно развивается производство винъ изъ лѣсныхъ ягодъ: черники и брусники. Въ тропическихъ странахъ сильно развито производство вина изъ сока сахаристыхъ пальмъ—*пальмовое вино*.

*Мальтонное вино*. Винокуренный заводъ Гельбинга въ Гамбургѣ поставяетъ на рынокъ интересныя вина, изготовленныя изъ солода. Готовится крѣпкая вытяжка изъ солода, ее подкисляютъ и сбраживаютъ чистой культурой дрожжей хереса и токайскаго вина; послѣ продолжительнаго выдерживанія получаютъ „мальтонный хересъ“ и „мальтонное токайское“—крѣпкія вина, отличающіяся характерными вкусовыми веществами винъ хереса и токайскаго. Упомянутыя дрожжевыя культуры доводятъ содержаніе спирта до 18%.

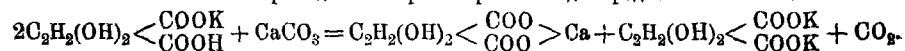
*Кефиръ, кумысъ*. На Кавказѣ, за Волгой и въ Азіи готовятъ изъ кобыльаго молока особый спиртный напитокъ—кумысъ; рѣже для этой цѣли употребляется коровье и козье молоко; теперь очень распространяется напитокъ изъ коровьяго молока, сброженнаго грибами кефира. Молочнокислыя бактеріи послѣдняго разлагаютъ часть молочнаго сахара въ молочную кислоту, другая часть его сбраживается кефирнымъ грибомъ. Кумысъ и кефиръ получили извѣстное значеніе, какъ лѣчебныя напитки.

*Саке*, похожій на вино напитокъ изъ риса, изготавливается японцами съ давнихъ временъ безъ помощи солода. Рисовый крахмалъ подвергается осахариванію при помощи плѣсени, культивируемой на рисѣ, *Aspergillus Oryzae*; содержащій большія или меньшія количества молочной кислоты затормъ сбраживается при помощи содержащей дрожжи культуры грибка—*Moto*. Въ саке находится 10—15% спирта и небольшое количество экстракта; углекислоты въ немъ нѣтъ.

### Винная кислота <sup>1)</sup>.

Важнымъ побочнымъ продуктомъ винодѣлія является *винная кислота*  $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ , на ряду съ ея кислой калиевой солью—*виннымъ камнемъ*. Оба названныя соединения, какъ и рвотный камень, примѣняются въ крашеніи въ качествѣ протравъ. Общее производство этихъ соединений составляетъ приблизительно 11000 тоннъ винной кислоты и 8000 тоннъ виннаго камня, цѣной около 17 милліоновъ рублей. Матеріаломъ для полученія винной кислоты служитъ *винный камень* въ томъ видѣ, какъ онъ садится на внутреннихъ стѣнкахъ бочекъ во время выдерживанія вина. Осадокъ этотъ образуетъ твердыя коричневыя корки, состоящія изъ кислаго виннокислаго калия и средняго виннокислаго кальція. Другимъ источникомъ для описываемаго производства являются осадки въ бродильныхъ чанахъ; осадки эти состоятъ изъ дрожжевыхъ клѣтокъ и виннокислыхъ солей и содержатъ 20—30% винной кислоты. Переработка этихъ продуктовъ производится на особыхъ заводахъ.

Сырой винный камень усредняется кипяченіемъ съ водой и мѣломъ, при чемъ половина кислоты, связанной съ калиемъ, выпадаетъ, образуя соль съ кальціемъ, въ то время какъ остальная часть ея переходитъ въ растворъ въ видѣ средней калийной соли:



<sup>1)</sup> Rasch, Fabrikation der Weinsäure. 1897.

Прибавленіемъ хлористаго кальція растворенная винная кислота также переводится въ нерастворимую соль кальція. Если перерабатывается дрожжевой осадокъ, то его сначала стерилизуютъ при 110°, затѣмъ усредняютъ хлористымъ кальціемъ и известковымъ молокомъ и промываютъ декантацией весь осадокъ. Этотъ послѣдній содержитъ виннокислый кальцій; его разлагаютъ сѣрной кислотой и отдѣляютъ жидкость отъ осѣвшего гипса на фильтр-прессахъ; затѣмъ полученный фильтратъ выпариваютъ въ выложенныхъ свинцомъ вакуумъ-аппаратахъ до кристаллизаціи. Полученная кислота обезцвѣчивается костянымъ углемъ и перекристаллизовывается. Вслѣдствіе большой растворимости кислоты фабрикація ея затруднительна и связана съ большими потерями матеріала.

## П и в о.

Пивомъ называется спиртной напитокъ, получаемый изъ проросшихъ зеренъ ячменя и хмѣля и насыщенный углекислотой. Пивоваренное производство составляетъ крупную отрасль химической промышленности Германіи, Англіи и Сѣверо-Американскихъ Соед. Штатовъ.

Производство и потребление пива достигло слѣдующихъ размѣровъ:

|                                  | Производство      | Количество,<br>потребляемое<br>1 жителемъ |
|----------------------------------|-------------------|-------------------------------------------|
| Германія 1905 г. ....            | 72,8 мил. гектол. | 124,2 литра                               |
| "      1885 " ....               | 41,9 " "          | 88 "                                      |
| Англія (съ Ирландіей) 1905 г. .  | 55,3 " "          | 126 "                                     |
| Соединенные Штаты 1903 г. . .    | 56 " "            | 63 "                                      |
| Австрія (безъ Венгріи) 1904 г. . | 19,8 " "          | 73 "                                      |
| Бельгія 1903 г. ....             | 14,1 " "          | 200 "                                     |
| Франція 1905 " ....              | 13,7 " "          | 35 "                                      |
| Россія 1903 " ....               | 6,2 " "           | 5 "                                       |
| Италія 1903 " ....               | 0,19 " "          | 0,8 "                                     |

Раньше пиво получалось почти исключительно *верховымъ броженіемъ*; броженіе велось дрожжами верхового броженія при сравнительно высокой температурѣ; небольшіе пивоваренные заводы были тѣсно связаны съ сельскимъ хозяйствомъ. Верховое броженіе существуетъ и теперь еще въ Англіи и Бельгіи. Въ Баваріи и Богеміи и другихъ странахъ броженіе ведутъ при охлажденіи льдомъ, пользуясь дрожжами *низового броженія*; этотъ способъ получилъ теперь всеобщее распространеніе; необходимыя для этого дорого стояща заводскія сооруженія вытѣсняютъ старинныя небольшіе сельскохозяйственные заводишки.

Приготовление пива слгаается изъ трехъ отдѣльныхъ процессовъ:

- 1) Приготовленія солода, т. е. проращиванія ячменя и высушиванія;
- 2) Приготовленія пивного сусла:
  - а) затираніе, т. е. смѣшиваніе солода съ водой и осахариваніе;
  - б) варка и введеніе хмѣля;
  - в) охлажденіе.
- 3) Броженія сусла и выдержки пива.

### 1) Приготовление солода.

Солодомъ называютъ проросшія зерна злаковъ; подъ влияніемъ энзимъ, развивающихся при прорастаніи, происходитъ превращеніе нерастворимыхъ углеводовъ и азотистыхъ веществъ, заключающихся въ зернѣ, въ растворимые. Проросшій солодъ, предназначенный для пива, непременно долженъ подвергнуться высушиванію. Приготовление солода нерѣдко составляетъ предметъ особаго производства, и заводы, поставяющіе солодъ, носятъ названіе солодовенныхъ.



*Сырые материалы.* Для пивоварения берут преимущественно ячмень, такъ какъ онъ даетъ болѣе прочное и вкусное пиво, чѣмъ другіе злаки. Ячмень (предпочитается *Hordeum distichum*) долженъ быть сухимъ, тяжелымъ, съ тонкой оболочкой; зерно должно быть богато крахмаломъ и бѣдно азотистыми веществами; кромѣ того, ячмень долженъ быть безъ плѣсени, свѣжимъ и способнымъ къ прорастанію. Всхожесть испытывается слѣдующимъ путемъ: определенное число зеренъ замачивается и оставляется въ теченіе нѣсколькихъ дней въ особыхъ аппаратахъ, гдѣ они лежатъ на сыромъ пескѣ при 15°, пока не прорастутъ. Число непроросшихъ зеренъ отсчитывается; старый ячмень постепенно теряетъ способность прорасти. Составъ ячменя въ среднемъ слѣдующій: крахмала и растворимыхъ углеводовъ—64%, клѣтчатки—7%, бѣлковъ (протеина)—9%, жировъ—2,5%, зола (много  $P_2O_5$  и  $K_2O$ )—2,5%, воды—15%.

Обыкновенно въ пивовареніи употребляется только проросшій ячмень; но, въ виду того, что солодъ содержитъ избытокъ діастаза, является возможность осахаривать заодно значительное количество крахмала и другихъ продуктовъ. Въ Соединенныхъ Штатахъ на ряду съ ячменнымъ солодомъ перерабатываютъ значительныя количества несоложенной кукурузы; для нѣкоторыхъ сортовъ пива берутъ рисъ, но пиво, благодаря этому, теряетъ во вкусѣ и прочности. Другими суррогатами солода служатъ различные виды сахара: тростниковый, превращенный сахаръ и виноградный сахаръ,—но и эти вещества прибавляются только при изготовленіи особыхъ сортовъ пива. Вообще сбраживаемые виды сахара лишь повышаютъ содержаніе спирта; крахмальный сахаръ содержитъ несбраживаемые изомальтозу и декстрины и др. постороннія вещества, присутствіе которыхъ портитъ вкусъ пива.

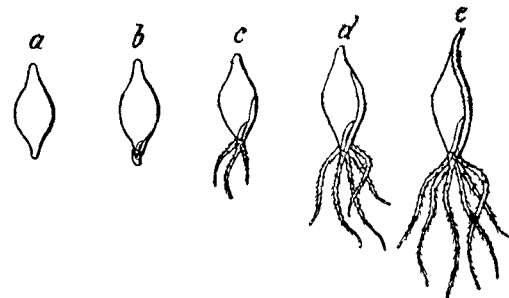


Рис. 208.

Если зерно какого-либо злака вберетъ въ себя достаточное количество воды, то въ немъ при 10—20° начинается развиваться ростокъ (рис. 208). Первое химическое измѣненіе, какое мы при этомъ можемъ замѣтить, будетъ образованіе діастаза; образовавшійся діастазъ начинаетъ осахаривать крахмальные зерна, которые переходятъ въ растворимые углеводы, поскольку этого требуетъ развивающійся ростокъ; при этомъ рядомъ съ мальтозой образуется и нѣкоторое количество тростниковаго сахара (ростки, развивающіеся въ сахарномъ растврѣ, не выделяютъ діастаза). Далѣе начинаютъ развиваться пептонизирующіе ферменты (пептаза), гидролизующіе нерастворимыя бѣлковыя вещества до растворимыхъ пептоновъ и далѣе до амидокислотъ. Прорастающее зерно окисляетъ часть питательныхъ веществъ въ углекислоту и воду, поглощая необходимый для этого кислородъ изъ воздуха; при этомъ происходитъ выдѣленіе тепла. Хотя при этомъ главная масса крахмала и остается безъ измѣненія, но, благодаря разрыхленію клѣточныхъ оболочекъ, онъ легче поддается растворенію.

Зачатокъ листа растетъ еще внутри зерна, подъ оболочкой, въ то время, какъ уже корешокъ прорывается черезъ оболочку съ противоположнаго конца зерна (рис. 208, b, c). Черезъ 4—8 дней листокъ внутри зерна достигаетъ  $\frac{3}{4}$  длины зерна, а корешки становятся въ  $1\frac{1}{2}$  длиннѣе его (рис. 208, d); въ это время нужно остановить ростъ растеньица и не дать ему достигнуть стадіи e. Въ этой стадіи прорастанія въ зернахъ накапливается значительное количество энзимъ; при дальнѣйшемъ развитіи зерна, это количество еще нѣсколько возросло бы, но это повело бы къ излишнему разложенію крахмала.

Зачатокъ листа растетъ еще внутри зерна, подъ оболочкой, въ то время, какъ уже корешокъ прорывается черезъ оболочку съ противоположнаго конца зерна (рис. 208, b, c). Черезъ 4—8 дней листокъ внутри зерна достигаетъ  $\frac{3}{4}$  длины зерна, а корешки становятся въ  $1\frac{1}{2}$  длиннѣе его (рис. 208, d); въ это время нужно остановить ростъ растеньица и не дать ему достигнуть стадіи e. Въ этой стадіи прорастанія въ зернахъ накапливается значительное количество энзимъ; при дальнѣйшемъ развитіи зерна, это количество еще нѣсколько возросло бы, но это повело бы къ излишнему разложенію крахмала.

Низкая температура является существеннымъ условиемъ для накопленія въ зернѣ нужнаго количества энзимъ, равномернаго прорастанія зеренъ и вообще для добротности солода.

Ячмень, идущій для приготовления солода, очищаютъ на особыхъ очистительныхъ машинахъ, отдѣляя примѣси, состоящи изъ пыли, камней и постороннихъ зеренъ; послѣ этой сортировки ячмень подвергается мойкѣ, необходимой для удаленія приставшихъ къ зернамъ пыли и — главное — споръ грибовъ. Послѣ мойки слѣдуетъ замачиваніе водой въ *мочильныхъ чанахъ*. Эти послѣдніе имѣютъ видъ усѣченного конуса, суживающагося кънизу; изготовляются чаны изъ

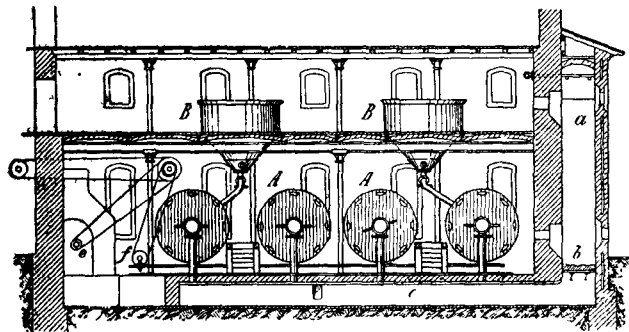


Рис. 209.

которомъ происходитъ соложеніе, должно содержаться въ чистотѣ и хорошо провѣтриваться; температура въ немъ должна равномерно держаться между  $8^{\circ}$  и  $10^{\circ}$ . Зерно разсыпается на току кучами; приблизительно черезъ сутки начинается прорастаніе; ячменные зерна даютъ глазки и температура кучи начинаетъ повышаться. Тогда приступаютъ къ перелопачиванію, раскладывая зерно въ гряды, высота которыхъ постепенно понижается: высота кучи измѣняется въ зависимости отъ большей или меньшей степени разогрѣванія зерна;

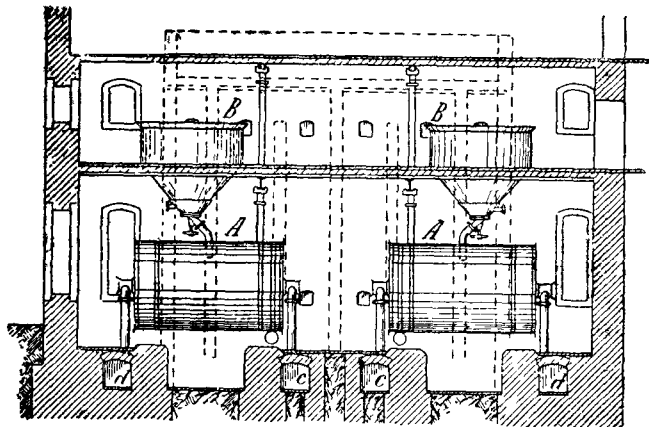


Рис. 210.

перелопачиваніе производится нѣсколько разъ. Наибольше благоприятной температурой для прорастанія зерна принимается  $20^{\circ}$  Ц., однако ее поддерживаютъ не выше  $15-17^{\circ}$ , провѣряя ее помощью термометровъ, вставленныхъ въ разныхъ мѣстахъ грядъ; выше  $35^{\circ}$  и ниже  $5^{\circ}$  прорастаніе приостанавливается. Лѣтомъ, въ жаркую пору, получить хороший солодъ является невозможнымъ и обыкновенно производство его останавливается. Провѣтриваніе растительнаго погребѣ необходимо для доставленія кислорода, поддерживающаго дыханіе зерна, и для удаленія углекислоты; однако нужно слѣдить, чтобы вмѣстѣ съ тѣмъ не испарилось слишкомъ много влаги. За нормальный срокъ соложенія принимается 7—9 дней. Продуктъ, получаемый соложеніемъ, носитъ названіе *зеленаго солода*. Онъ содержитъ 40—50% воды.

На большихъ солодовенныхъ и пивоваренныхъ заводахъ растительные токи въ настоящее время замѣнены *пневматическими солодовнями*, дающими возможность вести соложеніе также и лѣтомъ, при чемъ онѣ не требуютъ такого большого помѣщенія, какое нужно для солодовеннаго тока, и устраняется ручной трудъ. Рис. 209 и 210 изображаютъ въ продольномъ и поперечномъ разрѣзахъ пневматическую солодовню системы Галлана. Изъ мочильныхъ чановъ В размоченное зерно передается въ систему изъ 8-и медленно вращающихся барабановъ А. Барабаны эти снабжены двойными стѣнками, изъ которыхъ внутренняя продырявлена; передняя часть барабана представляетъ собой воздушную камеру,

изготовляются чаны изъ желѣза; замачиваніе длится 2—4 дня, пока зерна не разбухнутъ. Вода для замачиванія должна имѣть температуру въ  $10-12^{\circ}$ ; въ теченіе всего процесса ее приходится нѣсколько разъ замѣнять свѣжей. Разбухшій ячмень вѣситъ почти въ полтора раза больше, нежели сухой.

Готовое зерно затѣмъ для проращиванія поступаетъ на солодовенный *токъ*. Послѣдній дѣлается либо асфальтовый, либо складывается изъ каменныхъ плитъ; помѣщеніе, въ которомъ происходитъ соложеніе, должно содержаться въ чистотѣ и хорошо провѣтриваться; температура въ немъ должна равномерно держаться между  $8^{\circ}$  и  $10^{\circ}$ . Зерно разсыпается на току кучами; приблизительно черезъ сутки начинается прорастаніе; ячменные зерна даютъ глазки и температура кучи начинаетъ повышаться. Тогда приступаютъ къ перелопачиванію, раскладывая зерно въ гряды, высота которыхъ постепенно понижается: высота кучи измѣняется въ зависимости отъ большей или меньшей степени разогрѣванія зерна; перелопачиваніе производится нѣсколько разъ. Наибольше благоприятной температурой для прорастанія зерна принимается  $20^{\circ}$  Ц., однако ее поддерживаютъ не выше  $15-17^{\circ}$ , провѣряя ее помощью термометровъ, вставленныхъ въ разныхъ мѣстахъ грядъ; выше  $35^{\circ}$  и ниже  $5^{\circ}$  прорастаніе приостанавливается. Лѣтомъ, въ жаркую пору, получить хороший солодъ является невозможнымъ и обыкновенно производство его останавливается. Провѣтриваніе растительнаго погребѣ необходимо для доставленія кислорода, поддерживающаго дыханіе зерна, и для удаленія углекислоты; однако нужно слѣдить, чтобы вмѣстѣ съ тѣмъ не испарилось слишкомъ много влаги. За нормальный срокъ соложенія принимается 7—9 дней. Продуктъ, получаемый соложеніемъ, носитъ названіе *зеленаго солода*. Онъ содержитъ 40—50% воды.

На большихъ солодовенныхъ и пивоваренныхъ заводахъ растительные токи въ настоящее время замѣнены *пневматическими солодовнями*, дающими возможность вести соложеніе также и лѣтомъ, при чемъ онѣ не требуютъ такого большого помѣщенія, какое нужно для солодовеннаго тока, и устраняется ручной трудъ. Рис. 209 и 210 изображаютъ въ продольномъ и поперечномъ разрѣзахъ пневматическую солодовню системы Галлана. Изъ мочильныхъ чановъ В размоченное зерно передается въ систему изъ 8-и медленно вращающихся барабановъ А. Барабаны эти снабжены двойными стѣнками, изъ которыхъ внутренняя продырявлена; передняя часть барабана представляетъ собой воздушную камеру,

сообщающуюся съ пространствомъ между стѣнками барабана; ось, на которой вращается барабанъ, также окружена трубой, снабженной отверстіями. Внѣшній воздухъ всасывается изъ *ab* при помощи вентилятора *e* и проходитъ черезъ увлажнитель, въ которомъ онъ очищается и насыщается влагой, охлаждаясь притомъ приблизительно до  $10^{\circ}$ . Въ такомъ видѣ онъ попадаетъ въ каналы *CC*, а оттуда въ воздушную камеру барабановъ; затѣмъ воздухъ попадаетъ между двумя стѣнками и, проходя черезъ отверстія внутренней, пронизываетъ всю толщу прорастающаго зерна. Воздухъ, прошедшій черезъ слой ячменя, отводится черезъ трубу, окружающую барабанную ось, въ каналы *d*, откуда его высасываетъ вентиляторъ. Въ солодовнѣ по системѣ Саладена прорастающій солодъ помѣщается въ ящикахъ, гдѣ его раскладываютъ слоемъ вышиной въ 0,6—1 метръ; ящики дѣлаются значительной ширины, сверху открытыми; боковыя стѣнки и дно ящиковъ снабжены отверстіями. Чистый воздухъ, увлажненный предварительно водой, нагнетается черезъ дно ящиковъ и, пройдя черезъ слой ячменя, высасывается черезъ боковыя стѣнки ихъ. Вертикально стоящія мѣшалки медленнымъ движеніемъ своимъ перемѣшиваютъ зерно во все время соложенія.

Процессъ прорастанія останавливаютъ, отнимая у прорастающаго зерна воду. Если обезвоживание производится при  $20-40^{\circ}$  въ хорошо провѣтриваемомъ помѣщеніи, то солодъ, полученный этимъ способомъ, носитъ названіе *воздушно-сухого* солода; этотъ солодъ очень богатъ діастазомъ, легко экстрагируется водой и очень пригоденъ для винокуренія, но не даетъ достаточно прочнаго и вкуснаго пива. Солодъ для пивоваренія всегда подвергается высушиванію нагрѣваніемъ его до болѣе высокой температуры въ предѣлахъ  $50-100^{\circ}$ ; такое высушиваніе, помимо потери воды, обуславливаетъ цѣлый рядъ реакцій между веществами, заключающимися въ зернѣ: образуются карамели и другіе несбраживаемые продукты неизвѣстнаго химическаго строенія; эти вещества сообщаютъ солоду особый цвѣтъ, вкусъ и запахъ.

Характеръ пива прежде всего зависитъ отъ способа и степени просушки солода. Свѣтлое, легкое пиво, какъ напримѣръ божемское и легкое сѣвернонѣмецкое, требуетъ солода, просушеннаго при болѣе низкой температурѣ и болышомъ доступѣ воздуха: углеводы сохраняютъ способность бродить и солодъ мало при этомъ темнѣетъ; болѣе темные сорта пива, съ большимъ содержаніемъ экстракта, какъ напримѣръ баварское, требуютъ высокой температуры и меньшаго доступа воздуха при высушиваніи солода. Слишкомъ сильно подсушенный солодъ горекъ и даетъ экстрактъ, бѣдный сахаромъ и плохо бродящій. Къ очень темнымъ сортамъ пива, какъ англійскій портеръ, прибавляютъ нѣсколько солода, получаемаго поджариваніемъ проросшихъ зеренъ во вращающихся надъ голымъ огнемъ барабанахъ до коричневаго или даже чернаго цвѣта.

Солодовенная сушильня представляетъ собой нагрѣваемое помѣщеніе, раздѣленное двумя горизонтальными подами, лежащими другъ надъ другомъ. Подъ дѣлается изъ толстой проволоочной сѣтки; солодъ размѣщаютъ на немъ равнымъ слоемъ въ 10—20 см. вышины. Горячій воздухъ пронизываетъ слой зеренъ, проходя снизу вверхъ. Въ старыхъ *дымовыхъ сушильняхъ* черезъ слой солода пропускались непосредственно горячіе топочные газы; такъ какъ регулированіе температуры дымовыхъ газовъ было затруднительно и они загрязняли солодъ и придавали часто ему запахъ гари, то теперь всюду введены *воздушныя сушильни*, въ которыхъ сушеніе производится горячимъ воздухомъ (см. рис. 211). Въ нижней части сушильни устанавливается топка *a* (калориферная); на рѣшеткѣ сжигается уголь; продукты горѣнія проходятъ сначала черезъ вертикальныя, потомъ черезъ лежащія горизонтально желѣзныя трубы *b* и затѣмъ выводятся наружу черезъ горизонтальный каналъ, лежащій въ стѣнѣ, въ желѣзную дымовую трубу *h*. Воздухъ поступаетъ въ топку черезъ *ss*; часть его обогрѣвается, соприкасаясь съ вертикальными топочными трубами, и изъ *t* поступаетъ въ нижнюю часть сушильнаго пространства, проходя черезъ нижнее полотно (2); другая часть воздуха обогрѣвается горизонтальными трубами *b* и проходитъ черезъ верхнее отдѣленіе сушильни, прогрѣвая верхнее полотно (1). Влажный (отработавшій) воздухъ черезъ каналы *dB* и трубу *g* съ заслонкой *i* выпускается въ трубу *h*.

Солодъ засыпаютъ черезъ отверстіе *k* на верхній подъ (1) и подвергаютъ подготовительной просушкѣ, затѣмъ его черезъ отверстіе *l* пересыпаютъ на нижній подъ (2). Какъ въ верхнемъ, такъ и въ нижнемъ сушильномъ пространствѣ солодъ тщательно перелопачиваютъ; на большихъ заводахъ это перелопачиваніе производится автоматически дѣйствующими мѣшалками. Солодъ для свѣтлаго пива подсушивается на нижнемъ подѣ (2) приблизительно при  $60^{\circ}$  при сильной вентиляции; для темнаго пива солодъ размѣщается болѣе толстымъ слоемъ, температура поддерживается въ  $80-100^{\circ}$  и вентилярованіе ведется менѣе

энергично. На рис. 211 изображена сушильная машиностроительного завода „Германия“ в Хемницѣ; въ ней возможно регулировать температуру и вентиляцію отдѣльно въ каждомъ отдѣленіи, въ то время какъ въ большинствѣ сушиленъ другихъ системъ (цилиндрическихъ и др.) оба отдѣленія находятся въ непосредственномъ сообщеніи, такъ что одинъ и тотъ же токъ воздуха обсушиваетъ послѣдовательно оба полотна; благодаря этому одно отдѣленіе зависитъ отъ другого. Сушеніе продолжается около 2 сутокъ.

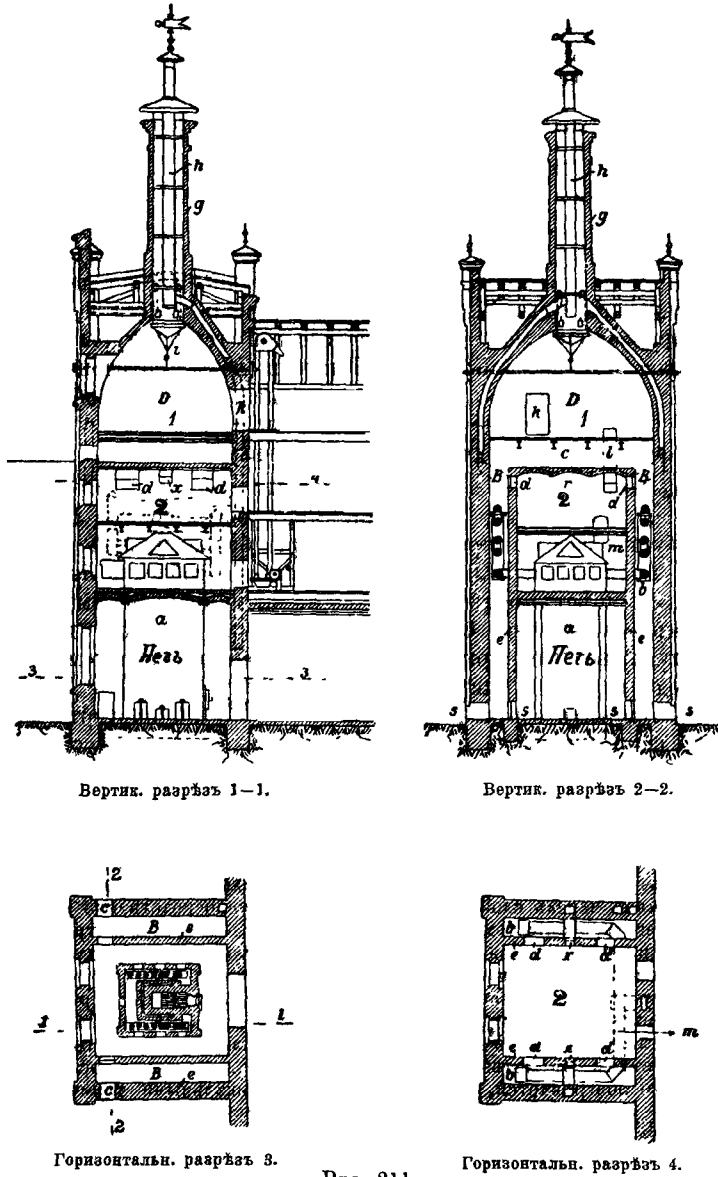


Рис. 211.

Во время сушенія проросшіе корешки отдѣляются отъ зеренъ и падаютъ сквозъ петли рѣшетки въ часть сушильнаго пространства *m*, называемую *межпорожьемъ*. Чтобы корешки не пригорали къ обогревательному аппарату, межпорожье снабжается остроконечной крышей, по которой корешки скатываются внизъ. Оставшіеся въ солодѣ корешки удаляются по окончаніи сушенія въ особыхъ аппаратахъ, снабженныхъ щетками и ситами; удаленіе ихъ необходимо, такъ какъ иначе они сообщили бы пиву непріятный привкусъ.

100 частей ячменя съ 86% сухого вещества теряютъ:

|                                           |       |
|-------------------------------------------|-------|
| При замачиванія (раствореніемъ) . . . . . | 1,3%  |
| „ проращиванія (окисленіемъ) . . . . .    | 5,7%  |
| „ отдѣленія ростковъ . . . . .            | 3,0%  |
| Всего . . . . .                           | 10,0% |

Такимъ образомъ, 100 частей высушеннаго на воздухѣ ячменя даютъ 75 частей безводнаго высушеннаго солода, содержащаго, въ свою очередь, 77% безазотистыхъ экстрактивныхъ веществъ, 10% бѣлковъ, 8% клѣтчатки, 2,0% жировъ и 3,0% золы; при лежаніи солодъ поглощаетъ изъ воздуха нѣсколько процентовъ воды.

Въ солодѣ высушенномъ заключается около 75% экстрактивныхъ веществъ, изъ нихъ около 10% растворимыхъ углеводовъ; опредѣляется количество экстракта настаиваніемъ мелко измельченнаго солода съ опредѣленнымъ количествомъ воды при 60—65° Ц.; профильтрованный растворъ изслѣдуется сахарометромъ.

## 2) Приготовление сусла.

а) *Затираніе*. При затираніи высушенный солодъ дробится, замѣшивается съ водой и нагрѣвается, при этомъ крахмалъ подѣ влияніемъ діастаза переходитъ въ растворимые въ водѣ *мальтозу* и *декстрины*; переходятъ въ растворъ также азотистыя вещества (пептоны, амиды), соли и пр. Полученный растворъ—„*сусло*“—отфильтровывается отъ твердаго остатка—„*дробины*“. Для затиранія пригодна всякая вода, годная для питья; она не имѣетъ, повидимому, особаго специфическаго вліянія на свойства пива.

Наиболѣе благопріятной температурой для дѣйствія діастаза является 40—60°, но, такъ какъ крахмалъ гидролизуется быстро только въ видѣ клейстера, то температуру при осахариваніи доводятъ до 70° и выше. Крахмалъ солода растворяется легче, чѣмъ крахмалъ сырого зерна. Въ пивовареніи не задаются цѣлью перевести весь крахмалъ въ наиболѣе легко сбраживаемые углеводы; наоборотъ, часть крахмала должна перейти въ декстрины и сохраниться въ пивѣ, образуя такъ называемый „*экстрактъ*“. Сушеніе, а также и различные способы затиранія стремятся довести гидролизъ лишь до опредѣленныхъ предѣловъ, и, чѣмъ „*полнѣе*“ должно быть пиво, тѣмъ *больше* должно оно содержать несбраживаемыхъ экстрактивныхъ веществъ. Впрочемъ, и при наиболѣе благопріятныхъ условіяхъ никогда не удается въ одинъ пріемъ гидролизировать крахмалъ при помощи діастаза въ мальтозу (подробно объ этомъ см. Спиртъ).

Относительно хода гидролиза крахмала пока еще существуетъ разногласіе. Какъ было указано, первыми продуктами являются декстрины, конечнымъ—мальтоза. Всѣ декстрины  $(C_{12}H_{20}O_{10})_n \cdot H_2O$ —аморфны; они вращаютъ плоскость поляризации вправо и восстанавливаютъ щелочной растворъ мѣди; съ уменьшеніемъ молекулы ихъ вращательная способность убываетъ, восстановительная—растетъ; всѣ декстрины превращаются, подобно крахмалу, въ мальтозу при дѣйствіи на нихъ діастаза. Однако большинство пивныхъ дрожжей не сбраживаетъ декстриновъ; сбраживаются только декстрины съ болѣе простой частицей, то-есть бродятъ только наиболѣе близкіе къ мальтозѣ. Съ фенилгидразиномъ декстрины не даютъ озазоновъ. Для отдѣленія различныхъ декстриновъ пользуются фракціонированнымъ осажденіемъ ихъ спиртомъ различной крѣпости, хотя раздѣленіе идетъ довольно трудно; до нѣкоторой степени точно изолированы „*амилодекстрины*“ состава  $(C_{12}H_{20}O_{10})_7 \cdot H_2O$  и „*мальтодекстрины*“  $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot H_2O$ ; послѣднее соединеніе почти втрое слабѣе мальтозы по восстановительной способности; уголъ вращенія его  $[\alpha]_D = +180^\circ$ . Повидимому, оно существуетъ въ различныхъ изомерныхъ формахъ. Изъ сахаровъ въ суслѣ находится нѣкоторое количество глюкозы, образовавшейся отъ дѣйствія кислотъ; кромѣ того, имѣется нѣкоторое количество несбраживаемой ксилоры  $C_5H_{10}O_5$ , образующейся изъ клѣтчатки волоконъ.

Для затора солодь подвергаютъ измельченію въ особыхъ машинахъ (*дробильныхъ мельницахъ*), пропуская его между двумя гладкими чугунными валами, при этомъ солодь подвергается болѣе раздавливанію, нежели размалыванію, что имѣетъ значеніе для быстрого отдѣленія приготовленнаго затѣмъ сусла отъ оболочекъ зерна. Затираніе ведется двумя способами: одинъ способъ носитъ названіе *способа кипяченія*, или *декоктіоннаго*, другой — *способа настаиванія*, или *инфузионнаго*. Способъ кипяченія является наиболѣе распространеннымъ; по этому способу солодь размѣшиваютъ въ заторномъ чану съ небольшимъ количествомъ холодной воды, затѣмъ къ смѣси прибавляютъ столько горячей воды, чтобы нагрѣть заторъ до  $35^{\circ}$  Ц. Одна треть полученной кашицы, такъ называемая „первая заторная гуща“, спускается въ особый котель, нагрѣвается здѣсь до кипѣнія и послѣ полчасового кипяченія возвращается обратно въ общій заторный чанъ, благодаря чему весь заторъ нагрѣвается до  $50^{\circ}$ . Всю массу тщательно размѣшиваютъ, отбираютъ отъ нея опять одну треть, то-есть „вторую заторную гущу“, которую и направляютъ опять въ котель; вторая гуща доводится, какъ и первая, до кипяченія, а затѣмъ возвращается въ заторный чанъ, содержимое котораго такимъ путемъ нагрѣвается до  $62^{\circ}$ . Послѣ того какъ заторъ отстоитъ, отъ него отбираютъ снова часть жидкости, чтобы прокипятить ее; кипящій жидкій заторъ также возвращается въ первый заторный чанъ, благодаря чему достигается окончательная температура всего затора въ  $75^{\circ}$  Ц. По окончаніи „процесса затиранія“ весь заторъ поступаетъ въ особый чанъ для отстаиванія, гдѣ горячій заторъ и остается въ теченіе одного часа. Этотъ способъ кипяченія является нераціональнымъ, какъ въ смыслѣ неполнаго использования солода, такъ и въ смыслѣ большого расхода топлива; но повторное кипяченіе придаетъ пиву специфическій запахъ и вкусъ, которые въ данномъ случаѣ имѣютъ рѣшающее значеніе. Для нѣкоторыхъ сортовъ пива, напримѣръ для „Bockbier“, вмѣсто трехъ кипяченій затора примѣняется лишь два. Въ Англіи чаще примѣняется способъ настаиванія—инфузионный способъ. Солодь затираютъ по этому способу водой, нагрѣтой до  $75^{\circ}$  Ц., при этомъ температура всей массы достигаетъ  $60—62^{\circ}$ ; освѣтленіе затора производится въ самомъ заторномъ чану, а затѣмъ заторъ дважды выпелачиваютъ водой въ  $75—80^{\circ}$ . Если къ солоду хотятъ прибавить ячмень, кукурузу или рисъ, то ихъ сначала обрабатываютъ паромъ при высокомъ давленіи, а затѣмъ, по охлажденіи, вносятъ при началѣ затиранія въ заторный чанъ.

Затираніе и варка сусла производится въ одномъ общемъ помѣщеніи, планъ котораго данъ на рис. 212 и 213 для декоктіоннаго способа. Солодь измельчается въ мельничкѣ *Mg*, затѣмъ падаетъ въ вагонетки *W*, изъ которыхъ солодь черезъ трубу *b* и предварительный затиратель *c* попадаетъ въ *заторный чанъ Mb*. Въ предварительномъ затирателѣ *c* дробленый солодь обрызгивается слегка водой. Заторный чанъ дѣлается изъ желѣза; онъ открытъ сверху и доступенъ со всѣхъ сторонъ, благодаря охватывающей его платформѣ *S*; внутри его помѣщается сложная мѣшалка, снабженная вертикальными и горизонтальными лопастями; котель *Mr* снабженъ шлемомъ и трубой *k*; по дну его водочится цѣпная мѣшалка, имѣющая цѣлью предотвратить пригораніе дробины; обогрѣвается котель тонкой съ рѣшеткой *n* или—что лучше—паромъ, выпускаемымъ между двойными стѣнками котла. Труба *e* служитъ для перекачиванія затора изъ чана въ котель, труба *f*, насосъ *g* и труба *h* возвращаютъ горячій заторъ изъ котла обратно въ чанъ. По окончаніи затиранія заторъ проводится для фильтрованія въ *фильтраціонный* или *освѣтительный* чанъ *Lb* (рис. 213), по формѣ и величинѣ сходный съ заторнымъ чаномъ. Фильтраціонные чаны снабжены двойнымъ дномъ, изъ которыхъ верхнее, мѣдное, снабженное круглыми отверстіями или щелями, расположено на нѣсколько сантиметровъ выше нижняго. На немъ собирается дробина, служащая затѣмъ фильтромъ для спускаемаго сусла. Дробину промываютъ водой одинъ или два раза, при чемъ воду вбрызгиваютъ изъ особой трубы *a*; дробина разрыхляется особымъ вращающимся приспособленіемъ, обозначеннымъ на чертежѣ буквой *Z*.

Тамъ, гдѣ примѣняютъ инфузионный способъ, ставятъ только одинъ чанъ, замѣняющій заторный чанъ, заторный котель и фильтраціонный чанъ, такъ какъ затираніе, нагрѣваніе и фильтрованіе ведутся въ немъ одновременно.

б) *Варка сусла и введение хмѣля.* Изъ заторнаго чана сусло вмѣстѣ съ водой отъ промывки дробины течетъ въ *варочный котелъ Wp*; этотъ послѣдній дѣлается изъ клепаннаго листового желѣза и снабженъ крышкой; въ немъ производится варка сусла и введеніе хмѣля. Варка имѣетъ цѣлю стерили-

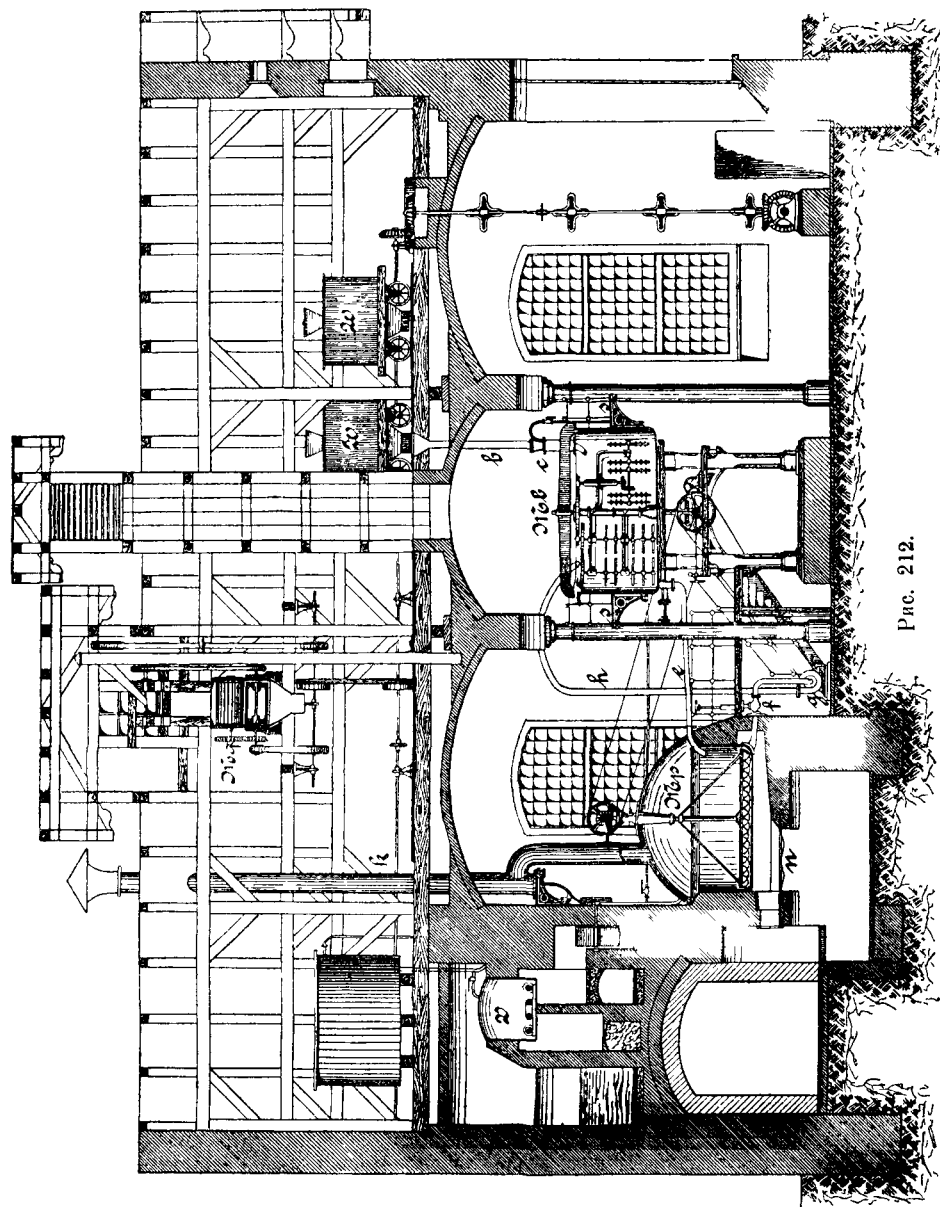


Рис. 212.

лизовать сусло, прекратить ферментативную дѣятельность диастаза и осадить бѣлковыя вещества. Введеніе хмѣля производится во время варки; хмѣль придаетъ пиву пріятный вкусъ, но, главнымъ образомъ, — прочность; дубильная кислота хмѣля содѣйствуетъ выпаденію бѣлковыхъ веществъ.

Хмѣль представляетъ собой женскія шишковидныя соцветія растенія *Humulus lupulus* (рис. 214), разводимаго съ 14-го столѣтія для цѣлей пивоваренія. До того времени пиво вари-

лось без хмѣля, но такое пиво крайне непрочно. Культура хмѣля требуетъ тщательнаго ухода; наилучшій хмѣль доставляется Богеміей. Общее количество хмѣля, собираемое въ теченіе одного года на земномъ шарѣ, составляетъ 6—9 милл. пудовъ. Дѣйствующее начало хмѣля заключено въ *лупулинъ*—желтыхъ клейкихъ зернышкахъ, собранныхъ у основанія листочковъ шишекъ. Въ хмѣлѣ различаются слѣдующія составныя части: а) *эфирное масло*, количество котораго въ хорошемъ хмѣлѣ достигаетъ 0,2—0,8%; оно обуславливаетъ собой ароматъ пива. Оно состоитъ изъ углеводорода состава  $C_5H_8$  и валеріановаго альдегида  $C_5H_7SOH$ , постепенно переходящаго въ валеріановую кислоту. б) *Горькая хмѣлевая кислота*—*лупулиновая кислота*  $C_{25}H_{36}O_4$  (?). в) *Хмѣлевая смола*—главная составная часть лупулина; смола эта есть смѣсь растворимыхъ и нерастворимыхъ смолъ горькаго вкуса. г) *Консервирующая* составная часть хмѣля относится также къ смоламъ; она растворима въ смѣси спирта и эфира, плохо растворяется въ водѣ; для бактерий она является ядомъ,

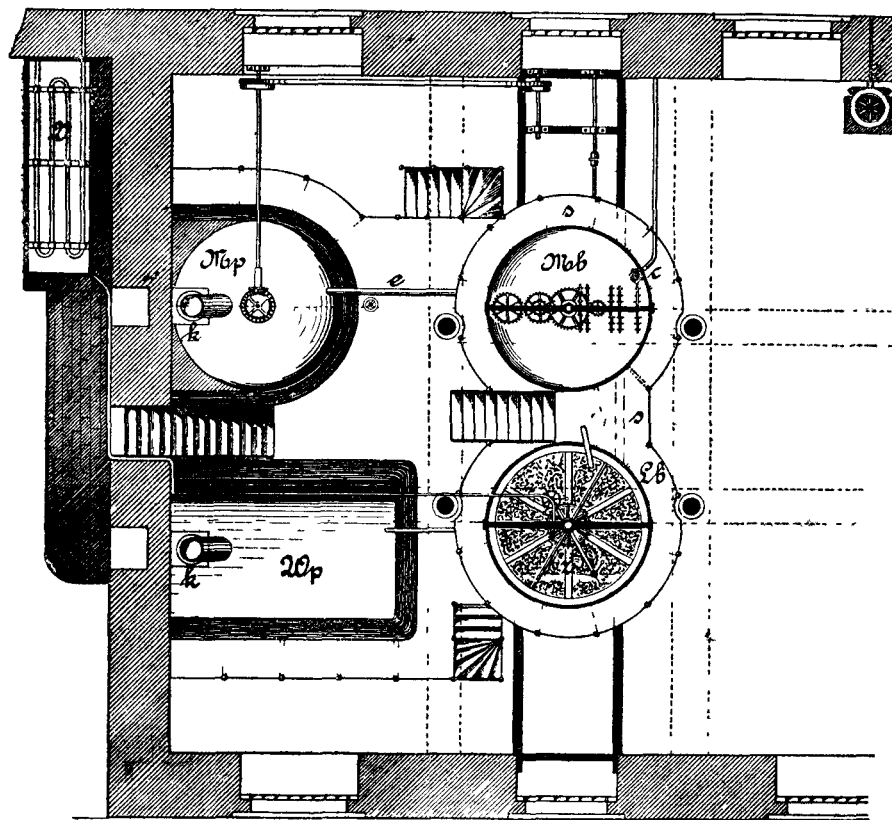


Рис. 213.

въ особенности для молочнокислыхъ бактерий, столь вредныхъ для пива; болѣе слабо она дѣйствуетъ на уксусный грибокъ и на дрожжи. е) *Дубильная кислота*, имѣющая важное значеніе для осажденія бѣлковыхъ веществъ.

При лежаніи хмѣль отчасти теряетъ свой ароматъ и другія цѣнныя свойства; его сохраняютъ высушеннымъ, прессуютъ и герметически упаковываютъ въ цинковые ящики. Онъ долженъ храниться въ прохладномъ мѣстѣ; иногда его окуриваютъ еще сѣрой. На каждый гектолитръ пива берутъ 0,15—0,85 кгр. хмѣля; для пива, которое быстро расходуется къ продажѣ, берутъ меньше хмѣля; для пива же, которое придется выдерживать, берутъ его больше. Много хмѣля въ тонкихъ богемскихъ сортахъ пива; болѣе всего въ англійскомъ портерѣ и элѣ, гдѣ на 1 гектолитръ приходится 1—1,3 кгр. хмѣля. Пиво безъ хмѣля носитъ названіе *сладкаго*. Хмѣль вводится въ сусло во время варки, при чемъ варятъ въ теченіе 1—2 часовъ безъ хмѣля, а по заданіи хмѣля продолжаютъ еще варку въ теченіе  $\frac{1}{2}$ —1 часа. Казалось бы, что можно совершенно избѣжать потери аромата, если прибавлять хмѣлевой экстрактъ въ готовое уже сусло; но дѣло въ томъ, что наиболѣе важная функція хмѣля состоитъ въ приданіи пиву прочности, а этого можно достигнуть



лишь кипяченіемъ съ нимъ сусла. Въ Англіи однако нерѣдко прибавляютъ хмѣль съ тонкимъ ароматомъ при разливѣ пива въ боченки. Варку сусла въ котлѣ считаютъ законченной, когда выдѣлившіяся бѣлковые вещества станутъ быстро осѣдать и сусло сдѣлается вполне чистымъ и прозрачнымъ. Тогда сусло выпускаютъ изъ варочнаго котла, пропускаютъ его черезъ цѣдилки, на ситахъ которыхъ задерживаются листочки хмѣля, а затѣмъ перекачиваютъ горячее сусло на холодильники.

с) *Охлажденіе сусла.* Готовое сусло нужно охладить до температуры броженія, т. е. для низового броженія до  $+5^{\circ}$  Ц., а для верхового броженія до  $12-15^{\circ}$ . вмѣстѣ съ тѣмъ необходимо привести сусло въ соприкосновеніе съ воздухомъ, чтобы насытить его кислородомъ, что нужно и для выдѣленія изъ сусла нѣкоторыхъ растворимыхъ въ немъ веществъ и для дальнѣйшаго броженія. Чрезвычайно важно вести охлажденіе сусла такъ, чтобы оно быстро переходило черезъ температуры между  $50^{\circ}$  и  $20^{\circ}$ , такъ какъ въ этомъ промежуткѣ температуръ легко развиваются бактеріи. Обыкновенно охлаждаютъ до  $50^{\circ}$  на холодильныхъ тарелкахъ, гдѣ осаждаются вещества, выдѣлившіяся изъ раствора при варкѣ, затѣмъ сливаютъ чистое сусло съ *тарелочнаго отстоя* и быстро охлаждаютъ до температуры броженія, заставляя сусло протекать черезъ холодильники, охлаждаемые холодной водой. Лучше охлажденіе вести при помощи холодильниковъ съ поверхностнымъ охлажденіемъ, помѣщая ихъ въ особые изолированные камеры, въ которыя вдувается стерилизованный воздухъ.

Холодильныя тарелки представляютъ собой большія плоскія тарелки изъ листового желѣза, помѣщаемыя въ верхнемъ этажѣ пивовареннаго завода. Одинъ изъ употребляемыхъ для охлажденія сусла холодильниковъ, съ поверхностнымъ охлажденіемъ, изображенъ на рис. 215. Сусло поступаетъ въ него черезъ трубу *a*, затѣмъ черезъ горизонтальную трубу *B*, снабженную большимъ числомъ отверстій; оно распределяется по обѣ стороны холодильника и собирается въ жолобъ *C*. Самый холодильникъ состоитъ изъ системы горизонтальныхъ мѣдныхъ трубъ, въ разрѣзѣ сердцевинныхъ. Концы трубъ соединены камерами, помѣщающимися въ вертикальныхъ боковыхъ колоннахъ аппарата. Черезъ трубы протекаетъ вода; въ верхней части аппарата обыкновенная холодная вода входитъ черезъ трубу *g*, а выходитъ черезъ *h*; въ нижней же части холодильника въ *e* поступаетъ вода, искусственно охлажденная до  $+1^{\circ}$  Ц.; выходитъ эта вода черезъ *f*. Прочистка трубъ производится черезъ отверстія въ боковой колоннѣ. При правильномъ веденіи охлажденія, описанный аппаратъ чрезвычайно производителенъ, и въ настоящее время онъ вытѣсняетъ холодильники другихъ системъ.



Рис. 214.

*Составъ сусла.* Крѣпость сусла измѣряется сахарометромъ по Баллингу-Бриксу, шкала котораго даетъ процентное содержаніе чистаго раствора тростниковаго сахара и, слѣдовательно, только приблизительно указываетъ содержаніе экстрактивныхъ веществъ сусла при  $17,5^{\circ}$  Ц. Крѣпость сусла зависитъ отъ содержанія экстракта въ солодѣ и отъ употребленнаго количества воды; сусло для легкихъ сортовъ пива должно содержать около  $10\%$  экстракта, для баварскаго пива количество это составляетъ  $12-14\%$ , сусло для нѣкоторыхъ сортовъ англійскаго пива можетъ содержать больше  $16-18\%$  экстракта.

Приводимъ составъ одного сусла:

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| % Баллинга . . . . .          | 13,7   |
| Удельный вѣсъ . . . . .       | 1,056  |
| Мальтоза . . . . .            | 8,880  |
| Немальтоза . . . . .          | 4,820  |
| Азотистыя вещества . . . . .  | 0,880  |
| Зола . . . . .                | 0,234  |
| въ ней $P_2O_5$ . . . . .     | 0,084  |
| Мальтоза:немальтоза . . . . . | 1:0,54 |

За *мальтозу* считается общее количество веществъ, восстанавливающихъ щелочной растворъ мѣди, перечисленное на чистую мальтозу; въ дѣйствитель-

ности же восстановление обуславливается также и несбраживаемыми декстринами, инвертированнымъ сахаромъ и пентозами. Но до сихъ поръ нѣтъ средствъ для отдѣленія и опредѣленія отдѣльныхъ видовъ сахара и декстриновъ. Лучшее всего опредѣляется степень сбраживаемости прямымъ опытомъ, при чемъ однако различныя дрожжи даютъ различные результаты. Отношеніе между условной мальтозой и немальтозой колеблется между 1:1 и 1:0,3. Азотистыя вещества — большей частью пептоны и амиды — играютъ важную роль, какъ питательный матеріалъ для дрожжей.

### 3) Броженіе.

По прибавленіи къ суслу дрожжей, смотря по температурѣ, броженіе наступаетъ черезъ болѣе или менѣе скорый срокъ. Сначала происходитъ превращеніе мальтозы въ глюкозу при помощи *глюказы* дрожжей, затѣмъ глюкоза сбраживается въ спиртъ и углекислоту. Различаютъ *главное броженіе*

и *второе*, или *послѣброженіе*; первое производится въ открытыхъ чанахъ, въ бродильномъ погребѣ, второе — въ боченкахъ въ лагерномъ подвалѣ. При *низовомъ* броженіи температура главнаго броженія должна быть 5—6° Ц.; если температура сусла начинаетъ повышаться вслѣдствіе выдѣленія тепла при процессѣ броженія, сусло охлаждается опускаемыми въ него холодильниками со льдомъ или холодной водой; при *верховомъ* броженіи начальная температура лежитъ около 15° Ц., а затѣмъ допускается повышение ея до 22° Ц.

Ходъ броженія зависитъ отъ многихъ факторовъ, которыми техника еще не вполне управляетъ. Мальтоза (а также и сахароза и превращенный сахаръ) сбраживается легко всѣми пивными дрожжами, но при низкой

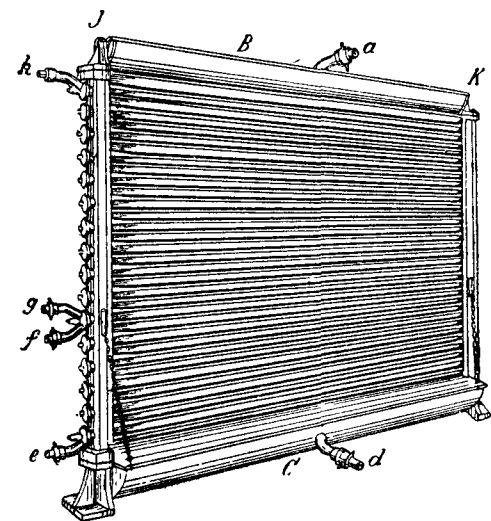


Рис. 215.

температурѣ главнаго низового броженія остаются небольшія количества несброженной мальтозы; кромѣ холода, броженіе задерживаютъ слишкомъ сильная сушка солода, а также хмѣль. Болѣе высокая температура повышаетъ энергію дрожжей; энергичныя дрожжи, прибавленные въ значительномъ количествѣ, при соответственныхъ условіяхъ способны дать полное сбраживаніе всѣхъ видовъ сахара и даже простѣйшихъ декстриновъ. Главное броженіе ведется съ такимъ расчетомъ, чтобы оставалось достаточное количество несброженныхъ веществъ для послѣброженія; если условія производства затрудняютъ это, какъ напримеръ, въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ броженіе ведется при высокой температурѣ, то къ молодому или зеленому пиву прибавляютъ углевода или вытяжку изъ солода.

*Дрожжи*, употребляемая въ пивовареніи (*Saccharomyces cerevisiae*), принадлежатъ къ самымъ разнообразнымъ расамъ; различаютъ среди нихъ дрожжи низового и верхового броженія. Дрожжи эти культивируются издавна на пивоваренныхъ заводахъ; въ суслѣ преимущественно развиваются полезные виды дрожжей, отбѣсныя дикія дрожжи. Послѣ cadaго броженія заданное количество дрожжей размножается втрое или вчетверо; благодаря питательности сусла и низкой температурѣ болѣе часть дрожжей вполне жизнеспособна и въ высокой степени обладаетъ способностью вызывать броженіе. Такимъ

образомъ, новыя дрожжи вполне пригодны для задания ихъ къ новымъ порціямъ сусла. Если при этомъ заботиться объ удаленіи выпадающихъ сначала болѣе слабыхъ индивидуумовъ, а также объ уничтоженіи появляющихся подъ конецъ дикихъ расъ, то дрожжи, какъ низовыя, такъ и верховыя, могутъ исполнять свою функцію въ производствѣ въ течение годовъ.

Когда представляется необходимость освѣжить или перемѣнить дрожжи, то для этого берутъ здоровыя дрожжи съ другого завода, работающаго при сходныхъ условіяхъ, или же обращаются къ дрожжамъ чистой культуры, разводимой въ стерильныхъ питательныхъ средахъ. Эта чистая культура, будучи введенной въ производство, черезъ нѣсколько поколѣній привыкаетъ къ условіямъ производства, и, такимъ образомъ, получается, что пиво на данномъ заводѣ имѣетъ всегда одинъ и тотъ же характеръ и вкусъ.

Пивоваренные заводы, работающіе съ низовыми дрожжами, раньше вели броженіе въ подземныхъ подвалахъ; съ тѣхъ поръ, какъ были введены охладительныя машины, необходимость въ подвалахъ миновала, и, кромѣ того, охлаждаемыя машинами помѣщенія даютъ возможность вести производство съ одинаковымъ успѣхомъ лѣтомъ и зимой, получая пиво того же качества. *Бродильные чаны* дѣлаются открытыми, вмѣстимостью до 30 гектолитровъ; обыкновенно ихъ дѣлаютъ дубовыми. Чаны эти стоятъ на подставкахъ, на разстояніи 1 метра отъ пола; благодаря послѣднему обстоятельству является возможность соблюдать необходимую чистоту и углекислота можетъ стекать внизъ; отверстія, продѣланныя въ нижней части стѣнки зданія, отводятъ углекислоту наружу. Надъ чанами проходитъ труба, доставляющая сусло; внизу чановъ находится труба для спуска пива. Для охлаждения бродящаго сусла въ чанъ подвѣшиваются полые двустѣнные охладители изъ луженой мѣди, черезъ которые прогоняется токъ охлажденной воды.

Броженіе вызываютъ задачей дрожжей по 0,5 литра густыхъ дрожжей на 1 гектолитръ сусла. Температура при этомъ должна быть не выше 5—6° Ц. и поддерживается такой во все время броженія. Черезъ 12—20 часовъ появляются первые пузырьки углекислоты, а черезъ сутки образуется слабая пѣна на поверхности жидкости. Пѣна начинаетъ затѣмъ образовывать завитки (низкіе завитки), сильно развивающіеся въ послѣдующіе 2—3 дня (высокіе завитки). Затѣмъ завитки постепенно начинаютъ спадать и на поверхности жидкости появляются пятна отъ выдѣлившейся хмѣлевой смолы. Черезъ 10—12 дней главное броженіе достигаетъ своего конца и большая часть дрожжей осаждается на днѣ чановъ.

За ходомъ броженія слѣдятъ, испытывая отфильтрованное сусло при помощи сахарометра. Убываніе числа сахарометрическихъ градусовъ обозначается терминомъ „*аттенуация*“, при чемъ *видимая аттенуация* получается при непосредственномъ испытаніи сусла; въ приводимомъ ниже примѣрѣ она составляетъ  $13,7 - 6,0 = 7,7$ . *Дѣйствительную аттенуацию* получаютъ при помощи сахарометра послѣ удаленія спирта кипяченіемъ и прибавленіемъ воды до первоначальнаго объема; въ нашемъ примѣрѣ мы получимъ  $13,7 - 7,0 = 6,7$ . Отношеніе между исчезнувшимъ количествомъ экстракта и первоначальнымъ количествомъ его даетъ „*степень сбраживания*“; въ нашемъ примѣрѣ она равняется  $\frac{6,7}{13,7} \times 100 = 49,0$ .

Исслѣдованіе сусла во время броженія.

| Сусло.                                  | 4-й день<br>(завитки). | 8-й день<br>(прекращеніе). | 12-й день. |
|-----------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------|
| Удѣльный вѣсъ . . . . .                 | 1,056                  | 1,045                      | 1,028      |
| Сахарометръ (Баллинга) . . .            | 13,7                   | 11,5                       | 6,7        |
| Дѣйствит. экстрактъ . . . .             | —                      | —                          | 7,6        |
| Спиртъ . . . . .                        | 0                      | —                          | 2,95       |
| Мальтоза . . . . .                      | 8,88                   | 6,09                       | 3,34       |
| Азотистыя вещества . . . .              | 0,83                   | 0,75                       | 0,66       |
| Зола . . . . .                          | 0,234                  | 0,230                      | 0,222      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . | 0,084                  | 0,082                      | 0,079      |
| Мальтоза: немальтоза . . .              | 1 : 0,54               | —                          | 1 : 1,27   |
|                                         |                        |                            | 1 : 2,10   |

*Верхнее* броженіе длится 8 дней, при температурѣ 15—22° Ц. На маленькихъ сельскохозяйственныхъ заводахъ броженіе заканчиваютъ часто въ 2—3 дня, не примѣняя вовсе охлажденія. Такъ какъ верховыя дрожжи хуже осѣдаютъ, чѣмъ низовыя, то значительное количество ихъ попадаетъ въ бочки вмѣстѣ съ зеленымъ пивомъ.

*Послѣднее* броженіе пива продолжается около 3 мѣсяцевъ; только пиво, предназначенное для быстрого потребленія, выдерживаютъ 3—6 недѣль. Въ теченіе этого времени происходитъ дальнѣйшее разложеніе мальтозы и декстриновъ; разложеніе это идетъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше дрожжей осталось въ зеленомъ пивѣ и чѣмъ выше температура пива; вялое второе броженіе можно усилить прибавленіемъ мутнаго зеленого пива съ большимъ содержаніемъ

дрожжей (или сахара). Во время второго брожения образуются также и вкусовые вещества; зеленое пиво имѣетъ прѣсный вкусъ. Въ подвалахъ для выдерживанія пива поддерживается температура 0—3°; верховое пиво не нуждается въ столь низкой температурѣ. Боченки дѣлаются изъ дуба и вмѣщаютъ 10—100 гектолитровъ; шпунтовые отверстия сначала не забиваютъ, чтобы дать выходъ углекислотѣ. Изнутри бочки тщательно осмаливаются, смолу готовить изъ канифоли и тяжелыхъ смоляныхъ маселъ; масса это поддается разминанію въ рукахъ и плавится при 50°. Пивоваренный заводъ, изготовляющій 100,000 гектолитровъ въ годъ и выдерживающій свое пиво 3 мѣсяца, долженъ имѣть около 1000 бочекъ по 25—50 гектолитровъ.

Вполнѣ зрѣлое, прозрачное пиво нагнетается воздухомъ въ маленькіе боченки для экспорта. Боченки эти плотно заколачиваются; медленно идущее послѣброженіе развивается внутри боченка слабое давленіе углекислоты. Важнымъ является обращеніе съ пивомъ послѣ того, какъ оно выпущено съ завода. Перевозка пива въ жаркую лѣтнюю пору можетъ испортить наилучшее пиво, поэтому пивные желѣзнодорожные вагоны снабжены двойной крышей (и стѣнками) и приспособленіями для охлажденія вагона льдомъ. Въ открытыхъ сосудахъ пиво быстро теряетъ углекислоту и поглощаетъ кислородъ, приобретаая при стояніи на воздухѣ дурной вкусъ. Иногда пиво еще насыщаютъ углекислотой, нагнетая ее насосомъ.

Пиво, предназначенное для перевозки на далекія разстоянія, подвергаютъ пастеризаціи; для этого пиво разливаютъ въ бутылки, закупориваютъ ихъ и помѣщаютъ ихъ въ водяную баню, гдѣ въ теченіе  $\frac{1}{2}$ —1 часа ихъ нагреваютъ до 50—60°. Для устраненія болѣзней, вызываемыхъ бактеріями, примѣняютъ часто различныя антисептическія вещества, напр.: салициловую кислоту и сахаринъ; но эти вещества всюду запрещены, какъ вредныя для здоровья; естественные приемы, какъ то: энергичная варка, броженіе и введеніе достаточнаго количества хмѣля,—вполнѣ застраховываютъ пиво отъ болѣзней.

### Сорта пива.

Кромѣ воды, пиво содержитъ: спиртъ, углекислоту, декстрины, слѣды мальтозы, азотистыя вещества (пептоны и амиды), золу ( $\frac{1}{3}$  всего количества приходится на  $P_2O_5$ ), немного глицерина и янтарной кислоты и нормальные побочные продукты броженія: молочную кислоту и слѣды уксусной.

Таузингъ различаетъ три главныхъ рода пива: 1) легкое—вѣнское; 2) очень свѣтлое, приготовленное съ большимъ количествомъ хмѣля,—богемское и 3) баварское—болѣе крѣпкое, темное и богатое экстрактомъ. Экспортное пиво варятъ изъ крѣпкого (13—15%) сусла и къ нему прибавляютъ больше хмѣля, чѣмъ для обыкновеннаго лагернаго пива.

Изъ сусла съ 16—18% экстракта готовятъ „двойное“ пиво: Bock, Salvator и мартовское пиво—содержащее много несброженного сахара; такъ какъ для изготовленія ихъ берутъ мало хмѣля, то они назначены для быстрого потребленія. Обыкновенное верховое англійское пиво („Mild Ale“) обладаетъ свѣтлымъ цвѣтомъ и принадлежитъ къ легкимъ сортамъ пива, хотя оно содержитъ много хмѣля; свѣтлое („Pale Ale“), съ еще болѣшимъ содержаніемъ хмѣля, содержитъ много спирта. Портеръ—темное, крѣпкое пиво, содержащее много экстракта,—готовится съ прибавленіемъ поджареннаго чернаго солода.

Берлинское *бѣлое пиво* изготовляется изъ 3 частей пшеничнаго солода и 1 ч. ячменнаго солода; на 100 частей солода берутъ 0,6—0,8 хмѣля. Сусло дѣлается крѣпостью въ 8—10° Баллинга; броженіе—верховое, при охлажденіи льдомъ. Второе броженіе производится въ бутылкахъ или глянцныхъ кувшинахъ, благодаря чему пиво сильно пѣнится; его потребляютъ послѣ 1—6 недѣльнаго выдерживанія. Бѣлое пиво богато молочной кислотой, оно очень свѣтлое и довольно мутное отъ дрожжей. Градское (Познань) пиво есть прочное пиво верхового броженія изъ пшеничнаго солода; солодъ высушивается въ дымѣ отъ дубовыхъ дровъ и потому пиво это отдаетъ дымомъ. Лейпцигское, или делльницкое, пиво „Gose“ зарывається для второго броженія въ длинныхъ открытыхъ бутылкахъ въ конскій навозъ. Оно очень свѣтлое, мутное, богато молочной кислотой и содержитъ большой осадокъ дрожжей.

Сладкое, темное пшеничное пиво варится безъ хмѣля. Солодъ для него берется ячменный и пшеничный, при чемъ къ солоду прибавляютъ сырое зерно. Темное пиво ко времени потребленія еще находится въ стадіи второго броженія: оно сильно пѣнится и непроечно. *Brouhan* (Ганноверъ) и *Mumme* (Брауншвейгъ) суть темные крѣпкіе экстракты солода, содержащіе много сахара; „Mumme“ представляетъ собой сладкій мальтозный сиропъ въ 40—50% экстракта.

## Составъ нѣкоторыхъ сортовъ пива.

100 к. с. пива содержатъ въ граммахъ, по Таузингу.

|                                                  | Экстрактъ<br>основ. сусла 1) | Спиртъ | Летучія кис-<br>лоты (углеусв.<br>кис.) | Экстрактъ | Степень сбра-<br>живания | Экстрактъ состоитъ изъ |                |                  |                      |       |      | Глицеринъ<br>и пр.<br>(Разность) |
|--------------------------------------------------|------------------------------|--------|-----------------------------------------|-----------|--------------------------|------------------------|----------------|------------------|----------------------|-------|------|----------------------------------|
|                                                  |                              |        |                                         |           |                          | Маль-<br>тоза 2).      | Дек-<br>стринъ | Азотист.<br>вещ. | Кислоты<br>(молочн.) | Зола  |      |                                  |
| Мюнхенское экспортное<br>Spatenbräu 1887 . . . . | 14,71                        | 3,94   | 0,010                                   | 6,72      | 54,3                     | 2,06                   | 3,28           | 0,41             | 0,166                | 0,21  | 0,60 |                                  |
| Берлинское Königstädt<br>1887 свѣтлое . . . . .  | 12,90                        | 4,19   | 0,009                                   | 5,28      | 59,1                     | 1,38                   | —              | 0,37             | 0,141                | 0,19  | 0,24 |                                  |
| " темное . . . . .                               | 15,23                        | 3,94   | 0,027                                   | 7,73      | 49,2                     | 1,68                   | —              | 0,40             | 0,15                 | 0,23  | 0,21 |                                  |
| Нюрнбергское темное<br>(1901) . . . . .          | 12,64                        | 3,51   | —                                       | 6,09      | 52,9                     | —                      | —              | —                | 0,19                 | 0,21  | —    |                                  |
| Вѣнское Schankbier 1887.<br>Simmering . . . . .  | 10,39                        | 2,91   | 0,004                                   | 4,41      | 57,6                     | 1,11                   | 2,45           | 0,31             | 0,12                 | 0,18  | 0,26 |                                  |
| Пильзенское настоящее<br>1900. . . . .           | 12,06                        | 3,49   | —                                       | 5,09      | 57,7                     | 1,34                   | 2,29           | 0,38             | 0,24                 | 0,21  | 0,21 |                                  |
| Мюнхенское Salvator<br>(Kindl) . . . . .         | 19,56                        | 4,78   | —                                       | 10,67     | 45,4                     | 3,23                   | 5,31           | 0,65             | 0,147                | 0,294 | 0,10 |                                  |
| Эль (Эдинбургъ) . . . .                          | 15,35                        | 5,70   | —                                       | 4,50      | 70,7                     | 0,48                   | 3,86           | 0,53             | 0,18                 | —     | —    |                                  |
| Strong Ale (Bass) . . . .                        | 24,94                        | 7,88   | —                                       | 10,76     | 56,9                     | —                      | —              | —                | —                    | —     | —    |                                  |
| Берлинское бѣлое 1888 .                          | 9,62                         | 2,82   | —                                       | 4,21      | 96,2                     | 0,92                   | 2,10           | 0,32             | 0,234                | 0,124 | —    |                                  |

Старинные бельгійскіе сорта: *Lambic*, *Faro* и *Mars*—готовятся изъ ячменнаго солода и сырой пшеницы, безъ дрожжей; суслу даютъ самопроизвольно бродить въ боченкахъ съ открытымъ шпунтовымъ отверстіемъ; броженіе тянется  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  года; въ силу этого это пиво содержитъ много молочной кислоты.

*Помбе*—пиво восточно-африканскихъ народовъ готовится изъ проса и сбраживается при помощи *Saccharomyces Pombe*.

*Побочные продукты пивоваренія.* 1) *Дробина*. 100 частей солода даютъ 120 частей дробины съ 30—35 частями сухого вещества; въ 100 частяхъ сухого остатка заключается 23% азотистыхъ веществъ, 5% жировъ, 48% крахмала, сахара и декстриновъ, 19% клетчатки и 5% золы. Большая половина азотистыхъ веществъ, жировъ и фосфорной кислоты солода остается въ дробинѣ. При лежаніи дробины въ ней развивается молочнокислое броженіе и гненіе; въ настоящее время нерѣдко подвергаютъ дробину просушиванію на особыхъ заводахъ, придавая ей этимъ прочность; дробина пѣнится какъ кормъ для скота. 2) *Ростки* отъ солода, будучи высушенными, содержатъ 20—30% азотистыхъ веществъ и много жировъ; они также служатъ кормомъ для скота. 3) Выделоченные *листочки хмеля* менѣе пригодны для чего-либо. 4) *Дрожжи*. Многіе заводы ведутъ обширную торговлю дрожжами, поставляя ихъ какъ для новыхъ пивоваренныхъ заводовъ, такъ и для хлебопекаренъ.

## С п и р т ъ.

Спирта въ древности не знали, только въ VIII вѣкѣ алхимики получили его, подвергая перегонкѣ вино. Сначала такой перегонкой добывали спиртъ, сильно разбавленный водой; болѣе крѣпкій спиртъ стали получать путемъ многократной перегонки и обработкой разбавленнаго спирта воду-отнимающими

<sup>1)</sup> Вычисленное изъ количества спирта  $\times 2,1$  + экстрактъ.

<sup>2)</sup> Количество восстанавливающихъ веществъ.

веществами, напр. сплавленнымъ поташомъ. Абсолютный спиртъ полученъ только въ концѣ XVIII-го вѣка Ловицемъ.

Примѣнявшійся первоначально лишь для химическихъ и лѣчебныхъ надобностей спиртъ сталъ вскорѣ употребляться какъ вкусовое и возбуждающее вещество. Въ настоящее время громадная часть добываемаго спирта потребляется въ качествѣ напитка, отчасти въ формѣ водки, хлѣбнаго вина, кирша (вишневой водки), коньяка, рома, отчасти въ видѣ алкоголизированнаго вина и ликеровъ, для которыхъ необходимо первоначально добыть спиртъ въ чистомъ видѣ. Кромѣ того, спиртъ служитъ для различныхъ техническихъ надобностей: для лаковъ, въ парфюмерномъ производствѣ, для добыванія уксусной кислоты, красокъ изъ каменноугольнаго дегтя, эфира, уксуснаго эфира, хлороформа, хлоралгидрата, коллодія, гремучей ртути, антипирина и многихъ другихъ химическихъ препаратовъ; наконецъ,—для освѣщенія и нагрѣванія.

Съ ростомъ производства спирта и удешевленіемъ его цѣны потребление водки приняло настолько угрожающіе для народнаго благосостоянія размѣры, что государство путемъ обложенія акцизомъ, а общества путемъ агитаціи пытаются ограничить ея потребление, стараясь замѣнить ее пивомъ, кофе и т. п. Ошибочно мнѣніе, что при тяжелой работѣ и въ холодномъ климатѣ потребление водки неизбѣжно: потребление спирта является скорѣе дѣломъ привычки, которая прежде не была такъ распространена и которая можетъ исчезнуть подъ вліяніемъ борьбы съ ней.

Количество спирта, потребляемаго въ видѣ спиртныхъ напитковъ въ годъ однимъ человекомъ:

|                             | Въ пивѣ   | Въ вицѣ    | Въ водкѣ  |
|-----------------------------|-----------|------------|-----------|
| Германія . . . . .          | 4,8 литр. | 0,61 литр. | 4,0 литр. |
| Австро-Венгрія . . . . .    | 1,8 "     | 2,2 "      | 3,8 "     |
| Франція . . . . .           | 1 "       | 10,3 "     | 3,8 "     |
| Англія . . . . .            | 6,3 "     | 0,26 "     | 2,4 "     |
| Данія . . . . .             | 3,9 "     | —          | 7,2 "     |
| Швеція . . . . .            | 1,5 "     | 0,06 "     | 4,0 "     |
| Россія . . . . .            | 0,2 "     | —          | 2,4 "     |
| Соединенные Штаты . . . . . | 3,3 "     | 0,28 "     | 2,6 "     |

(въ 1830 г.—  
27 литр.)

Съ алкоголемъ происходитъ то же, что съ опиумомъ и табакомъ: эти раздражающія вещества сначала возбуждаютъ нервную систему пріятнымъ образомъ и затѣмъ, послѣ частаго употребленія, становятся для нея настолько необходимыми, что отказъ отъ нихъ сопровождается крайне непріятными ощущеніями. Въ концѣ концовъ они совершенно разстраиваютъ нервную систему. Абсолютный алкоголь, помимо того, ядовитъ, благодаря своему обезвоживающему свойству.

Алкоголь встрѣчается въ природѣ въ малыхъ количествахъ въ формѣ эфировъ, въ нѣкоторыхъ эфирныхъ маслахъ. Его можно искусственно синтезировать изъ элементовъ; технически онъ обыкновенно добывается изъ сахара или крахмала посредствомъ броженія. 100 лѣтъ тому назадъ спиртъ добывался почти исключительно изъ ржи и пшеницы, въ настоящее же время картофель представляетъ главный сырой матеріалъ въ производствѣ спирта, такъ какъ съ одной и той же площади почвы картофель даетъ гораздо большее, чѣмъ хлѣбъ, количество крахмала и притомъ болѣе дешеваго, доставляющаго легко очищаемый спиртъ. Производство спирта находится въ тѣсной связи съ сельскимъ хозяйствомъ. Заводъ строится около хозяйства, производящаго картофель, работа завода начинается съ окончаніемъ полевыхъ работъ и идетъ въ теченіе зимнихъ мѣсяцевъ; отбросы же (*барда*) идутъ на кормъ скоту. Такъ какъ барда, получаемая при винокурении, содержитъ еще всѣ питательныя вещества карто-

фея за исключеніемъ углеводовъ, образуемыхъ изъ составныхъ частей воздуха, то кормленіе бардой позволяетъ широко поставить скотоводство, что, въ свою очередь, дастъ прекрасное удобреніе, и такимъ образомъ почвъ возвращаются ея питательныя соли.

Однако на ряду съ подобными „сельскохозяйственными винокурными заводами“, перерабатывающими исключительно хлѣбъ или картофель, употребляющими барду въ своемъ собственномъ хозяйствѣ и унаваживающими удобреніемъ свои собственные поля, существуютъ болѣе обширные по своимъ размѣрамъ, но въ гораздо меньшемъ числѣ городскіе „промышленные“ винокурные заводы, менѣе продуктивно примѣняющіе свои отбросы, не употребляющіе барды въ своемъ собственномъ хозяйствѣ, но продающіе ее.

### Сырые матеріалы и фабрикаты.

Сырые матеріалы, употребляемые въ производствѣ спирта, могутъ быть раздѣлены на три группы: сырые матеріалы, содержащіе 1) алкоголь, 2) сахаръ и 3) крахмалъ (мучнистые).

А. Страны, производящія вино, дестиллируютъ *алкоголь содержащіе сырые матеріалы*, превращая ихъ въ водку, которая часто очень высоко цѣнится за ея ароматъ. Настоящій коньякъ изъ Шаранты, содержащій 50—60% алкоголя, приготовлялся прежде исключительно изъ свѣжеперебродившихъ виноградныхъ винъ; въ настоящее же время, въ виду очень большого спроса, его очень часто изготовляютъ также изъ виноградныхъ выжимокъ и винныхъ дрожжей. Кромѣ того, коньячныя масла приготовляются также искусственно, на примѣръ, посредствомъ этерификаціи кислотъ кокосоваго масла. Самые тонкіе сорта коньяка, стоящіе до 1000 фр. за гектолитръ, „la grande Champagne“, употребляются въ качествѣ примѣси къ шампанскому. Коньякъ и другіе спиртные напитки, подобно вину, приобрѣтаютъ свои тонкія вкусовыя свойства лишь послѣ выдерживанія.

Б. *Сахаръ содержащіе сырые матеріалы* служатъ для добыванія спирта какъ въ большихъ, такъ и въ малыхъ количествахъ. Франція получаетъ одну треть своего спирта изъ *свекловичнаго* сока, въ другихъ странахъ этотъ сырой матеріалъ не примѣняется. Зато во всѣхъ странахъ, гдѣ имѣются свекловичныя плантаціи, *свекловичная патока* перекуривается на спиртъ. Изъ другихъ богатыхъ сахаромъ веществъ, примѣняемыхъ въ производствѣ спирта, назовемъ *сорго* (въ Сѣверной Америкѣ).

*Патока изъ сахарнаго тростника*, сахарная пѣна и другіе отбросы сахарныхъ заводовъ перерабатываются на Ямайкѣ и Кубѣ путемъ броженія и дестилляціи въ *ромъ*, содержащій 60—70% алкоголя. Подобнымъ же образомъ изъ тростниковой патоки на островѣ Явѣ производятъ *арракъ*, подвергая ее броженію съ помощью особаго вида дрожжей, взращиваемыхъ на рисѣ. Однако большая часть рома готовится искусственно изъ спирта, воды, сахарнаго кулера и ромовой эссенціи, смѣси различныхъ сложныхъ эфировъ (сложныхъ эфировъ масляной кислоты). Въ Шварцвальдѣ и Швейцаріи изъ богатыхъ сахаромъ *вишенъ* добывается вишневая водка (киршъ), въ Австро-Венгріи, въ придунайскихъ странахъ и южной Германіи изъ *сливъ*—особый сортъ водки (сливовица); оба эти напитка цѣнятся за содержащееся въ нихъ масло горькаго миндаля (и небольшое количество синильной кислоты), выдѣлившееся изъ косточекъ. Въ Граубюнденѣ изъ богатаго сахаромъ, содержащаго левулезу корня желтой *генціаны* выкуриваютъ генціановую водку, отличающуюся содержащимся въ ней тонкимъ горькимъ веществомъ. Въ Голландіи и Англіи изъ ржи и ягодъ можжевельника (*Juniperus*) готовится джинъ. Всѣ сладкіе сока плодовъ съ косточками, ягодъ, яблокъ, грушъ, дынь, винныхъ ягодъ, рябины, малины, и др., подвергнутые броженію (иногда съ примѣсью сахара) и дестилляціи, даютъ сорта водки съ особыми ароматами.

В. Самые главные сырые материалы представляют *мучнистыя вещества*, именно *картофель* и *хлѣбъ*. Германія выкуриваетъ  $\frac{4}{5}$  своего спирта изъ картофеля, особенно въ восточныхъ провинціяхъ Пруссіи, и притомъ почти исключительно на сельскохозяйственныхъ винокуренныхъ заводахъ; въ западной же Германіи готовятъ много хлѣбнаго вина изъ ржи (пшеницы, маиса), при чемъ одновременно обыкновенно производятся прессованныя дрожжи. Во Франціи въ производствѣ спирта картофель не играетъ большой роли и даже хлѣбъ въ значительной мѣрѣ вытѣсненъ патокой. Россія, еще сравнительно недавно выкуривавшая водку почти изъ одной только ржи, теперь выкуриваетъ половину своего спирта изъ картофеля. Страны, въ которыхъ произрастаетъ маисъ, готовятъ спиртъ изъ маиса; однако и въ Венгріи, въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ культивируется картофель, начинаютъ переходить къ послѣднему. Англія примѣняетъ пшеницу, ячмень и рисъ; изъ ячменнаго солода въ Шотландіи готовятъ виски. Весьма важнымъ сырымъ матеріаломъ въ производствѣ спирта въ тропическихъ странахъ (въ Бразиліи, Вестъ-Индіи, Алжирѣ и на Азорскихъ островахъ) является *бататъ*—„сладкій картофель“, содержащій, кромѣ крахмала, еще нѣсколько процентовъ сахара.

Задача добыванія спирта техническимъ способомъ изъ дешевой, столь распространенной въ природѣ, *древесной клѣтчатки* еще не разрѣшена. Чистая клѣтчатка, обработанная сѣрнистой кислотой, нагрѣтая съ небольшимъ количествомъ кислоты и воды при давленіи 6—7 атм., даетъ легко подвергающійся броженію сахаръ въ количествѣ, равномъ половинѣ вѣса употребленной клѣтчатки. Дерево и торфъ даютъ гораздо меньше: 100 кгр. этихъ веществъ даютъ лишь 6 л. алкоголя (100%), между тѣмъ какъ крахмалъ даетъ въ 10 разъ больше.—Изъ *этилена*, получаемого изъ газовъ коксоваго производства, извлеченнаго оттуда концентрированной  $H_2SO_4$ , и изъ *ацетилена*, получаемого изъ карбида кальція, также можно получить алкоголь, однако не настолько дешевый, чтобы конкурировать со спиртомъ, получаемымъ изъ другихъ веществъ.

*Потребленіе* спирта въ качествѣ напитка въ Германіи подъ вліяніемъ употребленія пива начинаетъ нѣсколько падать; напротивъ, употребленіе его для техническихъ цѣлей, на примѣръ, для горѣнія, сильно возрастаетъ; очень хорошее спиртовое освѣщеніе получается при введеніи въ пламя спиртовой лампы калильной сѣтки Ауэра; очень яркое пламя безъ Ауэровской сѣтки даетъ смѣсь спирта съ бензоломъ.

27

Въ Германіи въ 1904—1905 г.г. было получено спирта (100%)—3,787,000 гектол., изъ нихъ 2,877,000 гектол. изъ картофеля, 766,000 гектол. изъ зернового хлѣба, 108,000 гектол. изъ патоки, 36,000 изъ плодовыхъ ягодъ, вина и пр. (72,000 заводовъ—изъ нихъ около 56,000 небольшихъ, работающих, главнымъ образомъ, для собственнаго потребленія, а не продажи). Во Франціи въ 1904—1905 г.г. (на 3,000 заводахъ) 846,000 гектол. изъ сахарной свеклы, 470,000 изъ патоки, 588,000 изъ мучнистыхъ продуктовъ, 267,000 изъ вина винограднаго, 171,000 изъ фруктоваго вина и пр., всего 2,430,000 гектолитровъ. Въ Россіи въ 1901—1902 г.г. получено 3,652,000 гектол., половина изъ хлѣба, половина изъ картофеля; Австро-Венгрія 1903—1904 г.г.—2,509,000 гектол., изъ патоки и маиса; Англія 1904—1905 г.г.—1,279,000 гектол.; Соединенные Штаты въ 1902—1903 г.г.—2,801,000 гектол.

### А л к о г о л о м е т р і я.

При продажѣ спирта и обложенія его акцизомъ производится опредѣленіе количества абсолютнаго спирта въ спиртосодержащей жидкости (смѣси спирта съ водой), такъ какъ оплачивается и облагается только спиртъ. За единицу при продажѣ и исчисленіи акциза въ Россіи принимается градусъ, т. е. одна сотая часть ведра безводнаго спирта, которая обозначается знакомъ  $\%$ . Опредѣленіе количества абсолютнаго спирта въ смѣси его съ водой опредѣляется по удѣльному вѣсу этой смѣси при извѣстной температурѣ, именно при  $12\frac{4}{9}^{\circ} R$ . ( $15\frac{5}{9}^{\circ} C$ ). Измѣряется обыкновенно удѣльный вѣсъ спиртныхъ жидкостей ареометромъ Траллеса; на шкалѣ ареометра чаще нанесены не удѣльные вѣса, а объемные проценты или градусы безводнаго спирта: 0% показываетъ чистую воду, а 100%—безводный спиртъ; за границей на спиртомѣрахъ указываются вѣсовые проценты, т. е. количество граммъ абсолютнаго спирта въ 100 граммахъ смѣси, въ Россіи же принята система объемныхъ процентовъ. При смѣшеніи спирта съ водой происходитъ уменьшеніе объема: 100 ведеръ



50% водки заключаютъ въ себѣ не 50 ведеръ абсолютнаго спирта и 50 ведеръ воды, а 50 ведеръ абсолютнаго спирта и 53,7 ведеръ воды, почему и удѣльный вѣсъ 50% водки будетъ не среднее арифметическое изъ удѣльных вѣсовъ спирта и воды, которое было бы  $1,0000 + 0,7946$

2

$= 0,8973$ , въ дѣйствительности удѣльный вѣсъ 50% водки  $= 0,9343$ . Отношеніе между удѣльнымъ вѣсомъ, вѣсовыми и объемными процентами содержанія алкоголя въ смѣси воды и спирта указано на нижеприведенной таблицѣ удѣльныхъ вѣсовъ алкоголя; удѣльный вѣсъ определенъ при 15° Ц. и отнесенъ къ водѣ при 15° Ц.

Таблица уд. вѣсовъ воднаго алкоголя.

| Уд. в.<br>15°<br>$d_{15}^{15}$ | Проц. алк.<br>по вѣсу | Проц. алк.<br>по объему | Кол. грам.<br>алк. въ<br>100 к. с. | Уд. в.<br>15°<br>$d_{15}^{15}$ | Проц. алк.<br>по вѣсу | Проц. алк.<br>по объему | Кол. грам.<br>алк. въ<br>100 к. с. |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1,000                          | 0,00                  | 0,00                    | 0,00                               | 6                              | 24,37                 | 29,64                   | 23,52                              |
| 0,999                          | 0,53                  | 0,67                    | 0,53                               | 5                              | 25,09                 | 30,49                   | 24,19                              |
| 8                              | 1,06                  | 1,34                    | 1,06                               | 4                              | 25,81                 | 31,32                   | 24,85                              |
| 7                              | 1,61                  | 2,02                    | 1,60                               | 3                              | 26,51                 | 32,14                   | 25,50                              |
| 6                              | 2,17                  | 2,72                    | 2,16                               | 2                              | 27,19                 | 32,93                   | 26,13                              |
| 5                              | 2,73                  | 3,42                    | 2,72                               | 1                              | 27,86                 | 33,71                   | 26,75                              |
| 4                              | 3,31                  | 4,14                    | 3,29                               | 0,960                          | 28,52                 | 34,47                   | 27,36                              |
| 3                              | 3,90                  | 4,88                    | 3,87                               |                                |                       |                         |                                    |
| 2                              | 4,51                  | 5,63                    | 4,47                               | 0,819                          | 91,50                 | 94,35                   | 74,87                              |
| 1                              | 5,13                  | 6,40                    | 5,08                               | 8                              | 91,87                 | 94,61                   | 75,08                              |
| 0                              | 5,76                  | 7,18                    | 5,70                               | 7                              | 92,23                 | 94,87                   | 75,29                              |
|                                |                       |                         |                                    | 6                              | 92,59                 | 95,13                   | 75,49                              |
| 0,989                          | 6,41                  | 7,99                    | 6,34                               | 5                              | 92,96                 | 95,38                   | 75,69                              |
| 8                              | 7,08                  | 8,81                    | 6,99                               | 4                              | 93,31                 | 95,63                   | 75,89                              |
| 7                              | 7,77                  | 9,66                    | 7,66                               | 3                              | 93,67                 | 95,88                   | 76,09                              |
| 6                              | 8,48                  | 10,52                   | 8,35                               | 2                              | 94,03                 | 96,13                   | 76,29                              |
| 5                              | 9,20                  | 11,41                   | 9,06                               | 1                              | 94,38                 | 96,37                   | 76,48                              |
| 4                              | 9,94                  | 12,32                   | 9,78                               | 0                              | 94,73                 | 96,61                   | 76,67                              |
| 3                              | 10,71                 | 13,25                   | 10,52                              |                                |                       |                         |                                    |
| 2                              | 11,48                 | 14,20                   | 11,27                              | 0,809                          | 95,08                 | 96,85                   | 76,86                              |
| 1                              | 12,28                 | 15,16                   | 12,03                              | 8                              | 95,43                 | 97,08                   | 77,04                              |
| 0                              | 13,09                 | 16,14                   | 12,81                              | 7                              | 95,77                 | 97,31                   | 77,22                              |
|                                |                       |                         |                                    | 6                              | 96,11                 | 97,54                   | 77,40                              |
| 0,979                          | 13,90                 | 17,14                   | 13,60                              | 5                              | 96,46                 | 97,76                   | 77,58                              |
| 8                              | 14,73                 | 18,14                   | 14,39                              | 4                              | 96,79                 | 97,99                   | 77,76                              |
| 7                              | 15,56                 | 19,14                   | 15,19                              | 3                              | 97,13                 | 98,20                   | 77,93                              |
| 6                              | 16,40                 | 20,15                   | 15,99                              | 2                              | 97,47                 | 98,42                   | 78,10                              |
| 5                              | 17,23                 | 21,16                   | 16,79                              | 1                              | 97,80                 | 98,63                   | 78,27                              |
| 4                              | 18,07                 | 22,16                   | 17,58                              | 0                              | 98,13                 | 98,84                   | 78,44                              |
| 3                              | 18,89                 | 23,14                   | 18,37                              |                                |                       |                         |                                    |
| 2                              | 19,71                 | 24,12                   | 19,14                              | 0,799                          | 98,46                 | 99,05                   | 78,61                              |
| 1                              | 20,52                 | 25,08                   | 19,91                              | 8                              | 98,79                 | 99,26                   | 78,77                              |
| 0                              | 21,32                 | 26,03                   | 20,66                              | 7                              | 99,11                 | 99,46                   | 78,93                              |
|                                |                       |                         |                                    | 6                              | 99,44                 | 99,66                   | 79,08                              |
| 0,969                          | 22,10                 | 26,96                   | 21,40                              | 5                              | 99,76                 | 99,86                   | 79,24                              |
| 8                              | 22,87                 | 27,87                   | 22,12                              | 0,79425                        | 100,00                | 100,00                  | 79,86                              |
| 7                              | 23,63                 | 28,76                   | 22,82                              |                                |                       |                         |                                    |

## Картофельное и хлѣбное винокурение.

Сообразно сырому матеріалу и производимому продукту спиртовые и водочные заводы имѣютъ различное устройство. Тѣ заводы, которые перерабатываютъ уже перебродившія жидкости, напр. вино, должны лишь перегнать сырой матеріалъ; заводы, примѣняющіе сахаръ содержащіе сырые матеріалы, даютъ имъ перебродить, а потомъ перегоняютъ перебродившій заторъ; при употребленіи же крахмало-мучнистыхъ сырыхъ матеріаловъ необходимо предварительно осаживать крахмалъ.

Производство картофельнаго или хлѣбнаго винокуреннаго завода распадается на три отдѣла:

а) Затираніе, т. е. осахариваніе крахмала съ помощью солода и приготовление солода.

б) Броженіе и разведеніе дрожжей.

с) Дистилляція.

При производствѣ спирта, въ противоположность пивоваренію, достигается полное превращеніе углеводовъ въ алкоголь.

**Затираніе.** При затираніи съ солодомъ крахмалъ сырого матеріала подъ вліяніемъ діастаза солода превращается въ растворимую мальтозу. Въ лучшемъ случаѣ лишь  $\frac{3}{4}$  или  $\frac{4}{5}$  крахмала превращается въ мальтозу; часть его превращается въ декстрины и лишь во время процесса броженія, послѣ того какъ мальтоза перебродила, декстрины подъ вліяніемъ оставшагося въ заторѣ діастаза переходятъ въ мальтозу, сбраживаемую дрожжами. Крахмалъ сначала превращается въ клейстеръ, затѣмъ при 60—65° Ц. гидролизирется діастазомъ. При болѣе высокой температурѣ дѣйствіе діастаза ослабѣваетъ; нѣсколько болѣе низкая температура благоприятна для осахариванія, но позволяетъ развиваться бактеріямъ масляной кислоты, затрудняющимъ броженіе.

**Солодъ.** Для осахариванія спиртового затора обыкновенно употребляется „зеленый солодъ“, чаще ячменный солодъ; 100 частей ячменя даютъ 140 частей зеленого или 80 частей высушеннаго солода; но одинаковыя по вѣсу количества зеленого и сушеннаго солода обладаютъ приблизительно одинаковой силой осахариванія. Солодъ заставляютъ прорасти дальше, чѣмъ это требуется для пива; солодъ, проращавшій болѣе долгое время, богаче діастазомъ, чѣмъ проращавшій быстрѣе. На 100 частей картофеля берутъ 4—5 частей зеленого солода. Для осахариванія 100 частей маиса требуется 9—10 частей зеленого солода. Въ большинствѣ винокуренныхъ заводовъ, употребляющихъ мучнистые сырые матеріалы, существуетъ маленькая солодовня, гдѣ постоянно готовится свѣжій зеленый солодъ; лишь лѣтомъ, при высокой температурѣ, приходится прибѣгать къ сушеному солоду.

Картофель, отмытый отъ грязи въ мочныхъ барабанахъ, долженъ быть приведенъ въ состояніе мельчайшаго раздробленія для того, чтобы по возможности весь крахмалъ его могъ быть оклейстеренъ.

Въ прежнее время этого достигали, разваривая картофель въ открытыхъ деревянныхъ чанахъ съ водой, посредствомъ пропуска пара, а затѣмъ растирали его между вальцами.

Съ начала 70-хъ годовъ Голлефрейндъ ввелъ въ практику запариваніе подъ увеличеннымъ давленіемъ въ герметически закрытомъ котлѣ. Такое запариваніе даетъ не только лучшее развариваніе, а также измельченіе и лучшую клейстеризацію, но при этомъ часть крахмала переходитъ въ растворимое состояніе, въ каковомъ онъ особенно легко гидролизирется при дѣйствіи діастаза, тогда какъ при прежнемъ способѣ 5% крахмала оставалось нераствореннымъ (при запариваніи подъ увеличеннымъ давленіемъ остается крахмала не больше 2%).

Рис. 216 представляетъ наиболѣе распространенный *запарникъ Генце* для запариванія подъ повышеннымъ давленіемъ. Запарникъ А представляетъ вертикальный котель объемомъ въ 1—10 куб. м., конически суживающійся книзу (или совершенно коническій), для облегченія выдавливанія изъ него развареннаго картофеля. Вверху имѣется лазъ для закладки картофеля. Черезъ В по нѣсколькимъ трубкамъ, открывающимся въ различныхъ мѣстахъ внутри запарника, вводится паръ изъ парового котла; С представляетъ трубу, черезъ которую выдавливается давленіемъ пара разваренный уже картофель, D—выпускной кранъ, E—рѣшетка изъ пластинокъ съ острыми краями, служащая приборомъ для измельченія продавливаемой черезъ нее массы развареннаго картофеля. Далѣе имѣются манометръ, предохранительный клапанъ, воздушный кранъ и кранъ W для выпуска пара при началѣ процесса запариванія скопившейся изъ пара воды. Послѣ наполненія запарника картофелемъ въ него впускаютъ паръ, оставляютъ сначала открытымъ кранъ для воздуха и для стока скопившейся изъ пара воды. Затѣмъ, закрывъ эти краны, продолжаютъ впускать въ запарникъ паръ, пока давленіе внутри не поднимется до 3 атмосферъ; тогда открываютъ кранъ D и содержимое выдавливается подъ давленіемъ впускаемого пара. Благодаря запариванію и продавливанію по трубѣ и черезъ рѣшетку, картофель распадается на отдѣльныя клѣтки, оболочка которыхъ легко разрывается, и крахмалъ превращается въ жидкій клейстеръ.

Аппаратъ Генце, предназначенный первоначально для одного лишь картофеля, оказался пригоднымъ и для зерновыхъ хлѣбовъ. При запариваніи подъ обыкновеннымъ давлениемъ зерна раньше размалывались въ муку; мансѣ, зерна котораго болѣе плотны, должны были перемалываться нѣсколько разъ въ очень мелкую муку; мука въ заторномъ чану размѣшивалась съ горячей водой или отваривалась паромъ. Теперь, при работѣ въ запарникѣ Генце, зерна сыплются въ него цѣлыми, затѣмъ мансѣ, напримѣръ, запариваютъ въ течение 3 часовъ при давленіи 3—3½ атм. Необходимо при этомъ приводить въ движеніе, плотной массой лежащій, мансѣ; это достигается впусканіемъ пара въ тангенціальномъ направленіи на различныхъ высотахъ. Для выдавливанія усиливаютъ давленіе до 4 атмосферы, а къ трубѣ, черезъ которую выдавливается содержимое котла и которая снабжена рѣшеткой для измельченія массы, прибавляютъ еще измельчающій приборъ, напримѣръ конусообразную трубку съ острыми винтообразными нарѣзами. Такъ какъ давленіе выше 3 атм. въ аппаратѣ Генце вызываетъ распаденіе углеводовъ, то Мандль, во избѣжаніе этого, подвергаетъ варкѣ грубо измолотый мансѣ въ открытомъ аппаратѣ Генце и выдавливаетъ его посредствомъ сжатого до 4—5 атм. воздуха.

Въ заторный чанъ (рис. 216 F) вливаютъ (смѣшанный съ водой) размолотый солодъ, а затѣмъ выдавливаютъ сюда содержимое запарника. Заторный чанъ представляетъ собой желѣзный сосудъ, снабженный мѣшалками, трубой съ эксгаусторомъ G и внутреннимъ холодильникомъ. Охлажденіе производится при помощи погруженныхъ въ заторъ мѣдныхъ трубокъ или коробокъ съ протекающей въ нихъ холодной водой. Содержимое запарника поступаетъ сначала (рис. 216) въ трубу, гдѣ, благодаря находящемуся надъ выливающимся заторомъ эксгаустору (направленная кверху струя пара), происходитъ сильное охлажденіе затора. Температура затора не должна превышать 65° Ц., иначе убивался бы діастаз солода; она регулируется при этомъ и внутреннимъ холодильникомъ, при чемъ для болѣе равномернаго охлажденія и поремѣшиванія затора съ солодовымъ молокомъ пускается въ ходъ мѣшалка. Когда все содержимое запарника будетъ переведено въ заторный чанъ, прекращается впускъ воды въ холодильникъ, мѣшалка же работаетъ ½—1 часъ, происходитъ осахариваніе крахмала, при чемъ заторъ дѣлается все жиже и приобретаетъ сладкій вкусъ.

Слѣдующее затѣмъ охлажденіе осахареннаго затора до 12—17°—температуры, при которой должно начинаться броженіе,—совершается въ заторномъ же чанѣ. Во избѣжаніе развитія въ заторѣ бактерий, нужно производить охлажденіе по возможности быстро. Осахариваніе крахмала съ помощью кислотъ не имѣетъ преимущества передъ осахариваніемъ съ помощью солода и скорѣе уступаетъ последнему, такъ какъ оно и не полно, и образующіеся при этомъ кислые продукты превращенія декстрина совершенно пропадаютъ для производства спирта. Осахариваніе производится въ автоклавахъ съ помощью весьма слабой соляной кислоты и затѣмъ передъ броженіемъ нейтрализуютъ жидкость углекислой солью или содой, благодаря чему въ бардѣ получается хлористый кальцій или NaCl. Только въ тѣхъ странахъ, гдѣ трудно получить хорошій солодъ, вслѣдствіе высокой температуры воздуха, можетъ быть болѣе выгоднымъ осахариваніе съ помощью кислотъ (въ Италіи этотъ способъ—самый обычный).

**Броженіе.** Готовый для броженія осахаренный заторъ содержитъ 20—25% сахара и декстрина. Содержаніе сахара, какъ и въ пивномъ суслѣ, опредѣляется съ помощью сахарометра Брикса (Баллинга). Употребленіе болѣе густого затора рекомендуется тамъ, гдѣ существуетъ налогъ съ объема затора;

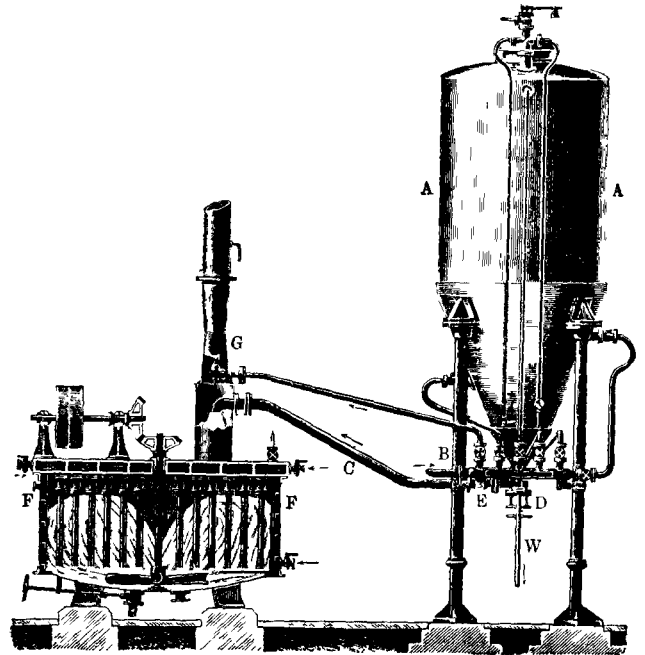


Рис. 216.

помимо того, онъ требуетъ менѣ расходовъ, времени и труда для получения равнаго количества спирта, чѣмъ если употреблять болѣе жидкій заторъ. Густой заторъ бродитъ безъ всякихъ осложнений, если поддерживается соответствующая температура съ помощью охлаждения чана. Бродильные сосуды представляютъ собой открытые дубовые чаны, вмѣстимостью въ 3000—5000 литровъ; для жидкихъ заторовъ и для патоки ихъ вмѣстимость доходитъ до 20,000 литровъ. Приблизительно  $\frac{1}{10}$  чана остается свободной—пространство для образующейся пѣны.

Прежде необходимыя для винокурения дрожжи брались непосредственно съ пивоваренныхъ заводовъ, но по мѣрѣ того, какъ главнымъ матеріаломъ для винокурения дѣлался картофель, началось приготовленіе специальныхъ дрожжей для винокурения; пивныя дрожжи сбраживаютъ плохо винокуренный заторъ, такъ какъ для нихъ и высока температура броженія винокуреннаго затора и, кромѣ того, картофельный заторъ, очень бѣдный содержаніемъ азотистыхъ веществъ, представляетъ для нихъ плохую питательную среду. Введеніе въ практику болѣе густыхъ заторовъ, болѣе выгодныхъ, такъ какъ они требуютъ меньше времени, посуды и пр. для получения того же количества спирта, еще болѣе побудило къ введенію повсюду специальныхъ дрожжей съ большей сбраживающей способностью и хорошо переносящихъ сравнительно большія количества спирта, накапливающагося въ заторѣ къ концу броженія; выведенъ цѣлый рядъ различныхъ расъ дрожжей для винокурения по методу чистой культуры. Многіе заводы пользуются еще дрожжами пивными или прессованными, но ни тѣ, ни другія не употребляются непосредственно для сбраживания затора, а сначала размножаются и воспитываются въ особыхъ условіяхъ и только послѣ такой специальной подготовки вносятся въ заторъ.

Для такой предварительной подготовки дрожжей дѣлается отдѣльный небольшой заторъ, называемый дрожжевымъ заторомъ; матеріаломъ для его приготовления обыкновенно служитъ сухой или зеленый солодъ—ячменный, ржаной или майсовый, или смѣсь солода съ ржаной мукой; картофель для дрожжевыхъ заторовъ не употребляется, такъ какъ сдѣланный изъ него заторъ содержалъ бы меньше питательныхъ веществъ, а цѣль дрожжевого затора—дать дрожжамъ усиленное питаніе. Смѣсь солода съ мукой затирается въ небольшомъ деревянномъ чанкѣ съ нагрѣтой до 65—70° Ц. водой, которой берется около 2,5 литра на 1 кгр. смѣси; при этомъ происходитъ, конечно, осахариваніе крахмала, а высокая температура затора убиваетъ различные микроорганизмы, попадающіе въ заторъ вмѣстѣ съ матеріалами; вмѣстѣ съ другими убивается и бактерія маслянокислаго броженія, особенно вредная жизнѣдѣтельности дрожжей. Затѣмъ заторъ охлаждается до 50° Ц. и, прикрытый крышкой, оставляется стоять на время отъ 8 до 20 часовъ, при чемъ время отъ времени перемѣшивается и подогревается вставляемымъ въ него смѣвикомъ съ протекающей теплой водой настолько, чтобы температура не опускалась ниже 50° Ц., такъ какъ при 30—40° можетъ опять начаться размноженіе бактеріи маслянокислаго броженія и др.; бактерія молочнокислаго броженія можетъ развиваться и при 50° Ц. и поддержаніе такой температуры затора и имѣетъ своей цѣлью возбудить въ немъ развитіе этой послѣдней бактеріи, которая ни сама по себѣ, ни продуктъ ея жизнѣдѣтельности—молочная кислота—не оказываютъ вреднаго вліянія на послѣдующую дѣятельность дрожжей, а между тѣмъ имѣютъ значеніе предохранительнаго средства противъ послѣдующаго развитія въ заторѣ бактерій маслянокислаго броженія и др. Для лучшаго закисанія перваго затора обрызгиваютъ стѣны и полъ дрожжевого помѣщенія кислымъ молокомъ; въ слѣдующихъ заторахъ молочнокислое закисаніе происходитъ уже легко, такъ какъ въ помѣщеніи будетъ всегда достаточно нужныхъ для этого бактерій. Закисаніе продолжается до тѣхъ поръ, пока въ дрожжевомъ заторѣ не накопится молочной кислоты до 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, тогда заторъ быстро охлаждается до 20° Ц. и въ него вносятся дрожжи.

Взаимънъ этого нѣсколько хлопотливаго „естественнаго“ заквашиванія, иногда вводится „искусственное“ заквашиваніе дрожжевого затора посредствомъ прибавленія 1% молочной кислоты, приготовляемой теперь очень дешево въ большихъ количествахъ. Нѣкоторые заводы употребляютъ фтористоводородную кислоту, которая въ небольшихъ количествахъ прешагиваетъ развитію бактерій, въ большихъ же дозахъ дѣйствуетъ губительно и на самыя дрожжи.

Въ заквашенный, охлажденный до 20°, дрожжевой заторъ производятъ посѣвъ дрожжей; при началѣ кампаніи берутся чистыя дрожжи, для послѣдующихъ же заторовъ—дрожжи, отбираемыя отъ предыдущихъ заторовъ. За 10—14 часовъ дрожжи размножаются въ 4—5 разъ, а температура дрожжевого затора повышается до 25—30°; когда къ этому времени будетъ сброжена часть находившейся въ заторѣ мальтозы, дрожжи считаются „зрѣлыми“, т. е. онѣ обладаютъ высшей степенью силы броженія. Изъ зрѣлыхъ дрожжей отбираютъ  $\frac{1}{10} - \frac{1}{6}$  часть по объему, которая служитъ для возбужденія броженія въ слѣдующемъ дрожжевомъ заторѣ. Эта часть дрожжей, называемая „головкой (маткой)“, сохраняется въ дубовыхъ кадахъ или мѣдныхъ выдуженныхъ сосудахъ; для приостановленія броженія головки ее охлаждаютъ до 8—10° Ц.; на ледникѣ головка можетъ сохраняться довольно продолжительное время.

*Броженіе главнаго затора.* Броженіе въ главномъ заторѣ возбуждается внесеніемъ въ него дрожжевого затора; главный заторъ къ этому времени долженъ быть охлажденъ до 14—20° Ц. Во время броженія температура затора постепенно повышается вслѣдствіе выдѣляющагося (при разложеніи сахара) тепла, поэтому повышение температуры будетъ зависеть, главнымъ образомъ, отъ количества сахара въ заторѣ, т. е. отъ его концентраціи. Кромѣ того, на повышение температуры будутъ вліять размѣры чана, въ которомъ совершается броженіе, температура помѣщенія, количество и качество заданныхъ дрожжей. Со всѣми этими факторами нужно считаться и соответственно имъ производить охлажденіе затора ко времени заиванія дрожжей; заторъ долженъ быть охлажденъ до такой температуры, чтобы къ концу броженія температура его не была выше 30° Ц., такъ какъ при болѣе высокой температурѣ началось бы замѣтное улетучиваніе спирта и броженіе шло бы ненормально, съ образованіемъ большого числа побочныхъ продуктовъ. Слишкомъ высокая температура начала броженія вызвала бы, кромѣ того, преждевременное наступленіе сильнаго броженія, ко времени котораго дрожжи не успѣли бы еще достаточно размножиться; слишкомъ низкая температура въ началѣ броженія вызоветъ медленное размноженіе дрожжей, при чемъ въ заторѣ могутъ развиваться посторонніе вредные микроорганизмы; слишкомъ медленное броженіе можетъ имѣть результатомъ неполное сбраживаніе. Процессъ броженія можно раздѣлить на три періода: въ теченіе перваго происходитъ преимущественно размноженіе дрожжей; сахара въ это время сбраживается сравнительно немного; образующаяся отъ разложенія сахара углекислота растворяется въ жидкости затора и только небольшое ея количество выдѣляется въ видѣ пузырьковъ по краямъ чана; температура въ теченіе этого періода повышается медленно и незначительно; число дрожжевыхъ клѣтокъ увеличивается за это время въ 5—6 разъ по сравненію съ числомъ ихъ, внесеннымъ съ дрожжевымъ заторомъ.

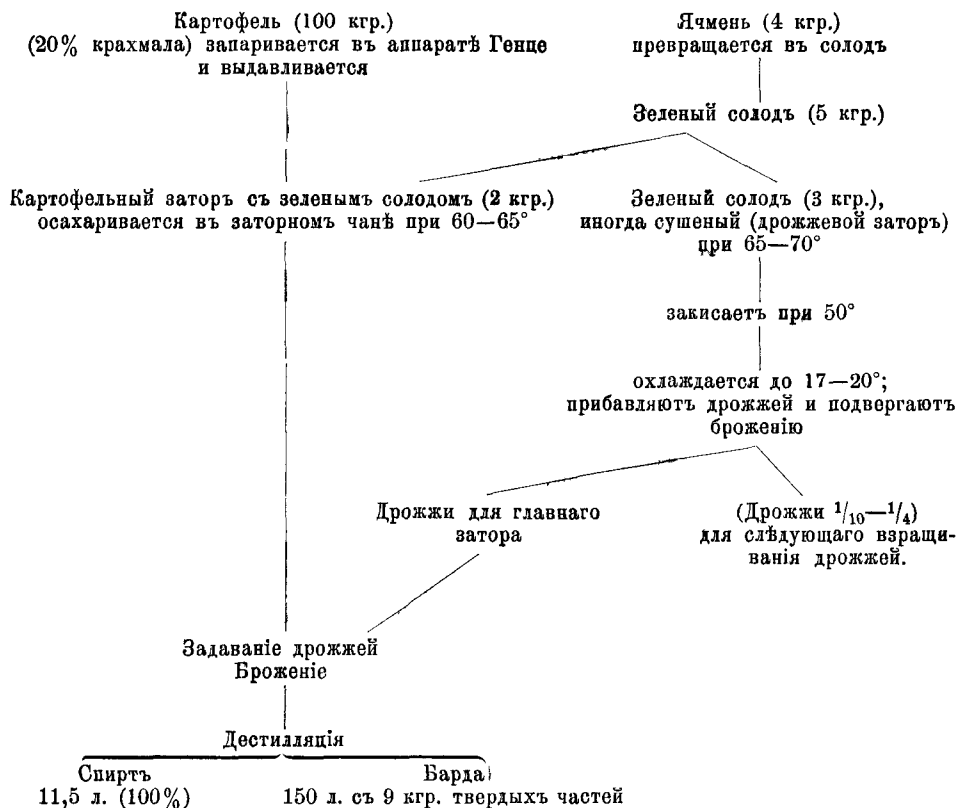
Затѣмъ первый періодъ переходитъ постепенно во второй періодъ—главнаго броженія: размноженіе дрожжей сильно понижается; дрожжи очень энергично превращаютъ мальтозу въ спиртъ и углекислоту; послѣдняя выдѣляется массой пузырьковъ и весь заторъ покрывается пѣной; температура затора при этомъ быстро повышается, а количество мальтозы (показанія сахарометра) въ заторѣ быстро убываетъ. Когда, наконецъ, вся почти мальтоза будетъ разложена, наступаетъ третій періодъ—дображиванія: выдѣленіе углекислоты сильно уменьшается; показанія сахарометра убываютъ очень медленно; въ періодъ дображиванія происходитъ превращеніе декстриновъ, находящихся въ заторѣ, въ мальтозу подъ вліяніемъ оставшагося въ заторѣ діастаза, а образующаяся мальтоза сбраживается дрожжами. Въ заторѣ въ 20% Баллинга съ температурой въ 14° Ц. первый періодъ протекаетъ часовъ 18—26, концентрація затора за это время убываетъ до 15% Балл., а температура повышается до 17,5—20° Ц.; второй періодъ проходитъ часовъ въ 12—18, концентрація понижается до 4 Балл., температура повышается до 28—30° Ц.; третій періодъ продолжается 15—30 часовъ, температура повышается до 31° Ц., концентрація понижается до 1—2% Балл.

Для правильнаго протеканія процесса броженія при густыхъ заторахъ необходимо охлаждать бродильный чанъ съ помощью подвѣшеннаго холодильнаго змѣтника. Къ концу броженія очень благоприятно дѣйствуетъ на процессъ разжиженія затора водой, насколько позволяетъ объемъ чана; уменьшеніе при этомъ содержанія алкоголя и угольной кислоты побуждаетъ уже ослабѣвшія дрожжи къ новой дѣятельности.

*Выходъ спирта.* Около 20% крахмала сырого матеріала остаются не превращенными въ мальтозу и декстринъ и, слѣдовательно, нерастворенными; изъ растворенныхъ углеводовъ не сбраживаются 5—7%. Дальѣйшая потеря обуславливается образованіемъ побочныхъ продуктовъ при броженіи: молочной

кислоты, уксусной кислоты, глицерина, янтарной кислоты, сивушных масел и пр.; часть алкоголя, иногда довольно значительная, испаряется. Все эти потери могут доходить до 20% от всего крахмала. 100 кг. чистого сухого крахмала, согласно уравнению  $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$ , должны дать 71,62 литровъ алкоголя. Въ действительности же получается лишь 58—60 л., следовательно, теряется 16—19%.

Схема производства картофельного винокуренного завода.



*Винокурение съ плѣсневыми грибами.* Недавно предложенъ способъ добыванія спирта приготовленіемъ затора съ плѣсневыми грибами (способъ *Амилло*); для осахариванія крахмала употребляются плѣсневые грибки *Aspergillus Oryzae* и *Mucor (Aspergillus) Rouxii*. Эти грибки выделяютъ энзимъ, гидролизующую крахмалъ подобно диастазу; въ восточной Азии они уже издавна употребляются вмѣстѣ съ дрожжами для приготовленія рисоваго вина (сакѣ) и аррака. По опытамъ французскихъ винокуренныхъ заводовъ, маисъ обрабатывается слѣдующимъ образомъ: маисъ запаривается въ аппаратъ Генце, разжижается въ заторномъ чанѣ съ 1% ячменнаго солода; жидкость разбавляется въ закрытомъ чанѣ въ 1000 гектол. до содержанія 16—18% крахмала и стерилизуется посредствомъ кипяченія. Послѣ охлажденія до 38° вводится чистая культура *Mucor (Aspergillus) Rouxii*, взращенная на рисѣ, и вдувается стерилизованная струя воздуха. Грибокъ быстро растетъ и осахариваетъ заторъ; въ то же время мицелій начинаетъ распадаться на „шарообразныя дрожжи“, подъ вліяніемъ которыхъ сахаръ постепенно бродитъ. Для ускоренія броженія къ чистой культурѣ необходимо прибавить обыкновенныхъ дрожжей. Броженіе продолжается 3 дня, вся операція—6 дней. Выходъ будто бы равняется 66 л. абсолютнаго алкоголя изъ 100 кг. крахмала.

### П а т о ч н о е в и н о к у р е н і е.

Патока представляетъ нѣсколько труднѣе подвергающійся броженію сырой матеріалъ, такъ какъ она содержитъ много задерживающихъ броженіе жирныхъ

кислотъ и слишкомъ мало азотистыхъ и фосфорнокислыхъ питательныхъ для дрожжей веществъ. Послѣ прибавленія небольшого количества воды патоку подогреваютъ въ закрытомъ котлѣ подъ давлениемъ до 1—2 атмосферъ, чтобы умертвить бактеріи и устранить нѣкоторые вредныя для броженія вещества; затѣмъ смѣшиваютъ съ двойнымъ или тройнымъ по вѣсу количествомъ воды, прибавляютъ сѣрной или соляной кислоты—для нейтрализаціи щелочной реакціи патоки—и охлаждаютъ смѣсь до температуры броженія. Концентрація равняется 13° Вѣ, что соответствуетъ 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>—17<sup>0</sup>/<sub>0</sub> сахара; болѣе густые паточные заторы плохо бродятъ. Цѣлесообразно примѣненіе кипяченія подкисленной патоки для удаленія жирныхъ кислотъ; при этомъ тростниковый сахаръ инвертируется, что, впрочемъ, совершается и подъ вліяніемъ содержащихъ инвертинъ дрожжей.

Въ качествѣ дрожжей вполне пригодны какъ искусственныя дрожжи, такъ и прессованныя. Обыкновенно дрожжевой заторъ смѣшивается съ  $\frac{1}{3}$  паточнаго затора, чтобы пріучить постепенно дрожжи къ плохому питательному раствору; послѣ броженія въ теченіе нѣсколькихъ часовъ прибавляютъ остатокъ патоки. Вслѣдствіе меньшей концентраціи затора и меньшаго содержанія въ немъ твердыхъ веществъ, броженіе совершается менѣе быстро, чѣмъ при картофельномъ заторѣ. Бродильные чаны очень велики (200—400 гектол.) и снабжены холодильниками; температура и здѣсь не должна превышать 30° Ц. Броженіе бываетъ иногда не полное—„затрудненное броженіе“ патоки. Постоянно образуются непріятно пахнущія сивушные масла; сырой паточный спиртъ не годится для потребления и непряменно долженъ быть очищенъ, что обыкновенно производится на тѣхъ же паточныхъ винокуренныхъ заводахъ.

Выходъ изъ 100 кгр. патоки съ 40—50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> сахара равенъ 22—30 л. спирта (100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Очень важнымъ побочнымъ продуктомъ паточнаго винокуренія является паточный уголь (Schlempekohle), получаемый во всѣхъ паточныхъ винокуренныхъ заводахъ посредствомъ сгущенія и кальцинаціи барды. Такъ какъ барда кислая, то ее нельзя сгущать въ специальныхъ выпарныхъ аппаратахъ, какъ это дѣлается на заводахъ, занимающихся извлеченіемъ сахара изъ патоки; ее потому пускаютъ въ пламенную печь съ нѣсколькими подами, подвергая дѣйствію газовъ пламени. Чтобы во возможности лучше использовать тепло этихъ газовъ, барду разбрызгиваютъ посредствомъ пульверизатора (бардовая печь Поріона). Выходъ карбоната значительно уменьшается благодаря необходимости нейтрализовать сильно щелочную патоку минеральными кислотами.

## Прессованныя дрожжи.

Для пекарень, для приготовленія сладкаго хлѣба и печеній, приготовляются особыя искусственныя дрожжи, прессованныя дрожжи, на особыхъ заводахъ, гдѣ главнымъ предметомъ производства являются дрожжи. Пивныя дрожжи не могутъ примѣняться пекарями въ виду привкуса хмѣля. Заводы прессованныхъ дрожжей представляютъ собой всегда хлѣбные винокуренные заводы.

Прессованныя дрожжи приготовляются двумя различными способами: обычно ихъ готовятъ по старому способу винокуренныхъ заводовъ, дающему дрожжи, способныя вызвать сильное броженіе; новый способъ даетъ „воздушныя дрожжи“ въ болѣе большихъ количествахъ, но худшаго качества.

*Обыкновенныя прессованныя дрожжи.* Закармливаютъ дрожжевой заторъ изъ ячменнаго солода, 1—5 частей крупносмолотой ржи и запареннаго маиса (гречихи, овса) и для ускоренія роста дрожжей заторъ провѣтриваютъ въ холодильникахъ, орошаемыхъ водой, или на холодильныхъ тарелкахъ; затѣмъ засѣваютъ готовыя дрожжи. Когда дрожжи „созрѣютъ“, когда размноженіе закончено, когда подъ вліяніемъ развившейся угольной кислоты образуется пѣна, словомъ, когда дрожжи достигнутъ наивысшей бродильной силы, — ихъ снимаютъ съ поверхности чановъ, пропускаютъ черезъ тонкій шелковый газъ для удаленія приставшей барды и разъ или два промываютъ холодной водой. Затѣмъ фильтруютъ, прессуютъ въ особыхъ фильтрпрессахъ и обыкновенно прибавляютъ 10—50% картофельнаго крахмала; но это дурной обычай, отъ котораго слѣдуетъ отказаться. Плотно запакованные въ мѣшки,

въ сухомъ и прохладномъ мѣстѣ онѣ могутъ сохраняться болѣе или менѣе продолжительное время; слишкомъ сухія, или слишкомъ влажныя, или сохраняемыя въ теплѣ—онѣ портятся или плѣсневѣютъ. Полное обезвоживаніе и консервированіе дрожжей невозможно безъ вреда для ихъ бродильныхъ свойствъ.

Дрожжевой заторъ, послѣ снятія главной массы готовыхъ дрожжей и порціи для закваски слѣдующихъ дрожжей, оставляется до окончанія броженія, которое, впрочемъ, не бываетъ полнымъ, а затѣмъ его дестилируютъ подобно другимъ перебродившимъ заторамъ.

*Воздушныя дрожжи.* Новый методъ основанъ на томъ фактѣ, что росту дрожжей сильно благопріятствуетъ кислородъ. Дрожжевой заторъ послѣ осахариванія отфильтровывается чисто отъ барды въ очистительный чанъ и разбавляется до содержанія 8—10% экстракта. Затѣмъ жидкость разливается въ высокіе, вмѣщающіе нѣсколько сотъ гектолитровъ бродильные чаны, при чемъ прибавляютъ готовыхъ дрожжей и черезъ трубку, достигающую дна, пропускаютъ сильную струю стерилизованнаго воздуха. Черезъ 20 часовъ развитіе дрожжей заканчивается, дрожжи опускаются на дно и, если онѣ были хорошо отфильтрованы отъ барды, то ихъ непосредственно промываютъ и прессуютъ на фильтрпрессахъ.

Между тѣмъ какъ старый способъ изъ 100 кгр. сырого матеріала даетъ лишь 10—15 кгр. прессованныхъ дрожжей, новый даетъ 20—25 кгр. воздушныхъ дрожжей, но зато лишь 20 л. алкоголя, противъ 30 л. при старомъ методѣ. Къ сожалѣнію, сильное провѣтриваніе благопріятствуетъ развитію плѣсневыхъ грибовъ, требующихъ кислорода; они иногда составляютъ 25—30% воздушныхъ дрожжей, ослабляя значительно бродильную силу послѣднихъ. Задача отдѣлить другъ отъ друга взращиваніе дрожжей и броженіе, т. е. получение дрожжей такимъ способомъ, чтобы углеводы шли только на образованіе новыхъ клѣтокъ безъ распаденія на алкоголь и угольную кислоту,—задача эта, повидимому, оказывается неразрѣшимой и противорѣчитъ условіямъ жизнедѣятельности дрожжей.

### Отгонка спирта (дестилляція).

Спиртъ отдѣляется отъ остальныхъ веществъ, входящихъ въ заторъ, отгонкой, благодаря тому, что температура кипѣнія его отлична отъ температуръ кипѣнія воды и сивушнаго масла. Чистый (абсолютный) алкоголь кипитъ при  $78,3^{\circ}\text{C}$ . при нормальномъ давленіи въ 760 мм. Если цѣлью винокурения была водка, приготовленная изъ вина, выжимокъ, плодовъ, ягодъ и т. п., то въ такомъ случаѣ не приходится отдѣлять алкоголя ни отъ воды, ни отъ сивушныхъ маселъ; эти сорта водки содержатъ 25—70% спирта и обязаны своимъ ароматомъ этимъ сивушнымъ масламъ.

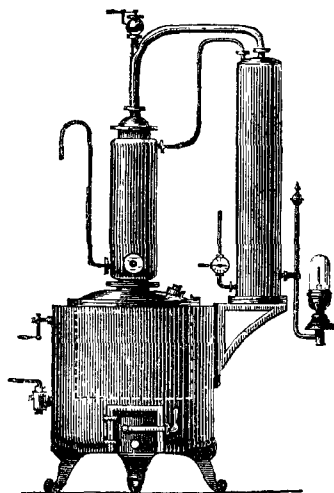


Рис. 217.

Для перегонки этихъ сортовъ водки служитъ аппаратъ, состоящій изъ перегоннаго куба, шлема, холодильнаго змѣевика и пріемника. Переносный „аппаратъ для рома“ (рис. 217) имѣетъ надъ кубомъ еще колонну для концентраціи, гдѣ поднимающіеся слабые спиртные пары подъ вліяніемъ холодной воды, протекающей по холодильнику, отчасти сгущаются и концентрируются. Кубъ вдѣланъ въ печи надъ угольной толкой. Первые дестилляты богаче всего алкоголемъ: чѣмъ дальше, тѣмъ бѣднѣе становится дестиллятъ спиртомъ. Послѣ того какъ перегнано отъ  $\frac{1}{3}$  до  $\frac{1}{2}$  затора, остатокъ браги свободенъ уже отъ алкоголя.

Чтобы отдѣлить алкоголь отъ воды, его подвергаютъ повторной перегонкѣ, „ректификаціи“.

Перегоняя 1000 л. затора, содержащаго 10% объемныхъ процентовъ алкоголя, можно съ первыми 400 л. перегнать весь спиртъ; эти 400 л. 25% спирта даютъ:

|                   |                  |        |
|-------------------|------------------|--------|
| при 2-й перегонкѣ | 200 л. спирта въ | 50 %   |
| „ 3-й             | 140 „ „          | 71,4 % |
| „ 4-й             | 125 „ „          | 80 %   |



Въ концѣ концовъ достигаютъ крѣпости въ 96—97%, не выше. Послѣдніе 3—4% воды перегонкой не удаляются; для ихъ устранения необходимо прибавить вещества, имѣющія сильное сродство къ водѣ, напримѣръ: ѣдкую известь, хлористый кальцій, безводный поташъ или мѣдный купоросъ. Значительнымъ прогрессомъ въ производствѣ спирта явилась возможность соединить повторную перегонку въ одну операцию, устраивая ректификацiонныя колонны, благодаря чему достигнута значительная экономія топлива и времени.

Первый сложный аппаратъ для перегонки устроенъ въ 1817 г. Писторіусомъ; рис. 218 показываетъ его въ первоначальномъ видѣ. Два куба *A* и *B* и нагреватель *C* расположены ступенеобразно; изъ резервуара *Q* съ помощью насоса *a* бражка подается въ нагреватель *C*, откуда она периодически выпускается въ кубъ *B*, а затѣмъ въ *A*. Изъ *A* она, по отдѣленіи спирта, удаляется; мѣшалка *E* съ цѣпями препятствуетъ пригоранію бражки къ кубу. Кубъ *A* нагревается на огнѣ, кубъ *B*—газами изъ топки, но, главнымъ образомъ, алкогольными и водяными парами, проходящими изъ *A* черезъ трубу *G* въ жидкость куба *B*. Пары эти здѣсь отчасти сгущаются, доводя жидкость въ *B* до кипѣнія и обогащая ее алкоголемъ;

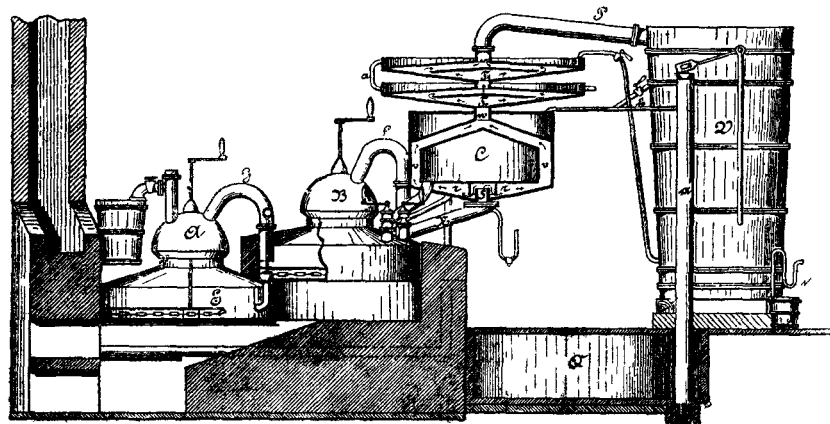


Рис. 218.

водяные пары легко доводятъ алкоголь до кипѣнія. Теплота парообразованія воды при 100° равна 537 Кал., алкоголя при 78,3°—209 Кал.; удѣльная теплота алкоголя равна 0,615. Проходящіе черезъ *L*, *N*, *S* пары изъ *B* направляются, какъ показываютъ стрѣлки *v* и *w*, и нагреваютъ бражку въ *C*, сами охлаждаясь; дальнѣйшее ихъ охлажденіе происходитъ въ чечевичеобразныхъ тарелкахъ Писторіуса *T* и *T*<sub>1</sub>, на которыя изъ холодильнаго чана *V* льется умеренно холодная охлаждающая вода. Это частичное охлажденіе смѣси водяныхъ и алкогольных паровъ называется *дефлегмацией*, благодаря ей происходитъ постепенное обогащеніе паровъ алкоголемъ; получается богатая водой жидкость—*„флегма“*, которая стекаетъ и собирается въ нижней части (*r*) нагревателя, такъ что выходящіе изъ *S* пары снова ректифицируются. Выходящие черезъ *P*, богатые алкоголемъ, пары сгущаются въ змѣевикѣ, находящемся въ холодильномъ чанѣ *V*. Аппаратъ Писторіуса при медленной перегонкѣ въ состояніи дать 85% спиртъ; въ настоящее время такой аппаратъ въ практикѣ уже не примѣняется.

### Непрерывно-дѣйствующие перегонные аппараты.

Работу аппарата Писторіуса приходится прерывать каждый разъ, когда кончается выдѣленіе спирта изъ данной порціи. Первый непрерывно-дѣйствующій перегонный аппаратъ, предложенный для перегонки вина, а не бражки, принадлежитъ Селле-Блюменталю и Дерону (1817); позже Коффеи въ Англіи (1832), Савалль во Франціи (1850), а въ послѣднее время и германскіе конструкторы разработали конструкціи колонныхъ аппаратовъ, въ которыхъ жидкіе или густые заторы съ помощью большого числа послѣдовательныхъ дефлегматоровъ непрерывно выдѣляютъ спиртъ и спиртовые пары постепенно обогащаются алкоголемъ.

Безъ подобныхъ колоннъ въ настоящее время не обходится ни одно производство, въ которомъ приходится отдѣлять нѣсколько летучихъ веществъ, напр каменно-угольныхъ маселъ, бензола, бензина, древеснаго спирта, уксусной кислоты, аммиака и пр; благодаря этимъ аппаратамъ многие химическіе методы огдѣленія другъ отъ друга различныхъ веществъ стали излишними.

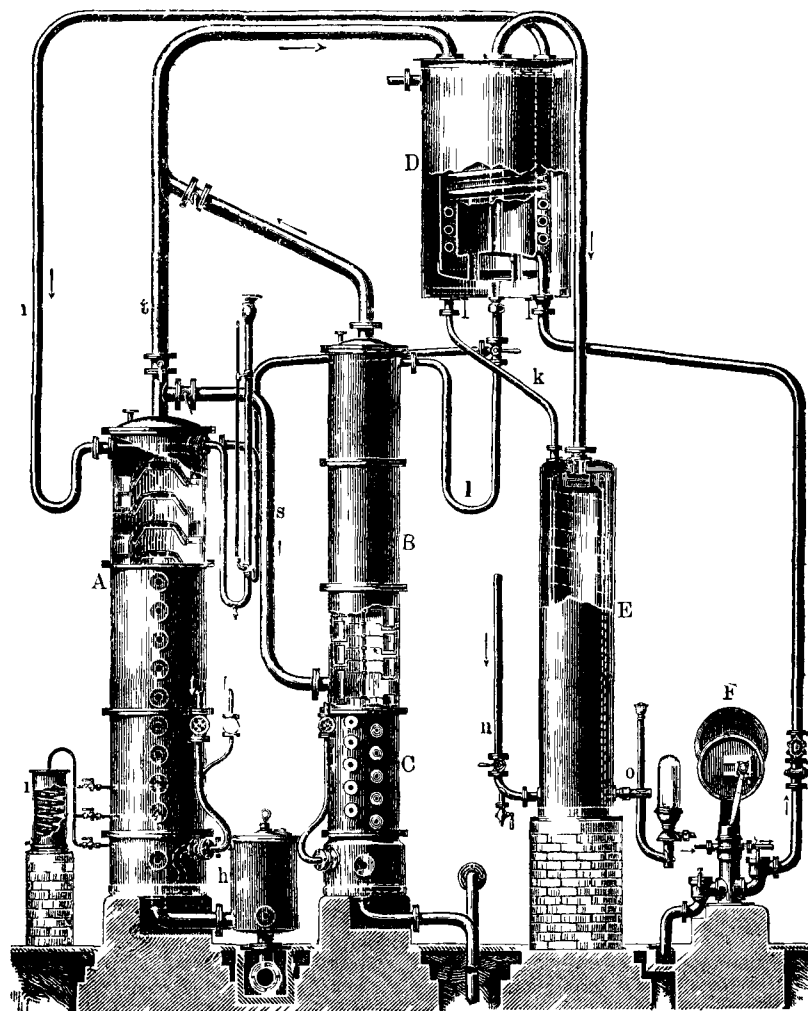


Рис 219

Рисунокъ 219 представляетъ подобный перегонный аппаратъ для сырого спирта, перегоняющій отъ 500 до 10,000 л бражки въ 1 часъ. Онъ состоитъ изъ брагоперегонной колонны *A* спиртной или ректификационной колонны *B* нагревателя или конденсатора (дефлегматора) *D* холодильника *E* и нѣсколькихъ побочныхъ аппаратовъ. Перебродившій затворъ (бражка) посредствомъ насоса *F* черезъ трубку *G* вводится въ змѣевикъ дефлегматора *D* гдѣ бражка нагревается подъ влияніемъ горячихъ паровъ алкоголя и черезъ *h* стекаетъ въ верхнюю камеру бражной колонны, а затѣмъ спускается постепенно внизъ. Брагоперегонная колонна раздѣлена поперечными перегородками въ камеры, соединяющіяся открытыми съ обоихъ концовъ сливными трубками, нижній конецъ трубки погруженъ въ жидкость, трубки расположены около стѣнки колонны. Бражка стекаетъ черезъ нихъ зигзагообразно, покрывая дно камеры на нѣкоторую высоту. Подъ влияніемъ впускаемаго снизу

водяного пара (обратного пара машины, а, въ случаѣ надобности, пара высокаго давленія), бражка нижней камеры начинаетъ кипѣть. Пары воды и спирта черезъ открытыя короткія трубки, находящіяся въ центрѣ перегородки и прикрытыя колпачкомъ, поднимаются черезъ бражку вверхъ, нагревая послѣднюю до температуры кипѣнія, и такъ далѣе до послѣдней камеры, приобретаая по пути большую крѣпость и отнимая отъ бражки спиртъ. Рисунокъ 220 показываетъ дно камеры для густыхъ заторовъ съ одной широкой капсулой *g* и короткой трубкой *t*, являющимися существенными частями всякой перегонной колонны; *r* — сливная трубка.

Лишенная спирта бражка — „барда“ — стекаетъ безпрерывно внизъ и удаляется постепенно изъ колонны съ помощью приспособленія, регулирующаго стокъ такой отработанной бражки (регулятора стока бражки) *h*, сосуда съ поплавками, поднимающимися при наполненіи его бражкой и открывающими затѣмъ клапанъ для оттока бражки. Брагоперегонная колонна предназначена, скорѣе, для полнаго отдѣленія спирта, чѣмъ для концентраціи его. Для испытаній, насколько полно перегнанъ спиртъ, служить особый приборъ *i* для пробы барды — маленькій холодильный змѣевикъ, куда выпускаются пары изъ нижнихъ камеръ; сгущенные пары должны состоять изъ чистой воды.

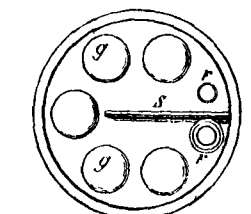
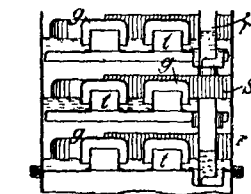
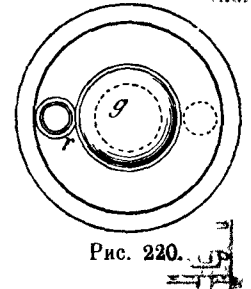
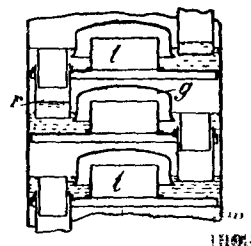
Пары спирта изъ *A* черезъ трубку *s* переходятъ въ спиртоочистительную колонну *B*; при выключеніи этой колонны пары поступаютъ черезъ *t* прямо въ конденсаторъ *D*. Спиртоочистительная колонна раздѣлена на камеры перегородками изъ металлической сѣтки или съ отверстиями, прикрытыми колпачками; въ послѣднемъ случаѣ перегородки, какъ въ колоннѣ для бражки, имѣютъ колпачки *gt* и сливныя трубки *r*, но, такъ какъ содержимое здѣсь жиже, то короткія трубки уже и ихъ имѣется по нѣскольку (рис. 221); въ случаѣ перегородокъ изъ сѣтки, они устроены какъ на рис. 222. Вода и сивушные масла, по отдѣленіи паровъ спирта, стекаютъ въ нижнюю часть колонны *C*.

Дефлегматоръ *D* служитъ нагревателемъ для бражки и сгущаетъ часть паровъ воды и спирта для ректификаціонной колонны; онъ состоитъ изъ наружнаго резервуара и внутренняго цилиндра съ двойными стѣнками; въ послѣднемъ заключается змѣевикъ для протекающей бражки. Теплая, но пригодная еще для охлажденія вода изъ холодильника *E* черезъ трубу *K* протекаетъ черезъ наружный резервуаръ и отчасти сгущаетъ протекающіе внизъ черезъ цилиндрическую муфту пары; то же самое производятъ и бражка въ змѣевикѣ. Сгущенная флегма стекаетъ обратно черезъ трубку *l* въ колонну для спирта, между тѣмъ какъ болѣе сконцентрировавшіеся алкогольные пары переходятъ черезъ трубу *M* въ холодильникъ *E*, гдѣ они сгущаются. Холодильники бываютъ или со змѣевиками, или трубчатые, или цилиндрическіе; трубчатые холодильники состоятъ изъ множества вертикальныхъ трубокъ, окруженныхъ водою (или наполненныхъ водою) (см. рис. 223 *E*); въ цилиндрическихъ холодильникахъ алкогольные пары проходятъ между двойными стѣнками цилиндра (рис. 219), омываемаго снаружи и изнутри водою. Холодильная вода входитъ въ холодильникъ снизу (*n*) при возможно болѣе низкой температурѣ и выходитъ уже теплой черезъ трубу (*k*) къверху, чтобы оттуда направиться въ дефлегматоръ *D*.

Жидкій спиртъ стекаетъ при *O* черезъ сосудъ, находящійся подъ стекляннымъ колоколомъ; въ сосудъ этотъ опущенъ спиртомѣръ, показывающій крѣпость перегона; вертикальная трубка *O* отводитъ выдѣляющійся въ аппаратѣ воздухъ. Для непрерывнаго производства необходимо еще регуляторъ пара, въ которомъ пары давятъ на столбъ воды; въ водѣ плаваетъ поплавокъ, который при поднятіи столба воды закрываетъ клапанъ для входа пара (см. рис. 223 *p*, стр. 456).

Помѣщенная ниже таблица указываетъ постепенное измѣненіе концентраціи жидкости и паровъ въ спиртоочистительной колоннѣ.

| Содержаніе алкоголя въ<br>кипящей жидкости: | Точка кипѣнія<br>жидкости: | Содержаніе алкоголя<br>въ парахъ: |
|---------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 2 вѣсовыхъ ‰                                | 98,2° Ц.                   | 25,0 вѣсов. ‰                     |
| 5       "       "                           | 95,5       "               | 40,4       "       "              |
| 10       "       "                          | 92,7       "               | 53,6       "       "              |



| Содержаніе алкоголя въ кипящей жидкости: | Точка кипѣнія жидкости: | Содержаніе алкоголя въ парахъ: |
|------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 20 вѣсовыхъ ‰                            | 88,2° Ц.                | 67,7 вѣсов. ‰                  |
| 30 " "                                   | 85,5 " "                | 74,7 " "                       |
| 40 " "                                   | 83,8 " "                | 78,3 " "                       |
| 50 " "                                   | 82,5 " "                | 81,7 " "                       |
| 60 " "                                   | 81,5 " "                | 83,9 " "                       |
| 70 " "                                   | 80,6 " "                | 85,9 " "                       |
| 80 " "                                   | 79,8 " "                | 87,8 " "                       |
| 90 " "                                   | 79,0 " "                | 91,0 " "                       |
| 95 " "                                   | 78,5 " "                | 95,1 " "                       |

Концентрированіе сначала идетъ быстро, затѣмъ все труднѣе и труднѣе: 7½‰-ный спиртъ уже въ 6-ой камерѣ снизу имѣлъ крѣпость 86,8 вѣс. ‰, но въ 40-й камерѣ достигъ лишь 94,4‰. Болѣе концентрированный спиртъ получается въ колоннѣ съ бѣльшимъ числомъ камеръ; расходъ на топливо тѣмъ меньше, чѣмъ больше число камеръ. На каждой перегородкѣ должна быть жидкость, что легче достигается въ колоннахъ съ колпачками, чѣмъ въ колоннахъ съ рѣшетчатыми перегородками. Постоянная доставка жидкости и составляетъ

главную задачу дефлегматора: при правильномъ дѣйствіи его устанавливается и фиксируется необходимая для каждаго сорта жидкости температура.

Отличается отъ большинства спиртоперегонныхъ аппаратовъ своимъ устройствомъ аппаратъ Ильгеса. Онъ состоитъ изъ колонны для бражки, въ которой послѣдняя течетъ вокругъ горизонтально прикрѣпленныхъ тарелокъ; съ помощью нагрѣтаго пара при посредствѣ тарелокъ бражка приводится во вращательное движеніе. Аппаратъ весь сдѣланъ изъ чугуна, который Ильгесъ первый ввелъ вмѣсто мѣди. Богатый графитомъ чугунъ менѣе поддается дѣйствію кислотъ бражки; другіе сорта чугуна, а еще болѣе кованное желѣзо, быстро портятся. Въ качествѣ ректификатора въ аппаратъ Ильгеса служить цилиндръ, наполненный фарфоровыми шарами и находящійся надъ колонной для бражки.

Не всѣ жидкія смѣси, допускающія смѣшеніе во всевозможныхъ пропорціяхъ, могутъ быть такъ полно раздѣлены путемъ ректификаціи, какъ алкоголь и вода.

Изъ смѣси, напр., азотной кислоты (точка кипѣнія 86°) и большого количества воды вначалѣ перегоняется одна лишь вода и лишь при 123° и обыкновенномъ давленіи перегоняется смѣсь изъ 68‰ кислоты и 32‰ воды. Сѣроуглеродъ и метиловый спиртъ, смѣшанные въ опредѣленномъ отношеніи, кипятъ постоянно, не раздѣляясь, при 43—40°. Нѣкоторыя смѣси кипятъ при температурѣ гораздо болѣе высокой, чѣмъ каждое изъ составныхъ веществъ въ отдѣльности. Для всѣхъ же смѣсей воды и алкоголя точка кипѣнія лежитъ между точками кипѣнія чистой воды и чистаго алкоголя. Труднѣе выдѣленіе сивушныхъ маселъ изъ сырого спирта.

#### О чистка сырого спирта.

Съ брагоперегонныхъ аппаратовъ заводы получаютъ неочищенный „сырой спиртъ“ въ 80—95‰, содержащій сивушныя масла и др. побочные летучіе продукты броженія. Сивушныя масла картофельнаго спирта отличаются отъ винныхъ сивушныхъ маселъ; они содержатъ преимущественно амиловый спиртъ (изобутилкарбинолъ, т. кип. 132°), изобутиловый спиртъ (т. кип. 109°), нор-

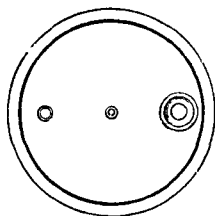
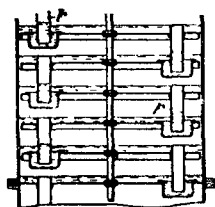


Рис. 222

мальный пропиловый спирт (т. кип. 97°), альдегид (т. кип. 21°), немного сложных эфиров, фурфурола и др. Въ паточномъ сыромъ спиртѣ находятся муравьиная кислота, альдегидъ и аминовыя основанія. Еще больше сивушныхъ маселъ (0,3—0,5%) находится въ водкѣ изъ хлѣба, ржи, также въ коньякѣ, ромѣ, въ вишневой и сливнѣй водкѣ, но только эти сивушныя масла большей частью состоятъ изъ сложныхъ эфировъ и придаютъ напитку его ароматъ.

Для получения совершенно чистаго спирта требуется еще очистка отъ сивушныхъ маселъ и др. продуктовъ, что производится или на особыхъ спиртоочистительныхъ заводахъ, или въ особыхъ отдѣленіяхъ винокуренныхъ заводовъ.

Количество сивушныхъ маселъ опредѣляется по методу Розе. 100 к. с., содержащихъ точно 30° объемныхъ процентовъ спирта, взбалтываются при 15° Ц. съ 20 к. с. хлороформа; если алкоголь свободенъ отъ сивушнаго масла, то объемъ хлороформа увеличивается приблизительно до 21,64 к. с. (число это нѣсколько измѣняется въ зависимости отъ сорта хлороформа); если алкоголь содержитъ 0,1% амиловаго алкоголя, то объемъ увеличивается до 21,79 к. с.—для каждой 0,1% сивушнаго масла на 0,15 к. с. Въ виду различнаго состава сивушныхъ маселъ, проба эта не точна; рекомендуется предшествующая перегонка съ вѣдкимъ кали, благодаря чему сложные эфиры омыляются и альдегиды распадаются; свободный алкоголь оказываетъ на результатъ меньшее вліяніе, чѣмъ сложные эфиры.—Траube опредѣляетъ скорость истечения капель спирта изъ капиллярной трубки или высоту поднятія спирта въ капиллярныхъ трубкахъ, такъ какъ онѣ повышаются съ увеличеніемъ содержанія сивушныхъ маселъ.

Наиболѣе распространеннымъ средствомъ для очистки отъ сивушнаго масла служилъ свѣжій древесный уголь. Для фильтраціи наполняютъ желѣзные цилиндры вышиною въ 10 м. кусками древеснаго угля и черезъ нѣсколько такихъ цилиндровъ пропускаютъ послѣдовательно 50%-ный сырой спиртъ. Затѣмъ цилиндры пропариваются, уголь прокаливается въ печахъ, какъ на сахаро-рафинадныхъ заводахъ, и затѣмъ снова поступаетъ въ работу. Послѣ фильтраціи слѣдуетъ обыкновенно ректификація. Въ большинствѣ спиртоочистительныхъ заводовъ дорого стоящая фильтрація черезъ уголь теперь не примѣняется, точно такъ же, какъ и другія чисто химическія очистительныя средства. Тщательно проведенная ректификація сама по себѣ, какъ и въ другихъ производствахъ, приводитъ къ цѣли: получается почти точно такъ же очищенный спиртъ.

Если очистка сырого спирта производится ректификаціей, то спиртъ разбавляется водой до 50%. Часть примѣсей, именно альдегидъ (т. кип. 21°), переходитъ съ первымъ погономъ, главная же масса сивушнаго масла—съ послѣднимъ погономъ; въ то же время спиртъ снова доводятъ до 96—97%.

Для ректификаціи употребляются спиртоочистительныя аппараты, состоящіе изъ большого (обыкновенно желѣзнаго) куба съ наставленной надъ нимъ мѣдной ректификационной колонной, дефлегматора, холодильника и побочныхъ аппаратовъ (рис. 223). Подобная ректификація производится періодически, количество перегоняемой жидкости, вмѣщающееся въ кубѣ за одинъ пріемъ, дестиллируется медленно, отдѣльные погоны собираются особо, остатокъ каждый разъ удаляется и аппаратъ тщательно вычищается. Изъ 100,000 литровъ картофельнаго сырого спирта, содержащаго 45 объемныхъ процентовъ алкоголя = 45,000 л. алкоголя въ 100%, получается:

|                                                                         |           |   |                  |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|---|------------------|
| 4,000 л. первого погона въ 95 объемн. %                                 | . . . . . | = | 3,800 л. (100%)  |
| 3,000 „ очищеннаго спирта 2-го сорта въ 96,2%                           | . . . . . | = | 2,886 „ „        |
| 37,000 „ „ „ 1-го „ „ 96,4%                                             | . . . . . | = | 35,668 „ „       |
| 500 „ „ „ 2-го „ „ 96,0%                                                | . . . . . | = | 480 „ „          |
| Послѣдній погонъ (включая сивушныя масла, сивушную воду) приблизительно | . . . . . | = | 1,440 „ „        |
| Потеря                                                                  | . . . . . | = | 726 „ „          |
| Всего                                                                   | . . . . . | = | 45,000 л. (100%) |

Ильгесъ построилъ „спиртоочистительный аппаратъ“, посредствомъ котораго при непрерывномъ производствѣ онъ получаетъ изъ бражки очищенный спиртъ въ одинъ приемъ.

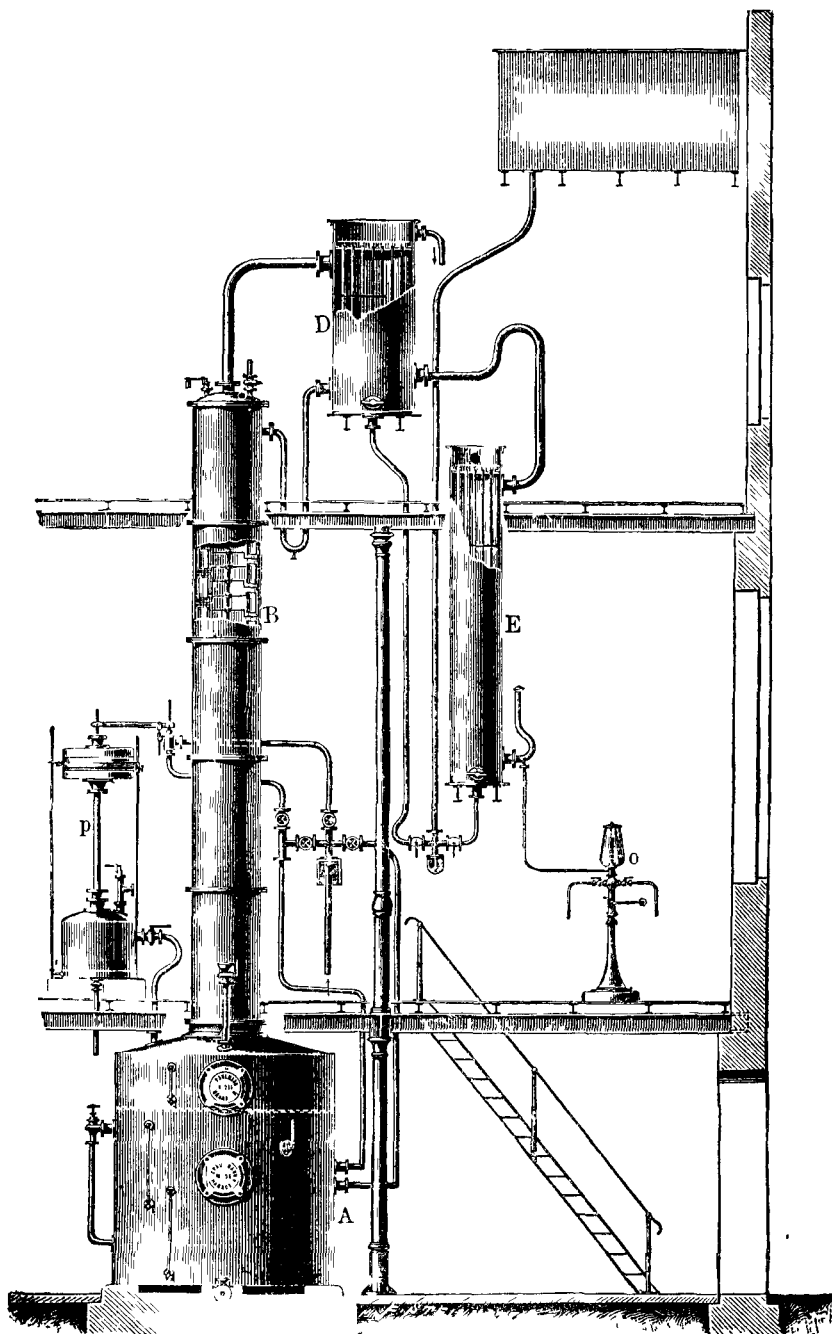


Рис. 223.

Онъ пользуется свойствомъ сивушныхъ маселъ переходить изъ богатыхъ алкоголемъ смѣсей вначалѣ лишь въ небольшихъ количествахъ, въ большемъ же количествѣ лишь тогда, когда содержаніе алкоголя во флегмѣ падаетъ до 15%; они выделяются тогда въ видѣ масла.

Изъ бѣдной алкоголемъ бражки сивушные масла перегоняются въ большомъ количествѣ въ самомъ началѣ, изъ сырого же спирта въ концѣ. Илгесъ въ своемъ приборѣ удаляетъ снизу изъ колонны для спирта флегму съ 15% спирта, охлаждаетъ ее въ промежуточномъ резервуарѣ такъ, что сивушные масла отдѣляются въ видѣ нерастворимыхъ капель, и непрерывно выпускаетъ ихъ. Сивушные масла первого погона также удаляются посредствомъ особаго приспособленія, такъ что аппаратъ очень сложенъ и работа съ нимъ очень трудна.

*Побочные продукты винокурения.* Остатокъ отъ перегонки бражки—барда, заключающая въ себѣ всѣ нелетучія составныя части затора (азотистыя вещества, углеводы, жиры и соли), имѣетъ большое значеніе для сельскаго хозяйства, какъ кормъ для молочнаго и убойнаго рогатаго скота и свиней. Недостаткомъ является высокое содержаніе воды въ бардѣ. Такъ какъ барда быстро киснетъ и портится, то ее необходимо употреблять свѣжей, какъ это и дѣлается на сельскохозяйственныхъ заводахъ.

Барда содержитъ:

|                                                     | Изъ картофеля<br>(Веревдъ и Моргентъ) | Изъ ржи<br>(Кюнь) | Изъ маиса<br>(Кюнь) |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|---------------------|
| Вода . . . . .                                      | 93,99%                                | 90,1%             | 90,6%               |
| Жиръ . . . . .                                      | 0,18 „                                | 0,9 „             | 1,0 „               |
| Клѣтчатка (волокна) . . . . .                       | 0,60 „                                | 0,9 „             | 1,0 „               |
| Зола . . . . .                                      | 0,78 „                                | 0,5 „             | 0,5 „               |
| Бѣлокъ . . . . .                                    | 1,16 „                                | 2,0 „             | 2,0 „               |
| Амиды . . . . .                                     | 0,29 „                                |                   |                     |
| Безазотистыя растворимыя экстрактивные вещества . . | 2,90 „                                | 5,6 „             | 4,9 „               |
|                                                     | 100,00%                               | 100,0%            | 100,0%              |

Иногда барда на промышленныхъ винокуренныхъ заводахъ выпаривается до-суха и переводится такимъ образомъ въ удобное для сохраненія и перевозки состояніе. Подобная высушенная хлѣбная барда содержитъ приблизительно 23% протеина (трудно переваримаго), 47% безазотистыхъ экстрактивныхъ веществъ, 6% жировъ и т. д. и 10% воды. Изъ патоки получается *паточная барда*, которая перерабатывается на паточный уголь или (что гораздо выгоднѣе), гдѣ есть спросъ, употребляется какъ хорошее удобреніе.

*Сивушные масла* примѣняются для выдѣленія изъ нихъ различныхъ спиртовъ для фруктовыхъ эфировъ, употребляемыхъ въ производствѣ конфетъ, а также въ мелкой химической индустріи.

### Уксусная кислота изъ спирта.

Лит.: *Bersch*, Essigfabrikation. 1896.—*Hoyer*, Die Essigbakterien. 1899.

4—10%-ная, не подвергавшаяся очисткѣ перегонкой, уксусная кислота,—„уксусъ“, употребляемый какъ приправа къ пище,—изготавливается путемъ окисленія спирта—прежде единственнаго источника уксусной кислоты. Для этого окисленія употребляются нѣкоторые виды бактерій, какъ напр. *Bacterium aceti* (стр. 418) и многіе другіе. Последнее время усиленно стремятся примѣнять для этой цѣли чистыя культуры соответственныхъ расъ.

Въ качествѣ *сырого матеріала* для спиртового уксуса употребляются вино, пиво, хлѣбные заторы и спиртъ. Чистый водный спиртъ не пригоденъ для этого, такъ какъ уксусный грибокъ, для своего роста, помимо спирта, требуетъ еще азотистыхъ веществъ и солей.

Въ Германіи существуетъ около 1000 небольшихъ заводовъ уксусной кислоты, которые потребили въ 1904/5-мъ году 151,000 гектолитровъ спирта (100%). Спиртовый уксусъ потребляется, главнымъ образомъ, какъ столовый уксусъ, но, кромѣ того, служить и для другихъ цѣлей, напр. для изготовленія свинцовыхъ бѣлилъ; съ другой стороны, и чистая крѣпкая уксусная кислота изъ дерева также идетъ въ продажу для кулинарныхъ цѣлей (стр. 315).

Для изготовленія *виннаго уксуса* во Франціи по орлеанскому способу употребляются дубовые бочки емкостью въ 2—4 гектол., съ отверстиями въ верхнемъ днѣ для циркуляціи воздуха. Бочки ставятся въ особыхъ помѣщеніяхъ при 20—25° и до  $\frac{1}{5}$  наполняются крѣпкимъ горячимъ уксусомъ, который проникаетъ въ дерево и уничтожаетъ его вкусовые вещества. Затѣмъ туда же вливаютъ 10 л. вина. Вскорѣ на поверхности жидкости образуется пленка, которая, быстро размножаясь, вызываетъ окисленіе. Тяжелая уксусная кислота опускается на дно, и на поверхности снова появляется спиртъ. 8 дней спустя опять вливаютъ 10 л. вина и т. д., пока бочка наполнится до половины. Тогда сливаютъ  $\frac{1}{3}$  готовнаго уксуса и снова начинаютъ прибавлять вино.

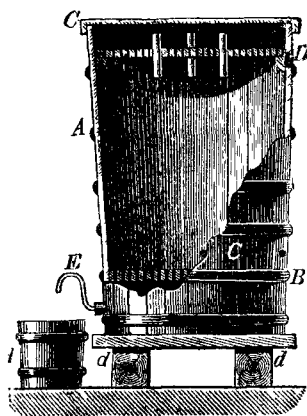


Рис. 224.

Для *ускоренной фабрикаціи уксуса*, изобрѣтенной въ 1823 г. Шюттенбахомъ, въ Германіи примѣняются особыя деревянные бочки (рис. 224) 1—2 м. въ діаметрѣ, 2—3 м. въ вышину, съ 2-мя рѣшетчатыми днами D и B. Пространство A наполняется буковыми стружками, на которыхъ хорошо развивается грибокъ. Сверху наливается предназначенная для окисленія спиртная жидкость и черезъ рѣшетчатое дно D съ помощью вертящихся крестовъ или короткихъ, прикрѣпленныхъ въ отверстіяхъ веревокъ медленно стекаетъ въ пространство A. Спиртная жидкость состоитъ изъ 6—10% алкоголя, къ которому прибавлено 20% готоваго уксуса и пива или солодовой вытяжки, представляющихъ питательныя вещества для грибовъ. Необходимый для окисленія воздухъ поступаетъ черезъ отверстія въ стѣнкахъ бочки, находящіяся надъ дномъ B, а выходитъ черезъ нѣсколько стеклянныхъ трубокъ, вставленныхъ въ дно D (теплая бочка въ данномъ случаѣ дѣйствуетъ подобно вытяжной трубѣ). Бочки эти стоятъ въ помѣщеніи, хорошо вентилируемомъ и отапливаемомъ, съ температурою въ 20—25°. Температура въ самихъ бочкахъ регулируется притокомъ какъ воздуха, такъ и спиртной жидкости и поддерживается на высотѣ 25—35°; для наблюденія за температурой вставляется термометръ.

Готовый уксусъ выпускается изъ нижняго пространства посредствомъ колѣнчатой трубки F; онъ долженъ еще содержать нѣсколько десятыхъ % спирта, такъ какъ при полномъ отсутствіи спирта грибокъ производитъ дальнѣйшее окисленіе уксусной кислоты. Обыкновенный уксусъ при ускоренномъ способѣ производства имѣетъ крѣпость въ 4—6%, винный уксусъ 6—10%; при примѣненіи болѣе крѣпкаго спирта нельзя получить болѣе крѣпкаго уксуса, такъ какъ уксусный грибокъ ослабѣваетъ или даже погибаетъ отъ дѣйствія 10—12% спирта. Но „двойной“ или даже „тройной“ уксусъ (12%) получается при вторичномъ вливаніи „простого“ уксуса вмѣстѣ со спиртомъ въ бочки, служащія для образованія уксуса. Выходъ равняется 80% теоретически вычисленнаго количества. Значительная часть спирта и уксусной кислоты испаряется. Часто происходятъ нарушенія процесса производства, особенно лѣтомъ; причины ихъ еще не вполне научились устранять. Не перегнанный уксусъ содержитъ, въ зависимости отъ сырого матеріала, различныя постороннія вещества. Винный уксусъ содержитъ винный камень и ароматическія вещества, которыя дѣлаютъ его особенно цѣннымъ какъ столовый уксусъ; хлѣбный и пивной уксусъ содержитъ декстрины и пентоны. Менѣе всего постороннихъ веществъ содержится въ спиртовомъ уксусѣ. Такому уксусу придаютъ ароматъ посредствомъ эфирныхъ маселъ или настаиванія на эстрагонѣ, гвоздикѣ, анисѣ, тминѣ и пр.; его окрашиваютъ въ красный цвѣтъ и консервируютъ посредствомъ нагреванія.

#### Молочная кислота.

Молочная кислота,  $\alpha$ -оксипропионовая,  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ , получается въ большихъ количествахъ при расщепленіи сахара съ помощью бактерій молочной кислоты. Послѣдніе годы многіе заводы готовятъ ее въ большихъ количествахъ, какъ техническую молочную кислоту; впервые это дѣло было поставлено Бе-



рингеромъ (Ингольгеймъ) по способу К. Вемера. Крахмалъ осахариваютъ солодовой вытяжкой, 10—20% растворъ по прибавленіи  $\text{CaCO}_3$  стерилизуютъ кипяченіемъ и сбраживаютъ при 50° съ помощью чистыхъ культуръ опредѣленныхъ расъ бактерій, при чемъ изъ  $\text{CaCO}_3$  обильно выдѣляется  $\text{CO}_2$ . Черезъ нѣсколько дней жидкость затвердѣваетъ въ кристаллическую кашицу, состоящую изъ молочно-кислой извести; ее прессуютъ и прибавляютъ сѣрной кислоты. Фильтратъ отъ гипса сгущаютъ выпариваніемъ въ вакуумѣ и выпускаютъ въ продажу въ видѣ буроватой жидкости съ содержаніемъ 40—80% кислоты.

Чистыя культуры молочныхъ бактерій изготовляются, какъ это имѣетъ мѣсто и при дрожжахъ, на отдѣльномъ заводѣ; при каждомъ новомъ броженіи задаютъ свѣжую культуру бактерій. Сохраненіе въ теченіе долгаго времени въ чистотѣ бродильныхъ чановъ (устраненіе бактерій маслянаго броженія) весьма затруднительно вслѣдствіе высокой температуры броженія. Броженіе въ чану емкостью въ 30—100 гектолитровъ длится 1—2 недѣли. Выходъ составляетъ 73% теоретическаго; техническая кислота не должна содержать декстриновъ, масляной кислоты и желѣза. Обыкновенно она состоитъ, главнымъ образомъ, изъ недѣятельной (*d+l*) молочной кислоты, но нѣкоторыя расы вырабатываютъ *d*-кислоту въ большемъ количествѣ, чѣмъ *l*-кислоту. Кромѣ свободной кислоты, въ продажѣ встрѣчаются еще кислая калиевая соль, „лактолинъ“ и сурьмянокалиевая соль „антимонинъ“. Въ Германіи производится свыше 1000 тоннъ молочной кислоты; 100 кгр. 50%-ной кислоты стбятъ около 40 марокъ. Примѣненіе молочной кислоты вмѣсто винной какъ протравы при крашеніи все болѣе и болѣе возрастаетъ; точно такъ же она идетъ какъ протрава въ кожевенномъ производствѣ и при производствѣ дрожжей въ винокуреніи.

---

## Красящія вещества.

Красящія вещества, или красители, представляют собой такія вещества, которые отражают или пропускают лишь часть лучей бѣлаго свѣта, а остальные поглощаютъ; не поглощенные лучи и дѣлаютъ тѣло окрашеннымъ въ какой-нибудь цвѣтъ. Цвѣтъ краски можетъ состоять какъ изъ простыхъ, такъ и изъ сложныхъ лучей; такъ синій цвѣтъ индиго состоитъ изъ синихъ и красныхъ лучей, цвѣтъ амміачнаго раствора сѣрнокислой мѣди — изъ синихъ и фіолетовыхъ лучей, красное же мѣдное стекло пропускаетъ лишь одни красные лучи.

Цвѣтъ красящаго вещества находится въ зависимости отъ природы освѣщающаго источника свѣта: при желтоватомъ свѣтѣ свѣчей или голубоватомъ свѣтѣ вольтовой дуги большинство окрашенныхъ веществъ обладаетъ нѣсколько другой окраской, чѣмъ при солнечномъ освѣщеніи. При разсматриваніи черезъ пластинку краснаго мѣднаго стекла такихъ тѣлъ, которые не отражаютъ соотвѣтственныхъ красныхъ лучей, тѣла эти кажутся черными. Часто бываетъ, что цвѣтъ, отражаемый тѣломъ, когда оно находится въ твердомъ состояніи, отличается отъ цвѣта, пропускаемаго тѣмъ же тѣломъ. Такъ, фуксинъ въ порошокъ обладаетъ краснымъ цвѣтомъ и въ кристаллахъ или въ растворѣ пропускаетъ также красные лучи, но отражаетъ (будучи взятъ въ кристаллахъ или въ компактныхъ массахъ) зеленый цвѣтъ. Нѣкоторые цвѣтныя вещества обнаруживаютъ въ растворѣ великолѣпную флуоресценцію, которая можетъ проявиться и въ окрашенныхъ ими тканяхъ, въ особенности въ шелковыхъ (эозины).

Все цвѣтныя вещества кажутся болѣе свѣтлоокрашенными въ томъ случаѣ, когда они превращены въ мельчайшій порошокъ, такъ какъ порошокъ отражаетъ много бѣлаго свѣта. Изслѣдованіе „спектра поглощенія“ можетъ дать весьма существенныя указанія для различенія красящихъ веществъ.

Рис. 225 представляетъ спектръ поглощенія кобальтоваго стекла (Vogel, Spectralanalyse). Полоса 2 представляетъ спектръ поглощенія свѣтлаго, а полоса 3 — спектръ поглощенія темно-окрашеннаго кобальтоваго стекла; полосы же 1 и 4 представляютъ графику спектральныхъ полосъ 2-й и 3-й. Вертикальныя линіи *G*, *F*, *b*, *E* и т. д. представляютъ темныя линіи солнечнаго спектра.

Различаютъ красящія вещества для крашенія и для печатанія тканей, для окраски кожи, перьевъ, дерева и для печатанія узорчатыхъ бумагъ и обоевъ; затѣмъ малярныя краски, краски для лаковъ, мылъ, маселъ, стеарина и воска; типографскія и литографскія краски и, наконецъ, краски для стекла и фарфора. При крашеніи тканей краска прежде всего должна растворяться въ водѣ, для того чтобы волокна могли пропитаться растворомъ и красящее вещество могло равномерно распредѣлиться во всей массѣ волокна; въ виду этого наиболѣе удобными являются растворимые органическіе красители. Для мыла и свѣчей наиболѣе пригодными являются растворимые въ спиртѣ органическіе красители. Малярныя краски обыкновенно нерастворимы: минеральныя — свинцовыя бѣлила, желѣзныя (охра, мумія), а также и органическія — карминовый лакъ; они называются масляными красками, если ихъ готовятъ растираніемъ съ льнянымъ масломъ — и водяными, или клеевыми, если расти-

раніе было произведено съ водой или съ растворомъ клея; красками для стекла и фарфора служить силикаты тяжелыхъ металловъ или же чистые металлы.

Всѣ краски можно подраздѣлять на слѣдующія двѣ главныя группы: а) минеральныя краски и б) органическія краски; какъ тѣ, такъ и другія могутъ быть „естественными“ и „искусственными“. Искусственные органическіе красители называются каменноугольными, смоляными красителями, такъ какъ они всѣ добываются изъ каменноугольной смолы. Краски для стекла и фарфора были рассмотрѣны раньше (см. стр. 240 и 259).

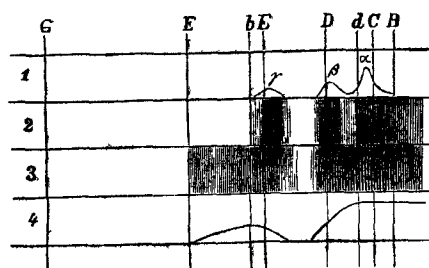


Рис. 225.

Очень прочными красителями для тканей являются индиговый (синій) и ализариновый (пунцовый). Съ технической точки зрѣнія они много превосходятъ мало устойчивые на свѣту, но болѣе красивые розилиновые красители и эозины. Многія изъ минеральныхъ красокъ *ядовиты*, напр. всѣ свинцовыя и мѣдныя, въ особенности же содержащія мышьякъ, вслѣдствіе чего употребленіе ихъ для многихъ цѣлей, напр. для питательныхъ веществъ и дѣтскихъ игрушекъ, безусловно воспрещается.

При техническомъ примѣненіи красокъ прежде всего обращается вниманіе на ихъ *прочность*. Почти всѣ минеральныя краски,—но зато очень немногія органическія,—являются устойчивыми по отношенію къ дѣйствію свѣта и воздуха; хорошіе красители тканей должны быть прочными на воду, кислоты и мыло, а красители для шерстяныхъ тканей должны быть еще прочными къ валянію, т. е. устойчивыми при валяніи съ мыломъ и содовымъ растворомъ.

## Минеральныя краски.

Лит.: *Gentile*, Farbenfabrikation (Mineral und Lackfarben), 1880.—*Zerr und Rübenkamp*, Farbenfabrikation, 1906.—*Munkert*, Die Normalfarben, 1905.

### Бѣлыя минеральныя краски.

*Свинцовыя бѣлила*. Для полученія бѣлыхъ масляныхъ красокъ самымъ важнымъ матеріаломъ являются свинцовыя и цинковыя бѣлила. Первые употреблялись какъ краска еще въ древности, а вторыя—лишь въ теченіе послѣднихъ десятилѣтій. Свинцовыя бѣлила суть основной углекислый свинецъ и состоятъ изъ 84—87%  $PbO$ , 11—14%  $CO_2$  и 1—2% воды; покровная способность ихъ громадна. Онѣ встрѣчаются въ продажѣ подъ названіями: *шифрейса*, *кремзервейса*, *перлвейса*, *кельнскихъ*, *магдебургскихъ бѣлилъ* и т. д.; весьма часто къ нимъ подмѣшаны тяжелый шпатъ, мѣлъ, гипсъ и глина.

Способы добыванія ихъ слѣдующіе:

а) *Голландскій способъ*. Свинцовые листы сворачиваютъ въ трубку и помѣщаютъ въ глиняные горшки, на внутреннихъ выступахъ ихъ; на днѣ горшковъ налить слой уксуса; сверху горшки прикрываютъ свинцовыми листами и ставятъ ихъ въ слой лошадиного навоза или въ вышелоченную одубину. Уксусная кислота медленно испаряется и образуетъ уксусно-свинцовыя соли, которые подъ дѣйствіемъ углекислоты, выделяющейся изъ навоза, превращаются въ основной углекислый свинецъ; освобождающаяся при этомъ уксусная кислота вновь образуетъ уксусно-свинцовую соль и т. д. По истеченіи нѣсколькихъ недѣль свинцовыя полосы оказываются покрытыми толстымъ слоемъ свинцовыхъ бѣлилъ. Способъ этотъ довольно неудобный, но примѣняется еще въ Голландіи.

б) *Нѣмецкій камерный способъ* (наиболѣе употребительный въ настоящее время) состоитъ въ томъ, что согнутые подъ угломъ свинцовые листы раскладываютъ на деревянныхъ рѣшетинахъ въ большихъ камерахъ, куда проводятъ пары уксусной кислоты и углекислоту; первые получаютъ нагрѣваніемъ въ мѣдныхъ кубахъ разведенной уксусной кислоты, а вторая—сжиганіемъ кокса. По истеченіи 8—10 недѣль при 60° свинцовые листы разбѣдаются, а дно камеры покрывается тонкимъ маслянистымъ слоемъ свинцовыхъ бѣлилъ. Въ случаѣ недостатка влаги, или если температура была слишкомъ высока, полученный продуктъ можетъ стать зернистымъ и желтоватымъ. Какъ при голландскомъ способѣ, такъ и при нѣмецкомъ полученные бѣлила подвергаютъ отмучиванію въ барабанахъ и чанкахъ, при чемъ уксусносвинцовая соль растворяется, а металлическій свинецъ остается въ осадкѣ; зернистыя части бѣлилъ самымъ тщательнымъ образомъ измельчаются. Затѣмъ продуктъ сушатъ въ сушильняхъ и часто сейчасъ же растираютъ съ льнянымъ масломъ. При всѣхъ этихъ работахъ необходимо избѣгать образованія пыли и вдыханія ея (экспау-сторы, губки для рта и носа).

с) По рациональному, *французскому* или *мокрому*, способу свинцовый глѣтъ растворяютъ въ уксусной кислотѣ до образованія основного уксуснокислаго свинца (три эквивалента  $PbO$  и болѣе растворяются въ одномъ эквивалентѣ кислоты) и затѣмъ въ прозрачный растворъ этой соли пропускаютъ  $CO_2$ ; средний уксуснокислый свинецъ остается въ растворѣ, а большая часть  $PbO$  выпадаетъ въ видѣ основной углекислой соли. Осадокъ отдѣляютъ фильтраціей, въ полученномъ фильтратѣ опять растворяютъ свинцовый глѣтъ, затѣмъ опять осаждаютъ  $CO_2$  и т. д. Свинцовыя бѣлила, полученные мокрымъ путемъ, обладаютъ меньшей кроющей способностью (благодаря большому содержанію углекислоты) и требуютъ болѣе масла при растираніи, чѣмъ бѣлила, полученные сухимъ путемъ.—Попытки изготавленія свинцовыхъ бѣлилъ электролитическимъ путемъ по Лукову въ заводскихъ размѣрахъ не привели къ положительнымъ результатамъ. Хвалятъ, впрочемъ, новый англійскій способъ Бишофа.

*Цинковыя бѣлила.* Недостатки свинцовыхъ бѣлилъ, ихъ свойство темнѣть отъ  $H_2S$ , а также ядовитость ихъ вызвали примѣненіе цинковыхъ бѣлилъ, которыя, состоя изъ окиси цинка, менѣе ядовиты, не измѣняютъ своего цвѣта отъ дѣйствія  $H_2S$  (сѣрнистый цинкъ—бѣлаго цвѣта), прекрасно кроютъ, но дороже свинцовыхъ бѣлилъ. Ихъ получаютъ перегонкой на коксѣ обожженной цинковой обманки и сжиганіемъ образующихся паровъ цинка; окись цинка собираютъ въ конденсаціонныхъ камерахъ. Она представляетъ настолько тонкій порошокъ, что нѣтъ надобности ни въ отмучиваніи ея, ни въ измельченіи. При масляной покраскѣ кладутъ обыкновенно грунтъ изъ свинцовыхъ бѣлилъ и сверху наводятъ цинковыми бѣлилами. Ихъ также примѣняютъ въ большомъ количествѣ при печатаніи бумаги и обоевъ и для окраски издѣлій изъ каучука.

*Литопонъ*—смѣсь сѣрнистаго цинка и сѣрноокислаго барія. Содержащие цинкъ колчеданные огарки подвергаютъ въ смѣси съ  $NaCl$  хлорирующему обжиганію въ муфельныхъ печахъ и выщелачиваютъ; растворъ этотъ освобождаютъ бѣлильной известью отъ  $Fe$  и  $Mn$ , а металлическимъ цинкомъ отъ  $Pb$  и  $Cd$ . Съ другой стороны, бѣлый тяжелый шпатъ прокаливаютъ съ углемъ и затѣмъ, растворивъ полученный сѣрнистый барій, смѣшиваютъ его съ цинковымъ растворомъ и  $Na_2SO_4$ . Осадокъ этотъ долженъ быть еще прокаленъ въ муфельѣ и затѣмъ выброшенъ въ холодную воду, дабы придать ему покровную способность.

Въ заключеніе его подвергаютъ мокрому размалыванію. Достоинство литопона опредѣляется по содержанію въ немъ количествъ (измѣняющихся) сѣрнистаго цинка; въ наилучшихъ сортахъ содержится около 30%  $ZnS$ .

*Баритовыя бѣлила* (blanc fixe) представляютъ осажденный сѣрноокислый барій. Естественный тяжелый шпатъ, какъ бы онъ ни былъ мелко истолченъ, не обладаетъ кроющей способностью; осажденный сѣрноокислый барій также мало пригоденъ для масляныхъ красокъ, но очень хорошъ для водяныхъ красокъ, напримѣръ для цвѣтной бумаги.—*Мѣлъ*,  $CaCO_3$ , встрѣчается массами въ природѣ, очищается отмучиваніемъ и находится въ продажѣ подъ названіемъ отмученнаго мѣла, вѣнскихъ бѣлилъ и т. д.; употребляется какъ водяная краска. Для масляныхъ красокъ онъ самъ по себѣ не годится, такъ какъ обладаетъ малой кроющей способностью. Измельченный известковый шпатъ и гипсъ также служатъ какъ бѣлыя краски.

Въ Германіи въ 1905-мъ году превышеніе вывоза надъ ввозомъ бѣлыхъ красокъ составило: 14,000 тоннъ свинцовыхъ бѣлилъ, 13,200 т. цинковыхъ бѣлилъ, 6,840 т. литопона и 4,400 т. баритовыхъ бѣлилъ, всего на сумму  $13\frac{1}{3}$  мил. марокъ (ввезено на 4,4 мил. марокъ, вывезено на 17,7 мил. марокъ).

## Красныя и краснобурыя минеральныя краски.

*Киноварь*— $\text{HgS}$ . Прекрасную ярко-красную краску представляет высокоцѣнившаяся еще въ древности киноварь, *Cinnabaris*, которая встрѣчается въ природѣ (горная киноварь), но чаще получается искусственнымъ путемъ. Киноварь, осажденная мокрымъ путемъ при обыкновенныхъ условіяхъ, аморфна и чернаго цвѣта. Въ видѣ же красныхъ кристалловъ ее получаютъ: а) сухимъ путемъ (Идрія, Китай), смѣшеніемъ равныхъ атомновѣсовыхъ количествъ ртути и сѣры во вращающихся барабанахъ и возгонкой буровато-черной смѣси въ чугунныхъ ретортахъ; вначалѣ возгоняется сѣра, а затѣмъ въ видѣ волокнистыхъ кристалловъ красная киноварь, которая послѣ обработки растворомъ поташа подвергается размолу; б) мокрымъ путемъ, такимъ, напримѣръ, способомъ: 300 частей ртути и 114 частей сѣры тщательно растираютъ и смѣшиваютъ и затѣмъ продолжительное время нагреваютъ съ 75 частями КОН и 400 частями воды при температурѣ въ  $50^{\circ}$ ; черезъ нѣсколько часовъ черная  $\text{HgS}$  внезапно или постепенно переходитъ въ свое ярко-красное видоизмѣненіе. Цѣны на киноварь измѣняются въ зависимости отъ красоты цвѣта краски.

*Сурикъ*,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , *Minium* древнихъ,—оранжево-краснаго цвѣта и менѣе ярокъ, чѣмъ киноварь, но онъ дешевле и весьма цѣнится за свою большую кроющую способность. Получается онъ осторожнымъ нагреваніемъ желтой порошкообразной окиси свинца (массикота, а не кристаллическаго свинцоваго глета); всего лучше годится для этого окись, получающаяся при добываніи нитритовъ (см. стр. 139). Осторожнымъ нагреваніемъ свинцовыхъ бѣлилъ можно получить сурикъ прекраснаго оранжеваго свѣта (парижская красная краска). Сурикъ употребляется для масляныхъ красокъ (въ особенности пригодна такая краска для покрытія желѣза съ цѣлью предохраненія отъ ржавчины), для замазокъ, для изготовленія флинтгласа, для глазурей и финифти. Вывозъ сурика изъ Германіи превысилъ ввозъ на 3 мил. марокъ.

*Желѣзная красная окись*,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Окись и гидратъ окиси желѣза встрѣчаются въ природѣ въ самыхъ разнообразныхъ видахъ: въ смѣси съ глиной, въ видѣ желтой, бурой, красной *охры*, краснаго мѣла, нюрнбергской красной, неаполитанской краски, желѣзнаго сурика, краснаго болюса и т. д. около Регенсбурга, въ Пассау, въ Италіи (откуда, послѣ обжиганія поступаетъ въ продажу подъ названіемъ *терра ди-сіенны*). Многіе изъ этихъ сортовъ охры подвергаются обжиганію, послѣ чего продуктъ оказывается болѣе темнымъ и плотнымъ. Искусственнымъ путемъ она получается на многихъ фабрикахъ въ Англіи и Германіи (*Линденъ-Ганноверъ*) (англійская красная, венеціанская красная) изъ колчеданныхъ огарковъ (смотри стр. 47 и 59). Она служитъ для дешевой покраски (какъ водяная, клеевая и рѣже масляная краска) желѣза, дерева, кораблей и т. д.; покровная способность ея значительна. *Терра ди-Сіенна* служитъ для „глазирования“ дерева; въ противоположность всѣмъ другимъ землистымъ краскамъ, она позволяетъ грунту просвѣчивать и употребляется такъ же, какъ „палисандровая краска“ для искусственной поддѣлки палисандроваго дерева.

*Пятисѣрнистая сурьма*,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , получается осажденіемъ изъ соли Шлиппе ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ ) дѣйствіемъ сѣрной кислоты; служитъ для окраски и для одновременнаго вулканизированія каучука.

## Желтыя минеральныя краски.

*Хромовая желть, кронъ*,  $\text{PbCrO}_4$ , средняя хромовосвинцовая соль, получается осажденіемъ раствора двуххромовокислаго калия растворомъ уксуснокислаго или азотнокислаго свинца или обработкой растворомъ двуххромовокислаго калия сѣрнокислаго свинца, представляющаго отбросъ на красильныхъ

фабриках; вмѣсто  $\text{PbSO}_4$  можно взять хлористый или основной углекислый свинецъ. Въ зависимости отъ температуры и состава растворовъ получаются всевозможные оттѣнки этой весьма цѣнной ярко-желтой краски, отъ сѣрно-желтаго до оранжево-желтаго цвѣта. Употребляется она въ живописи, при приготовленіи цвѣтной бумаги, при печатаніи обоевъ, книгъ и тканей. Азотно-кислый свинецъ даетъ болѣе свѣтлые оттѣнки, чѣмъ сѣрнокислый свинецъ. Продуктъ, обладающій чисто-желтымъ цвѣтомъ и дающій съ берлинской лазурью чисто-зеленый цвѣтъ, почти всегда содержитъ большую примѣсь сѣрнокислаго свинца, осаждающагося вмѣстѣ съ хромовокислымъ свинцомъ. *Хромовая красная краска*, хромотъ, хромовая киноварь представляетъ собой кристаллическую основную хромовосвинцовую соль  $(\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2)$ , которую можно получить, прибавляя концентрированнаго натроваго щелока или известковаго молока при температурѣ кипѣнія во время осажденія хромовой желти.

*Кадмевая желть*,  $\text{CdS}$ . Очень цѣнная дорогая краска, обладающая прекраснымъ желтымъ цвѣтомъ и употребляющаяся въ живописи акварелью и масляными красками и для туалетныхъ мылъ; отъ дѣйствія  $\text{H}_2\text{S}$  не чернѣетъ, какъ хромовая желть. — *Неаполитанская желть*, сурьмяная желть, есть сурьмянокислый свинецъ. — *Сусальное золото*,  $\text{SnS}_2$ , получается нагреваніемъ оловянныхъ опилокъ со ртутью, сѣрой и нашатыремъ; нашатырь и сѣрнистая ртуть улетучиваются, а двусѣрнистое олово остается въ видѣ золотисто-желтыхъ чешуекъ съ металлическимъ блескомъ. Оно употребляется для поддѣльной позолоты и бронзирования. Для той же цѣли служатъ обладающіе металлическимъ блескомъ *бронзовыя краски*, поступающія въ продажу изъ Фюрта и Нюрнберга, — отбросы, получаемые при механической обработкѣ металловъ, которые перетираются съ масломъ и нагреваются въ желѣзныхъ котлахъ. При этомъ вслѣдствіе поверхностнаго окисленія металла появляются разнообразныя „побѣжалыя цвѣта“ — желтые, красные, бурые, фіолетовые.

#### Синія и зеленныя минеральныя краски.

О самыхъ важныхъ синихъ минеральныхъ краскахъ, какъ ультрамаринъ, берлинская лазурь и шмальта, мы говорили уже выше, на стр. 151, 171 и 241. Подъ названіемъ „кобальтовой сини“ въ продажѣ находится соединеніе закиси кобальта и глинозема.

*Мѣдныя краски*. Въ природѣ встрѣчаются: синій минераль — *мѣдная горная лазурь*  $[\text{2CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$  и зеленый *малахитъ* — горная зеленъ  $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ , представляющіе оба основную углекислую мѣдь. Для полученія краски матеріалы эти измельчаютъ и отмучиваютъ. Употребляются онѣ, какъ клеевыя и водяныя краски, для разрисовки и покраски комнатныхъ помѣщеній. Приготовленные искусственнымъ путемъ (осажденіемъ) карбонаты находятся въ продажѣ подъ названіемъ „брауншвейгской зелени“.

Въ теченіе уже 100 лѣтъ приготовляются разнообразныя водныя окислы мѣди и поступаютъ въ продажу подъ названіемъ *бременской зелени* и *бременской сини*. Растворы сѣрнокислой мѣди и поваренной соли (свободныя отъ желѣза) оставляютъ стоять въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ съ мѣдными листами, вслѣдствіе чего получается полухлористая мѣдь и затѣмъ зеленый осадокъ хлорокиси мѣди. Этотъ осадокъ собираютъ, промываютъ, обливаютъ небольшимъ количествомъ соляной кислоты, такъ что лишь часть растворяется, и затѣмъ всю массу пересыщаютъ натровой щелочью. При соблюденіи определенныхъ условій получается объемистый осадокъ водной окиси мѣди прекраснаго ярко-голубого цвѣта, отличающейся отъ обыкновенной водной окиси мѣди. Бременская синь есть весьма цѣнная водяная и клеевая краска, не измѣняющаяся отъ извести. Растертая съ масломъ, она быстро принимаетъ зеленый цвѣтъ вслѣдствіе образованія мѣдныхъ солей жирныхъ кислотъ. Бременская зеленъ употребляется въ качествѣ масляной краски для жалюзи и деревянныхъ крышъ.

*Ярь-мѣдянка*, основная уксусно-кислая мѣдь. *Синяя французская ярь-мѣдянка* готовится слѣдующимъ образомъ: мѣдныя листы перекладываютъ послойно скипидарными виноградными выжимками и оставляютъ лежать нѣкоторое время. При промываніи водой она переходитъ въ зеленую болѣе основную соль, а средняя соль растворяется. Самой красивой мѣдной краской является

яркая *швейнфуртская зелень*, представляющая собой двойное соединеніе уксуснокислой и мышьяковистокислой мѣди  $(\text{CH}_3.\text{COO})_2\text{Cu} + \text{As}_2\text{O}_6\text{Cu}_3$ . Ее получаютъ, смѣшивая кипящіе растворы сѣрнокислой мѣди и мышьяковистаго натрія, затѣмъ подкисляютъ и даютъ отстояться; краска эта, хотя и обладаетъ прекраснымъ изумрудно-зеленымъ цвѣтомъ и устойчива на свѣту и на воздухѣ, однако запрещена во всей Германіи вслѣдствіе ея ядовитости и, если изготовляется, то только для вывоза въ другія страны.

*Хромовая зелень*,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , имѣетъ прекрасный зеленый цвѣтъ. Она представляетъ собой чистую окись хрома и получается прокаливаніемъ двуххромовокислаго калия съ сѣрой и послѣдующимъ затѣмъ выщелачиваніемъ, или же прокаливаніемъ хромовокислой закиси ртуті и употребляется, главнымъ образомъ, для окраски стекла и фарфора. Наилучшей зеленой краской можно считать *Гинетову зелень*, представляющую собой окись хрома съ небольшимъ содержаніемъ борной кислоты и получающуюся при умѣренномъ прокаливаніи двуххромовокислаго калия съ кристаллической борной кислотой и послѣдующемъ выщелачиваніи. Борная кислота отчасти улетучивается при прокаливаніи вмѣстѣ съ водяными парами, отчасти же выщелачивается вмѣстѣ съ калиемъ, такъ что при окиси хрома остается весьма немного борной кислоты. Она примѣняется для печатанія бумажныхъ денегъ и тканей.

Древняя *помпейская синь* есть известкомѣдный силикатъ, а *веронская зелень*—глинистый желѣзный силикатъ.

#### Коричневые и черные краски.

Коричневыми оттѣнками обладаютъ *окислы марганца*, взятые въ чистомъ видѣ или въ смѣси съ окислами желѣза. Естественной коричневой минеральной краской является турецкая, сицилійская и кипрская *умбра*, представляющая собой смѣсь изъ гидратовъ окиси алюминія, желѣза и марганца. Искусственную коричневую марганцевую краску, *бистръ*,  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ , можно получить дѣйствіемъ раствора бѣлильной извести на осажденный углекислый марганецъ. Употребляемая для водяныхъ и масляныхъ красокъ кельнская умбра—марганцовый препаратъ. Кассельскій бистръ состоитъ изъ землистаго бурого угля (главнымъ образомъ—гуминовыхъ веществъ).

*Черная краска*. Естественный *графитъ* служитъ для окраски въ черный цвѣтъ печей и для покраски желѣза. Тушь, типографская и литографская черныя краски, лаковая чернь и т. д.—состоятъ изъ сажи, мельчайшихъ частицъ углерода; кромѣ того, примѣняются, какъ черная краска: уголь изъ виноградныхъ отбросовъ, костяной уголь и т. д. Сажа, смѣшанная съ глиной, даетъ сѣрую шиферную краску; сѣрая цинковая краска, *цинкграу*, есть измельченная цинковая обманка.

#### Лаковые краски.

На ряду съ минеральными красками для водяныхъ, масляныхъ, типографскихъ и красокъ для живописи употребляются многочисленныя нерастворимыя органическія краски; по большей части это глиноземныя, баритовыя и др. соли красильныхъ кислотъ или же соли красильныхъ оснований; многія изъ нихъ будутъ упомянуты нѣсколько позже. Съ давнихъ временъ извѣстенъ *красный карминъ* (стр. 467), отличающійся великолѣпнымъ краснымъ цвѣтомъ и устойчивостью на свѣту, далѣе—крапповый или ализариновый лакъ (стр. 485). Необыкновенно красивы, но мало устойчивы на свѣту эозиновые лаки (стр. 477). Многія изъ этихъ нерастворимыхъ красокъ получаютъ осажденіемъ красителей на минеральное вещество, какъ то: сѣрнокислый барій, сѣрнокислый свинецъ или каолинъ. Такъ напр. готовятъ краски изъ нерастворимыхъ азосоединеній „нитранилиноваго краснаго“ (стр. 510) и „литоловаго“ краснаго; первый изъ нихъ полученъ комбинаціей діазотированнаго пара-нитранилина и  $\beta$ -нафтола, второй—изъ діазотированной  $\beta$ -нафтиламин-сульфоокислоты и  $\beta$ -нафтола; оба они прочны къ водѣ и свѣту и употребляются, напр., для садовой мебели и для вывѣсокъ. Употребленіе красныхъ лаковыхъ красокъ весьма распространено.

## Естественные органические красители.

Лит.: Н. Вире, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1900.

Органические красители, находящиеся въ готовомъ видѣ въ растеніяхъ и животныхъ, служатъ уже въ теченіе столѣтій, а нѣкоторыя даже въ теченіе тысячелѣтій, для окраски тканей. Примѣненіе ихъ въ послѣднія 30 лѣтъ значительно уменьшилось, вслѣдствіе появленія искусственныхъ органическихъ красителей. Въ настоящее время имѣютъ еще нѣкоторое значеніе индиго и сандалъ, но первое начинаетъ терять свое значеніе (какъ это было лѣтъ 35 тому назадъ съ краппомъ), такъ какъ открытъ способъ приготовлять его чисто искусственнымъ путемъ.

Въ Германіи превышеніе ввоза надъ вывозомъ составляло:

|                                      | 1890.          | 1905.           |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|
| Сандалъ . . . . .                    | 42,000 тоннъ   | 10,700 тоннъ    |
| Другія крас. дерева . . . . .        | 10,000 „       | 1,800 „         |
| Экстракты изъ крас. дерева . . . . . | 4,100 „        | 1,650 „         |
| Стоимость .                          | 10,2 мил. мар. | 2 1/4 мил. мар. |

### Синіе красители.

Индиго естественное смотри стр. 488.

Синій сандалъ, кампешевое дерево, древесина *Haematoxylon campechiense*, растущаго въ средней Америкѣ, буровато-краснаго цвѣта, съ запахомъ фіалокъ, привозится въ видѣ большихъ полѣнъ; кромѣ того, изъ него готовить экстракты, нагревая измельченную древесину съ водой и затѣмъ выпаривая экстрактъ въ вакуумъ-аппаратахъ.

Дерево это содержитъ гематоксилинъ,  $C_{16}H_{14}O_8$ ,—бесцвѣтное вещество, близкое къ гидрохинону и легко окисляющееся въ гематеинъ,  $C_{16}H_{12}O_8$ , который растворяется въ щелочахъ съ интенсивнымъ синевато-краснымъ цвѣтомъ; съ глиноземомъ даетъ синевато-фіолетовый осадокъ, съ окисью мѣди—синій, а съ желѣзомъ и хромомъ—черные осадки, составляющіе такъ называемые красильные лаки. Крашеніе ведутъ или при помощи опилокъ дерева, которые предварительно были смочены водой и подверглись слабому броженію и окисленію, или при помощи экстрактовъ послѣ предварительной протравы ткани; цвѣтъ окраски можетъ получиться самый разнообразный.

### Красные красители.

Краппъ, см. азтраценовые красители (стр. 485).

Фернамбукъ—бразильское, красное дерево—древесина различныхъ видовъ семейства *Caesalpinaceae* Бразиліи, содержитъ бесцвѣтное вещество—бразилинъ,  $C_{16}H_{14}O_5$ , весьма похожій въ химическомъ отношеніи на гематоксилинъ и растворяющійся въ щелочахъ съ краснымъ цвѣтомъ; на воздухѣ бразилинъ окисляется въ бразилеинъ,  $C_{16}H_{12}O_5$ , дающій съ глиноземомъ голубовато-красный, а съ хромомъ сѣровато-бурый лакъ. Сандалное дерево, привозимое изъ Ост-Индіи, близко по свойствамъ къ фернамбуковому дереву; въ немъ содержится санталинъ,  $C_{15}H_{14}O_5$ .

Красильные лишай. Лишай побережья Средиземнаго моря и Канарскихъ острововъ, какъ напримѣръ: *Rocella tinctoria*, *Lecanora tartarea*,—доставляютъ краситель орсейль. Заключающаяся въ этихъ лишаяхъ эритриновая кислота,  $C_{20}H_{22}O_{10}$  при обработкѣ основаниями, даетъ продукты распада: эритритъ,  $C_4H_8(OH)_4$ , орселлеву кислоту,  $C_6H_2(CN_2)(OH)_2COOH$  и орсинъ,  $C_6H_2(CN_2)(OH)_2$ ; послѣдній подъ дѣйствіемъ амміака и воздуха медленно переходитъ въ окрашенный въ фіолетовый цвѣтъ орсеинъ  $C_{28}H_{24}N_2O_7(?)$ . Лишай помѣщаютъ въ слегка прикрытыхъ желѣзныхъ ящикахъ, обливаютъ растворомъ амміака и затѣмъ, часто перемѣшивая, предоставляютъ все дѣйствію амміака и воздуха въ теченіе нѣсколькихъ недѣль. Въ продажу продуктъ поступаетъ въ видѣ тѣстообразной массы или въ видѣ водной вытяжки изъ нея, выпаренной въ вакуумъ и носящей названіе



французскаго пурпура или орселлеваго кармина; этотъ пурпуръ растворяется въ щелочахъ съ фіолетовымъ цвѣтомъ, а отъ кислотъ окрашивается въ красный цвѣтъ; съ щелочно-земельными и тяжелыми металлами онъ даетъ окрашенные лаки. Орсейль имѣлъ нѣкогда важное значеніе, какъ краска для шерсти, и теперь еще онъ изготовляется Петерсомъ (Хемницъ) въ небольшомъ количествѣ.

**Лакмусъ.** Тѣ же самые лишай, обработанные поташомъ и амміакомъ и предоставленные дѣйствію воздуха при нѣсколько иныхъ условіяхъ, даютъ красящее вещество—лакмусъ, представляющій кислоту, окрашенную въ красный цвѣтъ, которая со щелочами образуетъ соли синяго цвѣта. Лакмусъ не употребляется для окраски тканей.—**Персіо** есть препаратъ изъ шотландскихъ липавъ, похожій на орсейль.—**Сафлоръ**—высушенные лепестки цвѣтовъ *Carthamus tinctorius*—привозимый изъ Египта, Испаніи и Остѣ-Индіи, содержитъ **картаминъ**,  $C_{14}H_{16}O_7$ , окрашивающій въ розовый цвѣтъ; раньше его употребляли для крашенія шелка. Краска эта весьма чувствительна къ свѣту.—**Каротинъ**,  $C_{26}H_{38}$ , желтовато-красная краска моркови, представляетъ собой углеводородъ (рѣдкій случай окрашеннаго углеводорода); онъ служитъ, между прочимъ, для окраски масла и сыра.—**Альканна**, корни растенія *Alcanna tinctoria*, содержатъ красный краситель альканнинъ,  $C_{15}H_{14}O_4$ ; употребляется, между прочимъ, для подкраски жирныхъ маселъ, мазей, лаковъ, свѣчей, тинктуръ для волосъ и т. д., такъ какъ онъ растворимъ въ этихъ веществахъ и притомъ весьма устойчивъ къ свѣту.

**Кошениль**, краска животнаго происхожденія, въ прежнее время цѣнилась весьма высоко, какъ краска для шерсти. Красящее вещество добывается изъ кошенильнаго наѣкомаго *Coccus cacti* (Мексика), въ которомъ содержится около 10% карминовой кислоты,  $C_{22}H_{22}O_{13}$ . Для крашенія берутъ растертыхъ въ порошокъ наѣкомыхъ, изъ которыхъ вода извлекаетъ соединенія краснаго цвѣта; эти красители закрѣпляются на шерсти или въ видѣ глиноземнаго или одояннаго лака.—Продажный **карминъ** есть нерастворимое соединеніе кошенильнаго красителя, содержащее известъ и глиноземъ и богатое азотомъ; благодаря своему ярко-красному цвѣту онъ весьма цѣнится живописцами, а также какъ краска для косметикъ и кондитерскихъ товаровъ; растворяется въ амміакѣ. Другое наѣкомое, *Coccus lassa* (Остѣ-Индія), вызываетъ своими укусами выдѣленіе растеніемъ красной смолы, **гуммилака**, вытяжка изъ котораго растворомъ соды даетъ краску, похожую на карминъ, **лакъ-дей**. Остающаяся послѣ вытяжки смола есть шеллакъ.

Сокъ пурпурной улитки весьма высоко цѣнился въ древности. Его извлекали изъ различныхъ улитокъ Средиземнаго моря; въ началѣ сокъ этотъ безцвѣтенъ, но затѣмъ на воздухѣ онъ окрашивается въ красный цвѣтъ. По Витту, этотъ пурпуръ состоялъ изъ синяго индиго и мало устойчиваго краснаго красителя; сохранившіеся до настоящаго времени древнія ткани, окрашенные въ пурпуръ, имѣютъ теперь синевато-фіолетовый цвѣтъ.

## Желтые красители.

**Фустикъ**—желтое бразильское дерево изъ *Morus (Machura) tinctoria*—содержитъ **моринъ**,  $C_{13}H_{10}O_7$ , и не обладающій красящими свойствами **маклуринъ**,  $C_{13}H_{10}O_6$ . Первый даетъ съ глиноземомъ желтый лакъ и служитъ для окраски шерсти въ желтый цвѣтъ.—**Кверцитронъ** есть желтый порошокъ коры *Quercus tinctoria* Сѣверной Америки, содержитъ **кверцитринъ**,  $C_{21}H_{22}O_{12}$ , распадающійся при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ на изодульцитъ,  $C_6H_{14}O_6$ , и желтый кверцетинъ, флавинъ,  $C_{15}H_{10}O_7$ . Кверцитринъ и кверцетинъ образуютъ съ глиноземомъ и окисью олова желтые лаки и употребляются для крашенія шерсти и при ситцепечатаніи.—**Грушкя**, **желтыя ягоды**, **авиньонскія зерна**—содержатъ ксанторанинъ, распадающійся при дѣйствіи кислотъ на изодульцитъ и желтый **рамнетинъ**,  $C_{16}H_{12}O_7$ . Послѣдній даетъ при сплавленіи съ ѣдкимъ кали протокатеховую кислоту  $C_6O_3(OH)_2-COOH$  и обязанъ своимъ свойствомъ фиксироваться при помощи протравы существованію въ немъ двухъ находящихся въ орто-положеніи гидроксильныхъ группъ.

**Bay**, церва, желтянка (листья и стебли *Reseda luteola*), содержитъ **лутеолинъ**,  $C_{15}H_{10}O_6$ , при протравѣ съ алюминіевою солью краситъ въ прочный желтый цвѣтъ и употребляется для крашенія шелка.—**Куркума**, желтый корень, высушенный корень *Curcuma longa* изъ южной Азіи, содержитъ куркуминъ и отличается тѣмъ, что весьма прочно краситъ хлопчатобумажныя ткани безъ протравы; употребляется также для окраски шерсти и шелка, а также жирныхъ маселъ, коровьяго масла и воска.—**Орлеанъ** есть густое тѣсто, приготовляемое изъ плодовъ *Bixa Orellana* изъ южной Америки, содержитъ биксинъ,  $C_{23}H_{34}O_5$ , краситель оранжево-желтаго цвѣта; окраска напоминаетъ куркуму.—**Барбарисовый корень** содержитъ берберинъ,  $C_{20}H_{17}NO_4$ , который представляетъ собой единственную природную краску, обладающую основными (слабыми) свойствами; служитъ для окраски кож.—**Индійская желть**, ригѣе, изъ Остѣ-Индіи, эйксантиновокислый магній: цѣнится живописцами какъ устойчивая на свѣту желтая краска.

**Катеху**, кашу,—сгущенный экстрактъ различныхъ видовъ остѣ-индскихъ акацій, представляетъ собой бурюю аморфную массу. Въ ней содержится въ

большомъ количествѣ аморфная катеху-дубильная кислота и безцвѣтныя кристаллическія иглы катехина (катеховая кислота,  $C_{21}H_{20}O_9$ ). Катехинъ при сплавлении съ жѣдкимъ кали даетъ протокатеховую кислоту и флороглюдинъ. Составныя части катеху сами по себѣ — не красители, а становятся ими лишь при окисленіи; такъ, напримѣръ, съ двухромовокислымъ калиемъ катеху даетъ весьма прочную красивую коричневую окраску хлопчатобумажныхъ тканей, а съ растворомъ окиси желѣза — черную окраску шелка.

### Искусственные органическіе красители изъ каменноугольной смолы.

Лит.: *Nietzky*, *Chemie der organischen Farbstoffe*, 1906 (есть и русскій переводъ).—*Schultz-Julius*, *Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe*, 1902.—*Lehne*, *Tabellen*, 1906.—*Schultz*, *Chemie des Steinkohlenteers und der künstlichen organischen Farbstoffe*, 1900—1901.—*Friedländer*, *Patentlitteratur der Teerfarben*, 1877—1904.

Исторія разработки каменноугольной смолы начинается съ изслѣдованія ея Рунге, открывшимъ въ ней въ 1834-мъ году фенолъ и анилинъ. Анилинъ былъ впервые полученъ при сухой перегонкѣ индиго въ 1826-мъ году, а въ 40-хъ годахъ (Зининъ) нашли способъ добывать его изъ бензола каменноугольной смолы, каковымъ способомъ онъ добывается и въ настоящее время. Благодаря изслѣдованіямъ А. В. Гофманна (1843—1845), анилинъ вскорѣ сталъ однимъ изъ наиболѣе изслѣдованныхъ химическихъ соединенийъ.

При дѣйствіи окислителей анилинъ даетъ фіолетовокрасное вещество. Перкинъ въ Англіи въ 1856-мъ году впервые получилъ изъ него *моверинъ*, а Вергуанъ въ 1859-мъ году получилъ при дѣйствіи хлорнаго олова *фуксинъ*, такъ что ихъ обоихъ можно считать основателями производства красителей изъ каменноугольной смолы. Затѣмъ вскорѣ былъ открытъ голубой анилиновый, относительно котораго Гофманъ въ 1863-мъ году указалъ (также какъ и относительно открытаго имъ и Лаутомъ фіолетоваго анилиноваго), что ихъ слѣдуетъ разсматривать какъ производныя розанилина. Въ 1869-мъ году Гребе и Либерманъ получили искусственнымъ путемъ изъ антрацена ализаринъ, а въ 1874-мъ году Байеръ открылъ фталеины. Въ 1876-мъ году Е. и О. Фишеры выяснили строеніе розанилиновыхъ красящихъ веществъ и, благодаря этому, былъ между прочимъ открытъ зеленый малахитовый. Съ 1876-го года начали разрабатывать обширную область азо-красителей и съ 1884-го — группу красителей для безпротравнаго крашенія хлопчатобумажныхъ тканей. Въ 1898-мъ году Баденскому содо-анилиновому заводу удалось приготовить въ большихъ количествахъ искусственное индиго.

Открытіе громаднаго числа превосходныхъ новыхъ красителей создало новые пути въ производствѣ цвѣтныхъ и расцвѣченныхъ тканей. Красильщикъ, привыкшій работать по стариннымъ эмпирическимъ рецептамъ, увидѣлъ себя теперь вынужденнымъ бросить многое старое и основательно ознакомиться съ результатами научныхъ изслѣдованій, дающими блестящія, непосредственно ощутимыя матеріальныя выгоды; фабрикантъ красокъ долженъ былъ стать научно образованнымъ химикомъ, и такимъ образомъ въ Германіи началось сближеніе между научными изслѣдованіями въ области химіи и практикой — сближеніе, принесшее большую пользу какъ той, такъ и другой и вообще всей химической промышленности. Хотя первые дегтярные красители были открыты въ Англіи и Франціи и Германія первое время должна была закупать большую часть сырыхъ матеріаловъ въ Англію, тѣмъ не менѣе именно Германія (а затѣмъ и Швейцарія) стоитъ во главѣ производства красокъ, такъ какъ въ са-

момъ началъ развитія этого производства Германія мощно развила свою дѣятельность и въ этомъ развитіи приняли самое дѣятельное участіе выдающіеся германскіе химики, какъ Гофманнъ, Байеръ и др.

Искусственныхъ каменноугольныхъ красителей въ совокупности производится приблизительно на сумму 250 милліоновъ марокъ, при чемъ около  $\frac{3}{4}$  производства приходится на Германію. Всего въ Германіи около 20 фабрикъ, приготовляющихъ смоляные красители. Баденская фабрика анилина и соды въ Лудвигсгафенѣ на Рейнѣ, самая большая во всемъ мірѣ, основана въ 1865-мъ году съ акціонернымъ капиталомъ въ 21 милліонъ марокъ; на ней работаетъ 7500 рабочихъ, 197 химиковъ съ академическимъ образованіемъ, 95 инженеровъ и 709 торговыхъ служащихъ (1906 г.); фабрика красокъ (первоначально фирмы Бейера и К<sup>о</sup>) въ Эльберфельдѣ и Леверкузенѣ основана въ 1860-мъ году и по размѣрамъ близка къ первой. Обѣ эти фабрики соединились въ 1904-мъ году съ небольшою фабрикой въ Берлинѣ-Трептовѣ для совместнаго преслѣдованія своихъ интересовъ; съ другой стороны, создался другой союзъ большой фабрики Мейстера, Люціуса и Брюннинга въ Гёхстѣ (основанной въ 1862 г.) съ фирмой Касселла и К<sup>о</sup> во Франкфуртѣ-нм-Майнѣ. Всѣ эти фабрики изготовляютъ, кромѣ того, въ большихъ количествахъ надобные имъ сырые матеріалы: сѣрную и соляную кислоту, ѣдкій натръ, хлоръ и т. д.; они имѣютъ филиальныя отдѣленія въ другихъ странахъ. — Другія фабрики „анилина“, какъ напримѣръ, фабрики въ Гриссгеймѣ, Маннгеймѣ, фирмы Вейлера и К<sup>о</sup> получаютъ изъ сырого матеріала, доставляемаго перегонкой смолы, промежуточные продукты: чистый бензолъ, анилинъ, диметиланилинъ, нафталинъ, антраценъ и т. д.

Превышеніе вывоза красителей изъ Германіи надъ ввозомъ составляло въ 1905-мъ году:

|                                               |                             |
|-----------------------------------------------|-----------------------------|
| Ализарина (большую часть 20%-ая паста) . . .  | 9,260 тоннъ по 1660 марокъ. |
| Анилиновыхъ и другихъ смоляныхъ красителей. . | 34,800 „ „ 2750 „           |
| Анилиноваго масла и солей анилина. . . . .    | 17,800 „ „ 1230 „           |
| Индиго. . . . .                               | 10,900 „ „ 2300 „           |

Всего къ общему на сумму около 158 милліоновъ марокъ.

Прежнее превышеніе ввоза сырыхъ матеріаловъ изъ каменноугольной смолы въ настоящее время замѣнилось превышеніемъ вывоза благодаря усиленному развитію коксовальныхъ печей.

Искусственные органическіе красители почти всѣ принадлежатъ къ производнымъ бензола, нафталина, антрацена и хинолина и получаютъ лишь изъ составныхъ частей каменноугольной смолы. На прилагаемомъ рис. 226 представлено наглядно соотношеніе между стоимостью каменнаго угля—съ одной стороны и стоимостью полученныхъ изъ него первичныхъ продуктовъ: кокса, бензола, нафталина, антрацена, карболовой кислоты, пропиточныхъ маселъ, пека, сѣрнистого аммонія и ціанистаго калия и затѣмъ вторичныхъ продуктовъ—фуксина, индиго, ализарина и пикриновой кислоты. 1000 кгр. каменнаго угля доставляютъ 2,5 кгр. фуксина, 0,75 кгр. индиго, 0,2 кгр. ализарина и 0,2 кгр. пикриновой кислоты. Весьма характерно то, что удалось искусственно приготовить только два (но зато самые важные) естественные красители: *ализаринъ* и *индиго*.

Въ дальнѣйшемъ будетъ принято раздѣленіе смоляныхъ красителей на слѣдующія группы:

1. Производныя трифенилметана, розанилиновые красители, феноловые и красители изъ фталевой кислоты.
2. Азо-красители.
3. Антраценовые красители.
4. Индиго.
5. Сѣрнистые красители.
6. Красители различнаго характера: нитро-красители, хинолиновые, голубой метиленовый, сафранины, индулины, черный анилинъ и т. д.

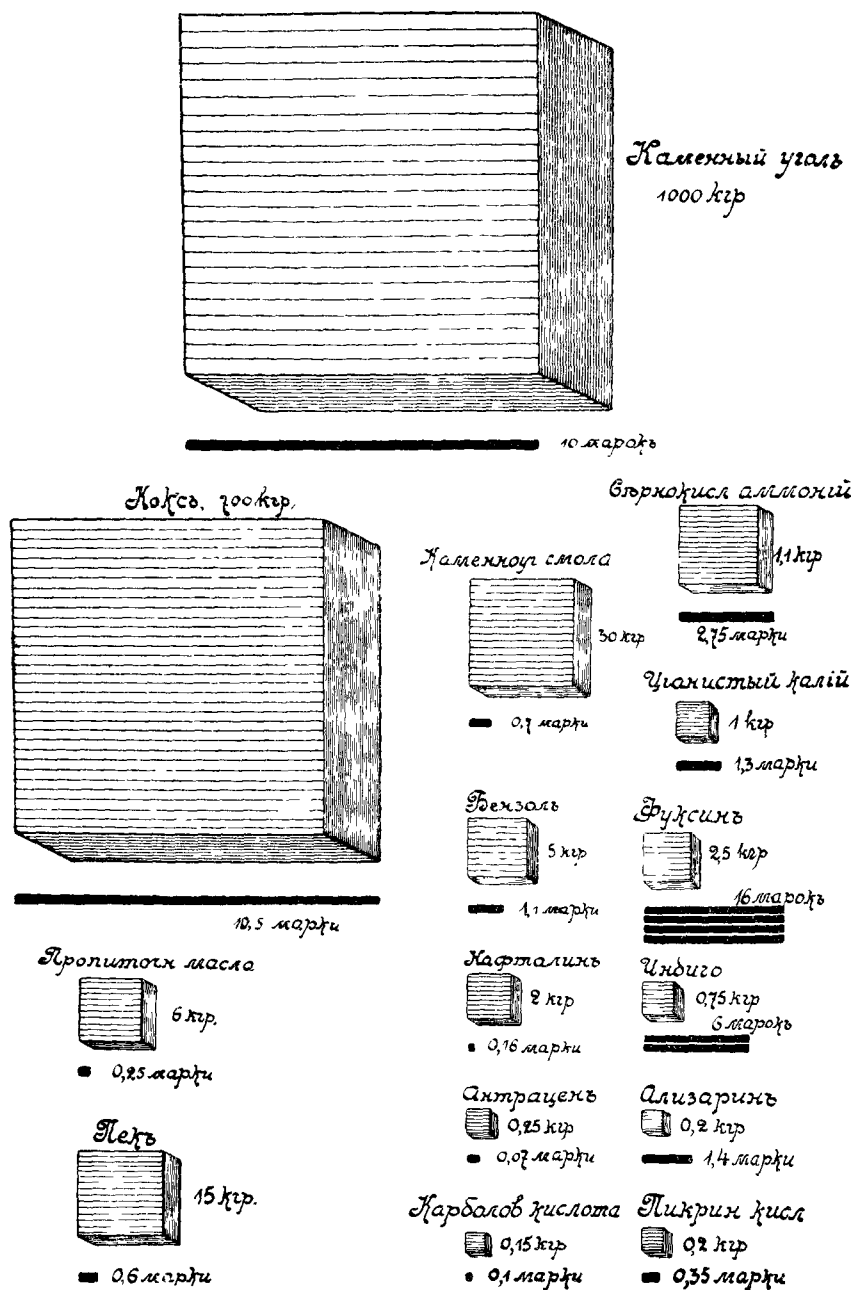


Рис. 226.

## Производные трифенилметана.

## а) Розанилиновые красители.

Исходным материалом для получения розанилиновых красителей являются анилин, толуидин, метиланилины и гомологи, которые получаются из бензола и гомологичных углеводородов каменноугольной смолы; при этом исходят из чистых углеводородов и превращают их прежде всего в нитросоединения.

*Нитробензол*,  $C_6H_5NO_2$ . Бензол (100 частей) помещают в чугунный, снабженный мешалкой, закрытый сосуд и при постоянном перемешивании медленно приливают смесь из азотной кислоты уд. вѣса 1,42—1,45 (115 частей) и 66%-ой серной кислоты (160 частей); при этом на одинъ объемъ бензола приходится полтора объема смеси. Вначалѣ эту смесь охлаждаютъ холодной водой, которая омываетъ сосудъ снаружн, къ концу же ее нагреваютъ до 80—90°; впрочемъ, при этомъ не должно происходить выдѣленія красныхъ паровъ; азотная кислота при этомъ используется вполне. По окончаніи реакціи жидкость раздѣляется на два слоя: болѣе легкій нитробензолъ снимаютъ съ нижняго слоя, промываютъ водой, удаляютъ продуваніемъ непрореагировавшій бензолъ; оставшееся масло очищаютъ перегонкой. Чистый „легкій“ нитробензолъ кипитъ при 206—207°.

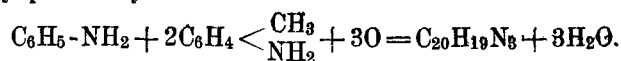
*Анилинъ, амидобензолъ, фениламинъ*,  $C_6H_5-NH_2$ . Нитробензолъ помещаютъ в чугунный цилиндръ, снабженный полой мешалкой, которая служить и для пропусканія паровъ, приливаютъ на 500 частей  $C_6H_5-NO_2$ —50 частей крѣпкой  $HCl$  и 200 частей  $H_2O$  и постепенно забрасываютъ черезъ воронку 500 частей желѣзныхъ опилокъ. При этомъ происходятъ слѣдующія реакціи:  $3Fe + 6HCl = 3FeCl_2 + 6H$  и  $C_6H_5-NO_2 + 6H = C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$ . Для реакціи, впрочемъ, достаточно гораздо меньшее количество соляной кислоты, чѣмъ этого требуетъ первое уравненіе; металлическое желѣзо само восстанавливаетъ въ присутствіи воды и небольшого количества  $FeCl_2$  (или  $CaCl_2$ ), окисляясь въ гидратъ окиси желѣза:  $2Fe + C_6H_5-NO_2 + 4H_2O = 2Fe(OH)_3 + C_6H_5-NH_2$ . Слѣдуетъ избѣгать избытка восстановительнаго матеріала. Когда реакція восстановления закончена, жидкость пересыщаютъ известковымъ молокомъ и отгоняютъ анилинъ въ струѣ пара. Изъ 100 частей бензола получаютъ около 150 частей нитробензола и 100 частей анилина. Восстановленіе нитробензола электролитическимъ путемъ также возможно, но въ заводской практикѣ оно еще не применяется.

Такимъ же образомъ получаютъ изъ толуола нитротолуолы  $C_6H_4<\overset{CH_3}{NO_2}$ , при чемъ получаютъ жидкій орто- и твердый пара-нитротолуолъ въ измѣняющихся относительныхъ количествахъ; точки кипѣнія ихъ соотвѣтственно 218° и 236°; мета-соединеніе образуется въ незначительномъ количествѣ. Оба нитротолуола раздѣляются другъ отъ друга кристаллизацией и фракционированной перегонкой въ вакуумѣ. При восстановленіи они даютъ амидотолуолы, толуидины.

Чистый анилинъ кипитъ при 182° и застываетъ при—8°; уд. вѣсъ его равенъ 1,0265 при 15°. Онъ растворяется въ 31 части воды и легко образуетъ съ кислотами соли; пары его ядовиты: они вызываютъ головокруженіе и потерю силъ, при чемъ губы синѣютъ. Различаютъ анилинъ для синихъ красителей, который представляетъ собой чистый анилинъ, и анилинъ для красныхъ красителей, представляющій собой смесь по одной молекулѣ анилина, орто- и паратолуидина.—Орто-толуидинъ есть жидкость и кипитъ при 199°, а пара-толуидинъ есть тѣло твердое, которое плавится при 45° и кипитъ при 198°.

Ф у к с и н ъ,  $C_{20}H_{19}N_3.HCl$ .

Этотъ великолѣпный кармазиново-красный анилиновый краситель, представляющій собой также исходной матеріалъ для полученія многихъ другихъ красителей, есть хлористоводородный розанилинъ. Основаніе розанилинъ,  $C_{20}H_{19}N_3$ , образуется окисленіемъ анилина для красныхъ красителей согласно слѣдующему эмпирическому равенству:



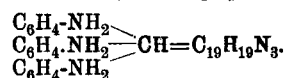
Изъ многочисленныхъ окислительныхъ веществъ самыми лучшими оказались мышьяковая кислота и нитробензолъ.

*Окисление мышьяковой кислотой.* 500 кгр. „краснаго“ анилиноваго масла смѣшиваютъ съ 750 кгр. сироповиднаго раствора мышьяковой кислоты въ 75° Вё и смѣсь нагрѣваютъ въ эмалированномъ чугунномъ котлѣ, снабженномъ мѣшалкой, термометромъ, отверстіемъ для отбирания пробъ, трубой для отвода выдѣляющихся газовъ и широкимъ спускнымъ краномъ для готоваго плава; нагрѣваніе производится медленно и доводится до 170—190°. При этомъ отгоняются вода и около  $\frac{1}{3}$  основаній. Расплавленная масса все болѣе и болѣе густѣетъ и окрашивается въ красный цвѣтъ, а часть мышьяковой кислоты восстанавливается въ мышьяковистую. Нагрѣваніе прекращаютъ, когда взятая проба оказывается достаточно интенсивно окрашенной. Готовую расплавленную массу выпускаютъ и по застываніи извлекаютъ водой въ котлѣ подъ давленіемъ; мышьяковокислый розанилинъ растворяется, а смола и мышьяковая кислота остаются въ остаткѣ. Растворъ смѣшиваютъ съ растворомъ поваренной соли и небольшимъ количествомъ соляной кислоты и оставляютъ охлаждаться, при чемъ выкристаллизовывается хлористоводородный розанилинъ, достаточно растворимый въ чистой водѣ и плохо растворимый въ растворѣ поваренной соли. Плохо развитые кристаллы сырого фуксина, содержащіе еще постороннія вещества и мышьяковыя соединения, очищаютъ перекристаллизовываніемъ изъ воды и отсаливаніемъ поваренной солью.

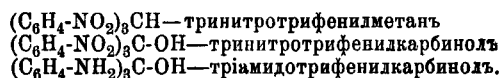
Получающіеся при этомъ отбросы содержатъ мышьякъ, вслѣдствіе чего ихъ нельзя прямо выбросить изъ завода, а надо переработать, что представляетъ большое затрудненіе для завода. Такъ какъ, кромѣ того, мышьякъ лишь съ большимъ трудомъ можетъ быть вполне удаленъ изъ фуксина, то въ большинствѣ случаевъ этому способу добыванія фуксина предпочитаютъ другой—способъ окисленія нитробензоломъ. Красное анилиновое масло окисляютъ нитробензоломъ и хлористымъ желѣзомъ, при чемъ въ такомъ же (какъ и при первомъ способѣ) котлѣ нагрѣваютъ 100 частей анилиноваго масла, нейтрализованнаго на  $\frac{2}{3}$  соляной кислотой, съ 40 частями нитробензола (нитротолуола) и 3 частями желѣзныхъ опилокъ; нагрѣваніе доводятъ до 180—190°. Кислородъ нитросоединенія дѣйствуетъ подъ влияніемъ гидрата окиси желѣза на основанія. Готовый расплавленный продуктъ перерабатывается какъ и при предыдущемъ способѣ и даетъ тѣ же главные и побочные продукты. Какъ по тому, такъ и по другому способу выходъ фуксина составляетъ  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  теоретическаго; одновременно получаютъ коричневые, желтые и синіе красители, каковы *хризанилинъ*  $C_{19}H_{15}N_3$ , производное акридина, хлористое соединеніе котораго, „фосфинъ“, въ нечистомъ видѣ называется „марронъ“, и синіе *индулины*; кромѣ того, получается также въ большомъ количествѣ смола, образованія которой нельзя избѣжать.

*Фуксинъ*, анилиновый красный, діамантъ-фуксинъ, серизъ, кристаллизуется въ большихъ кристаллахъ лишь въ чистомъ видѣ, съ трудомъ растворяется въ холодной водѣ, легко растворяется въ спиртѣ, давая пурпурово-красную окраску. Растворъ этотъ краситъ шелкъ и шерсть прямо, хлопчатобумажныя же ткани лишь послѣ протравленія ихъ таниномъ и рвотнымъ камнемъ; къ сожалѣнію, этотъ пигментъ весьма непроченъ на свѣту. При дѣйствіи ѣдкой щелочи изъ воднаго раствора фуксина выдѣляется неустойчивое основаніе ( $C_{20}H_{19}N_3$ ?) краснаго цвѣта, которое, присоединяя воду, быстро превращается въ безцвѣтное карбиноловое основаніе  $C_{20}H_{21}N_3O$ —розанилинъ. Цинковыя опилки съ уксусной кислотой легко восстанавливаютъ розанилинъ въ безцвѣтное основаніе—лейканилинъ,  $C_{20}H_{21}N_3$ .

*Химическое строеніе розанилина* (Эмиль и Отто Фишеры въ 1876-мъ году). Ни чистый анилинъ, ни чистый паратолуидинъ не образуютъ красителей при дѣйствіи окислителей, напротивъ, смѣсь 1-й мол. анилина, 1-й мол. ортолуидина и 1-й мол. паратолуидина при окисленіи даетъ розанилинъ,  $C_{20}H_{19}N_3$ ; двѣ же мол. анилина и 1 молекула паратолуидина даютъ низшій гомологъ—*парарозанилинъ*,  $C_{19}H_{17}N_3$ , который находится въ небольшомъ количествѣ въ продажномъ фуксинѣ. Этотъ парарозанилинъ, полученный въ чистомъ видѣ О. и Е. Фишерами, переходитъ при дѣйствіи водорода *in statu nascendi* въ *паралейканилинъ*,  $C_{19}H_{19}N_3$ , который тождественъ съ триамидотрифенилметаномъ:

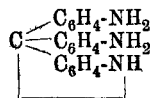


Этотъ паралейканилинъ можно черезъ діазо-соединеніе перевести въ углеводородъ *трифенилметанъ*  $C_{19}H_{16}=(C_6H_5)_3CH$ , и, наоборотъ, этотъ послѣдній твердый углеводородъ, получаемый синтетически изъ бензола, хлороформа и хлористаго алюминія, можетъ быть послѣдовательно переведенъ въ



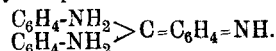
Триамидотрифенилкарбиноль, представляющий собой третичный спирт, есть парарозанилинъ; при дѣйствіи кислотъ безцвѣтное карбинольное основаніе переходитъ въ окрашенные соли безводнаго основанія.

Строеніе содержащагося въ окрашенныхъ соляхъ безводнаго основанія—парарозанилина—выражается обыкновенно слѣдующей формулой:



Ніецкій далъ этой формулѣ новое значеніе, рассматривая данное основаніе какъ производное *хинонимиды*,  $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}$ ; если же для хинонимиды взять болѣе правильную

формулу:  $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NN}$ , то формула красильнаго основанія будетъ слѣдующая:



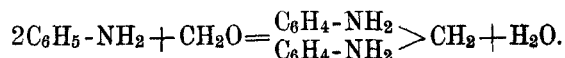
Кислота въ такомъ случаѣ присоединяется къ одному изъ трехатомныхъ атомовъ азота, образуя амміачную соль.

Гомологичный розанилинъ, какъ гидратъ, выразится слѣдующей формулой:



т. е. всѣ три амида находятся по отношенію къ группѣ (C-OH) въ пара-положеніи; эта послѣдняя группа (C-OH) образуется при полученіи фуксина путемъ окисленія метильной группы паратолуидина и соединяетъ вмѣстѣ три остатка ядеръ анилина, орто- и паратолуидина.

*Новый фуксинъ.* Синтезъ съ помощью *формальдегида* даетъ гораздо большій выходъ пигмента, чѣмъ старые способы добыванія его. Формальдегидъ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , конденсируется съ анилиномъ въ діамидодифенилметанъ (Гѣхстъ):



Полученный діамидодифенилметанъ затѣмъ смѣшиваютъ съ одной молекулой анилина (толуидина и т. д.) и окисляютъ нитробензоломъ, какъ это было указано раньше. По этому способу можно легко изготовить парафуксинъ и метилированные фуксины вплоть до гексаметилпарарозанилина; легче всего получается новый фуксинъ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{HCl}$ , заключающій остатки отъ трехъ молекулъ *о*-толуидина. Этотъ фуксинъ краситъ въ синевато-красный цвѣтъ и гораздо легче растворяется въ водѣ, чѣмъ обыкновенный фуксинъ, что весьма важно для техники крашенія.

*Кислотный фуксинъ*, фуксинъ S,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3(\text{SO}_2\text{-ONa})_2$ , натріевая соль дисульфокислоты розанилина. Чтобы превратить фуксинъ въ кислотный краситель, розанилинъ обрабатываютъ дымящейся сѣрной кислотой при  $120^\circ$  и получаютъ, главнымъ образомъ, дисульфо-кислоту розанилина. Полученный продуктъ выливаютъ въ воду, нейтрализуютъ известью, вслѣдствіе чего сѣрная кислота осаждается въ видѣ гипса, который можетъ быть отдѣленъ на фильтр-прессахъ; растворъ сульфоновокислого кальція разлагаютъ растворомъ соды, отфильтровываютъ углекислую известь, а растворъ натріевой соли выпариваютъ въ желѣзныхъ чашкахъ при помѣшиваніи до-суха. Соль легко растворяется въ водѣ и часто употребляется въ крашеніи.

### Г о л у б о й а н и л и н о в ы й.

Если въ розанилинъ ввести нѣсколько фенильныхъ группъ ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), которыя гораздо болѣе отрицательны, чѣмъ группы метильныя, то получается чисто

голубой краситель, впервые полученный Жираномъ и де-Леромъ и признанный Гофманномъ за трифенилрозанилинъ,  $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$ .

Для его полученія нагрѣваютъ до  $180^\circ$  смѣсь изъ розанилина (25) съ большимъ избыткомъ свободного отъ толудида анилина, „синяго анилинового масла“ (250) и съ бензойной кислотой (3). Большая часть анилина отгоняется прочь, часть же соединяется съ розанилиномъ, выдѣляя аммиакъ. Бензойная кислота при этомъ остается неизмѣненной; роль ея еще не выяснена, но она необходима для реакціи. Полученный продуктъ, не смѣшивающійся съ водой, частью нейтрализуютъ соляной кислотой, послѣ чего выкристаллизовывается хлористоводородная соль трифенилрозанилина. Болѣе трехъ фениловъ не можетъ быть введено въ молекулу розанилина.

Основной голубой анилиновый съ трудомъ растворяется въ водѣ и легче въ спиртѣ, вслѣдствіе чего его еще называютъ голубымъ спиртовымъ; онъ краситъ въ чисто голубой цвѣтъ, но примѣняется довольно рѣдко—для крашенія шелка. Гораздо большее значеніе имѣютъ его сульфокислоты, какъ кислотные красители. Трифенилрозанилинъ легко сульфонируется крѣпкой сѣрной кислотой; при  $50^\circ$  образуется моносulфо-кислота, а при  $90^\circ$ —трисулфо-кислота; въ продажѣ онѣ имѣются въ видѣ растворимыхъ въ водѣ натріевыхъ солей. Натріевая соль моносulфокислоты, называемая *голубымъ щелочнымъ*, употребляется, главнымъ образомъ, для крашенія шерсти, а натріевыя соли ди- и трисулфокислотъ, называемыя *голубымъ воднымъ*, употребляются, главнымъ образомъ, для крашенія хлопка (протрава рвотнымъ камнемъ и таниномъ).

#### Фиолетовый анилиновый.

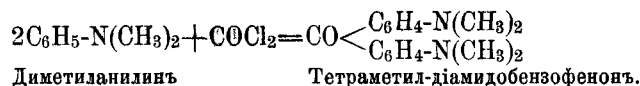
Если въ розанилинѣ замѣstitъ атомы водорода амидной группы радикалами метиломъ и этиломъ, то получаютъ прекрасные фиолетовые красители (Лаутъ—1861, Гофманъ—1863). Вначалѣ эти красители получали нагрѣваніемъ розанилина съ  $CN_3J$  или  $C_2H_5J$  (фиолетовый Гофманна), а затѣмъ стали примѣнять, вмѣсто дорогихъ іодистыхъ соединений, метиловый спиртъ съ соляной кислотой; въ настоящее же время исходятъ изъ диметиланилина  $C_6H_5-N(CH_3)_2$ , при чемъ сперва анилинъ метилируютъ, а затѣмъ окисляютъ полученный диметиланилинъ въ фиолетовый анилиновый. Этотъ краситель поднялъ промышленное значеніе метилового спирта.

*Фиолетовый метиловый.* Нагрѣвая анилинъ съ избыткомъ чистаго, свободного отъ ацетона, метилового спирта и небольшимъ количествомъ соляной или сѣрной кислоты, получаютъ диметиланилинъ; нагрѣваніе производятъ въ эмалированныхъ, герметически закрытыхъ котлахъ при  $180-200^\circ$ . Основанія отгоняютъ съ известью, а диметиланилинъ отдѣляютъ отъ примѣси анилина и монометиланилина фракціонированной перегонкой и нейтрализаціей или же вымораживаніемъ. Чистый диметиланилинъ плавится при  $+0,5^\circ$  и кипитъ при  $192^\circ$ . Это основаніе смѣшиваютъ съ  $\frac{1}{2}$  ч. сѣрнокислой мѣди, 6 ч. поваренной соли и небольшимъ количествомъ фенола и нагрѣваютъ смѣсь въ барабанахъ при помѣшиваніи и доступѣ воздуха въ теченіе нѣсколькихъ часовъ при  $60^\circ$ . Мѣдная соль (хлористая) является передатчикомъ кислорода; причины благопріятнаго дѣйствія фенола на реакцію еще не выяснены. Когда окисленіе закончено, то къ трудно растворимой соли полухлористой мѣди и фиолетоваго метиловаго прибавляютъ хлорнаго желѣза, которое превращаетъ мѣдную соль въ хлористую и переводитъ всю соль въ растворъ; изъ раствора же отсаливаютъ краситель въ видѣ хлористоводородной соли поваренной солью.

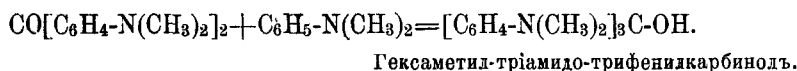
Фиолетовый метиловый поступаетъ въ продажу въ видѣ хлористоводородной соли и представляетъ собой смолу зеленоватаго цвѣта, которая съ водой и спиртомъ даетъ растворы великолѣпной фиолетовой окраски; онъ представляетъ собой смѣсь тетра-, пента- и гексаметил-парарозанилиновъ. Чѣмъ больше метильныхъ группъ содержится въ молекулѣ красителя, тѣмъ синеватѣе его оттѣнокъ; еще болѣе синий оттѣнокъ получается при введеніи электроотрицательнаго радикала бензила ( $C_6H_5-CH_2$ )—фиолетовый бензиловый. Для указанія на оттѣнки къ названію красителя прибавляютъ символы R, 2R и т. д. для красновато-фиолетовыхъ красителей и B, 2B до 7B—для синевато-фиолетовыхъ.



*Фиолетовый кристаллический*—фиолетовый 6В—отличается способностью легко кристаллизоваться и представляет собой хлористоводородную соль чистаго гексаметил-парарозанилина. По синтезу Керна (1883) его получают съ помощью хлорокиси углерода, фосгена,  $\text{COCl}_2$  (т. кип.  $+8^\circ$ ; получается соединеніемъ хлора съ окисью углерода на солнечномъ свѣту; вещество это готовятъ заводскимъ путемъ и въ жидкомъ состояніи разливаютъ въ желѣзные бутылки). При дѣйствіи фосгена диметиланилинъ конденсируется въ тетраметил-діамидобензофенонъ:

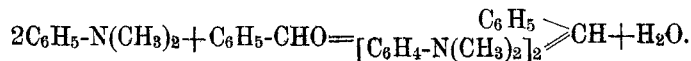


Послѣдній же при дѣйствіи пятихлористаго фосфора,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , а также  $\text{COCl}_2$  опять конденсируется съ диметиланилиномъ въ гексаметил-парарозанилинъ:

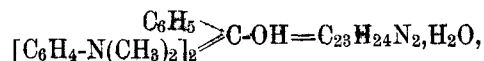


### З е л е н ы й   м а л а х и т о в ы й,

или зеленый горько-миндальный,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2, \text{HCl} + \frac{2}{3}\text{ZnCl}_2 + \text{aq.}$ , представляет собой прекрасный зеленый краситель, открытый въ 1877-мъ году О. Фишеромъ и Дѳбнеромъ. Для полученія его берутъ бензойный альдегидъ и диметиланилинъ и нагреваютъ ихъ на водяной банѣ съ конденсирующими веществами, при чемъ первые прямо соединяются въ тетраметил-діамидо-трифенилметанъ:



Тетраметил-діамидо-трифенилметанъ, „лейко-соединеніе зеленого малахитоваго“ при окисленіи перекисью свинца и соляной кислотой образуетъ красящее основаніе, тетраметил-діамидо-трифенилкарбиноль:



въ которомъ содержится лишь двѣ метиламидныя группы.

Краситель поступаетъ въ продажу въ видѣ прекрасныхъ зеленыхъ кристалловъ съ металлическимъ блескомъ, довольно легко растворимыхъ въ водѣ. Онъ красить въ голубовато-зеленый цвѣтъ, весьма экономиченъ и дешевъ, но не отличается прочностью.

Масло горькихъ миндалей—бензойный альдегидъ—получается нагреваніемъ подъ давленіемъ бензалхлорида,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHCl}_2$ , съ известковымъ молокомъ и выдѣляется изъ смѣси въ видѣ бисульфита. 40 частей масла горькихъ миндалей и 100 частей диметиланилина нагреваютъ въ теченіе долгаго времени при  $100^\circ$  съ 40 частями безводнаго хлористаго цинка или, еще лучше, съ крѣпкой соляной кислотой (взятой въ такомъ количествѣ, чтобы  $\frac{2}{3}$  диметиланилина было нейтрализовано). Полученное лейко-основаніе растворяютъ въ водѣ въ видѣ хлористоводородной соли и окисляютъ перекисью свинца съ уксусной кислотой (при охлажденіи) прямо въ основной краситель. Растворенный свинецъ осаждаютъ сѣрно-кислымъ натріемъ и затѣмъ выдѣляютъ краситель или въ видѣ двойной цинковой соли, прибавляя хлористаго цинка, или же въ видѣ щавелевокислой соли, дѣйствуя щавелевой кислотой.

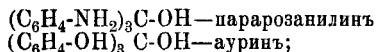
*Голубой патентованный*, дисульфокислота зеленого мета-окси-малахитоваго, получается изъ метанитробензойнаго альдегида и диметиланилина путемъ превращенія  $\text{NO}_2$  въ  $\text{OH}$ , сульфонированія и, наконецъ, окисленія. Краситъ шерсть въ прочный зеленовато-синій цвѣтъ и не измѣняется отъ щелочей,

вслѣдствіе *o*-положенія одной изъ сульфоновыхъ группъ по отношенію къ углеродному атому метана. Вещество это представляетъ собой весьма важный краситель и часто служитъ замѣнъ индигокармина.

*Аураминъ*,  $C_{17}H_{21}N_3.HCl$ , чисто-желтый основной краситель, довольно прочный къ свѣту, получается сплавленіемъ тетраметил-діамидо-бензофенона съ нашатыремъ; строеніе его какъ кетонида выражается формулой  $[C_6H_4-N(CH_3)_2]_2C=NH$ ; отъ дѣйствія кипящей воды онъ разлагается на амміакъ и кетонъ.

#### б) Фенольные красители.

Получаемые изъ фенола красители, *ауринъ* и *розовая кислота* составлены аналогично парарозанилину и розанилину, стоятъ въ такомъ же отношеніи къ фенолу, какъ послѣдніе къ анилину и являются также производными трифенилметана:

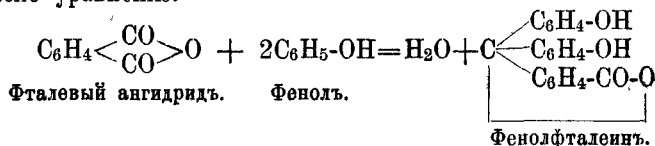


*ауринъ*, впрочемъ, неизвѣстенъ въ карбинольной формѣ, а существуетъ лишь какъ ангидридъ,  $C_{18}H_{14}O_3 = (C_6H_4-OH)_2 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown O \end{array}$  или  $(C_6H_4-OH)_2 = C = C_6H_4 = O$ . Розовая кислота,  $C_{20}H_{16}O_3$ , есть метилированный ауринъ.

Оба красителя получаютъ въ чистомъ видѣ изъ парарозанилина и розанилина обработкой ихъ въ водномъ растворѣ азотистой кислотой, при чемъ группы  $(NH_2)$  замѣщаются группами  $(OH)$ . При заводскомъ изготовленіи получается смолистая смѣсь аурина, розоловой кислоты и другихъ красителей, называемая *кораллиномъ*, путемъ нагреванія фенола (3) съ безводной шавелевой кислотой (2) и концентрированной сѣрной кислотой ( $1\frac{1}{2}$ ) до  $120-130^\circ$ ; нагреваніе продолжается до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе углекислоты. *Ауринъ* (кораллинъ) мало растворимъ въ водѣ, при чемъ окрашиваетъ ее въ оранжево-желтый цвѣтъ, легко растворяется въ щелочахъ съ малиново-краснымъ цвѣтомъ и образуетъ красильные лаки съ щелочно-земельными и тяжелыми металлами; эти лаки употребляются для печатанія обоевъ, но для крашенія тканей они слишкомъ непрочны. Ауринтрикарбоновая кислота (фіолетовый хромовый) красить хлопчатобумажныя ткани при хромовой протравѣ.

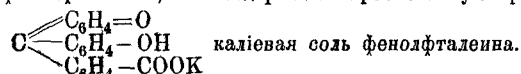
#### в) Красители, производные отъ фталевой кислоты: фталейны.

Фталейны, открытые въ 1871-мъ году Байеромъ, суть производныя трифенилметана и образуются конденсаціей ангидрида фталевой кислоты съ фенолами. Исходнымъ продуктомъ является *фенолфталейнъ*,  $C_{20}H_{14}O_4$ , который получается продолжительнымъ нагреваніемъ до  $120^\circ$  3-хъ частей ангидрида фталевой кислоты съ 4-мя частями фенола и 5-ю частями концентрированной  $H_2SO_4$  или  $ZnCl_2$ , согласно уравненію:

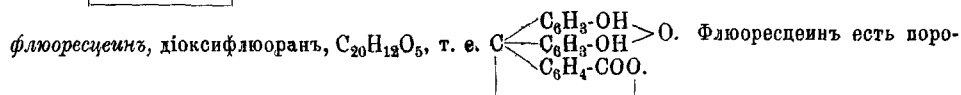


Фенолфталейнъ есть ангидридъ діокси-карбоксил-трифенилкарбинола,  $(C_6H_4-OH)_2 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown COOH \end{array}$ , т. е. ангидридъ такого тѣла, которое является одновременно и спиртомъ, и феноломъ, и кислотой и которое при дѣйствіи возстановителей превращается въ діокси-трифенил-метан-карбоновую кислоту  $(C_6H_4-OH)_2CH-C_6H_4-COOH$ . Фенолфталейнъ есть желтоватый кристаллическій порошокъ, мало растворимый въ водѣ и притомъ безъ всякой окраски ея, но легко растворяющійся въ щелочахъ съ интенсивнымъ пурпурово-краснымъ цвѣтомъ; онъ представляетъ собой лучший индикаторъ въ алкаиметріи и потому совершенно непригоденъ для крашенія тканей.

енныя щелочныя соли фенолфталеина имѣютъ, очевидно, другое строеніе, чѣмъ ценный фенолфталеинъ; онѣ содержатъ карбоксильную группу:

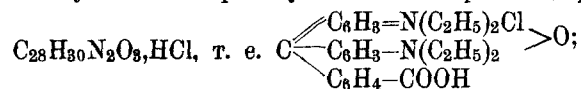


*Резорсинфталейнъ.* Резорсинъ, метадіоксибензолъ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , получаемый сплавленіемъ метабензол-дисульфокислоты съ ѣдкимъ натромъ, конденсируется при нагрѣваніи до  $190-200^\circ$  съ ангидридомъ фталевой кислоты (безъ всякихъ прибавокъ) въ резорсинфталейнъ,  $\text{C} \begin{cases} [\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{COO} \end{cases}$ ; послѣдній, послѣ отщепленія одной молекулы воды, переходитъ въ



шокъ свѣтло-коричневаго цвѣта, мало растворимый въ водѣ и легко растворимый въ щелочахъ съ великолѣпной зеленой флюоресценціей. При дѣйствіи на него брома въ щелочномъ растворѣ онъ даетъ *эозинъ*,  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{K}_2$ , который въ слабо подкисленномъ растворѣ легко краситъ шерсть и шелкъ въ замѣчательно красивый розовый цвѣтъ; шелкъ при этомъ проявляетъ еще флюоресценцію, вслѣдствіе чего этотъ пигментъ, появившійся въ 1874-мъ году, быстро приобрѣлъ выдающееся значеніе въ крашеніи шелка, несмотря на высокую въ то время цѣну (1 кгр.—800 марокъ). Изъ другихъ многочисленныхъ „эозиновъ“, называемыхъ также резорсинными красителями и представляющихъ продукты замѣщенія флюоресцеина, мы упомянемъ слѣдующіе: *эритрозинъ* (тетраіод-флюоресцеинкалій), *розовый бенгалскій* (тетраіод-дихлор-флюоресцеинъ), *флоксинъ* (тетрабром-дихлор-флюоресцеинъ) и *сафрозинъ* (динитро-дибром-флюоресцеинъ), а также монометилловый (этиловый) эфиръ, какъ на примѣръ *примрозъ* (спиртеозинъ). Послѣдніе эфиры, которые могутъ соединяться лишь съ однимъ атомомъ кадія, легко получаютъ этерификаціей и, очевидно, содержатъ группу  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ , соотвѣтственно строенію фенолфталеинкалия (см. выше). Всѣ эти эозины даютъ при крашеніи шелка прекрасныя розовыя окраски отъ желтовато-краснаго до синева-краснаго, но, къ сожалѣнію, весьма непрочны къ свѣту. Тѣмъ не менѣе искусству химиковъ удалось добиться полученія эозиновыхъ красителей, достаточно прочныхъ къ свѣту, а именно:

*Родаминовъ*, фталейновъ алкилированныхъ мета-амидофеноловъ (Бад. заводъ анилина и соды). Такъ, на примѣръ, сульфонируя діэтиланилинъ и сплавляя полученную метасульфокислоту,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$  съ ѣдкимъ натромъ, получаютъ діэтил-мета-амидофенолъ; фенолъ этотъ легко конденсируется съ ангидридомъ фталевой кислоты. Дѣйствуютъ также діэтиламиномъ на хлористый флюоресцеинъ. Краситель этотъ поступаетъ въ продажу въ видѣ хлористоводородной соли:



этотъ основной краситель краситъ шелкъ въ прекрасный, розовато-красный флюоресцирующій цвѣтъ, можетъ также красить хлопчатобумажныя ткани и имѣетъ вообще широкое примѣненіе.

*Галлеинъ*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_7$ . Если нагрѣвать галловую кислоту,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$ , съ ангидридомъ фталевой кислоты до  $190-200^\circ$ , то образуется галлеинъ, при чемъ получающійся вначалѣ пирогаллолфталеинъ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8$ , отщепляетъ вслѣдствіе окисленія  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ . Галлеинъ кристаллизуется изъ спирта въ кристаллахъ съ зеленоватымъ отливомъ, растворяется въ щелочахъ, окрашивая ихъ въ синева-фіолетовый цвѣтъ и даетъ съ глиноземомъ и окисью хрома сѣровато-фіолетовыя лаки, представляющіе прочныя красители для хлопчатобумажныхъ тканей. Еще важнѣе *церулеинъ*, зеленый антраценовый,  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_6$ , получаемый изъ галлеина нагрѣваніемъ послѣдняго съ 20-ти-кратнымъ количествомъ крѣпкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при чемъ происходитъ отщепленіе воды. Этотъ краситель есть производное антрахинона и по своему примѣненію и прочности онъ близокъ къ ализарину. Онъ представляетъ собой синева-черный порошокъ, нерастворимый въ большинствѣ растворителей и растворимый въ щелочахъ, съ зеле-

новато-синимъ цвѣтомъ: лаки, которые онъ образуетъ съ глиноземомъ и хромомъ, даютъ оливково-зеленую окраску, прочную къ свѣту и мылу. Это—одинъ изъ немногихъ прочныхъ зеленыхъ красителей; въ продажѣ находится въ видѣ нерастворимой въ водѣ пасты или растворимаго бисульфитнаго соединенія—церулеинъ S (см. антраценовые красители).

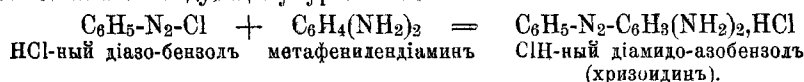
### Азо-красители.

Число азо-красителей весьма велико; многія сотни ихъ находятся уже въ продажѣ и къ нимъ постоянно прибавляются новые и новые представители. Нѣкоторые изъ нихъ весьма прочны, другіе—менѣе. Въ теченіе нѣсколькихъ десятилѣтій хорошіе красители постепенно были отсортированы отъ плохихъ, временный успѣхъ которыхъ объясняется лишь прелестью новизны. Заслуга открытія этой области красителей принадлежитъ прежде всего П. Гриссу, который открылъ и разработалъ діазо-соединенія и многіе азо-красители, а затѣмъ Каро и Витту, открывшимъ и введшимъ въ технику въ 1876-мъ году хризидинъ.

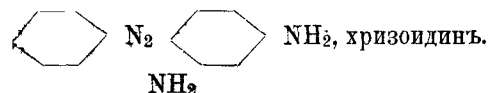
Азо-соединенія содержатъ два одноатомныхъ радикала въ соединеніи съ двуатомной группой *азо*, состоящей изъ двухъ атомовъ азота ( $N_2$ ). Самое простое азо-соединеніе есть азо-бензолъ,  $C_6H_5-(N_2)-C_6H_5$ , краснаго цвѣта; это соединеніе, впрочемъ, не есть краситель: красители могутъ быть получены изъ него лишь введеніемъ группъ амида и гидроксила. Самый простой азо-краситель есть амидоазобензолъ, желтый анилиновый:  $C_6H_4(NH_2)-N_2-C_6H_5$ .

Технически азо-красители получаютъ дѣйствіемъ діазо-соединеній на фенолы или амины въ щелочномъ или нейтральномъ растворѣ. Предварительно получаютъ діазо-соединеніе; для этого растворяютъ ароматическое амидо-соединеніе въ двойномъ эквивалентномъ количествѣ соляной кислоты и, охлаждая смѣсь льдомъ, приливаютъ растворъ одного эквивалента азотистокислаго натрія. Полученіе такого раствора столь же легко, какъ, наоборотъ, трудно полученіе твердыхъ діазо-соединеній; въ большинствѣ случаевъ необходимо охлажденіе льдомъ. Растворенное діазо-соединеніе смѣшивается затѣмъ съ щелочнымъ растворомъ какого-нибудь ароматическаго фенола, нафтаола или нейтральнымъ растворомъ аминовъ или солей сульфокислотъ безчисленныхъ толуидиновъ, ксилидиновъ, фенилендіаминовъ, нафтиламиновъ, при чемъ обыкновенно тотчасъ же появляется интенсивное окрашиваніе, которое и указываетъ на образованіе азо-красителя. Въ большинствѣ случаевъ краситель осаждается и можетъ быть вполне выдѣленъ отсаливаніемъ хлористымъ натріемъ.

Хлористый діазо-бензолъ, напримѣръ, реагируетъ съ мета-фенилен-діаминъ согласно слѣдующему уравненію:



При этой реакціи происходитъ перегруппировка: весьма неустойчивая и рыхло связанная діазо-группа— $N_2$ —переходитъ въ изомерную, болѣе прочную также двухатомную азо-группу. Діазо-группа становится всегда къ присоединяемому амину (фенолу) въ *пара*-положеніе въ томъ случаѣ, когда соотвѣствующій *пара*-положенію атомъ водорода не замѣщенъ еще; въ противномъ же случаѣ она становится въ *орто*-положеніе. Въ хризидинѣ оба амида находятся въ *мета*-положеніи и одинъ изъ нихъ въ *пара*-положеніи къ азо-группѣ ( $N_2$ ):



Азо-красители подраздѣляются на: а) основные, б) кислотные, в) красящіе съ протравами, г) діаминовые и е) „ледяные“ красители. Преобладающіе цвѣта

ихъ желтые, коричневые и красные, но путемъ усложненія молекулы можно получить также многочисленныя синіе и черныя. Красныя красители заняли мѣсто орсейли и кошенили, желтые протравныя заняли мѣсто грушки и т. д., а черныя конкурируютъ съ чернымъ изъ кампешеваго дерева. Большинство употребляемыхъ въ красильномъ производствѣ азо-красителей суть сульфокислоты ихъ; обыкновенныя кислотныя красители красятъ лишь шерсть въ кислой ваннѣ. Среди діаминовыхъ и „ледяныхъ“ красителей, наоборотъ, встрѣчаются весьма цѣнные красители хлопчатобумажныхъ тканей, которые весьма легко красятъ эти ткани въ среднихъ растворахъ и безъ протравы.

*Амидо-азобензолъ*,  $C_6H_5-(N_2)-C_6H_4-NH_2$ , кристаллизуется изъ спирта въ золотисто-желтыхъ иглахъ, растворяется въ кислотахъ, окрашиваясь въ красный цвѣтъ и образуя нестойкія соли; окраска, производимая имъ, весьма непрочна. Лучше краситъ *желтый кислотный или прочный*, амидо-азобензол-дисульфокислый натрій,  $C_6H_4(SO_3Na)-(N_2)-C_6H_3(NH_2)$  ( $SO_3Na$ ); онъ получается нагреваніемъ вышеуказаннаго основанія съ дымящейся серной кислотой и переводомъ полученной кислоты въ натріевую соль. Какъ соль, такъ и свободная кислота легко растворимы въ водѣ.

*Хризоидинъ*, діамидоазобензолъ,  $C_6H_5-(N_2)-C_6H_3(NH_2)_2$ , получается изъ хлористаго діазобензола и метафенилендіамина. Свободное основаніе желтаго цвѣта и мало растворимо; обыкновенная соль съ одной молекулой HCl кристаллизуется въ темно-красныхъ октаэдрахъ или кроваво-красныхъ иглахъ. Хризоидинъ краситъ въ оранжево-желтый цвѣтъ, мало прочный и употребляется лишь для образованія оттѣнковъ.

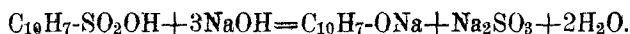
*Триамидоазобензолъ*, Коричневый Бисмаркъ (Бисмаркбраунъ) или фениленовый, везувинъ,  $H_2N-C_6H_4-(N_2)-C_6H_3(NH_2)_2$ , получается въ нечистомъ видѣ изъ мета-фенилендіамина дѣйствіемъ на него воднымъ растворомъ азотистой кислоты. Его хлористоводородная соль краситъ въ коричневый цвѣтъ хлопокъ и кожу. Реакція на присутствіе азотистой кислоты въ питьевой водѣ дѣйствіемъ метафенилендіамина объясняется образованіемъ именно этого интенсивно окрашеннаго вещества.

*Оранжевый метиловый*, или *метилоранжъ*, диметил-амидо-азобензолъ,  $C_6H_5-N_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$ , получается изъ хлористаго діазобензола и диметиланилина; въ видѣ основанія этотъ краситель имѣетъ желтый цвѣтъ и употребляется, между прочимъ, для окраски коровьяго масла. Съ минеральными кислотами онъ образуетъ окрашенныя въ фіолетовый цвѣтъ соли;  $CO_2$ ,  $H_2S$  и другія слабыя кислоты не измѣняютъ его окраски, вслѣдствіе чего онъ и употребляется въ качествѣ индикатора при анализѣ соды. Моносульфокислота его, полученная изъ діазо-сульфаниловой кислоты и диметиланилина, находится въ продажѣ въ видѣ натріевой соли, которая называется „гелантиномъ“; она также служитъ индикаторомъ.

*Оранжевый дифениламиноновый* получается изъ діазо-сульфаниловой кислоты и дифениламина; другія названія его—тропеолинъ, оранжевый IV; шерсть окрашивается имъ въ оранжево-желтый цвѣтъ. Изомерная мета-діазобензол-сульфокислота даетъ съ дифениламинономъ *желтый метаниловый*, тропеолинъ G, дающій чистые желтые тона и прочный въ мытьѣ.

*Гартразинъ*, желтый краситель, близко стоящій къ азокрасителямъ, отличается красотою и прочностью къ свѣту; получается изъ фенил-гидразин-сульфокислоты и діоксивинной кислоты.

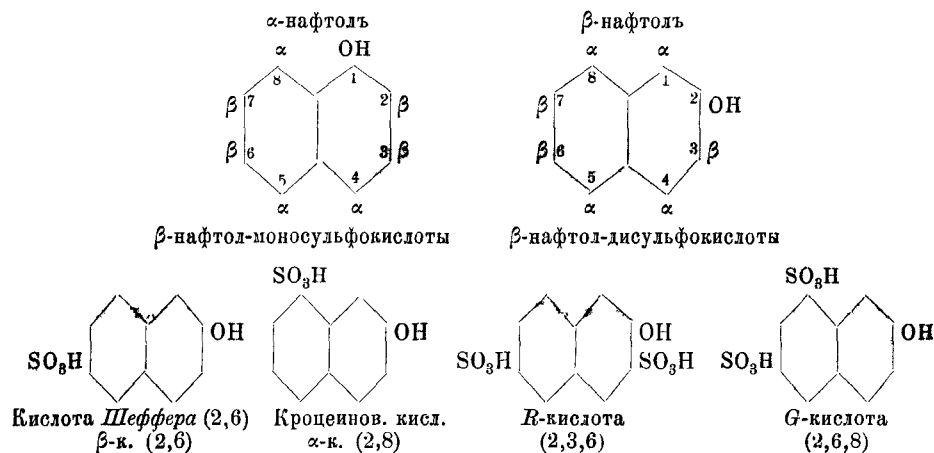
Еще большее значеніе получили азо-красители тогда, когда для приготовленія ихъ стали примѣнять *нафталинъ* и его производныя, въ особенности нафтолы, нафтиламины и ихъ многочисленныя сульфокислоты. Благодаря этому нафталинъ, заключающійся въ большомъ количествѣ въ каменноугольной смолѣ (см. стр. 295) и не имѣвшій до того времени никакой цѣны, сталъ пріобрѣтать все большее и большее значеніе и интересъ. Нафталинъ,  $C_{10}H_8$ , при нагреваніи съ одной частью крѣпкой  $H_2SO_4$ , даетъ двѣ изомерныхъ моносулфокислоты,  $C_{10}H_7-SO_2OH$ , при чемъ при нагреваніи до  $100^\circ$  онъ преимущественно даетъ  $\alpha$ -соединеніе, а при нагреваніи до  $160^\circ$  онъ образуетъ болѣе  $\beta$ -соединенія; обѣ кислоты раздѣляются другъ отъ друга при помощи ихъ натріевыхъ солей. Будучи сплавлены съ ѣдкимъ натромъ, эти сульфокислоты даютъ оба *нафтола*,  $C_{10}H_7-OH$ :



Въ желѣзныхъ котлахъ при постоянномъ помѣшиваніи сплавляютъ подъ давленіемъ одну часть сульфокислаго натрія съ двумя частями ѣдкаго натра въ концентрированномъ водномъ растворѣ; температуру доводятъ выше  $200^\circ$ . Готовый плавъ растворяютъ въ водѣ,

осаждают нафтол сѣрной кислотой и очищают его перегонкой изъ желѣзныхъ ретортъ съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ или безъ него. Оба нафтола—твердыя тѣла, трудно растворимыя въ водѣ, легко—въ щелочахъ; они обладаютъ болѣе сильнымъ кислотъ характеромъ, чѣмъ обыкновенный феноль;  $\alpha$ -нафтолъ плавится при  $95^\circ$  и кипитъ при  $279^\circ$ ,  $\beta$ -нафтолъ плавится при  $121^\circ$  и кипитъ при  $286^\circ$ . Въ красильномъ дѣлѣ болѣе важное значеніе имѣетъ  $\beta$ -нафтолъ.

Изъ нафтоловъ можно получить многія весьма важныя сульфокислоты. Если на  $\beta$ -нафтолъ подѣйствовать сѣрной кислотой, то сначала получаютъ двѣ изомерныя моносульфокислоты, кислота *Шеффера* и *кроцеиновая* кислота; первая образуется преимущественно при болѣе высокой температурѣ. Эти кислоты получаютъ точно такъ же, какъ изъ фенола получаютъ орто- и болѣе постоянная парафенол-сульфокислота. Ихъ раздѣляютъ съ помощью ихъ двуназріевыхъ солей (способъ, который впервые удался Байеру въ 1881-мъ году, что и привело къ полученію алаго кроцеинового). При дальнѣйшемъ дѣйствіи сѣрной кислоты получаютъ двѣ изомерныя  $\beta$ -нафтолдисульфокислоты, раздѣленіе которыхъ выработано Баумомъ. Одну изъ нихъ называютъ *R*-кислотой, а другую—*G*-кислотой; онѣ даютъ цѣлый рядъ пунцовыхъ красителей, создавшихъ славу завода въ Гёхстѣ. Кроцеиновая кислота и *G*-кислота съ бѣльшимъ трудомъ соединяются съ діазо-соединеніями, чѣмъ ихъ изомеры. Формулы этихъ сульфокислотъ и обоихъ нафтоловъ имѣютъ слѣдующій видъ:



Оба *нафтиламина*,  $C_{10}H_7-NH_2$ , могутъ быть получены изъ нафтоловъ нагреваніемъ ихъ подъ давленіемъ съ амміакомъ въ присутствіи хлористаго цинка, еще легче—съ сѣрнисто-кислымъ аммоніемъ. Изъ  $\beta$ -нафтола готовится въ большихъ количествахъ  $\beta$ -нафтиламинъ съ т. плавленія  $112^\circ$  и т. кипѣнія— $294^\circ$ ;  $\alpha$ -нафтиламинъ съ т. плав.  $50^\circ$  и т. кип.  $300^\circ$  образуется съ трудомъ изъ  $\alpha$ -нафтола; удобнѣе получать его, возстановляя  $\alpha$ -нитронафталинъ (который получается свободнымъ отъ примѣси изомера при нитрованіи нафталина) желѣзомъ и соляной кислотой и подвергая затѣмъ перегонкѣ. Изъ  $\alpha$ -нафтиламина можно получить дѣйствіемъ дымящейся сѣрной кислоты аналогичную сульфаниловой кислотѣ нафтіоновую кислоту,  $C_{10}H_6(NH_2)-SO_3H(1,4)$ .

Прилагаемые рисунки 227—229 даютъ нѣкоторое представленіе о томъ, какъ ведутся работы на большой современной фабрикѣ красокъ, вырабатывающей безчисленное множество органическихъ препаратовъ въ небольшихъ размѣрахъ, для чего и созданы особые спеціальныя аппараты. Въ верхнемъ рисункѣ (227) изображено производство  $\beta$ -нафтола. Въ чугунномъ котлѣ *a*, нагреваемомъ на голомъ огнѣ и снабженномъ мѣшалкой, сульфонировается нафталинъ крѣпкой сѣрной кислотой; въ деревянномъ чанѣ *b* массу разводятъ водой, вслѣдствіе чего происходитъ выдѣленіе трудно растворимой натріевой соли  $\beta$ -нафталин-сульфокислоты, которая затѣмъ и отдѣляется отъ маточнаго раствора на фильтрпрессѣ *d*. Монжюсъ *c*, представляющій собой чугунный котель, переводитъ жидкость давленіемъ паровъ изъ *b* въ *d*, въ помѣщеніи *e* происходитъ сушка соли, а на мельницѣ *f* соль размалывается въ порошокъ, который затѣмъ сплавляется въ котлѣ *g* съ ждымъ натромъ. Плавъ, содержащій  $\beta$ -нафтол-натрій и сѣрнистокислый натрій, подвергается растворенію въ *h* и затѣмъ пересыщается соляной кислотой. Выдѣляющаяся сѣрнистая кислота выходитъ на-

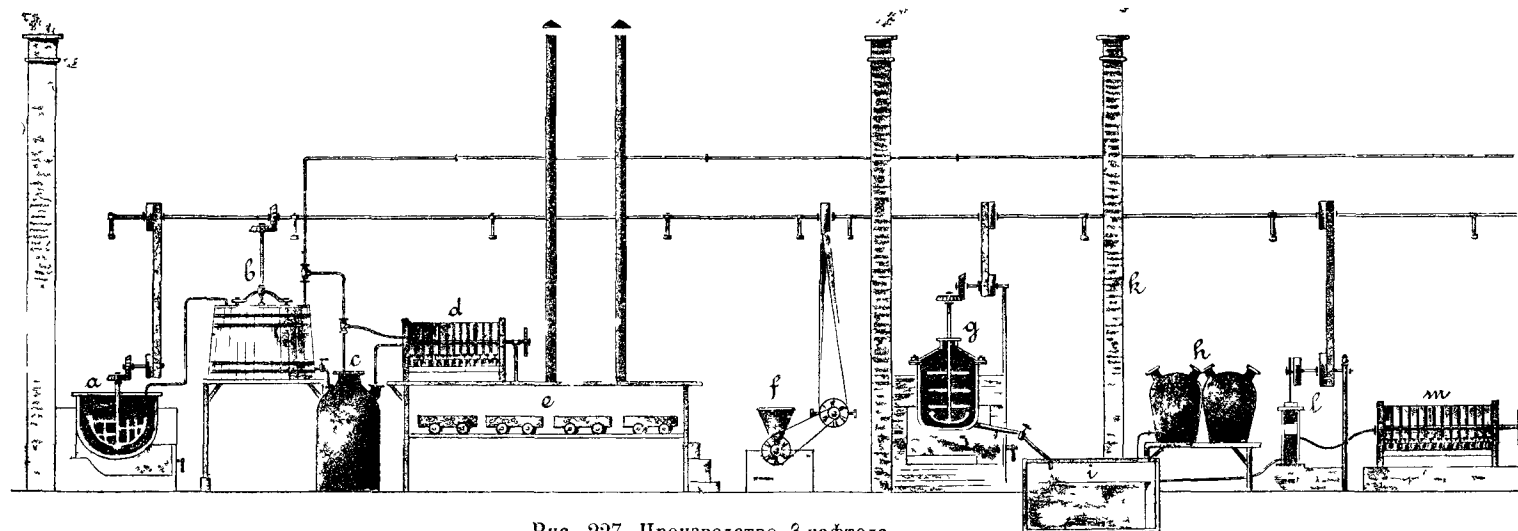


Рис. 227. Производство  $\beta$ -нафтола.

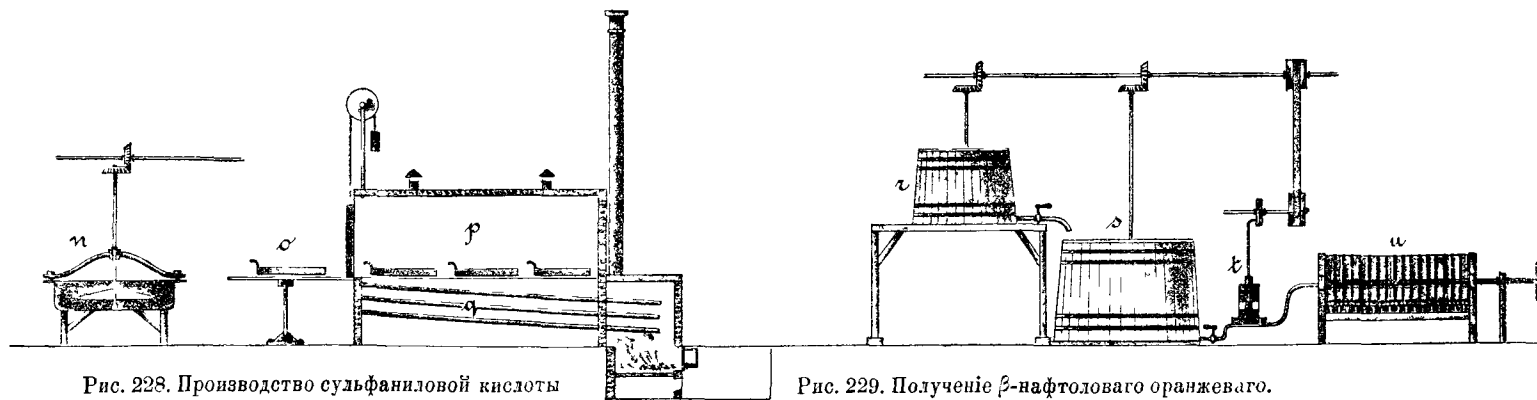


Рис. 228. Производство сульфаниловой кислоты

Рис. 229. Получение  $\beta$ -нафтового оранжевого.

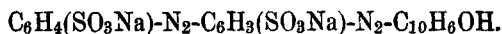
ружу через вытяжную трубу *k*; въ *h* хранится соляная кислота. Осадокъ  $\beta$ -нафтола переводится насосомъ *l* на фильтрпрессъ *m* и здѣсь подвергается промывкѣ. Въ верхней части видны паропроводная труба и трансмиссія для мѣшалки, мельницы и насоса.

При производствѣ сульфаниловой кислоты (рис. 228) въ чренѣ *n* смѣшиваютъ анилинъ со слабо-дымящейся сѣрной кислотой въ такомъ соотношеніи, чтобы образовался бисульфатъ; смѣсь въ сковородахъ *o* переносится въ печь *p* и съ помощью нагрѣвательныхъ трубокъ *q*, наполненныхъ водою и лежащихъ однимъ концомъ въ огнѣ топки, она нагрѣвается до  $180^{\circ}$ . Образующаяся сульфаниловая кислота діазотируется въ чанѣ съ мѣшалкой *r* (рис. 229), послѣ чего продуктъ смѣшивается въ *s* съ щелочнымъ растворомъ  $\beta$ -нафтола. Краситель  $\beta$ -нафтолоранжъ при этомъ выпадаетъ и переводится насосомъ *t* на фильтрпрессъ *u*.

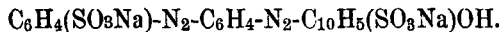
**Оранжевые.** Дѣйствуя діазо-сульфаниловой кислотой (пара-діазобензол-сульфокислотой) на оба нафтола, можно получить оранжевый  $\alpha$ -нафтоловый, оранжевый I, и оранжевый  $\beta$ -нафтоловый, оранжевый II,  $C_6H_4(SO_3Na)-N_2-C_{10}H_6OH$ ; оба представляютъ растворимыя въ водѣ натріевыя соли, изъ которыхъ первая не имѣетъ большого значенія какъ краситель, а вторая прекрасно красить шерсть и шелкъ. Уже здѣсь обнаруживается характерное различіе между изомерными производными нафталина въ отношеніи способности образовывать красящія вещества. Аналогичная сульфаниловая кислотѣ нафтіоновая кислота по діазотированіи даетъ съ  $\beta$ -нафтоломъ *красный прочный, рокцеллинъ*,  $C_{10}H_6(SO_3Na)-N_2-C_{10}H_6OH$ , представляющій собой суррогатъ для замѣны орсейля (Каро, 1877).

**Пунцовые, алые и бордо.** Въ 1878 г. на фабрику въ Гёхтѣ былъ полученъ цѣлый рядъ новыхъ красокъ изъ  $\beta$ -нафтолдисульфокислоты R, которая при комбинированіи съ діазо-соединеніями анилина, толуидина, ксилидина,  $\psi$ -кумидина и  $\alpha$ -нафтиламина дала многочисленные прекрасные, пунцовые и бордо красители. Такъ, напримѣръ,  $\psi$ -кумидинъ даетъ пунцовый *3 R*,  $C_6H_2(CH_3)_3-N_2-C_{10}H_4(SO_3Na)_2OH$ ,  $\alpha$ -нафтиламинъ даетъ *бордо B*. Изомерная  $\beta$ -нафтолдисульфокислота G (2,6,8), которую удалось получить въ чистомъ видѣ въ 1884-мъ году, реагируетъ съ большимъ трудомъ съ тѣми же самыми діазо-соединеніями, но зато образуетъ очень красивые (съ голубоватымъ оттѣнкомъ) *пунцовые и алые*; такъ, напримѣръ, съ  $\alpha$ -нафтиламиномъ она даетъ *пунцовый кристаллическій*, а съ нафтіоновой кислотой—*пунцовый яркій, 4 R (алый кроцеиновый 4 B)*.

Первый красивый алый—*алый бибрихскій*—былъ выпущенъ въ продажу въ 1878-мъ году Калле (Ніенкій). Это былъ также первый *дисазо-краситель* съ двумя азо-группами ( $N_2$ ). Если въ желтый прочный (амидо-азобензол-дисульфокислота (см. стр. 479) ввести діазотированіемъ еще одну группу  $N_2$  и соединить ее съ  $\beta$ -нафтоломъ, то получается алый бибрихскій:



Еще лучшими красящими свойствами обладаетъ *алый кроцеиновый* (кроцеиншарлахъ), полученный въ 1881-мъ году на заводѣ Байера и К<sup>о</sup>; для полученія его взяли, вмѣсто  $\beta$ -нафтола, *кроцеиновую кислоту*, т. е.  $\beta$ -нафтолдисульфокислоту, которую этому заводу впервые удалось изолировать; послѣдняя по діазотированіи даетъ съ моносулфокислотой амидоазобензола этотъ алый краситель:



Эти алые красители по красотѣ равны алому кошенилевому, но уступаютъ ему въ прочности къ мытью. Такого же рода оттѣнки даетъ и G-дисульфокислота, тогда какъ моносулфокислота Шеффера даетъ лишь некрасивые продукты.

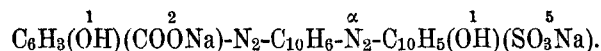
#### Азо-красители протравные.

Къ этой группѣ относятся кислые азо-красители, которые содержатъ еще фенольные гидроксилы и образуютъ нерастворимыя красивые лаки съ хро-



мовой, желѣзной и другими металлическими протравами. Благодаря этому, они фиксируются на шерсти гораздо болѣе прочно, чѣмъ обыкновенные азо-красители, и примѣнны также для крашенія хлопка. Въ особенности хорошо садятся на протравы и фиксируются производныя салициловой кислоты, у которыхъ обѣ группы (ОН) и (СООН) находятся въ ортоположеніи.

*Желтый ализариновый GG* (Ніецкій 1887), получаемый конденсаціей діазотированнаго *m*-нитранилина съ салициловой кислотой, и аналогичный *желтый ализариновый R* изъ *p*-нитранилина окрашиваютъ оба въ желтый и оранжевый цвѣта и весьма часто примѣняются съ хромовой протравой для крашенія хлопка. *Черный діамантовый* (Байеръ и К<sup>о</sup>) съ хромовой протравой является однимъ изъ наилучшихъ красителей шерсти въ черный цвѣтъ, не уступающій черному кампешевому. Его готовятъ въ большихъ количествахъ, конденсируя діазотированную амидосалициловую кислоту съ  $\alpha$ -нафтиламиномъ, вторично діазотируя и конденсируя полученный продуктъ съ  $\alpha$ -нафтолсульфокислотой (1,5). Составъ этого дисазокрасителя слѣдующій:



*Хромотропы*. Одна изъ діоксинафталин-дисульфокислотъ 1, 8, 3, 6, называемая хромотроповой кислотой и у которой оба гидроксила находятся въ „пері“положеніи (1,8), даетъ съ хлористымъ діазобензоломъ или другими діазосоединеніями *хромотропы*—азо-красители, которые въ кислой ваннѣ красятъ шерсть въ красный цвѣтъ; при послѣдующей обработкѣ бихроматомъ красная окраска переходитъ въ чистую темно-синюю. Такимъ же свойствомъ обладаютъ и другіе азо-красители, у которыхъ, на ряду съ *o*-амидофенольной группой, содержится  $\beta$ -нафтольный остатокъ; выкрашенная ими и затѣмъ хромированная шерсть, получаетъ чистую черную окраску (черный діамантовый, черный кислотный ализариновый и др.); этотъ видъ крашенія сильно вытѣснилъ кампешевый черный. Бихроматовая ванна, очевидно, дѣйствуетъ одновременно и какъ протрава и какъ окислитель.

### Діаминные красители.

Эти красители, называемые также бензидиновыми красителями или красителями для хлопка, суть азо-красители, которые отличаются тѣмъ, что красятъ хлопокъ безъ протравы, чего не наблюдается ни для одного изъ выше упомянутыхъ естественныхъ и искусственныхъ красителей (кроме орлеана и куркумы). Первый представитель этихъ красителей—красный конго—былъ открытъ въ 1884-мъ году Веттигеромъ; разработанъ же этотъ отдѣлъ на фабрикахъ Байера и К<sup>о</sup> и Касселла и К<sup>о</sup>. Большая часть этихъ красителей представляетъ собой производныя бензидина, ди-пара-амидо-дифенила  $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}^4\text{NH}_2$   $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}^4\text{NH}_2$ , который получается слѣдующимъ образомъ:

Нитробензолъ возстановляютъ нагрѣваніемъ съ цинковыми опилками и жидкимъ натромъ въ гидразобензолъ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH—C}_6\text{H}_5$ ; этотъ послѣдній, будучи нагрѣтъ съ растворомъ соляной кислоты, превращается въ изомерный болѣе устойчивый бензидинъ, который можно выдѣлить или въ видѣ свободнаго основанія съ помощью ждкого натра, или въ видѣ трудно растворимой сѣрнокислой соли; бензидинъ кристаллизуется изъ горячей воды въ пластинкахъ, точка плавленія которыхъ 122°.

Точно такимъ же образомъ получаютъ изъ ортонитротолуола гомологичный *толидинъ*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^3\text{—}^4\text{NH}_2$   $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^3\text{—NH}_2$  и изъ ортонитроанизола,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3$  — *діанизидинъ*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^3\text{—}^4\text{NH}_2$   $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)^3\text{—NH}_2$ , далѣе *этоксibenзидинъ* и т. д. Кроме этихъ производныхъ дифенила, парафенилендіаминъ, діамидостильбенъ и нѣкоторые другіа діамины даютъ красители для хлопка. Бензидинъ и толидинъ даютъ, главнымъ образомъ, красные, а діанизидинъ болѣе голубые оттѣнки.

*Красный конго*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}(\text{N}_2)\text{—C}_{10}\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{—SO}_3\text{Na}$   $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}(\text{N}_2)\text{—C}_{10}\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{—SO}_3\text{Na}$  получается изъ діазотированнаго бензидина сочетаніемъ послѣдняго съ двумя молекулами нафтіоновой

кислоты. Это—красный, растворимый въ водѣ, порошокъ, окрашивающій хлопокъ въ пунцовый цвѣтъ, весьма похожій на пунцовый ализариновый; весьма непроченъ по отношенію къ самымъ слабымъ кислотамъ, которыя измѣняютъ окраску въ синій цвѣтъ. Его употребляютъ какъ для крашенія, такъ и въ качествѣ индикатора. Немного меньше чувствительны къ кислотамъ *бензопурпурины*, В, 4В, 6В, получаемые изъ толидина и  $\alpha$ -и  $\beta$ -нафтиламин-моносulьфокислотъ, а также желтые *хризаминны*, какъ, напримѣръ:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{N}_2)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{COONa}$  получаемые изъ бензидина или толидина и салициловой кислоты.

Въ то время какъ присутствіе бензидинового основанія опредѣляетъ характеръ красителя въ смыслѣ пригодности его для субстантивнаго крашенія хлопка, степень прочности обуславливается, главнымъ образомъ, входящими въ составъ красителя сульфокислотами и, какъ для пунцовыхъ и алыхъ были важны  $\beta$ -нафтолсульфокислоты, такъ точно и полученіе прочныхъ діаминовыхъ красителей связано съ изолированіемъ отдѣльных нафтиламин-сульфокислотъ. И здѣсь наиболѣе важное значеніе имѣютъ сульфокислоты  $\beta$ -нафтиламина; ихъ получаютъ сульфониrowаніемъ  $\beta$ -нафтиламина или же нагреваніемъ въ автоклавахъ  $\beta$ -нафтолсульфокислотъ съ аммиачнымъ хлористымъ цинкомъ.

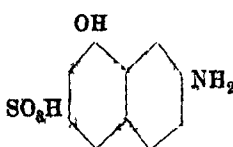
Важнѣйшія кислоты суть:



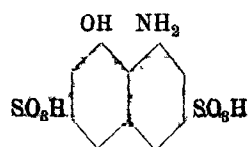
$\beta$ -нафтиламинъ- $\beta$ -сульфокислота (2,6),  
кислота Брѳннера  
(изъ кислоты Шеффера, см. стр. 480).



$\beta$ -нафтиламинъ- $\delta$ -сульфокислота (2,7)  
изъ  $\beta$ -нафтиламина при болѣе высок. темп.  
(F-кислота Вейнберга).



Амидо-нафтол-сульфокислота G (2,8,6)  
(изъ соотвѣтственной  $\beta$ -нафтол-  
дисульфокислоты G).



Амидо-нафтол-дисульфокислота H  
(1,8,3,6)  
(полученная изъ  $\alpha$ -нафтиламина).

Изъ этихъ двухъ нафтил-амин-моносulьфокислотъ кислота Брѳннера даетъ съ толидиномъ бензопурпуринъ В, а чистая F-кислота даетъ съ толидиномъ *красный діаминовый* съ синеватымъ отливомъ; нечистая  $\delta$ -кислота даетъ *дельтапурпуринъ*. Амидо-нафтол-сульфокислота G, при конденсаціи въ щелочномъ растворѣ съ бензидиномъ и діанизидиномъ, даетъ *черный діаминовый*; въ кислыхъ растворахъ она также образуетъ азо-красители, но другого рода. Взятая въ ровно молекулярныхъ отношеніяхъ кислота G и салициловая кислота даютъ съ бензидиномъ *красный діаминовый прочный* F, красящій съ протравой, весьма прочный по отношенію къ кислотамъ. Красивые прочные *голубой діаминовый* 3В и *голубой чистый діаминовый* даетъ амидонафтолдисульфокислота H съ толидиномъ и діанизидиномъ.

Многіе діаминовые красители выигрываютъ въ прочности и интенсивности окраски (въ томъ случаѣ, когда въ нихъ содержатся амидо-группы), если послѣ фиксированія ихъ на волокнахъ ихъ опять діазотируютъ (уже на волокнахъ) и затѣмъ вводятъ въ новыя сочетанія.

## Л е д я н ы я   к р а с к и .

Для окраски и печатанія хлопчатобумажныхъ тканей весьма широко примѣняются такіе азо-красители, которые изготовляются на волокнахъ путемъ сочетанія различныхъ веществъ, какъ напр. *красный паранилтралилиновый*

изъ  $\beta$ -нафтола и diaзотированнаго *p*-нитранилина. Такъ какъ подобные красители не находятся готовыми въ продажѣ, то они и будутъ рассмотрѣны позже, въ главѣ о крашеніи.

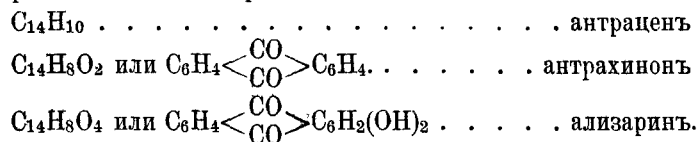
### А н т р а ц е н о в ы е к р а с и т е л и.

Однимъ изъ важнѣйшихъ красящихъ веществъ, какъ искусственныхъ, такъ и естественныхъ, служащихъ какъ для крашенія, такъ и для печатанія тканей, считается, рядомъ съ индиго, *ализаринъ*, который до 1869-го года добывался, главнымъ образомъ, изъ корня краппа, а теперь получается почти исключительно искусственнымъ путемъ изъ каменноугольной смолы.

*Краппъ, марена, Rubia tinctorum*, представляетъ собой кустарникъ, достигающій 1 метра высоты. Хотя онъ былъ извѣстенъ уже въ древности, но культура его была перенесена съ Востока въ Европу только въ XVII столѣтіи. Впервые его стали культивировать во Франціи, при чемъ культура эта особенно расцвѣла въ Авиньонѣ и Эльзасѣ со времени великой революціи; въ теченіе около ста лѣтъ краппъ доставлялъ самую важную краску для тканей, но съ 1869-го года значеніе его рѣзко пошло на полную убыль. Корни краппа содержатъ глюкозиды: рубіанъ, рубіановую кислоту, руберитриновую кислоту  $C_{28}H_{28}O_{14}$ , изъ которыхъ съ помощью процессовъ броженія или обработкой разведенными кислотами извлекаютъ вмѣстѣ съ другими красящими веществами наиболѣе цѣнные красители: *ализаринъ*  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$  и *пурпуринъ*  $C_{14}H_6O_2(OH)_3$ . Для крашенія примѣняютъ какъ молотые корни марены, заключающіе около 1% красящихъ веществъ, такъ и извлеченную изъ корней помощью процессовъ броженія смѣсь красителей (крапповый цвѣтъ, гарансинъ).

Въ 1865-мъ году Гребе и Либерманну удалось превратить ализаринъ въ антраценъ, а въ 1869-мъ году они осуществили синтезъ этого красителя изъ антрацена.

Ализаринъ есть діоксіантрахинонъ:



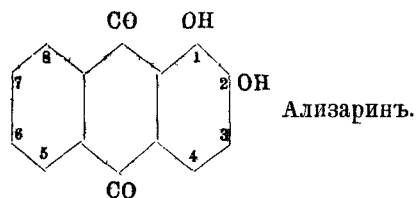
Чистый антраценъ съ т. пл.  $213^\circ$  обыкновенно не изготовляютъ. Сырой антраценъ изъ каменноугольнаго дегтя обыкновенно очищаютъ при помощи пиридина или ацетона (или жидкаго  $NH_3$ ?) до содержанія въ 80—90% (стр. 295), окисляютъ двуххромовокислымъ калиемъ и  $SO_4H_2$  въ антрахинонъ, сульфонируютъ для образованія антрахинон-моносulfоокислоты и, сплавляя ее съ NaOH и  $KClO_3$ , получаютъ ализаринъ.

80—90%-ный антраценъ перегоняютъ въ струѣ перегрѣтаго пара и нагреваютъ съ крѣпкимъ растворомъ двуххромовокислаго калия и сѣрной кислоты въ освинцованныхъ деревянныхъ ящикахъ. Выдѣлившійся сырой антрахинонъ очищаютъ обработкой горячей крѣпкой сѣрной кислотой, въ которой онъ растворяется безъ измѣненія, и вновь осаждаютъ водой; примѣси же остаются въ растворѣ въ видѣ sulfоокислотъ. Подъ конецъ его возгоняютъ въ струѣ пара въ видѣ рыхлаго порошка.—Хромовые маточные щелока, содержащіе соли окиси хрома, регенерируютъ электролитическимъ способомъ (Гѣхстъ), а именно: кислые щелока электролизуютъ въ ваннахъ съ діафрагмой и полученную анодную жидкость, содержащую регенерированную хромовую кислоту, возвращаютъ обратно въ производство.

Чистый антрахинонъ съ т. пл.  $273^\circ$  первоначально переводили по способу Гребе и Либерманна въ дибромантрахинонъ и затѣмъ, сплавляя послѣдній со щелочами, получали діоксіантрахинонъ—ализаринъ. Способъ этотъ, впрочемъ, оказался невыполнимымъ въ заводской постановкѣ; только предложенный вскорѣ послѣ этого способъ Каро (Баденскій заводъ анилина и соды) и (почти одновременно) Перкина (Англія), состоящій въ переходѣ черезъ антрахинон-sulfоокислоту далъ возможность поставить заводское производство на прочное основаніе. Весьма характерно въ этомъ способѣ то, что ализаринъ получается путемъ сплавленія со щелочами не ди-, а моносulfоокислоты; дисulfоокислоты при этомъ даютъ тріоксіантрахиноны. Такъ какъ 66%-ная сѣрная кислота сульфонируетъ антрахинонъ только

при очень высокой температурѣ, то пришлось прибѣгнуть къ дымящейся сѣрной кислотѣ, которую сначала получали исключительно изъ Пильзена, но потомъ стали готовить по способу К. Винклера, а съ 1888-го года по контактному способу Баденскаго завода анилина и соды (стр. 61). Для этого 1 часть антрахинона нагреваютъ долгое время съ 1 частью 30—40%-ной дымящейся сѣрной кислоты при не очень высокой температурѣ (около 150°); при такихъ условіяхъ образуются, главнымъ образомъ,  $\beta$ -моносulfоокислота и, кромѣ того, небольшія количества дисulfоокислоты. Эта  $\beta$ -моносulfоокислота выдѣляется изъ смѣси въ видѣ трудно растворимой натріевой соли. При болѣе сильномъ дѣйствіи дымящейся сѣрной кислоты образуются двѣ дисulfоокислоты и подѣ конецъ фталевая кислота. Антрахинон-моносulfоокислый натрій при сплавленіи съ жѣдкимъ натромъ даетъ ализаринъ; сначала, собственно, образуется моноксіантрахинонъ, который поглощаетъ изъ воздуха еще одинъ атомъ O или же въ отсутствіи воздуха разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ  $H: C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3Na + NaOH + O = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + Na_2SO_3$ . Гораздо лучше ввести лишній атомъ кислорода добавкой въ плавь опредѣленнаго количества бертолетовой соли; плавленіе съ крѣпкимъ натровымъ щелокомъ ведется не въ открытыхъ котлахъ, но въ закрытыхъ желѣзныхъ цилиндрахъ подѣ давленіемъ, которые погружены въ масляную баню; нагреваніе смѣси происходитъ въ теченіе многихъ дней и при 200°. Готовый плавь растворяютъ въ водѣ и осаждаютъ ализаринъ сѣрной кислотой; онъ выдѣляется въ видѣ бурыхъ хлопьевъ, отфильтровывается на фильтрпрессахъ, промывается и поступаетъ въ продажу въ смѣси съ водой въ видѣ 20%-ной пасты.

*Ализаринъ*,  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ , кристаллизуется въ оранжево-красныхъ иглахъ, легко растворяется въ лѣдяной уксусной кислотѣ, трудно въ водѣ и спиртѣ и легко возгоняется. Онъ содержитъ въ орто-положеніи (1,2) два гидроксила, которые, обладая фенольнымъ характеромъ, могутъ быть замѣщаемы металлическими окислами. Формула его имѣетъ слѣдующій видъ:



Въ щелочахъ онъ растворяется съ густымъ фиолетово-краснымъ пвѣтомъ, съ глиноземомъ образуетъ красный, съ окисью хрома—бурофиолетовый и съ окисью желѣза—черно-фиолетовый нерастворимые красильные лаки; эти лаки и суть, собственно, ализариновые красители и изъ нихъ красный глиноземный лакъ наиболѣе важенъ. Чистый ализаринъ, „ализаринъ V для синяго“, даетъ синеваго-красную окраску, обыкновенный же желтоватый „ализаринъ G для краснаго“ состоитъ изъ смѣси ализарина съ двумя тріоксіантрахинонами,  $C_{14}H_6O_2(OH)_3$ , *изо-или-антрапурпуриномъ* (1, 2, 7) и *флавопурпуриномъ* (1, 2, 6), которые получаются изъ обѣихъ антрахинондисulfоокислотъ сплавленіемъ ихъ съ NaOH и  $KClO_3$  точно такимъ же образомъ, какъ ализаринъ получается изъ моносulfоокислоты. Флавопурпуринъ даетъ, главнымъ образомъ, желтые оттѣнки. *Пурпуринъ*, заключающійся въ корняхъ краппа и представляющій собой третій тріоксіантрахинонъ (1, 2, 4), можно получить окисленіемъ ализарина съ помощью перекиси марганца и  $H_2SO_4$ ; такъ какъ онъ не отличается значительными преимуществами въ сравненіи съ его изомерами и дорого стоитъ, то и примѣняется весьма рѣдко. Наоборотъ, весьма важнымъ является *антрагаллолъ*, представляющій собой также изомеръ тріоксіантрахинона (1, 2, 3); онъ получается не изъ антрахинона, а конденсаціей равныхъ количествъ галловой и бензойной кислотъ концентрированной  $H_2SO_4$ . Съ глиноземомъ и солями хрома онъ образуетъ прочные коричневыя лаки и употребляется подѣ названіемъ „коричневаго ализариноваго“ или „антраценоваго“.

Въ теченіе 38 лѣтъ послѣ открытія синтеза ализарина удалось не только достигнуть искусственнаго полученія красителей изъ краппа, но и изготовить значительное количество новыхъ оксіантрахиноновъ, которые по своему техни-

ческому достоинству, въ сущности, не уступаютъ ализарину. Съ теоретической и практической точки зрѣнія весьма важенъ тотъ фактъ, что, хотя всѣ оксиантрахиноны способны давать красильные лаки, но наибольшими красящими свойствами обладаютъ тѣ продукты замѣненія ализарина, у которыхъ два гидроксила находятся въ ортоположеніи. Всѣ эти антраценовые красители, разработка которыхъ была выполнена, главнымъ образомъ, на Баденскомъ заводѣ анилина и соды, являются при хромовой протравѣ для крашенія шерсти, пожалуй, еще болѣе важными, чѣмъ для крашенія хлопка.

Если обработать ализаринъ сильно дымящейся сѣрной кислотой, то образуются прежде всего сульфокислоты, а изъ послѣднихъ образуются путемъ выдѣленія  $\text{SO}_2$  тетраоксиантрахинонъ, *бордо ализариновый*,  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_4$  (1,2,5,8), который даетъ съ хромовой протравой лакъ, красящій въ прекрасный цвѣтъ бордо. Если это соединеніе окислить смѣсью  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , то получается соотвѣтствующій пурпурину пентаоксиантрахинонъ, *ціанинъ ализариновый*  $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{O}_2(\text{OH})_5$  (1,2,4,5,8), дающій съ хромомъ красновато-синій лакъ. Наконецъ, можно также получить и гекса-окси-соединеніе, *голубой антраценовый*, дѣйствіемъ на динитроантрахинонъ дымящейся сѣрной кислотой; это соединеніе образуетъ съ хромомъ чисто-голубой лакъ.

При помощи дымящейся сѣрной кислоты антрахинонъ можно также окислить въ *хиназаринъ*, діоксиантрахинонъ 1,4 (или 5,8) и далѣе въ полиоксиантрахиноны. При сульфированіи въ присутствіи небольшого количества сѣрнокислой ртути антрахинонъ даетъ, главнымъ образомъ,  $\alpha$ -моносульфокислоту, которая при нагреваніи съ известковымъ молокомъ превращается въ  $\alpha$ -оксиантрахинонъ; должно замѣтить, что вообще при дѣйствіи известковаго молока сульфоновыя группы надѣло замѣщаются гидроксилами, не подвергаясь дальнѣйшему окисленію (Гѣхстъ), тогда какъ при славленіи съ ѣдкимъ кали-натромъ удается превратить антрахинонъ непосредственно въ чистый ализаринъ. Съ азотной кислотой ализаринъ даетъ два нитроализарина, изъ которыхъ  $\beta$ -соединеніе находитъ примѣненіе какъ „оранжевый ализариновый“ краситель.

*Кислотные ализарины.* За послѣднія десять лѣтъ получено изъ ализариновыхъ красителей еще большое число сульфоновыхъ кислотъ, которыя имѣются въ продажѣ въ видѣ растворимыхъ въ водѣ натріевыхъ солей, какъ напр.: красные ализариновые 1WS, 2WS, голубой ализариновый кислотный BV,—которые употребляются только для крашенія шерсти и красятъ точно такъ же, какъ и несulfонированные исходные красители. Далѣе важными являются амидо- и анидоантрахинонсульфокислоты, какъ напр.: *сафирольт-ализаринъ*, антрахинонъ-1,5-диоксидамидо-4,8-дисульфоновая кислота, который краситъ изъ кислой ванны шерсть безъ протравы совершенно какъ голубой анилиновый (стр. 474).

*Голубой ализариновый*  $\text{C}_{17}\text{H}_7\text{NO}_2(\text{OH})_2$ . Самымъ красивымъ и прочнымъ голубымъ красителемъ изъ всей группы ализариновыхъ красокъ является голубой ализариновый, который можетъ вполне замѣнить индиго въ крашеніи шерстяныхъ и хлопчатобумажныхъ тканей. Его получаютъ нагреваніемъ  $\beta$ -амидоализарина съ глицериномъ, нитробензоломъ и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , согласно той же самой реакціи, съ помощью которой Скраупъ позже осуществилъ синтезъ хинолина  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  изъ анилина, нитробензола, глицерина и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Гребе показало, что голубой ализариновый есть хинолинъ ализарина, т. е. что онъ стоитъ въ такомъ же отношеніи къ ализарину, въ какомъ хинолинъ находится къ бензолу. Голубой ализариновый есть порошокъ буро-фіолетоваго цвѣта, нерастворимый въ водѣ, растворимый въ щелочахъ съ синимъ цвѣтомъ; съ окисью хрома даетъ красивый прочный синій лакъ. Такъ какъ крашеніе и въ особенности печатаніе нерастворимыми веществами представляетъ значительныя затрудненія, то этотъ краситель употребляютъ въ видѣ двойного соединенія съ кислымъ сѣрнисто-кислымъ натріемъ, растворимаго въ водѣ; это соединеніе находится въ продажѣ подъ названіемъ голубого ализариноваго S; при нагреваніи его съ водой изъ этого соединенія вновь выдѣляется нерастворимый краситель.

*Индантренъ.* Если сплавить  $\beta$ -амидоантрахинонъ,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$ , съ ѣдкимъ кали и плавъ растворить въ водѣ, то на воздухѣ выдѣляется голубого цвѣта

вещество—индантрень ( $C_{14}H_7NO_2$ )<sub>2</sub> (Р. Бонъ), строение котораго еще не выяснено. Индантрень является цѣннымъ красителемъ для кубоваго крашенія; при дѣйствіи щелочныхъ восстановителей даетъ вполне безцвѣтные растворы, которыми красятъ, наподобіе индиго, какъ шерсть, такъ и хлопокъ, при чемъ получается вполне прочное къ свѣту, мытью и тренію окрашиваніе. Дихлор-индантрень, индантрень С, является еще, кромѣ того, болѣе устойчивымъ по отношенію къ хлору. При упомянутомъ выше сплавленіи съ ѣдкимъ кали образуется одно-временно еще желтый „флавантрень“, который также является красителемъ для кубоваго крашенія и вмѣстѣ съ индантреномъ красить въ прекрасный зеленый цвѣтъ.

Весьма сходенъ съ ализариновыми красителями *черный ализариновый*, нафтазаринъ, представляющій собой діокси-нафтохиновъ,  $C_{10}H_4O_2(OH)_2$  и получаемый изъ динитронафталина; это—темные кристаллы, играющіе различными цвѣтами, растворяющіеся въ щелочахъ съ синимъ цвѣтомъ; съ хромомъ онъ даетъ темно-фіолетовый лакъ. Далѣе, сюда же относятся *галлофлавинъ*,  $C_{13}H_6O_9$  (?), представляющій собой продуктъ окисленія галловой кислоты и дающій съ хромомъ прочный желтый лакъ, а также различные красители, называемые *желтыми ализариновыми*, изъ которыхъ желтый ализариновый С (галладетофеновъ),  $CH_3-CO-C_6H_2(OH)_3$ , есть также кетонный краситель.

### И н д и о.

Индиго есть одинъ изъ древнѣйшихъ красителей, остъ-индскаго происхожденія, который съ незапамятныхъ временъ служилъ для крашенія тканей. Такъ, въ древнихъ египетскихъ гробахъ были найдены на муміяхъ ленты, окрашенныя индиго. Естественнаго происхожденія индиго получается въ британской Остъ-Индіи, откуда его вывезено въ 1895-мъ г. на 70 мил. марокъ, а въ 1905-мъ всего на 8 мил., далѣе—въ голландской Индіи (Ява) и въ центральной Америкѣ (Гватемала).

Индиго содержится въ тропическихъ кустарникахъ *Indigofera tinctoria* въ особенности въ листьяхъ (0,2—0,8%), а также въ произрастающей въ Европѣ „вайдѣ“, *Isatis tinctoria*, которую раньше разводили въ значительномъ количествѣ въ Тюрингіи. Въ этихъ растеніяхъ индиго находится не въ готовомъ видѣ, а въ видѣ безцвѣтнаго растворимаго глюкозида, *индикана*, представляющаго мало еще изслѣдованное соединеніе.

Растеніе незадолго до цвѣтенія срѣзываютъ и плотнымъ слоемъ укладываютъ въ выложенныя камнемъ цистерны, наливъ туда воды въ 25—40°. Черезъ 2—3 часа индиканъ начинаетъ растворяться съ выдѣленіемъ  $CO_2$  и  $H_2$ , вѣроятно, благодаря дѣйствію энзимъ. Черезъ нѣсколько часовъ свѣтло-желтый растворъ спускаютъ въ другія, нижележащія, цистерны и здѣсь взбиваютъ съ воздухомъ деревянными веселками; вслѣдствіе этого находящееся въ растворѣ лейкосоединеніе окисляется и синій краситель осѣдаетъ. По осажденіи жидкость сливаютъ долой, а осадокъ индиго промываютъ и вывариваютъ нѣсколько разъ водою, отфильтровываютъ и, наконецъ, прессуютъ въ маленькихъ деревянныхъ ящикахъ и въ нихъ же сушатъ.—Въ настоящее время изъ вайды не извлекаютъ индиго; растертымъ листьямъ даютъ перебродить и формуютъ изъ нихъ шары, въ видѣ которыхъ вайда встрѣчается въ продажѣ. Вайда служитъ какъ примѣсъ къ индиго при заправкѣ вайдоваго куба.

Естественное индиго поступаетъ въ продажу въ видѣ темно-синихъ кусковъ, содержащихъ 20—80% синяго индиго; въ яванскомъ индиго содержится обыкновенно 60—80%, въ бенгальскомъ—55—65% синяго индиго. Кромѣ того въ нихъ содержится также немного неимѣющаго значенія *краснаго индиго* (индирубинъ), далѣе коричневое вещество, индиговый клей и часто много воли.

Послѣ того какъ А. фонъ-Байеръ въ 1878-мъ г. осуществилъ первый синтезъ синяго индиго, за которымъ послѣдовалъ цѣлый рядъ другихъ синтезовъ, начиная съ 1896-го года Баденской фабрикѣ анилина и соды удалось выработать недорогой способъ полученія *искусственнаго индиго*, и съ тѣхъ поръ началось добываніе этого искусственнаго продукта въ большихъ количествахъ.

Съ этого времени нѣкоторымъ заводамъ, въ особенности Баденскому (анилина и сода) и въ Гёхстѣ, удалось настолько улучшить способъ получения индиго, что цѣны на естественное индиго упали на половину и культура индиговыхъ растений стала рѣзко сокращаться. Изъ общаго (мірового) потребленія индиго въ 8,000 тоннъ (считая на 100%-ное индиго) до 75% изготовляется синтетическимъ путемъ. Съ другой стороны, индиго въ своей области примѣненія для шерсти и хлопка вытѣсняется отчасти другими голубыми дегтярными красителями (сѣрнистые красители, голубой ализариновый, голубой антраценовый, индантренъ, синій патентованный).

Ввозъ и вывозъ индиго въ Германію (вывозъ, главнымъ образомъ, въ видѣ 20%-ной пасты) выразился въ слѣдующихъ цифрахъ.

| Ввозъ: |                                             | Вывозъ:       |               |
|--------|---------------------------------------------|---------------|---------------|
| 1895.  | 1,794,5 тоннъ по 12,000 мар.=21,5 мил. мар. | 658 тоннъ=    | 8,2 мил. мар. |
| 1905.  | 197,3 " " 6,030 мар.= 1,2 " "               | 11,165 тоннъ= | 25,7 " "      |

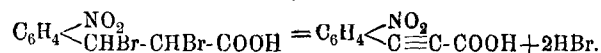
Приготавливаемое Баденскимъ заводомъ анилина и соды „чистое индиго“ находится въ продажѣ въ весьма тонко измельченномъ состояніи, въ видѣ сухого голубого порошка или въ видѣ 20%-ной пасты. Оно содержитъ 98—99% чистаго синяго индиго и свободно отъ краснаго индиго и пр. примѣсей естественнаго фабрикаата.

*Синее индиго*,  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ , индиготинъ, представляетъ собой синій порошокъ съ мѣднокраснымъ поверхностнымъ отливомъ, нерастворимый въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, водныхъ кислотахъ и щелочахъ и лишь немного растворяющійся въ хлороформѣ, ледяной уксусной кислотѣ, фенолѣ и скипидарѣ; въ смѣси ледяной уксусной и сѣрной кислотъ онъ легко растворяется въ видѣ сульфата. При осторожномъ нагреваніи часть его, не разлагаясь, возгоняется въ видѣ пурпурово-красныхъ паровъ, которые сгущаются въ красно-синія иглы. При восстановленіи въ присутствіи оснований оно превращается въ *бѣлое индиго*,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , нерастворимое въ водѣ, но образующее со щелочами и известью растворимыя соли; изъ такого раствора кислородъ воздуха опять осаждаетъ синій краситель. Этой реакціей пользуются какъ для кубленія (кубоваго крашенія), такъ и для полученія чистаго красителя. При помощи куба, т. е. раствора бѣлаго индиго, можно прочно окрашивать какъ шерсть, такъ и хлопокъ въ синій индиговый цвѣтъ.

Другой способъ перевода индиго въ растворъ заключается въ обработкѣ индиго слабодымящейся сѣрной кислотой. При этомъ получаются растворимыя индиго-моно- и ди-сульфокислоты,  $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ , а при дѣйствіи сильно дымящейся кислоты получается даже тетрасульфокислота; натріевая соль дисульфокислоты находится въ продажѣ подъ названіемъ *индигокармина*; это синій порошокъ, растворимый въ чистой водѣ, откуда онъ можетъ быть выдѣленъ прибавкой поваренной соли и такимъ образомъ полученъ въ чистомъ видѣ. Индигокарминъ есть кислотный краситель и примѣняется только для окраски шерсти.

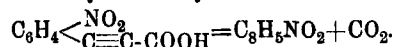
*Синтетическое индиго*. Послѣ того какъ Байеръ получилъ синтетически  $C_8H_5NO_2$ , первый продуктъ окисленія синяго индиго, и показалъ, что это есть внутренній ангидридъ ортоамидо-бензоилкарбоновой кислоты  $C_6H_4<\frac{NH}{CO}>CO$  или тавтомеръ  $C_6H_4<\frac{N}{CO}>C=O$ —ОН,

ему удалось осуществить знаменитый синтезъ изъ коричной кислоты (1880 г.). *Коричная кислота* нитрируется, при чемъ получаютъ орто- и пара-нитрокоричныя кислоты (главнымъ образомъ—первая); орто-соединеніе переводятъ въ дибромидъ, а послѣдній при дѣйствіи бѣлаго натра превращается въ орто-нитро-фенилпропионовую кислоту:



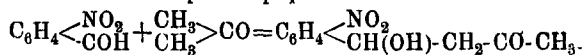
Двубромо-о-нитрокоричная кислота    о-нитро-фенилпропионовая кислота.

Полученная кислота, при нагревании с жидким натромъ, распадается (с перегруппировкой атомовъ) на изатинъ и углекислоту:

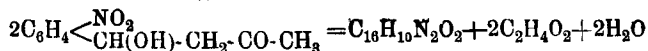


При одновременномъ присутствіи какого-нибудь восстановителя (не въ избыткѣ) какъ, наприм., декстрозы или ксантогеновокислаго калия, изатинъ въ моментъ образованія переходитъ въ синее индиго, которое и выдѣляется изъ безцвѣтнаго раствора въ синихъ кристалликахъ. Предпринятое Баденской фабрикой анилина и соды заводское приготовленіе индиго по этому способу оказалось невыгоднымъ, вслѣдствіе высокой цѣны о-нитрокоричной кислоты.

По другому синтезу исходятъ изъ ортонитробензойнаго альдегида, который конденсируютъ съ ацетономъ въ кетонъ орто-нитрофенилмолочной кислоты:



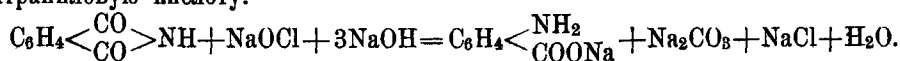
Этотъ кетонъ, при нагревании с жидкимъ кали, переходитъ при перегруппировкѣ атомовъ довольно гладко въ синее индиго:



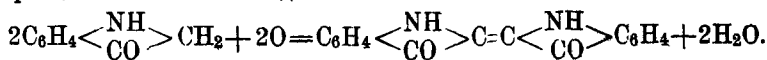
Кетонъ о-нитрофенилмолочной кисл. синее индиго уксусная кислота.

Бисульфитное соединеніе этого кетона появилось было въ продажѣ подъ названіемъ „индиговой соли“; но вскорѣ оно было брошено. Вслѣдствіе высокой цѣны ортонитробензойнаго альдегида или потребнаго для его полученія о-нитротолуола синтезъ этотъ экономически не возможенъ.

Исходнымъ матеріаломъ, съ помощью котораго Баденская фабрика анилина и соды достигла, наконецъ, въ 1897-мъ году своей цѣли, послужила антракиловая кислота, орто-амидобензойная кислота,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH}_2)=\text{COOH}$  (1), которая была получена сплавленіемъ индиго с жидкимъ кали еще лѣтъ шестьдесятъ тому назадъ, но которую трудно было получить другимъ путемъ. Баденская фабрика анилина и соды готовитъ ее изъ фталимида, а этотъ послѣдній—изъ дешеваго нафталина. Если нагревать при 200—250° нафталинъ съ 15 частями гидрата сѣрной кислоты въ присутствіи небольшого количества сѣрнокислой ртути, то изъ образующихся сначала сульфокислотъ получается съ отщепленіемъ  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  фталевая кислота, которая перегоняется въ видѣ ангидрида. Этотъ ангидридъ даетъ съ амміакомъ фталимидъ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CO})=\text{NH}$ ; этотъ же послѣдній даетъ съ бѣлизной известью или  $\text{NaOCl}$  при окисленіи и перегруппировкѣ атомовъ антракиловую кислоту:



Антракиловую кислоту можно также легко получить изъ о-хлорбензойной кислоты нагреваніемъ съ амміакомъ въ присутствіи слѣдовъ мѣди, безъ которой реакція не идетъ. При нагреваніи съ моноклоруксусной кислотой антракиловая кислота даетъ фенилглицин-о-карбоновую кислоту,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH})=\text{COOH}$ ; эта послѣдняя, при сплавленіи с жидкимъ натромъ, даетъ при отщепленіи воды индоксильную кислоту,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH})=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$  и соотвѣтственно индоксилъ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH})=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}$  тавтомерный съ  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH})=\text{CO}-\text{CH}_2$ . Индоксилъ можно назвать „лейкосоединеніемъ“ синяго индиго, такъ какъ съ окислителями, напримѣръ, съ  $\text{FeCl}_3$  или даже при дѣйствіи воздуха на щелочной его растворъ, онъ прямо переходитъ въ синее индиго:



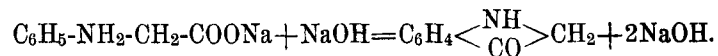
ψ-индоксилъ.

синее индиго.



Изъ сырого индоксиловаго плава послѣ выщелачиванія его водой можно осадить краситель, прямо дѣйствуя на растворъ воздухомъ.

По Гейманну, для синтеза индиго сплавляютъ *фенилгликоколь* (фенилглицинъ) съ ѣдкимъ натромъ, при чемъ получается индоксилъ:



Вслѣдствіе высокой температуры плавленія большая часть индоксила подвергается разрушенію, такъ что выходъ вещества очень плохой. На Франкфуртскомъ заводѣ удалось понизить температуру плавленія почти на 200° весьма простымъ приѣмомъ, а именно прибавкой амида натрія  $\text{NaNH}_2$  (стр. 149), который плавится при 120°; такимъ путемъ былъ выработанъ способъ, по которому большею частью и работаютъ на заводѣ въ Гёхтѣ. Азотъ изъ амида натрія выдѣляется въ видѣ  $\text{NH}_3$ , а изъ индоксиловаго сплава индиго осаждается вышеуказаннымъ способомъ.

При фенилгликоколевомъ способѣ не требуется дорогая антраниловая кислота и, кромѣ того, исходнымъ веществомъ является не нафталинъ, а бензолъ. Фенилгликоколь получаютъ, дѣйствуя анилиномъ на монохлоруксусную кислоту (или же на синильную кислоту и муравьиный альдегидъ). Для обоихъ способовъ (антраниловаго и фенилгликоколеваго), примѣняющихся въ заводской практикѣ, требуется монохлоруксусная кислота, на производство которой затрачивается около 3,000 тоннъ уксусной кислоты. Для хлорирования этой кислоты примѣняется хлоръ, получающійся при электролизѣ хлористыхъ щелочей; большія же количества сѣрнистаго ангидрида, выдѣляющіяся при окисленіи нафталина во фталевую кислоту, перерабатываются контактнымъ способомъ на сѣрную кислоту.

#### Сѣрнистые красители, сульфиновые краски.

Громадное значеніе въ послѣднее время стали пріобрѣтать сѣрнистые красители для хлопка, которые красятъ хлопокъ безъ протравъ и отличаются прочностью и дешевизной. Первый изъ нихъ былъ открытъ въ 1893-мъ году Видалемъ—*черный Видалъ*; въ настоящее же время насчитывается нѣсколько сотъ красителей этого класса. Химическое строение ихъ до сихъ поръ мало выяснено. Ихъ изготовляютъ нагреваніемъ разнообразныхъ органическихъ веществъ въ особенности амидо-, оксамидо- и нитро-соединеній съ сѣрой и сѣрнистымъ натріемъ, съ водой или безъ воды, при низкой или при высокой температурѣ.

Главнымъ исходнымъ веществомъ является *пара-амидофенолъ*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$ , изъ котораго готовятъ черный Видалъ и другіе черные красители; далѣе дифениламинъ—для еще лучшаго *чернаго иммедіаль*; индофенолъ (стр. 493) для—*голубого чистаго иммедіаль*; нитронафталины, нитродифениламины, нитрофенолы—для *чернаго прочнаго* и для черныхъ и голубыхъ тіогеноваго, пирогеноваго, катигеноваго и криогеноваго. *Желтый иммедіаль*, оранжевый иммедіаль, желтый тіоновый, тіокатехинъ, желтый эклипсъ—получаются изъ метафенилендіамина, метатолуилендіамина и прочихъ діаминовъ; даже опилки, отруби и т. под. вещества при сплавленіи съ сѣрой даютъ хорошіе коричневые красители.

Сѣрнистые красители аморфны, нерастворимы въ водѣ, но растворимы въ растворахъ сѣрнистаго натрія, изъ которыхъ обратно осаждаются при дѣйствіи кислотъ. Хлопокъ красится ими безъ протравы изъ раствора въ сѣристомъ натріѣ; на воздухъ происходитъ фиксация, при чемъ окрашиваніе весьма прочно къ свѣту, мытью и тренію. Весьма возможно, что ихъ слѣдуетъ разсматривать какъ дисульфиды, которые растворяются въ  $\text{Na}_2\text{S}$  въ видѣ сульфгидратовъ, а на волокнѣ опять окисляются въ нерастворимые дисульфиды.

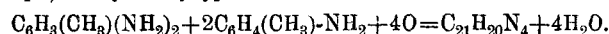
Красители, принадлежащие къ разнымъ группамъ.

**Черный анилинъ.** Однимъ изъ драгоцѣннѣйшихъ искусственныхъ красителей для хлопка является черный анилинъ; строеніе его неизвѣстно, эмпирическая же формула— $C_8H_5N$  или, можетъ-быть,  $C_{18}H_{15}N_3$ . Онъ представляетъ собой аморфный фіолетово-черный порошокъ, совершенно нерастворимый въ водѣ и спиртѣ, обладающій слабыми основными свойствами и соединяющійся съ кислотами въ зеленоватыя не постоянныя соли. Онъ получается окисленіемъ анилина двухромовокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой или хлорноватокислой мѣдью; примѣняется онъ не въ готовомъ состояніи, но прямо образуется на волокнахъ тканей (см. стр. 509). При недостаточномъ окисленіи получается вещество интенсивнаго зеленого цвѣта (эмеральдинъ).

**Нитропигменты.** Введеніе группы нитро ( $NO_2$ ) придаетъ веществамъ красящія свойства; большая часть нитросоединеній окрашена въ желтый до оранжеваго цвѣта, въ особенности всѣ тѣ соединенія, въ составъ которыхъ одновременно входятъ амидъ или гидроксилъ; многія изъ нихъ имѣютъ какъ красители техническое примѣненіе. Наиболее старинныя изъ нихъ это пикриновая кислота, тринитрофенолъ (стр. 189), окрашивающая въ соломенножелтый цвѣтъ и очень не прочная къ мытью; примѣняется для крашенія шелка.—**Динитро- $\alpha$ -нафтолъ**, желтый Марціуса,  $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot OH$ , получаемый изъ  $\alpha$ -нафтолдисульфокислоты и азотной кислоты, поступаетъ въ продажу въ видѣ соли натрія и красить въ золотисто-желтый цвѣтъ, непрочный къ мытью. Не имѣетъ горькаго вкуса и неядовитъ.—**Желтый нафтоловый S**, динитро- $\alpha$ -нафтолсульфокислота, изъ  $\alpha$ -нафтолтрисульфокислоты и азотной кислоты, существуетъ въ продажѣ въ видѣ трудно растворимой соли калия и красить такъ же, какъ и желтый Марціуса, но прочнѣе.

**Хинолиновые красители.** Хинолинъ,  $C_9H_7N$ , содержится въ небольшихъ количествахъ въ каменноугольномъ дегтѣ и получается по синтезу Скраупа, т. е. конденсаціей нитробензола и анилина съ глицериномъ и концентрированной  $H_2SO_4$ . Если нагревать метилхинолианъ, хинадинъ,  $C_9H_6(CH_3)N$ , съ ангидридомъ фталевой кислоты и хлористымъ цинкомъ, то получится хинофтахонъ  $C_9H_4 < \overset{CO}{C=CH} - C_9H_6N > O$ , дисульфокислота котораго представляетъ въ видѣ натріевой соли **желтый хинолиновый**. Этотъ краситель красить въ чисто желтый цвѣтъ безъ красноватаго оттѣнка, подобно пикриновой кислотѣ, но очень проченъ къ мытью; примѣненіе его ограничено лишь вслѣдствіе высокой цѣны его. Производными отъ хинолина являются также діанины, весьма чувствительные сенсibilизаторы для ортохроматической фотографіи.

**Сафранинъ**,  $C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl$ . Этотъ красивый основной розовый краситель получается окисленіемъ одной молекулы паратолуилендіамина и двухъ молекулъ ортотолуидина. Паратолуилендіаминъ,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ , получаютъ восстановленіемъ амидо-азотолуола, который, въ свою очередь, получается изъ ортотолуидина. Для этого употребляютъ, напримѣръ, продукты перегона при плавлѣ фуксина. Смѣсь оснований окисляютъ  $K_2Cr_2O_7$  или  $MnO_2$  согласно, напримѣръ, слѣдующему уравненію:



Рядомъ съ этимъ „толусафраниномъ“ существуютъ еще гомологи, какъ напримѣръ, фено-сафранинъ,  $C_{18}H_{14}N_4 \cdot HCl$ ; техническій продуктъ представляетъ собою смѣсь.—Сафранинъ красить танированный хлопокъ съ добавкой основныхъ желтыхъ красителей въ красный цвѣтъ; шелкъ окрашивается имъ въ прекрасный розовый, флуоресцирующій цвѣтъ, подобно синевато-краснымъ эозинамъ. Окраска непрочна къ свѣту.

Самымъ стариннымъ технически полученнымъ (нечистымъ) анилиновымъ красителемъ является **моевинъ**, образующійся при окисленіи анилина двухромовокислымъ калиемъ и представляющій собой фенилированный сафранинъ. Какъ примѣръ сафранина изъ ряда нафталина можно указать на прежде часто употреблявшійся **красный мадала**, розовый нафталиновый,  $C_{30}H_{20}N_4 \cdot HCl$ .

**Голубой метиленовый**,  $C_{16}H_{18}N_3 \cdot SCl + ZnCl_2$ , представляетъ собой весьма важный для хлопка голубой краситель, открытый Каро въ 1876-мъ году. Его получаютъ восстановленіемъ нитрозодиметиланилина,  $C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2$ , сѣроводородомъ и окисленіемъ полученнаго амидосоединенія хлористымъ желѣзомъ въ присутствіи сѣроводорода. При этомъ къ двумъ молекуламъ амидосоединенія присоединяется одинъ атомъ сѣры и получается голубой метиленовый. Недавно было предложено вводить эту сѣру съ помощью сѣрноватистокислаго натрія.

Голубой метиленовый есть производное тидифениламина,  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{S}$  или фиолетового Лаута,  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3=\text{NH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix} \text{S}$ ; если замѣстить четыре атома водорода, связанные съ азотомъ, радикалами метила, то мы получимъ голубой метиленовый  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{smallmatrix} \text{S}$ . Краситель этотъ представляетъ собой хлористое соединеніе, производное карбинола, какъ и розанилинъ, и стоящее въ такомъ же отношеніи къ тетраметил-діамидотіо-дифениламину, какъ и розанилинъ къ лейканилину. Поваренная соль съ хлористымъ цинкомъ осаждаютъ голубой метиленовый изъ раствора въ видѣ двойной соли съ хлористымъ цинкомъ, которая въ такомъ видѣ и поступаетъ въ продажу. Она растворима въ водѣ, съ трудомъ красить шерсть и, наоборотъ, легко—таннированный хлопокъ; красить она весьма прочно въ синій цвѣтъ съ зеленоватымъ оттѣнкомъ.

*Оксазины* суть красители, близко стоящіе къ голубому метиленовому; окраска ихъ равно прочна къ свѣту; они содержатъ вмѣсто сѣры одинъ атомъ кислорода. Получаются они дѣйствіемъ нитрозо-соединеній какого-нибудь амина на фенолы; такъ, напримѣръ, голубой *Мелдола* (голубой новый, голубой нафтоловый),  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_6\text{H}_3=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{smallmatrix} \text{O}$ , получается изъ нитрозодиметиланилина и  $\beta$ -нафтола, основной краситель. Такимъ же образомъ получаютъ голубой нильскій и мускаринъ.—*Галлоцанинъ* (фиолетовый прочный),  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ , получаемый изъ нитрозодиметиланилина и галловой кислоты, образуетъ синевато-фиолетовый хромовый лакъ, прочный къ свѣту, воздуху и мылу и находящій обширное примѣненіе въ ситцепечатаніи.

*Индофенолъ*,  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6=\text{O} \end{smallmatrix}$ , представляетъ собой нерастворимый въ водѣ синій порошокъ, красить въ синій цвѣтъ такимъ же образомъ, какъ синее индиго, т. е. съ предшествующимъ восстановленіемъ въ бѣлый индофенолъ,  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6-\text{OH} \end{smallmatrix}$ ; его употребляютъ для изготовленія сѣрнистыхъ красителей; весьма чувствителенъ къ кислотамъ.

*Индулинъ, голубой прочный*. Весьма прочные и похожіе по оттѣнку своихъ окрасокъ на синее индиго индулины образуются какъ побочные продукты при плавлѣ фуксина; ихъ получаютъ нагрѣваніемъ амидоазобензола съ солянокислымъ аниномъ. Индулину съ наиболѣе простымъ строеніемъ соответствуетъ, повидимому, формула  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{ClH}$ , а фенилированному индулину 6В—формула  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{HCl}$ ; первое соединеніе растворимо въ водѣ, а второе, подобно большинству другихъ „спиртовыхъ индулиновъ“, нерастворимо въ водѣ; послѣдній краситель красить хлопокъ съ помощью апетина (уксуснокислаго эфира глицерина), который переводитъ краситель въ растворъ („голубой апетинный R“), а также съ помощью танина и рвотнаго камня. Растворимыми въ водѣ индулинами являются соли сульфокислотъ, представляющія собой кислотные красители для шерсти, а также употребляющіяся для изготовленія чернилъ. Голубой парафениленовый получается такимъ же образомъ, какъ и индулины, замѣняя только анилинъ парафенилендіаминномъ.

## Крашение и печатание тканей.

Мойка, бѣленіе и аппретура волокнистыхъ матеріаловъ.

Лит.: *Georgievicz*, Chemische Technologie der Gespinnstfasern, 1898.—*Löwenthal*, Handbuch der Färberei der Spinnfasern, 1901.—*Lauber*, Handbuch der Zeugdrucks, 1886—1905.—*Лидовъ*. Химическая технология веществъ, 1900.—*Сиволобовъ*. Красильное искусство, 1901.

—\*—

*Историческія данныя* (по Витту). Китайцамъ были издавна извѣстны льняныя ткани, а въ третьемъ тысячелѣтіи до Р. Х. и шелкъ, который затѣмъ проникъ изъ Китая въ Индію, а во II столѣтіи до Р. Х. черезъ Малую Азію попалъ въ Европу. Въ VI столѣтіи послѣ Р. Х. занялись разведеніемъ шелковичнаго червя въ Византіи. Древнимъ египтянамъ изъ всѣхъ тканей были извѣстны только льняныя; съ VI-го же столѣтія до Р. Х. хлопчатобумажныя ткани стали обычными тканями во всей Азіи. Шерсть мало употреблялась на Востока; римляне пользовались шерстяными, хлопчатобумажными и льняными тканями. До конца 18-го столѣтія хлопокъ привозился изъ Индіи; начиная съ 1776-го года стали вознѣкать плантаціи хлопка въ Америкѣ, которыя при помощи европейскихъ прядильныхъ фабрикъ создали современную крупную хлопчатобумажную промышленность.

У древнихъ индусовъ крашеніе тканей было уже очень развито и поддерживалось существованіемъ кастовыхъ различій. Во времена римлянъ крашеніе тканей было сравнительно мало распространено; для крашенія примѣнялись крапъ, красное дерево, алканна и въ особенности пурпуръ. Индиго не умѣли переводить въ растворъ. Въ качествѣ протравъ употребляли квасцы и купоросы.

Въ 1300-мъ году въ Италіи (Флоренціи) научились добывать орсейль, способъ приготовления котораго оставался тайной въ теченіе болѣе ста лѣтъ. Благодаря открытію Америки, стали извѣстны многія красильныя деревья, каковы: синее, красное, желтое дерево, а также кошениль, дающая съ квасцами кармуазинъ; въ 1530-мъ году Дреббелъ открылъ кошенильный пурпуръ, получающійся съ помощью раствора олова.

Въ концѣ среднихъ вѣковъ былъ открытъ индиговый кубъ, совершенно вытѣснившій, послѣ ожесточенной борьбы, вайду, которая въ XVI и XVII столѣтіяхъ разводилась въ большомъ количествѣ въ Германіи и Франціи; употребленіе индиго не прекращалось, несмотря на то, что за него установлена была смертная казнь; лишь въ 1737-мъ году ввозъ индиго былъ разрѣшенъ. Въ 1740-мъ году Бартъ открылъ способъ крашенія въ саксонскій голубой цвѣтъ съ помощью индиго-сульфокислоты. Въ началѣ XVI столѣтія культура краппа перешла съ Востока въ Силезію, Голландію, а сто лѣтъ спустя и въ южную Францію. Въ срединѣ XVIII столѣтія крашеніе въ пунцовый адріанопольскій было перенесено изъ Греціи и Адріанополя во Францію. Новая эпоха въ красильной технологіи началась въ 1859-мъ году благодаря открытію искусственныхъ красителей.

Хотя печатаніе тканей въ зачаточномъ видѣ было извѣстно еще древнимъ индусамъ, но выросло оно въ крупную промышленность лишь въ XIX столѣтіи, со времени изобрѣтенія соответствующихъ машинъ; въ особенности это можно сказать о ситцепечатаніи (Мюльгаузенъ въ Эльзасѣ). Съ появленіемъ искусственныхъ красокъ эта промышленность стала въ полную зависимость отъ развитія химіи.

## В о л о к н а.

Различаютъ волокна растительнаго и животнаго происхожденія; первыя состоятъ, главнымъ образомъ, изъ целлюлозы, а вторыя—изъ азотистыхъ органическихъ веществъ, почти совершенно еще не изслѣдованныхъ.

*Хлопокъ*, представляющій волоски сѣмянъ хлопчатника, *Gossypium*, воздѣлывается въ Остѣ-Индіи, Южныхъ Штатахъ Сѣверной Америки, Египтѣ, Ферганской области и Бухарѣ. Волоски состоятъ изъ отдѣльныхъ вытянутыхъ въ длину клѣтокъ въ 1—4 см. длины, до 0,02 м.м. ширины, свернутыхъ не-

много въ спираль и внутри полыхъ (рис. 230). Они содержатъ, кромѣ целлюлозы, наружный тонкій кутикулярный слой, а также немного смолы, жира, азотистыхъ и красящихъ веществъ— всего около 5%, которыя большею частью совершенно удаляются при отбѣлкѣ. Целлюлоза хлопка совершенно не измѣняется сначала отъ дѣйствія разведенныхъ кислотъ. Высыхающія же въ волокнѣ кислоты дѣлаютъ послѣднее хрупкимъ и рассыпающимся. Слабые щелочные растворы почти не вліяютъ на волокно; крѣпкіе „мерсеризируютъ“ и образуютъ гидрощеллюлозу (стр. 409); хлорная известь вліяетъ, какъ кажется, аналогично, вслѣдствіе чего хлопокъ становится способнымъ фиксировать основные красители. Полости и спиральное строеніе волоконъ дѣлаютъ хлопчатобумажныя ткани легкими и эластичными.

Льняныя волокна суть лубовыя волокна растенія *Linum usitatissimum*, которое разводится въ большихъ количествахъ въ Россіи, Ирландіи, Бельгіи и другихъ странахъ. Льняная промышленность въ Германіи, бывшая раньше въ полномъ расцвѣтѣ, теперь все болѣе и болѣе сокращается вслѣдствіе возрастающаго примѣненія хлопчатобумажныхъ тканей. Чтобы отдѣлить лубъ отъ древесины и коры, срѣзанное растеніе послѣ удаленія сѣмянъ помещаютъ въ стоячую воду (мочка), дабы подвергнуть его процессу гніенія; ставшія хрупкими деревянистыя части растенія отдѣляются отъ волоконъ дуба мятъемъ, трепаніемъ и чесаніемъ.

Отдѣльные волокна (см. рис. 231) имѣютъ въ длину 2—3 см., снабжены толстыми стѣнками и узкой центральной полостью, гладки, блестящи, слегка полосаты, на концахъ заострены, менѣе эластичны, чѣмъ хлопокъ, и лучше, чѣмъ послѣдній, проводятъ теплоту и потому кажутся холодящими. Къ химическимъ реагентамъ волокна льна относятся точно такъ же, какъ и хлопокъ; окрашиваются они труднѣе, чѣмъ хлопокъ.

Конопля. Лубовыя волокна конопли, *Cannabis sativa*, очень похожи на льняныя и обрабатываются такимъ же образомъ.

Джутъ—лубовыя волокна остъ-индскихъ растеній рода *Cochlospermum*—состоятъ изъ „бастозы“—соединенія целлюлозы съ веществомъ, похожимъ на дубильную кислоту, которое разлагается отъ дѣйствія кислотъ; джутъ можно красить основными красителями, какъ и шерсть.

Овечья шерсть (рис. 232 S) состоитъ изъ чешуйчатыхъ волоконъ, длиной отъ 2 до 25 см. (длинные и короткіе штапели), курчавыхъ, легко спутывающихся въ войлокъ и весьма эластичныхъ. Волокна состоятъ изъ пучковъ отдѣльныхъ клѣтокъ, черепацеобразно покрытыхъ роговыми чешуйками, и не имѣютъ внутренней полости. Наиболѣе благоприятныя условія для овцеводовъ находятся въ Австраліи, Южной Америкѣ, южной Россіи и Англіи; самую тонкую шерсть даютъ мериносовыя овцы. Грязная, не мытая шерсть пропитана потомъ и жиромъ (см. стр. 112 и 328); шерсть моютъ и затѣмъ уже прядутъ. Изъ длинноволосой шерсти готовится гребенная пряжа, а изъ короткой—кардная (аппаратная) пряжа. Вещество шерсти, содержащее азотъ и сѣру и называемое „кератиномъ“, растворяется при нагреваніи даже въ очень разведенныхъ щелочахъ и затѣмъ распадается на амидокислоты, жирныя кислоты, амміакъ и сѣроводородъ; разведенный амміакъ не дѣйствуетъ на него на холоду; дѣйствіе нейтральнаго мыла также ничтожно. Въ кипящей водѣ волокна сморщиваются и спутываются; разведенныя кислоты на нихъ не дѣйствуютъ. Хлоръ и хлорная известь быстро дѣйствуютъ на шерсть разлагающимъ образомъ, вслѣдствіе чего бѣлить хлоромъ шерсть слѣдуетъ только съ большою осторожностью.

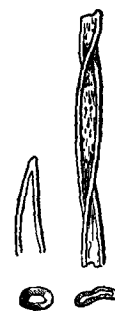


Рис. 230.



Рис. 231.

*Шодди-шерстью*, или искусственной шерстью, называется шерсть, вновь полученная изъ бывшаго въ употребленіи носильнаго платья; ее отдѣляютъ отъ примѣси растительныхъ волоконъ „карбонизацией“: шерстяныя ткани погружаютъ въ разведенную сѣрную кислоту (соляную кислоту,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ), затѣмъ отжимаютъ и нагрѣваютъ до  $100\text{--}125^\circ$ , при чемъ растительныя волокна превращаются въ порошокъ, который и удаляютъ выбиваніемъ.

Къ овечьей шерсти близко стоятъ: альпага, шерсть южно-американскихъ козь альпако, ангорская шерсть, называемая могеромъ (рис. 232 Z), кашемиръ (волосъ кашемирскихъ козь), верблюжья шерсть и т. д. Эти виды шерсти отличаются отъ овечьей шерсти меньшимъ завиткомъ и большей гладкостью.

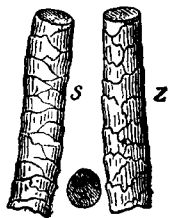


Рис. 232.

*Шелкъ*, представляющій собой волокнистый матеріалъ высокаго достоинства, есть волокнистое выдѣленіе шелковичнаго червя, *Bombyx mori*, живущаго на шелковичныхъ деревьяхъ, разводимыхъ въ Китаѣ, Японіи, Индіи, Сиріи, Франціи и на берегахъ Средиземнаго моря. Шелковичная гусеница, передъ превращеніемъ въ куколку, окружаетъ себя кокономъ, состоящимъ изъ двойной свѣтло-желтой нити въ 1000 метровъ и болѣе длинной. Чтобы получить шелкъ, куколку убиваютъ, а коконъ размачиваютъ въ теплой водѣ; нити нѣсколькихъ коконовъ соединяются и сматываются съ коконовъ, и получается *шелкъ сырецъ*; остатки отъ размотки идутъ на изготовленіе *флоретового* шелка. Сырая двойная нить кокона (рис. 233a) состоитъ на  $\frac{1}{3}$  изъ серицина (шелковичнаго клея) и на  $\frac{2}{3}$  изъ фиброина,  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_6$ ; при дѣйствіи горячаго мыльнаго раствора шелковичный клей растворяется, образуя клейкую жидкость, такъ что получается блестящая, прозрачная нить *b*, состоящая изъ чистаго фиброина. Щелочи, а также амміачный растворъ окиси мѣди и хлористый цинкъ быстро растворяютъ какъ серицинъ, такъ и фиброинъ, разведенныя же кислоты дѣйствуютъ слабо. Шелкъ весьма гигроскопиченъ, вслѣдствіе чего при его покупкѣ всегда опредѣляется высушиваніемъ содержаніе воды (кондиціонированіе).—Шелкъ дикихъ червей, какъ напримѣръ, *тусса*, получается отъ другихъ шелковичныхъ червей; бѣленіе и крашеніе нѣкоторыхъ сортовъ этого шелка весьма затруднительны. (Искусственный шелкъ см. стр. 409).

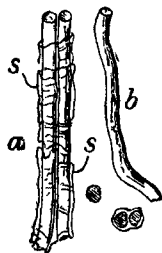
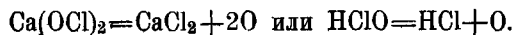


Рис. 233.

#### Б ѣ л е н і е.

Передъ тѣмъ какъ приступить къ окрашиванію или печатанію какъ растительныхъ, такъ и животныхъ волоконъ, послѣднія должны быть подвергнуты предварительной обработкѣ, въ особенности „бѣленію“ или „отбѣлкѣ“; подъ этой операціей подразумѣваютъ удаленіе всѣхъ постороннихъ веществъ, содержащихся въ волокнахъ тканей и мѣшающихъ равномерной окраскѣ. Какъ льняныя, такъ и хлопчатобумажныя ткани раньше отбѣливали *луговымъ* бѣленіемъ. Для этого ткани разстилаютъ на лугу и подвергаютъ дѣйствію солнечныхъ лучей, при частомъ опрыскиваніи водой; при этомъ образуется озонъ, а можетъ быть, и перекись водорода, которые и окисляютъ красящія и другія вещества. Такое луговое бѣленіе сохранилось для льняныхъ тканей и въ настоящее время, въ виду трудности отбѣлки ихъ; для хлопчатобумажныхъ же на фабрикахъ примѣняется *искусственное* или *химическое* бѣленіе щелочами и хлорной известью. Щелочи разрушаютъ жиры и примѣсь межклеточнаго вещества; хлорная же известь дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ, какъ и при луговомъ бѣленіи:



Вмѣсто хлорной извести примѣняютъ также приготовленный электролитическимъ путемъ растворъ хлорноватистонатріевой соли (стр. 133),

На красильных и ситцепечатных фабриках сшивают вместе полотнища хлопчатобумажной ткани—миткаля—шириной в 0,6—1,2 м. в куски длиной до 50,000 м. и подвергают их последовательно следующим операциям: 1) *опаливанию*, назначение которого—удалить волоски, которые могли бы пачкать ткань при печатании ей; для этого, поднявши предварительно щетками эти волоски, быстро пропускают миткаль над палочками (накаленным до-красна желтым барабаном или рядом маленьких огоньков светиланого газа); 2) пропитыванию однопроцентной серной кислотой в „клато“—ящик, снабженном несколькими парами отжимных валов; полотно поступает в ящик через направляющие фарфоровые кольца, пропитывается жидкостью и затем отжимается, при чем эта операция повторяется несколько раз. После 24-х часового лежания кислота переводит содержащийся в миткале аппретурный крахмал, а также и минеральные примеси в растворимое состояние и затем 3) отмывается от ткани в другой такой же машине. После этого следует 4) бучение со щелочами. Раньше бучение производилось варкой в открытых котлах с известковым молоком или с смолянокислым натрием, в настоящее же время бучение производится слабым натровым щелоком в котлах под давлением (например, в аппарате Тиса и Герцога), что значительно сокращает время, но требует большой внимательности во время процесса. Два куска ткани, каждый по 50,000 м. длины=10 тонн веса, закладываются рыхло в большой котел, вместимостью в 45 куб. м., и при помощи второго запасающего котла, трубчатого нагревателя и насоса заливают ткань 3%-ным натровым щелоком, но так, чтобы весь воздух был совершенно удален; затем нагревают несколько часов под давлением 2—3 атм., при чем щелок проходит через всю ткань снизу вверх. Кислорода воздуха надобно тщательно избегать, так как от него образуется оксидирующий и ткань становится ломкой. От такой обработки миткаль получается почти что отбеленным. После охлаждения 5) опять промывают и затем 6) хлорируют (спиртуют), т. е. кладут ткань в большие бетонные цистерны, наполненные слабым раствором хлорной извести (1 гр. активного хлора в литр) без прибавки кислоты и после долгого лежания 7) вновь промывают. Остаток хлора и извести удаляется 8) обработкой слабой кислотой (кисловка) и 9) промывкой. Если ткань пойдет на печатание, то после высушивания вновь удаляют тонкие волоски стригальными машинами, выколачивают и наворачивают на ролики.

*Мерсеризирование хлопка.* Если обработать хлопок холодной концентрированной натровой щелочью, волокна разбухают, укорачиваются (Мерсер, 1844) и становятся более способными к фиксации красителей. Если поддействовать щелоком на пряжу или ткань, находящуюся в сильно натянутом состоянии на рамах, то волокна сохраняют свою прежнюю длину и крепость и после промывки оказываются приобретшими прекрасный шелковый блеск (Томас и Крево, 1895 г.); загнутые в спираль волокна становятся выпрямленными и круглыми, теряют свою наружную оболочку и лучше отражают лучи света. Этот способ получил в настоящее время серьезное техническое значение. Применяя местное мерсеризирование путем обработки жидким натром после отпечатания резерва (камеди), можно получить прекрасные эффекты вроде креппа и дама.

*Беление шерсти.* Для удаления жиров, подмываемых к шерсти при прядении ее, ее промывают углекислым аммиаком, мылом или содой; вода для промывки употребляется мягкая. Беление производится *сернистой кислотой* в „серной камере“, т. е. в камере, в которой производится сжигание серы ( $\frac{1}{12}$  веса шерсти), а также бисульфитом. Лучше и прочнее производится беление шерсти и вообще животных волокон с помощью *перекиси водорода*. Продажный 3%-ный водный раствор перекиси водорода (100 грм.=10—12 литров кислорода) разбавляют и делают слабощелочным, прибавляя аммиака; в этот раствор кладут материал для беления: шерсть, шелк, перья, волоса, слоновую кость, где их оставляют до тех пор, пока они не сделаются белыми. Более богата энергично окисляющим кислородом—перекись натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , которая может быть сравнительно дешевле путем изготовления из натрия и кислорода воздуха. Эта перекись образуется с водой смесь эквивалентных количеств перекиси водорода и жидкого натрия; чтобы воспрепятствовать разрушительному действию последнего, в ванну прибавляют серной кислоты и горькой соли. Но, с другой стороны, перекись натрия уступает перекиси водорода как по удобству применения и определенности полученных результатов, так и потому, что при ее действии слишком много кислорода выделяется неизрасходованным. Перед тем как красить шерсть ее обыкновенно слегка хлорируют, протравляют оловянокислым натрием и пропускают через  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , вследствие чего окраска выглядит гораздо красивее.

*Шелк.* Сырой шелк перед крашением подвергается отварке, т. е. клеевое вещество шелка удаляется путем растворения. Для этого шелк нагревают с нейтральным раствором мыла (выхаживание), а затем при особых предосторожностях нагревание доводят до кипения и кипятят до тех пор, пока шелковый клей не растворится (варка). От этой операции шелк теряет в весе от 20 до 30%, но зато значительно выигрывает в белизне, блеске и способности окрашиваться. Раствор шелковичного клея—„бастовое мыло“—употребляется при крашении шелка. Часто применяется еще и отбелка

сѣрнистой кислотой или перекисью водорода; отбѣлка дикаго шелка—тусса—удается хорошо только съ перекисью водорода. Современные шелковыя ткани въ большинствѣ случаевъ сильно набиваютъ для увеличенія вѣса такими веществами, какъ хлорное олово, фосфорно-кислый натрій и растворимое стекло; такимъ способомъ можно увеличить вѣсъ ткани вдвое, не уменьшая блеска и способности окрашиваться; для темныхъ окрашиваній вмѣсто указанныхъ выше веществъ примѣняются съ той же цѣлью также сѣрниокислѣе желѣзо, дубильная кислота и желтая кровяная соль.

### К р а ш е н і е.

Въ 1794-мъ году Банкрофтъ раздѣлялъ красители по ихъ способности окрашивать волокна ткани на *субстантивные*, или непосредственные, и *адъективные* или посредственные красители. Гуммель называетъ эти два класса *моногенетическими* и *полигенетическими* красителями. Субстантивными, или моногенетическими, красителями называются такіе, которые сами по себѣ красятъ волокна, каковы, напримѣръ, индигокарминъ и фуксинъ; это—готовые красители, которые могутъ окрасить волокна только въ *одинъ* цвѣтъ. Наоборотъ, адъективные, или полигенетическіе, красители, каковы ализаринъ и гематинъ (синее дерево), сами по себѣ не представляютъ еще красителей, а становятся ими лишь при соединеніи ихъ съ глиноземомъ, окисями желѣза, хрома, цинка или другихъ оснований—съ такъ называемыми *протравами*; съ этими послѣдними они могутъ дать самыя разнообразныя окраски; соединеніе ализарина съ глиноземомъ—краснаго цвѣта, съ окисью желѣза—темнофіолетоваго цвѣта.

Это старинное дѣленіе можетъ быть принято лишь при томъ условіи, что оно относится къ одному опредѣленному роду ткани; фуксинъ и эозинъ, напримѣръ, представляютъ собой по отношенію къ шерсти и шелку субстантивные, а по отношенію къ хлопку—адъективные красители. Даже понятія субстантивнаго и моногенетическаго красителя не всегда совпадаютъ, такъ: голубой ализариновый, представляющій всегда адъективный краситель, можно считать моногенетическимъ красителемъ въ виду того, что онъ со всѣми протравами даетъ одну и ту же голубую окраску, отличающуюся лишь незначительными оттѣнками.

Правильнѣе классифицировать красители по ихъ химическому характеру и по ихъ средству къ волокнамъ тканей; въ такомъ случаѣ ихъ можно раздѣлить на слѣдующія пять группъ:

1) *Основные красители*, соли красильныхъ оснований, каковы: фуксинъ, хризоидинъ, родаминъ и голубой метиленовый. Эти красители красятъ шелкъ и шерсть прямо, а хлопокъ лишь при протравѣ таниномъ.

2) *Кислотные красители*, натріевыя и известковыя соли сульфокислотъ (карбоновыхъ кислотъ), къ которымъ, главнымъ образомъ, относятся: бѣлая часть азо-красителей, кислотный фуксинъ, индигосульфокислота, а также нитро-красители. Эти красители красятъ шерсть и шелкъ прямо въ присутствіи свободной кислоты; для хлопка же они вообще не пригодны.

3) *Субстантивные красители для хлопка*, сульфокислыя соли тетразокрасителей, производныя бензидина, а также сѣрнистые красители. Эти красители красятъ хлопокъ безъ протравъ въ нейтральной или слабощелочной ваннѣ; сѣрнистые красители красятъ въ ваннѣ изъ сѣрнистой щелочи.

4) *Протравные красители*, или слабокислые красители, содержащіе фенольные или ализариновые гидроксилы, каковы: ализаринъ, нѣкоторые азо-красители, эозины и бѣлая часть естественныхъ красокъ (синее дерево, грушка). Эти вещества красятъ животныя и растительныя волокна лишь въ присутствіи металлическихъ протравъ.

5) Красители, образующіеся на ткани безъ участія специальныхъ протравъ; таковы: синее индиго, коричневое катеху, черный анилинъ, желѣзная бланжа (шамуа) и азо-красители, проявляемые на ткани.



Тѣ красители, которые укрѣпляются на волокнахъ тканей лишь съ помощью альбумина и другихъ клейкихъ веществъ, собственно нельзя относить къ красящимъ веществамъ тканей: они примѣняются лишь при печатаніи тканей.

*Теорія крашенія.* До настоящаго времени не удалось еще найти такого объясненія всевозможныхъ процессовъ крашенія, которое выходило бы изъ одной объединяющей точки зрѣнія; да это врядъ ли и удастся, такъ какъ химическія и физическія свойства красящихъ веществъ и волоконъ весьма различны. Азотистыя животныя волокна шерсти и шелка, несомнѣнно, обладаютъ значительнымъ химическимъ сродствомъ къ основнымъ и кислотнымъ красителямъ. Изъ горячаго воднаго раствора фуксина они извлекаютъ все красящее вещество, при чемъ извлекается только красильное основаніе, а соляная кислота (въ особенности въ кипящей водѣ) вся остается; безвѣтное карбинольное основаніе окрашиваетъ шерсть въ такой же цвѣтъ и такъ же интенсивно какъ и хлористоводородная соль).

По *Кнехту*, волокна шерсти при кипяченіи ихъ выдѣляютъ „ланугиновую кислоту“, слабо кислую и одновременно слабо основную амидокислоту ( $41,6\% \text{C}$ ,  $31,4\% \text{O}$ ,  $16,3\% \text{N}$ ,  $7,3\% \text{H}$  и  $3,4\% \text{S}$ ), которая съ основаніемъ фуксина осаждаетъ на волокнахъ шерсти нерастворимый красильный лакъ краснаго цвѣта—ланугиновокислый розанилинъ. Изъ шелка также удалось выдѣлить подобную кислоту, а именно содержащую азотъ „серициновую“ кислоту. Гидролитическое распаденіе фуксина въ водномъ растворѣ значительно облегчаетъ крашеніе.—Такимъ же образомъ красильныя кислоты даютъ солеобразныя соединенія съ основной составной частью шерсти (ланугиновой кислотой), при чемъ проявляется окраска не свободной красильной кислоты, а ея соли, что въ особенности характерно замѣчается въ случаѣ тетрабромфталейнаго эфира (Ніецкій); прибавка въ красильную ванну сѣрной кислоты дѣлается съ цѣлью выдѣлить въ свободномъ видѣ красильную кислоту и способствовать ея соединенію съ основнымъ веществомъ шерсти.

Основные и кислые красители, фиксированные шерстью, извлекаются изъ нея отчасти обратно горячей водой; еще легче извлекаются основные красители спиртомъ. Поэтому Виттъ для объясненія явленій окрашиванія предлагаетъ *теорію растворенія*: волокно дѣйствуетъ какъ растворитель и извлекаетъ краситель изъ воднаго раствора, такъ какъ краситель растворяется въ немъ лучше, чѣмъ въ водѣ, подобно тому какъ эфиръ извлекаетъ резорсинъ изъ воднаго раствора послѣдняго. Окрашенная шерсть и шелкъ суть, какъ и окрашенное стекло, твердые растворы. Хлопокъ же не окрашивается основными и кислыми красителями потому, что онъ не растворяетъ ихъ; наоборотъ, онъ растворяетъ бензидиновые красители, тогда какъ шерсть и шелкъ ихъ не растворяютъ. Но теорія растворенія противорѣчитъ тотъ фактъ, что окрашиваніе и обратное извлеченіе изъ волоконъ краски не представляютъ собой обратимыхъ процессовъ, такъ какъ волокно поглощаетъ краситель гораздо легче, чѣмъ отдаетъ его; къ этому надобно еще добавить, что спиртъ, напр., извлекаетъ изъ окрашенной фуксиномъ шерсти не фуксинъ или розанилинъ, а болѣе или менѣе гидролизванный ланугиновокислый розанилинъ. Поэтому если равномерно окрашенное шерстяное волокно разсматривать какъ твердый растворъ, то, очевидно, это будетъ растворъ ланугиновокислаго розанилина въ волокнѣ.

При разъясненіи явленій окрашиванія *хлопка* химическія теоріи оказываются непригодными. Фиксированіе непротравленнымъ хлопкомъ бензидиновыхъ красителей приходится объяснять физическими силами, поверхностнымъ притяженіемъ—адсорбціей; весьма возможно, что при этомъ имѣетъ не малое значеніе и малая подвижность громоздкихъ молекулъ красителя, проникшихъ осмотически въ глубь волокна. Краситель фиксируется цѣликомъ въ видѣ соли, но не очень прочно, и сильно линяетъ. Но вмѣстѣ съ тѣмъ является непонятъ

нымъ, почему именно бензидиновые красители, а не другіе дисазо- и розанилиновые высокомолекулярные красители фиксируются хлопкомъ и почему тѣ же бензидиновые красители гораздо хуже фиксируются шероховатымъ и сложно конструированнымъ шерстянымъ волокномъ. Структура волоконъ оказывается не имѣть значенія: гладкая стекловидная шелковая нить окрашивается легче, чѣмъ шероховатое шерстяное волокно, а хлопчатобумажное волокно становится способнымъ фиксировать и основные красители, послѣ того какъ его превратили въ гидроцеллюлозу мерсеризацией, хлорированіемъ или трансформировали въ искусственный шелкъ.

*Протравленіе* основано, повидимому, на тѣхъ же процессахъ, какъ и крашеніе. Если кипятить шерсть съ весьма слабымъ растворомъ квасцовъ или сѣрноокислаго алюминія, то волокна поглощаютъ и прочно фиксируютъ преимущественно глиноземъ, который не извлекается обратно при промывкѣ шерсти холодной водой; то же самое происходитъ и съ солями окиси желѣза, окиси хрома и олова, которыя въ разбавленныхъ растворахъ сильно диссоциированы на кислоту и основаніе; изъ концентрированныхъ растворовъ сѣрноокислаго алюминія или изъ растворовъ сѣрноокислаго натрія шерсть поглощаетъ весьма мало. Подобнымъ же „средствомъ“ къ полуторнымъ окисламъ и дубильнымъ кислотамъ обладаетъ и вещество кожи *corium*, что имѣетъ значеніе при выдѣлкѣ кожи.

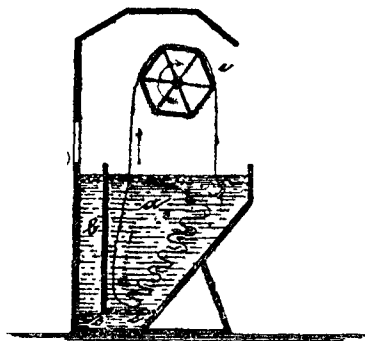


Рис. 234.

Волокна хлопка не могутъ соединяться съ металлическими протравами такимъ образомъ, какъ шерсть; въ виду этого приходится осаждать гидратъ алюминія въ нерастворимомъ видѣ внутри волоконъ хлопка, что всего легче сдѣлать пропитываніемъ хлопка растворомъ уксуснокислаго алюминія и послѣдующей запаркой, при чемъ уксусная кислота улетучивается, или же пропитываніемъ ткани растворомъ сѣрноокислаго алюминія и осажденіемъ глинозема путемъ пропусканія ткани послѣ этого черезъ ванны съ содой, мѣломъ, фосфорнокислыми солями, силикатами и т. п.

Всѣ протравы, фиксируемыя волокнами, могутъ осаждать на этихъ волокнахъ лишь тѣ красители, которые съ этими протравами образуютъ „лаки“. Эти лаки—несомнѣнные химическія соединенія, хотя, подобно легче диссоциирующимъ солямъ, составъ ихъ не можетъ быть выраженъ стехіометрическими числами. Однакожъ не всякій краситель, сядя-

щійся на фиксированную протраву, фиксируется настолько хорошо, что полученная окраска оказывается прочной къ мытью. Ализарины, сѣрнистые красители и такіе, которые образуются на ткани, индиго—фиксируются прочно хлопкомъ не потому только, что они осѣли въ видѣ нерастворимаго осадка внутри волоконъ, но къ этому добавляются еще какія-то невыясненные еще силы притяженія, вслѣдствіе которыхъ данное окрашенное вещество и является настоящимъ красителемъ. Если внутри волоконъ осадить хромовокислый свинецъ или водную окись желѣза, то они фиксируются хорошо, сѣрноокислый же барій не фиксируется.

Аппаратами для крашенія служатъ деревянные или мѣдные, рѣдко желѣзные чаны, или „барки“. Рис. 234 представляетъ крытую деревянную барку, служащую для крашенія длинныхъ кусковъ тканей, которыя протягиваются черезъ барку въ видѣ безконечнаго полотна при помощи вертящагося барана *e*. Въ боковое отдѣленіе барки *b*, отдѣляющееся отъ перваго деревянной перегородкой, можно во время крашенія подбавлять красящее вещество; черезъ продырявленное дно *c*, покрытое тканью для фильтрованія, растворъ красящаго вещества можетъ перейти въ отдѣленіе *a*, въ которомъ производится крашеніе. Паровая труба *d* служитъ для нагреванія.—Пряжа подобнымъ же образомъ навѣшивается на четырехугольные валы, ось которыхъ лежатъ на краяхъ барки; при вращеніи вала пряжа протягивается черезъ барку. Такимъ образомъ красятъ не только ткани и пряжу, но и шерсть въ рулѣ. Рядомъ съ самыми сложными машинами употребляются и самыя простыя приспособленія для ручной работы. Вслѣдствіе разнообразія современныхъ красителей и приемовъ крашенія приходится часто допускать и на большихъ фабрикахъ отдѣлы, такъ сказать, кустарнаго производства.

*Вода въ крашеніи.* Мы упоминали уже выше (см. стр. 42), что какъ въ крашеніи, такъ и при бѣленіи и промывкѣ необходима мягкая вода; вредными оказываются не только бикарбонаты щелочныхъ земель и гипсъ—вещества, образующія

накипь,—но также и легко растворимыя соли, каковы  $MgSO_4, MgCl_2, Al_2(SO_4)_3$ . Дѣло въ томъ, что адъективные красители соединяются съ щелочными землями и тяжелыми металлами, растворенными въ водѣ, образуя красильные лаки, которые или пропадаютъ даромъ, или же даютъ нечистую окраску; вода, содержащая желѣзо, значительно измѣняетъ оттѣнокъ при пунцовомъ крашеніи (ализариномъ) и тѣмъ обезцѣниваетъ товаръ; вообще крашеніе въ такомъ случаѣ идетъ неправильно.

Не менѣе вредна жесткая вода для мытья ткани до и послѣ крашенія. Одинъ куб. метръ воды съ  $25^\circ$  жесткости = 250 мгр.  $CaO$  въ литрѣ воды переводитъ около 4 кгр. мыла въ нерастворимую жирнокислую известь, которая пропадаетъ совершенно даромъ; но еще болѣй вредъ приносить то обстоятельство, что комочки этихъ жирнокислыхъ солей щелочныхъ земель начкаютъ ткани и пряжу и дѣлаютъ затруднительной послѣдующую протраву, вслѣдствіе чего окраска получается пятнистой. Желѣзные соли мѣшаютъ бѣленію шерсти, окрашивая ее въ желтый цвѣтъ; точно такъ же вредны свободныя кислоты рудничныхъ и болотныхъ водъ, органическія вещества,  $H_2S$  и механическія примѣси. Ни въ одной промышленности, какъ въ данной, не необходима въ такой степени очистка воды, если только въ данной мѣстности нельзя достать хорошей, мягкой воды. Эта необходимость особенно ощущается въ такихъ промышленныхъ округахъ, въ которыхъ, какъ въ Эльберфельдѣ и Хемницѣ, многія красильныя фабрики должны пользоваться одними и тѣми же скудными источниками воды, а сточныя воды или совершенно не могутъ быть очищены, или очищаются въ недостаточной степени, вслѣдствіе чего вода часто имѣетъ видъ чернилъ и дурно пахнетъ.

### 1) Основные красители.

Изъ красителей, перечисленныхъ на страницахъ 471—493, къ этой группѣ принадлежатъ:

*Красные:* фуксинъ, новый фуксинъ, серизъ; сафранины и родамины.

*Коричневые:* марронъ, коричневый Бисмаркъ.

*Желтые:* фосфинъ, аураминъ; хризоидинъ.

*Зеленые:* зеленый малахитовый.

*Синіе:* голубой анилиновый (растворимый въ спиртѣ), голубой метиленовый, голубой Мельдола, голубой нильскій, индупинъ и голубой парафениленовый.

*Фиолетовые:* фиолетовый метиловый, фиолетовый кристаллическій, мовеинъ.

*Шерсть* красится безъ предварительной обработки. Красители растворяютъ въ водѣ, вносятъ предварительно смоченную чистую шерсть въ очень слабый растворъ красителя и нагреваютъ до кипѣнія. Шерсть можетъ вполне извлечь краску изъ раствора. Если вода жестка или шерсть послѣ промывки немного щелочна, то необходимо прибавить къ красильной ваннѣ незначительное количество уксусной кислоты; въ присутствіи болѣе или менѣе значительныхъ количествъ кислоты основныя красители не фиксируются на шерсть, ни шелкомъ. Для крашенія зеленымъ малахитовымъ шерсть подвергаютъ протравѣ сѣрой. Окраска непрочна къ мытью, и горячая вода отчасти извлекаетъ окраску обратно.

*Шелкъ* еще легче красится основными красителями, чѣмъ шерсть; въ теплую красильную ванну прибавляютъ немного „бастоваго мыла“, т. е. раствора въ мылѣ шелковичнаго клея (см. стр. 497), слабо подкисленнаго какой-нибудь кислотой, чѣмъ достигается блескъ и равномерность окраски. Слѣдующее затѣмъ пропусканіе ткани черезъ слабо кислую ванну „оживляетъ“ окраску.

*Хлопокъ.* Основные красители красятъ хлопокъ только съ помощью протравъ; съ нѣкоторыми протравами они красятъ хлопокъ болѣе прочно къ мытью,

чѣмъ шерсть, вслѣдствіе чего ихъ и употребляютъ, главнымъ образомъ, для хлопка. Лучшей протравой считается дубильная кислота въ соединеніи съ окисью сурьмы; оба эти вещества образуютъ съ красильными основаніями нерастворимый сурьмянодубильный красильный лакъ, дающій окраску, прочную къ мытью и мылу.

*Дубильная кислота*, употребляемая съ древнихъ временъ для дубленія кожъ, поглощается хлопчатобумажной тканью. Въ крашеніи употребляютъ чистую дубильную кислоту чернильных орѣшковъ, *таннина*, представляющую собой аморфный, безцвѣтный и легко растворимый въ водѣ порошокъ не выясненнаго состава; употребляютъ также болѣе дешевые сырые матеріалы, каковы: сумахъ, дивидиви, катеху и другіе. Хлопчатобумажную ткань кладутъ на 12—24 часа въ холодный растворъ таннина и затѣмъ отжимаютъ. Если прямо перенести таннированную ткань въ фуксинную ванну, то, хотя и получается окраска вслѣдствіе образованія на волокнахъ ткани нерастворимаго въ водѣ дубильнокислаго розанилина, но этотъ красильный лакъ растворимъ въ избыткѣ дубильной кислоты и въ освобождающейся изъ фуксина соляной кислотѣ, вслѣдствіе чего окраска непрочна къ мытью. Поэтому крашенію предшествуетъ обработка таннированной ткани рвотнымъ камнемъ, при чемъ дубильная кислота нейтрализуется и фиксируется въ видѣ сурьмяной соли.

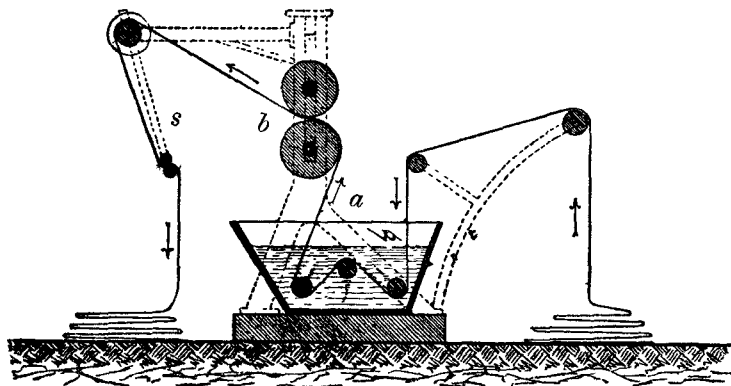


Рис. 235.

*Рвотный камень*—виннокислая соль окиси сурьмы и калия.  $C_2H_4O_2 \begin{matrix} < COO(SbO) \\ < COOK \end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$  съ 43,7%  $Sb_2O_3$ , представляет собой извѣстную съ давнихъ поръ сурьмяную соль, легко растворимую въ водѣ и легко выделяющую окись сурьмы. Недавно стали употреблять болѣе дешевую и также растворимую щавелевокислую соль сурьмы калия,  $(C_2O_4)_3K_3Sb + 6H_2O(8H_2O)$ , съ 23,7%  $Sb_2O_3$ ; а также фторосурьмяный натрій,  $SbF_3 \cdot NaF$  съ 66,5%  $Sb_2O_3$  и двойную соль  $SbF_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$  съ 47%  $Sb_2O_3$ . Ванна служит долгое время, если подбавлять соды для усредненія освобождающихся кислотъ.

Плюсованіе (пропитываніе) хлопчатобумажныхъ тканей растворомъ рвотнаго камня производится съ помощью *плюсовки* (рис. 235). Плюсовка состоитъ изъ деревяннаго или мѣднаго корыта *a*, содержащаго растворъ (плюсь); черезъ это корыто пропускаютъ ткань, натягиваемую на деревянные ролики; два чугунныхъ вала *b*, находящіеся надъ корытомъ, протягиваютъ ткань и отжимаютъ изъ нея избытокъ раствора. Эти отжимные валы устанавливаютъ такъ, чтобы въ ткани оставалась часть протравнаго раствора.

Хлопчатобумажная ткань, отплюсованная дубильной кислотой и сурьмяной солью (эметикомъ), вносится затѣмъ въ разведенный растворъ основного красителя, сначала холодный, а потомъ нагреваемый до 50—60°; основной краситель хорошо извлекается и фиксируется тканью. Послѣ окраски ткань промываютъ и для усиленія прочности къ мытью еще разъ пропускаютъ черезъ растворъ эметика. Какъ протрава, такъ и краситель должны быть употребляемы въ опредѣленныхъ вѣсовыхъ количествахъ на 100 частей ткани.

Для полученія разнообразныхъ оттѣнковъ можно употреблять смѣси основныхъ красителей и красить ими изъ одной ванны, такъ: для желто-зеленаго цвѣта берутъ зеленый малахитовый и аураминъ, для синяго—зеленый малахитовый или голубой метиленовый и фіолетовый и т. д.; при этомъ не-

обходимо замѣтить, что смѣси даютъ нѣсколько другіе оттѣнки цвѣтовъ, чѣмъ можно было бы ожидать согласно законамъ физики. Къ сожалѣнію, всѣ основные красители непрочны къ свѣту; наиболѣе прочны на хлопкѣ индулины и голубой метиленовый.

## 2) Кислотные красители.

*Красные:* фуксинъ кислотный (фуксинъ S), красный прочный, многочисленные пунцовые, бордо и алые; орсейль.

*Оранжевые:* оранжевый нафтоловый, оранжевый дифениламинный.

*Желтые:* желтый прочный, желтый метаниловый S, желтый Марціуса, пикриновая кислота, тартразинъ и желтый хинолиновый.

*Зеленые:* зеленый кислотный (или, напримѣръ, голубой патентованный съ желтымъ хинолиновымъ).

*Синіе:* индиго-карминъ, голубой щелочной, голубой водный, голубой патентованный, индулинъ S, ализаринсафироль.

Всѣ эти кислотные красители красятъ только шерсть и шелкъ; хлопокъ вообще не фиксируетъ большинства изъ нихъ. Крашеніе шерсти ими столь же просто, какъ и крашеніе основными красителями. Для окраски берутъ 1—3% красителя и 2—6% сѣрной кислоты на 100 частей шерсти; шерсть вносятъ въ холодный растворъ и затѣмъ ванну медленно нагреваютъ до кипу. Болѣе равномерное поглощеніе краски можно получить прибавленіемъ 20—25% глауберовой соли или бисульфата (въ послѣднемъ случаѣ можно обойтись безъ сѣрной кислоты). Для шелка вмѣсто глауберовой соли берутъ растворъ шелковичнаго клея. При крашеніи голубымъ щелочнымъ, кислота котораго нерастворима въ водѣ, ванну дѣлаютъ щелочной—прибавкой соды, вслѣдствіе чего краситель фиксируется почти безцвѣтнымъ въ видѣ соли; затѣмъ ткань промываютъ и въ другой ваннѣ проявляютъ голубую окраску разведенной  $H_2SO_4$ .

Благодаря легкости окрашиванія шерсти, кислотные красители находятъ весьма широкое примѣненіе; различные пунцовые и алые красители вытѣснили кошениль; многіе изъ нихъ весьма прочны къ свѣту, но почти всѣ безъ исключенія недостаточно прочны къ мытью: въ горячей водѣ они немного линяютъ, такъ что бѣлыя мѣста слегка окрашиваются.

## 3) а. Субстантивные красители для хлопка; діаминовые красители.

*Красные:* конго, бензопурпуринъ, дельтапурпуринъ, красный діаминовый и красный діаминовый прочный.

*Желтые:* хризаминъ.

*Синіе:* синій діаминовый и синій діаминовый чистый

*Черные:* черный діаминовый.

Діаминовые красители представляютъ собой по своему химическому характеру щелочныя соли сульфоновыхъ кислотъ, но, благодаря своимъ особымъ красильнымъ свойствамъ, они образуютъ особую группу. Они красятъ хлопокъ безъ протравъ въ нейтральныхъ или слабо щелочныхъ—содовыхъ или мыльных—ваннахъ, при чемъ вся соль фиксируется цѣликомъ, вслѣдствіе чего ихъ и называютъ также „соляными красителями“. Красители фиксируются волокномъ только изъ крѣпкихъ растворовъ, при чемъ ванна никогда не извлекается вполнѣ; примѣсъ глауберовой соли облегчаетъ фиксированіе. Окраска въ большей части случаевъ не прочная къ мытью, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ непрочна къ кислотамъ.

Многочисленные діаминовые красители находятъ обширное примѣненіе въ красильномъ производствѣ. Они также весьма пригодны для крашенія полушерстяныхъ матерій, такъ, напримѣръ, черный діаминовый одинаково хорошо поглощается (при поддерживаніи опредѣленной температуры) какъ хлопкомъ,

такъ и шерстью; присутствіе свободной щелочи обусловливаетъ болѣе сильное поглощеніе красителя хлопкомъ, присутствіе же свободной кислоты повышаетъ извлеченіе красителя шерстью. Поступаютъ еще и такимъ образомъ: сначала красятъ шерсть, напримѣръ, въ пунцовый цвѣтъ въ кислой ваннѣ, а затѣмъ красятъ хлопчатобумажныя волокна въ синій цвѣтъ синимъ діаминовымъ при низкой температурѣ, при чемъ первоначальная окраска шерсти почти не измѣняется.

Повторнымъ діазотированіемъ красителя на волокнѣ можно часто увеличить густоту и прочность окраски. Такъ, ткани, окрашенныя чернымъ діаминовымъ, послѣ обработки ихъ воднымъ растворомъ азотистой кислоты и послѣдующимъ пропусканіемъ черезъ щелочной растворъ  $\beta$ -нафтола, нафтиламина и другихъ „проявителей“, получаютъ настоящій чистый черный цвѣтъ. Часто также окраска можетъ быть значительно улучшена послѣдующей обработкой мѣдными солями (синій діаминовый), хромпикомъ и т. д., въ особенности при коричневыхъ діаминовыхъ красителяхъ, которые успѣшно конкурируютъ съ коричневымъ катеху. Прочность къ мытью часто сильно повышается при дополнительной обработкѣ муравьинымъ альдегидомъ.

### 3) b. Сѣрнистые красители.

Сѣрнистые или сульффиновые красители являются также хорошими красителями для хлопка и даже лучшими, чѣмъ діаминовые. Для выкрашиванія ихъ на хлопокъ (безъ протравы) берутъ горячіе растворы ихъ въ водномъ растворѣ сѣрнистаго натрія. Предполагаютъ, что сами нерастворимые красители суть дисульфиды, которые, растворяясь въ видѣ сульфгидратовъ, поглощаются въ такомъ видѣ волокномъ и фиксируются въ немъ подъ воздѣйствіемъ углекислоты и кислорода воздуха опять въ видѣ нерастворимыхъ дисульфидовъ. Окраска ими весьма прочна къ свѣту, мытью и тренію, но не къ хлору; прочность часто возрастаетъ отъ добавочнаго хромированія и другихъ аналогичныхъ обработокъ. Введеніе ихъ нанесло ударъ всесильному господству діаминовыхъ красителей, въ особенности въ области болѣе темныхъ окрасокъ; кромѣ того, они успѣшно конкурируютъ съ чернымъ анилиномъ, коричневымъ катеху и индиго. Окраска хаки для военнаго платья (изъ хлопка) въ большинствѣ случаевъ производится именно этими красителями. Примѣненіе ихъ въ ситцепечатаніи не вполнѣ удастся, такъ какъ мѣдныя валы не выносятъ раствора сѣрнистаго натрія; для шерсти же и шелка они совершенно не пригодны.

### 4) Протравные красители.

Къ этой обширной и весьма важной группѣ относятся ализариновые красители и большинство естественныхъ органическихъ красителей. Окраска ими различна, въ зависимости отъ характера протравъ; по большей части отличаются прочностью къ свѣту и къ мытью какъ на шерсти, такъ и на хлопкѣ. Эти красители имѣютъ несравненно большее значеніе для крашенія тканей, чѣмъ блестящіе основные и кислотные красители.

а) Естественные: кошениль и красное дерево для краснаго цвѣта.

Желтое дерево, кверцитронъ и грушка для желтаго цвѣта.

Синее (камнешево) дерево для синяго, фіолетоваго и чернаго цвѣта.

б) Искусственные: ализаринъ, пурпуринъ, антрапурпуринъ и флавопурпуринъ для краснаго, коричневаго, фіолетоваго и темно-фіолетоваго цвѣта.

Антрагаллолъ и бордо ализариновый для коричневаго цвѣта.

Оранжевый ализариновый, желтый ализариновый C, G и R и галлофлавицъ для оранжеваго и желтаго цвѣта.

Церулеинъ для оливковаго цвѣта.

Голубой антраценовый, голубой ализариновый и ализаринъ-цианинъ для синяго цвѣта.

Галленъ и галлоцианинъ для фіолетоваго цвѣта.

Черный ализариновый, черный бриллиантовый и черный хромированный для черного цвета.

*Шерсть. Протравление.* Чтобы фиксировать глиноземъ на шерсти, последнюю нагреваютъ съ растворомъ не содержащаго желѣза сѣрникоокислаго алюминія или квасцовъ и съ виннымъ камнемъ; глиноземъ, какъ это было выяснено на стр. 500, фиксируется въ видѣ основной соли; винный камень облегчаетъ поглощеніе. Изъ раствора уксусноокислаго алюминія шерсть поглощаетъ глиноземъ слишкомъ быстро и лишь на поверхности. На 100 частей шерсти берутъ 8% квасцовъ и 5% виннаго камня, растворенныхъ въ 3—5 литрахъ воды, не содержащей желѣза, медленно нагреваютъ все до кипу и кипятятъ въ теченіе до полутора часа.

Еще болѣе важной протравой, чѣмъ глиноземъ, является *хромовая протрава*. Шерсть хромируютъ, кипятя въ теченіе 1½—2 часовъ съ 3% двуххромовоокислаго калия (хромпика) и 2½% виннаго камня; фиксируемая вначалѣ хромовая кислота болѣею частью возстановляется во время нагреванія веществомъ шерсти и винной кислотой въ окись хрома; волокно при этомъ становится нѣсколько менѣе прочнымъ. Можно замѣнить дорогую винную кислоту шавелевой кислотой, молочной или муравьиной кислотой; иногда протрава 3% хромпика съ 1% сѣрной кислоты даетъ лучшіе результаты. Изъ солей окиси хрома употребляютъ  $\text{CrF}_3$ —фтористый хромъ съ шавелевой кислотой; хромовые квасцы труднѣе выделяютъ окись. — Протрава солями желѣза (желѣзный купоросъ съ виннымъ камнемъ) почти совершенно вышла изъ употребленія.

*Крашеніе.* Послѣ протравленія ткань промываютъ и затѣмъ выкрашиваютъ напр. въ ализариновой ваннѣ. На 100 частей шерсти берутъ 10% ализариновой пасты (содержащей 20% красителя) въ большомъ количествѣ воды и прибавляютъ 5% уксусноокислаго кальція или мѣла; благодаря кальцію, входящему въ составъ красильнаго лака (ализаринъ—ланугиновая кислота— $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ ), окраска становится значительно болѣе яркой. Товаръ оставляютъ въ теченіе полчаса на холоду, затѣмъ въ теченіе часа нагреваютъ до кипу и, наконецъ, кипятятъ одинъ часъ; ализаринъ, въ холодной водѣ почти не растворимый, при нагреваніи постепенно переходитъ въ растворъ и такимъ образомъ медленно фиксируется тканью.

*Хлопчатобумажныя ткани. Протрава.* Для фиксирования на хлопкѣ глинозема, хрома или желѣза употребляются уксусноокислыя соли, которыя вслѣдствіе этого имѣютъ весьма важное значеніе въ крашеніи и въ особенности въ печатаніи тканей. Растворимыя уксусноокислыя соли во время нахожденія проплюсованной ими ткани въ „въшалахъ“ или въ „зрѣльнѣ“, т. е. въ умѣренно нагрѣтомъ и влажномъ помѣщеніи, разлагаются на нерастворимыя основныя уксусноокислыя соли, которыя и осаждаются на волокнахъ тканей, и свободную уксусную кислоту, которая улетучивается, не дѣйствуя на волокна. Уксусноокислая соль закиси желѣза при этомъ окисляется и образующійся гидратъ окиси желѣза осаждается на волокнахъ; вслѣдствіе этого помѣщеніе зрѣльни называется также окислительнымъ.

Уксусноокислый алюминій—„красная протрава“—можетъ быть полученъ осажденіемъ слабощелочнаго раствора сѣрникоокислаго алюминія недостаточнымъ количествомъ свинцоваго сахара. Слитый съ осадка сѣрникоокислаго свинца прозрачный растворъ содержитъ основную сѣрникоокислую и уксусноокислую соль, которая еще легче фиксируется, чѣмъ чистая уксусноокислая соль. Подобнаго же состава соль можно получить осажденіемъ раствора сѣрникоокислаго алюминія содой и раствореніемъ полученнаго осадка въ уксусной кислотѣ. Уксусноокислый хромъ получается двойнымъ разложеніемъ или раствореніемъ водной окиси хрома въ уксусной кислотѣ. Уксусноокислосое желѣзо—„черная протрава“—получается раствореніемъ желѣза въ уксусной кислотѣ или двойнымъ разложеніемъ желѣзнаго купороса со свинцовымъ сахаромъ.

Если въ качествѣ протравы примѣняютъ сѣрникоокислыя соли, то необходимо для фиксирования ихъ пропускать ткань черезъ пассиръ, т. е. ванну изъ амміака, углекислаго аммонія, соды, растворимаго стекла, фосфорнонатріевой соли, мыла, мѣла или, по старому

способу, через ванну из коровьяго помета; такое пассированіе примѣняется и въ случаѣ протравы уксуснокислыми солями (въ особенности уксуснокислымъ хромомъ) и послѣ завѣшиванія ткани. Какъ дѣйствуетъ коровій навозъ не выяснено, но вполне замѣняющихъ его составовъ пока не найдено. *Роданистый алюминій и роданистый хромъ* фиксируются помощью запариванья; кромѣ того употребляютъ въ видѣ протравъ щелочные растворы окиси алюминія и хрома. Последняя протрава отдаетъ ткани гидратъ окиси хрома уже на холоду, ѣдкій же натръ отмывается водой. Для крашенія примѣняется обыкновенно раствор окиси хрома въ ѣдкомъ натрѣ, для запарки же — уксуснокислый хромъ. Хлопчатобумажная ткань послѣ плюсованія протравой выкрашивается какъ и шерсть.

### Пунцовый адрианопольскій.

Подъ этимъ именемъ извѣстна пунцовая ализариновая окраска хлопка, которая закрѣпляется съ помощью протравы жирными окисекислотами; окраска эта отличается своей яркостью, вслѣдствіе чего она въ свое время почти и вытѣснила другіе виды красной окраски. Крашеніе въ адрианопольскій пунцовый было открыто чисто эмпирическимъ путемъ и въ серединѣ 18-го столѣтія перешло изъ Адрианополя въ западныя страны и прежде всего во Францію; здѣсь этотъ приѣмъ крашенія былъ значительно улучшенъ и укороченъ, благодаря научнымъ изслѣдованіямъ. Въ настоящее время различаютъ два способа крашенія этимъ красителемъ: прежній — болѣе продолжительный „эмульсионный способъ“ и новый — сокращенный способъ съ протравой ализариновымъ масломъ.

*Эмульсионный способъ* примѣняется еще для хлопчатобумажной пряжи. Хлопчатобумажная пряжа вносится въ „бѣлую ванну“, представляющую собой эмульсію стараго оливковаго, турвантоваго масла въ растворѣ соды; полученное изъ оливковыхъ выжимокъ и содержащее свободныя жирныя кислоты турвантовое масло обладаетъ наибольшей способностью образовывать съ растворомъ соды прочную эмульсію. Въ ванну прибавляютъ немного овечьяго помета. Пряжа, пропитанная этой эмульсіей, выставляется на воздухъ на довольно долгое время, при чемъ она высыхаетъ и вообще подвергается дѣйствію свѣта и воздуха. При этомъ часть масла окисляется и образовавшіяся жирныя окисекислоты прочно фиксируются волокнами хлопка. За первой ванной слѣдуютъ другія, и за каждой ванной слѣдуетъ развѣшиваніе на воздухъ и высушиваніе. Въ заключеніе масло, не подвергшееся фиксированію, отмывается разведеннымъ растворомъ соды и водой. Обработанный масломъ хлопокъ обрабатываютъ танниномъ или „шмакомъ“ (сумахъ) въ ваннѣ изъ дубильной кислоты. Затѣмъ слѣдуетъ „квасовка“, т. е. обработка растворомъ (не содержащимъ желѣза) основныхъ квасцовъ. Последующій пропускъ черезъ пассиръ изъ разбавленнаго водой коровьяго помета еще болѣе закрѣпляетъ окись алюминія на волокнѣ. Послѣ хорошей промывки слѣдуетъ окрасиваніе въ ализариновой (гарансиновой) баркѣ (съ небольшимъ количествомъ извести), въ которую иногда еще прибавляютъ таннинъ или сумахъ (шмакъ), или бычачью кровь. Некрасивый еще, коричнево-красный оттѣнокъ окраски становится красивѣе, „оживляется“, кипяченіемъ съ содой и мыломъ; въ заключеніе ткань еще разъ оживляютъ хлористымъ оловомъ и мыломъ. Вся работа крашенія продолжается около 2—3 недѣль.

При *новомъ* способѣ крашенія берутъ касторовое масло, содержащее рициноловую кислоту, представляющую собой оксіолеиновую кислоту,  $C_{17}H_{32}(OH) \cdot COOH$ , и дѣлаютъ его растворимымъ. Для этого къ 4-мъ частямъ кастороваго масла приливаютъ медленно по каплямъ при охлажденіи и помѣшиваніи одну часть крѣпкой сѣрной кислоты, при чемъ получаютъ вслѣдствіе омыленія масла свободную рициноловую или соответственно сѣрно-рициноловую кислоту,  $C_{17}H_{32} \begin{matrix} \text{O} \cdot SO_3OH \\ \text{COOH} \end{matrix}$ ; смѣсь промываютъ растворомъ глауберовой или поваренной соли, въ которомъ жирныя кислоты остаются нерастворенными, и, наконецъ, насыщаютъ воднымъ амміакомъ. Полученный продуктъ представляетъ собой нейтральную, легко растворимую въ водѣ жидкость; въ продажѣ извѣстенъ подъ названіемъ ализариноваго масла. Примѣняется также разложеніе кастороваго масла ѣдкимъ натромъ, при чемъ получается рицинолвокислый натрій.

Хлопчатобумажныя ткани и пряжа пропитываются ализариновымъ масломъ (масловка) на плюсовкѣ, затѣмъ отжимаются отъ избытка жидкости и высушиваются въ сушильныхъ камерахъ. Далѣе товаръ протравляютъ уксуснокислымъ алюминіемъ, сушатъ какъ равьше, пассируютъ коровьимъ пометомъ и мѣломъ (мѣловка), промываютъ, красятъ въ ализариновой баркѣ, затѣмъ запариваютъ въ котлахъ подъ давленіемъ, оживляютъ какъ въ первомъ способѣ и промываютъ. Вполнѣ готовая пунцовая окраска представляетъ собой красильный лакъ весьма сложнаго состава, который состоитъ, повидимому, изъ ализарина, оксіолеиновой кислоты, (дубильной кислоты), глинозема и извести. Только въ томъ случаѣ, если продѣлать всѣ



указанныя операціи въ опредѣленной послѣдовательности, найденной эмпирическимъ путемъ, можно получить пунцовый товаръ (*кумачъ*), обладающій выдающимися достоинствами, а именно почти абсолютной прочностью по отношенію къ мытью, кислотамъ и свѣту и яркимъ цвѣтомъ.

Обо всѣхъ остальныхъ *ализариновыхъ* красителяхъ можно сказать то же самое, что мы говорили выше объ ализаринѣ; ими красятъ какъ шерсть, такъ и хлопокъ, при чемъ въ послѣднемъ случаѣ ихъ употребляютъ, главнымъ образомъ, при печатаніи тканей. Можно выкрашивать смѣсью изъ одной ванны и получать такимъ образомъ смѣшанныя окраски. Изъ протравъ стала наиболѣе употребительной протрава хромомъ, напр.: для голубого антраценоваго, голубого ализариноваго, коричневаго антраценоваго, бордо ализариноваго, перулеина, чернаго ализариноваго и чернаго брильянтоваго. Особенное положеніе занимаютъ кислотные протравные красители, желтый ализариновый, черный брильянтовый и многочисленные кислотные ализариновые красители, ализарины WS, голубой ализариновый кислотный BB и т. д., приготовляемые на фабрикахъ въ Гѣхтѣ. Сначала шерсть выкрашиваютъ въ ваннѣ изъ красителя, въ которую добавлено сѣрной кислоты и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а потомъ протравляютъ въ той же самой ваннѣ, прибавивъ въ нее квасцовъ или двуххромовокислаго калия или фтористаго хрома или же готовятъ особую протравную ванну; впрочемъ, иногда сперва протравляютъ, а потомъ красятъ. Относительно добавочнаго хромирования см. стр. 483.

Сильное влияние на развитіе производства каменноугольныхъ красителей оказало примѣненіе ализариновыхъ и другихъ протравныхъ красителей для окраски нѣмецкихъ военныхъ суконъ (1894). Темносиніе мундиры, на сукно для которыхъ Пруссія тратила ежегодно 1 мил. марокъ, готовились раньше изъ сукна, окрашеннаго въ индиго при подивѣткѣ кампешемъ; въ настоящее время такая сукна выкрашиваютъ при хромовой протравѣ: голубымъ ализариновымъ, голубымъ антраценовымъ, ализаринцианиномъ и ихъ сульфокислотами. Для окраски чернаго сукна (для брюкъ) употребляются вмѣсто кампеша черный ализариновый и черный брильянтовый при хромовой протравѣ. Для зеленаго сукна берутъ смѣсь изъ голубого антраценоваго и желтаго (протравнаго) ализариноваго.

*Синій сандалъ (кампешъ)*. Для окраски шерсти въ черный и синій цвѣта до сихъ поръ еще часто примѣняется кампешъ; при крашеніи хлопка онъ вытѣсненъ уже чернымъ анилиномъ и сѣрыстыми красителями, да и примѣненіе его для шерсти идетъ постоянно на убыль. Есть два способа крашенія: въ черный желѣзный и черный хромовый. По старому способу крашенія въ черный желѣзный шерсть протравляли желѣзнымъ купоросомъ и виннымъ камнемъ; по новому же способу крашенія въ черный хромовый протравляютъ хромикомъ съ сѣрной кислотой съ прибавкой также мѣднаго купороса. Протравленную шерсть выкрашиваютъ при кипѣніи въ красильной ваннѣ, въ которой находятся въ мѣшкахъ подвергшіяся броженію стружки кампешеваго дерева или же экстрактъ изъ него. Одинъ кампешъ даетъ синевато-черную окраску, чистю черную же можно получить, прибавивъ въ красильную барку 5% желтаго дерева; большее количество послѣдняго даетъ зеленовато-черную окраску. Окраска довольно прочна къ свѣту и кислотамъ; мужскія и дамскія сукна, крашенныя въ черный желѣзный, даютъ отъ кислотъ красныя пятна; черный же хромовый устойчивъ къ кислотамъ.

*Кошениль* принадлежитъ къ такимъ красителямъ, которыми можно красить изъ одной ванны вмѣстѣ съ протравой. Чтобы окрасить шерсть въ красивый алый кошенилевый цвѣтъ, употребляютъ протраву изъ хлорнаго олова; для ванны обыкновенно берутъ 5—10% измельченной кошенили, 6% хлорнаго олова и 6% виннаго камня или щавелевой кислоты и выкрашиваютъ при продолжительномъ кипяченіи. Алый кошенилевый отличается отъ кислотныхъ алыхъ красителей своей прочностью къ мытью и также весьма постояненъ къ свѣту. Кошенилевый кармазиновый на шерсти, протравленной глиновомомъ, почти не выдѣлывается болѣе.

Эозины (см. стр. 477) красятъ въ прекрасный интенсивный розовый цвѣтъ. Они содержатъ феноловые гидроксилы и карбоксиль и занимаютъ среднее положеніе между протравными и кислотными красителями. Ихъ употребляютъ для крашенія шелка, на которомъ они большею частью флуоресцируютъ, при чемъ крашеніе производится въ слабо подкислен-

ной уксусной кислотой ваннъ съ добавкой шелковичнаго клея. Точно также можно красить и шерсть въ слабокислой ваннѣ, но тогда лучше предварительно подвергнуть ее протравѣ квасцами и виннымъ камнемъ. Хлопчатобумажныя ткани красять въ ваннѣ, содержащей NaCl. Всѣ красители этого типа весьма чувствительны къ свѣту, наилучшими изъ нихъ въ этомъ отношеніи являются родамины, принадлежащіе къ основнымъ красителямъ.

### 5) Красители, образуемые на волокнахъ.

*Индиго.*<sup>1)</sup> *Кубовый способъ.* При кубовомъ способѣ можно окрашивать синимъ индиго всевозможныя волокна въ весьма прочный синій цвѣтъ, между тѣмъ какъ индиго-карминъ, представляющій кислотный краситель, даетъ менѣе прочную синюю окраску и только на животныхъ волокнахъ. Индиговый кубъ весьма широко примѣнимъ для крашенія шерсти, хлопчатобумажныхъ и льняныхъ издѣлій, какъ напримѣръ для синяго солдатскаго сукна, кубовыхъ ситцевъ и т. д.; недостатокъ этой окраски заключается лишь въ томъ, что съ теченіемъ времени частицы красителя механически отстаютъ отъ волокна и потому цвѣтъ становится блѣднѣе; зато она весьма прочна къ свѣту и кислотамъ. Индиговые куба получаются обработкой красителя, лучше всего чистаго искусственнаго индиго, который находится въ продажѣ въ весьма тонкомъ измельченіи въ видѣ 20%-ной пасты; щелочными восстановителями, при чемъ получается растворъ бѣлаго индиго; ткани погружаются въ этотъ растворъ, отжимаются и затѣмъ подвергаются окисленію воздухомъ, вслѣдствіе чего вновь образуется синее индиго, прочно приставшее къ волокнамъ въ состояніи тончайшаго порошка.

Совершенно также какъ индиго выкрашивается на ткани *индантренъ*, который также проченъ къ кислотамъ и свѣту, какъ индиго, но болѣе устойчивъ къ тренію. Окраска отъ него болѣе свѣтлая, чѣмъ отъ индиго.

Старый *бродительный кубъ*, въ которомъ восстановленіе индиго производится при помощи процессовъ броженія въ присутствіи извести или щелочей, примѣняется и въ настоящее время повсюду для крашенія шерсти; окраска въ немъ красивѣе, чѣмъ въ другихъ кубахъ. При „вайдовомъ“ кубѣ въ желѣзный ящикъ (кубъ) помѣщаютъ 10 частей весьма тонко измельченнаго индиго или 40 ч. 20%-индиговой пасты съ 200 ч. воды, прибавляютъ отрубей, крапца, 8 ч. извести (или соды съ известью), а также сахарнаго сиропа и, размѣшивая, нагреваютъ до 50°; въ скоромъ времени, благодаря дѣятельности одного вида *Bacillus'a*, начинается выдѣленіе газовъ и на мѣсто синяго индиго получается желтый растворъ соединенія бѣлаго индиго съ известью. Послѣ того какъ жидкость освѣтлилась (на поверхности ея находится „цвѣтъ“ отъ вновь окисливагося на воздухѣ синяго индиго), кубъ открываютъ, надъ весьма обильнымъ осадкомъ, лежащимъ на днѣ, помѣщаютъ веревочную сѣтку, натянутую на кольцо (бубны) и окрашиваютъ товаръ при 50°. Ежедневно вечеромъ въ кубъ добавляютъ новаго матеріала (кормленіе или череденіе куба) и такимъ образомъ работаютъ на немъ нѣсколько мѣсяцевъ подрядъ; правильное веденіе такого куба требуетъ большой опытности.

*Купоросный и цинковый куба.* Для хлопка, который въ видѣ пряжи или ткани выкрашивается на холоду, раньше повсюду примѣняли купоросный кубъ, въ которомъ восстановителями являлись желѣзный купоросъ и известь. Вмѣсто его въ настоящее время примѣняютъ кубъ изъ цинковой пыли, который даетъ гораздо меньшее количество осадка, чѣмъ купоросный кубъ. Сначала изготовляютъ главный основной кубъ, для чего, напр., смѣшиваютъ 10 кгр. чистаго индиго (Баденскаго завода) въ видѣ 20%-ной пасты, 2 кгр. цинковой пыли, 5 кгр. CaO въ видѣ известковаго молока въ 100 ч. воды при 40—50°; черезъ нѣсколько часовъ индиго оказывается восстановленнымъ и находится въ растворѣ:  $Zn + Ca(OH)_2 = CaO_2Zn + 2H$ . Изъ этого куба уже готовятъ красильный кубъ, разбавляя его, напр., до содержанія въ немъ красителя въ 0,3% и подновляютъ его добавкой свѣжаго восстановителя.

<sup>1)</sup> Лит.: Badische Anilin und Soda-Fabrik, Indigo rein, 1905.

*Гидросульфитный кубъ.* Наилучшимъ кубомъ для хлопка является новый гидросульфитный кубъ; его примѣняютъ также для окраски шерсти въ болѣе свѣтлые оттѣнки. Въ такомъ кубѣ нѣтъ осадковъ и краситель используется въ немъ наилучшимъ образомъ; необходимо только почаще возобновлять легко окисляющійся растворъ гидросульфита. Избытокъ этого восстановителя не вредитъ крашенію, между тѣмъ какъ другіе восстановители разрушаютъ отчасти краситель. Гидросульфитная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  получается въ видѣ растворимой въ водѣ натріевой соли при смѣшеніи 40 литровъ раствора бисульфита натрия въ 38—40 Вѣ,  $3\frac{1}{2}$  кгр. цинковой пыли и 100 литровъ воды (болѣе крѣпкіе растворы требуютъ охлажденія льдомъ); по окончаніи восстановленія прибавляютъ при размѣшиваніи известкового молока ( $4\frac{1}{2}$  кгр.  $\text{CaO}$ ) и по отстояваніи сѣживаютъ прозрачный растворъ съ осадка ( $\text{CaSO}_3$  и цинковыя соли). Изъ этого раствора, прибавивъ ѣдкаго натра и чистаго индиго, готовятъ главный кубъ, а разбавленіемъ послѣдняго—красильный кубъ.

Для крашенія хлопчатобумажныхъ тканей употребляютъ большіе кубы „континю“ въ 8 куб. м. и болѣе (см. рис. 236). Въ кубѣ находится два ряда направляющихъ роликовъ *a, b* внутри жидкости; надъ кубомъ устроено такихъ же два ряда и кромѣ того 3 пары отжимныхъ валиковъ *c, d, e*. Хлопчатобумажное полотно длиной, напр., въ 6000 метровъ, проводится въ течение 10 часовъ медленнымъ движеніемъ и будучи растянутымъ въ ширину, по направляющимъ роликамъ черезъ кубъ; при второмъ пропускѣ послѣдній конецъ полотна поступаетъ въ кубъ первымъ; такимъ образомъ полотно повторно, систематически пропитывается растворомъ бѣлаго индиго, отжимается и окисляется на воздухѣ. При всякомъ способѣ кубоваго крашенія весьма важно, чтобы при каждомъ погруженіи ткань вполне пропитывалась растворомъ и избытокъ этого раствора былъ затѣмъ тщательно отжатъ. Многократное накрашиваніе въ слабomъ кубѣ даетъ лучшую окраску, чѣмъ однократное въ крѣпкомъ.

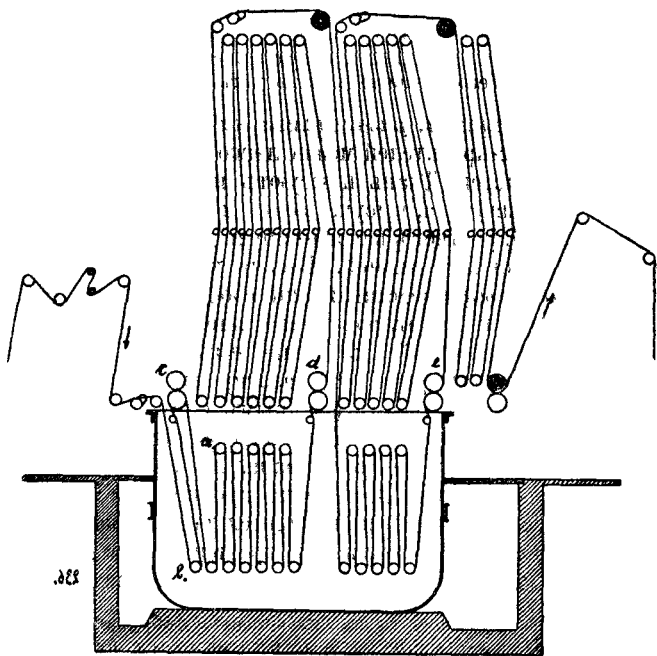


Рис. 236.

*Черный анилинь,*  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (стр. 492), впервые былъ примѣненъ для печатанія тканей Lightfoot'омъ въ 1863-мъ году и представляетъ собой весьма прочную черную краску какъ для крашенія, такъ и для печатанія хлопчатобумажныхъ тканей; для крашенія шерсти онъ мало пригоденъ. Краситель этотъ образуется на ткани, если ее пропитать растворомъ анилиновой соли и затѣмъ подѣйствовать окисляющими веществами; процессъ этотъ представляетъ пѣлый рядъ затрудненій практическаго характера, такъ какъ при дѣйствіи кислотъ въ присутствіи воздуха волокна ослабляются. Этотъ черный краситель потерялъ прежнее значеніе вслѣдствіе введенія сѣристыхъ красокъ.

Для крашенія чернымъ анилиномъ товаръ пропускаютъ черезъ барку, содержащую 10 частей анилина, 24 части  $\text{HCl}$  въ 21% Вѣ, 6 частей крѣпкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10—14 частей  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на 1600 частей воды (пропорція на 100 частей хлопка); пропускъ сначала ведутъ продолжительное время на холоду, затѣмъ подогреваютъ до  $60^\circ$  и въ концѣ нагрѣваніе доводятъ до кипу. Ткань (какъ и сама ванна) медленно окрашивается въ черный цвѣтъ; окраска идетъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ больше въ ваннѣ содержится свободной кислоты; хромпикъ прибавляютъ постепенно небольшими порціями или же пропускаютъ товаръ послѣдовательно черезъ двѣ барки. Этими ваннами можно воспользоваться только по одному разу.

Болѣ прочную черную окраску можно получить (и менѣе разрушая самыя волокна), если вести окисленіе анилина въ отсутствіи свободной кислоты, съ помощью среднихъ хлорноватыхъ солей и въ присутствіи такихъ передатчиковъ кислорода, какъ сѣрнокислая мѣдь, сѣрнистая мѣдь или слѣды хлористаго ванадія. Ткань плюсютъ холоднымъ растворомъ солянокислаго анилина, хлорноватокислаго натрія и сѣрнокислой мѣди, затѣмъ отжимають избытокъ раствора и развивають черный анилиновый пигментъ въ „зрѣльнѣ“ при 30—40°. Или же плюсютъ хлористоводороднымъ анилиномъ, хлорноватонатріевой солью и желтой кровяной солью и вызываютъ образованіе красителя краткимъ запариваніемъ (черный Приюдомма). Во всѣхъ случаяхъ товаръ послѣ окисленія пропускають еще черезъ растворъ соды или мыла и затѣмъ обрабатываютъ хромпикомъ, послѣ чего получается хорошая черная окраска, не подвергающаяся въ послѣдствіи позеленѣнію.

*Катеху, кашу*, даетъ весьма важную коричневую краску на хлопкѣ. Ткани плюсютъ растворомъ катеху, отжимають и затѣмъ пропускають черезъ горячій растворъ хромпика. Катехудубильная кислота окисляется внутри волокна и осаждается въ видѣ хромоваго лака, представляющаго собой коричневую краску (катеховая коричневая краска) неизвѣстнаго состава, весьма прочную къ мытью и свѣту. Катеху имѣетъ весьма большое примѣненіе, но и его начинаютъ вытѣснять сѣрнистые красители.

*Азо-красители, развиваемые на волокнѣ*. Нѣкоторые изъ нерастворимыхъ кислотныхъ азо-красителей можно легко образовывать на волокнахъ тканей изъ ихъ составныхъ частей. Ткань плюсютъ или печатають разбавленнымъ щелочнымъ растворомъ  $\beta$ -нафтола, высушиваютъ и пропускають черезъ, содержащій уксусно-кислый натрій, растворъ какого-нибудь діазо-соединенія, при чемъ краситель осаждается на волокнахъ тканей. Весьма красивую окраску даетъ *красный паранитранилиновый*, представляющій собой яркій красный краситель, получающійся изъ  $\beta$ -нафтола и діазотированнаго пара-нитранилина и весьма напоминающій красный ализариновый; крашеніе имъ легче и дешевле, чѣмъ ализариномъ. Тотъ же  $\beta$ -нафтолъ даетъ съ діазотированнымъ  $\alpha$ -нафтиламиномъ—*бордо нафтиламиновый*, а съ діазотированнымъ діанизидиномъ—*голубой діанизидиновый* и многіе другіе красители; для плюсованія же почти всегда служитъ  $\beta$ -нафтолъ. Если крашеніе ведется правильно съ точно отмѣренными количествами, то окраска получается достаточно прочной къ мытью и потому этотъ способъ крашенія весьма широко примѣняется для хлопка. Готовые красители въ слѣдствіе нерастворимости не годятся для крашенія. Для крашенія шерсти примѣнять ихъ нельзя, такъ какъ шерсть портится въ щелочномъ растворѣ  $\beta$ -нафтола.

Для облегченія работы красильщикамъ, фабриканты красокъ пускають въ продажу устойчивыя діазосоединенія, которыя изготовляются путемъ осторожнаго выпариванія съ добавкой солей, при чемъ они становятся болѣе устойчивыми и менѣе взрывчатыми; такovy напр., діазотированный *p*-нитранилинъ подъ названіемъ „красный азофоръ PN“ или „нитразоль C“, діазотированный діанизидинъ—„голубой азофоръ D“ и т. д. Впрочемъ красильщики сами научились изготовлять эти соединенія; такъ какъ для этого требуется ледъ, то ихъ и называютъ „ледяными“ красками. Должно замѣтить, что крашеніе свѣже-приготовленными растворами и даетъ лучшіе результаты и значительно дешевле. Растворы HCl-хъ діазосоединеній при +4° довольно устойчивы; къ нимъ добавляютъ уксуснокислаго натрія непосредственно передъ употребленіемъ въ дѣло.

### М и н е р а л ь н ы я   к р а с к и.

Для окраски тканей могутъ быть употреблены лишь немногія минеральныя краски и именно тѣ, которыя могутъ быть получены на волокнахъ тканей разложениемъ растворовъ.

*Желѣзная свѣтло-желтая краска, шампа, бланжа*, примѣняется только для хлопчатобумажныхъ тканей. Ткань плюсютъ растворомъ желѣзнаго купороса, затѣмъ пропускають черезъ растворъ ѣдкаго натра и окисляють на воздухѣ осажденный гидратъ закиси желѣза; окисленіе идетъ быстрѣе въ ваннѣ изъ хлорной извести. Получаемая окраска бываетъ отъ желтаго до бураго цвѣта и прочна къ свѣту и мылу; раньше бланжа служила для окраски въ цвѣтъ „хаки“ матерій для англійской арміи, который въ настоящее время получается болѣею частью при помощи сѣрнистыхъ красителей.—*Коричневая марганцовая краска, бистръ*, темно-коричневая краска, получаемая подобнымъ же образомъ плюсованіемъ ткани растворомъ хлористаго марганца, осажденіемъ ѣдкимъ натромъ и послѣдующимъ окисленіемъ. Смѣсь желѣзнаго, марганцоваго и хромоваго плюса даетъ хорошую прочную коричневую краску.

*Берлинская лазурь (синій растровочный).* Хлопчатобумажныя ткани предварительно окрашиваются бланжей или плюсюются раствором окисной соли желѣза (растравкой), а затѣмъ красятся въ подкисленной сѣрной кислотой ванны изъ желѣзосинеродистаго калия. Шерсть красится въ синій цвѣтъ непосредственнымъ погруженіемъ въ сѣрно-кислый растворъ красной кровяной соли, а также и желтой и медленнымъ нагреваніемъ до кипѣнія; свободныя кислоты, желѣзо-синеродо- или желѣзисто-синеродо-водородная кислота, подъ влияніемъ вещества шерсти разлагаются, образуя нерастворимую синюю краску. Берлинская лазурь весьма прочна къ кислотамъ, достаточно прочна къ свѣту, но не прочна къ мылу.

*Желтый хромовый.* Хлопчатобумажныя ткани плюсюютъ растворомъ азотнокислаго или уксуснокислаго свинца, пропускаютъ черезъ известковую воду, амміакъ или растворъ сѣрнокислаго натрія и выкрашиваютъ двуххромовокислымъ калиемъ при кипяченіи. Полученная желтая краска можетъ быть превращена въ оранжевую хромовую краску послѣдующимъ пропускомъ крашеной ткани черезъ известковое молоко. Окраски эти весьма прочны, но ядовиты и тускѣютъ при дѣйствіи сѣроводорода.

## Печатаніе тканей.

При крашеніи—волокна пряжи и ткани окрашиваются въ одинъ гладкій цвѣтъ, при печатаніи же—на тканяхъ получается одноцвѣтный или многоцвѣтный рисунокъ, при чемъ цвѣтной узоръ накладывается на бѣлый фонъ (бѣлоземельные ситцы) или наоборотъ бѣлый узоръ—по цвѣтному фону (грунтовые ситцы). Печатаніе тканей получило широкое распространеніе въ особенности для дешевыхъ хлопчатобумажныхъ тканей—*ситцевъ*. Почти всегда ткань подвергаютъ предварительно отбѣлкѣ, описанной на стр. 496 и болѣе необходимой для печатанія, чѣмъ для крашенія. Печатаніе шерстяныхъ и шелковыхъ тканей до послѣдняго времени примѣнялось рѣдко, но теперь все болѣе и болѣе распространяется. При печатаніи тканей, какъ и при крашеніи большая часть красителей наносится на ткань въ видѣ *растворимыхъ* въ водѣ соединений и затѣмъ осаждается и фиксируется на ткани съ помощью протравъ, иногда же закрѣпляютъ нерастворимые красители при помощи такихъ веществъ, какъ альбуминъ—„альбуминныя краски“. Чтобы печатаемые краски и протравы не расплывались по ткани и чтобы рисунокъ получался совершенно рельефнымъ, ихъ смѣшиваютъ съ *загустками*—крахмальнымъ клейстеромъ или камедью. Обыкновенно употребляютъ пшеничный крахмалъ, дающій самый густой и прочный клейстеръ; его варятъ паромъ въ открытыхъ съ двойными стѣнками мѣдныхъ котлахъ, снабженныхъ мѣшалками, и затѣмъ протираютъ черезъ тонкое сито. Употребляютъ также декстрины и именно свѣтлый жженный декстрины, который менѣе густъ, чѣмъ клейстеръ изъ пшеничнаго крахмала, и не такъ глубоко проникаетъ въ ткань; затѣмъ также употребляютъ естественныя камеди—*трагантовую*, *сенегальскую*, *индійскую* и *гумми-арабикъ*; послѣдній употребляется для самыхъ нѣжныхъ и свѣтлыхъ красителей. Для альбуминныхъ красокъ альбуминъ, а также казеинъ служатъ и какъ загустка и какъ фиксирующий матеріалъ. Красители и протравы перемишиваютъ съ клейстерной загусткой непосредственно передъ употребленіемъ.

До начала XIX столѣтія печатаніе (набивка) производилось *ручнымъ способомъ* при помощи деревянныхъ формъ (*манеръ*), сдѣланныхъ изъ твердаго буковаго дерева или болѣе мягкаго грушеваго дерева; для болѣе мелкихъ точекъ и линій употреблялись металлическіе штифты и полоски; способъ этотъ примѣнялся и понынѣ для набивки небольшихъ издѣлій, какъ скатерти, занавѣси и платки. Готовая набивная краска тонко намазывалась на растянутое на рамѣ (шасси) сукно и затѣмъ деревянную форму нажимали на это сукно; чтобы краска ложилась равномерно на форму, сукно помѣщалось на эластической подкладкѣ изъ крахмального клейстера и т. п. Нанесенная на форму краска отпечатывалась ручнымъ способомъ на натянутой на набивномъ столѣ ткани

(нажиманіе и удары колотушкой по формѣ), затѣмъ формой вновь печатали, рядомъ съ набитымъ уже мѣстомъ, отмѣчая его штифтиками. Для каждой краски требовалась отдѣльная форма. Работа значительно упростилась съ появленіемъ *пловбинъ* (1805) и *перротинъ* (1834), аппаратовъ для механическаго печатанія съ рельефно выгравированными деревянными валами; пловбина употреблялась для печатанія одной краской, перротина же — для одновременнаго печатанія нѣсколькихъ красокъ. Эти машины въ настоящее время вытѣснены мѣдными валами съ углубленнымъ рисункомъ, въ углубленіяхъ котораго и помѣщается печатаемая краска. Съ помощью 4, 6, 10 и т. д. такихъ печатныхъ валовъ, вставленныхъ въ многовальную печатную машину, можно въ настоящее время за одинъ разъ отпечатать на длинной полосѣ ткани, пропускаемой черезъ машину 4, 6, 10 и болѣе красокъ. Машины „дуплексъ“ печатаютъ за одинъ разъ ткань съ обѣихъ сторонъ въ 6 и болѣе красокъ.

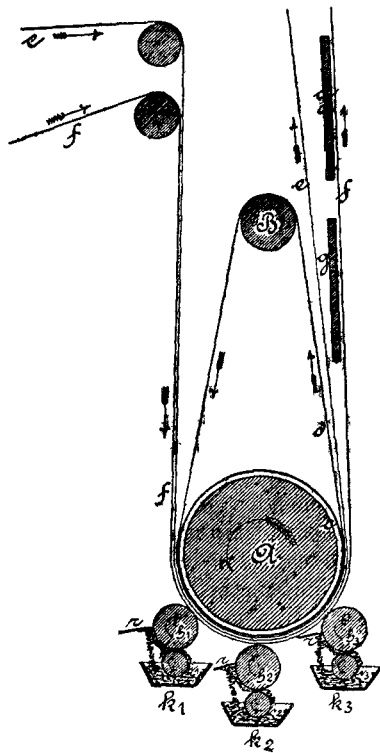


Рис. 237.

*Печатные валы* представляют собою мѣдные полые обточенные цилиндры, насаженные на желѣзные оси и имѣющіе около 10—15 см. въ диаметръ и 0,8—1,4 метра въ длину. Предположенный рисовальщикомъ рисунокъ разбивается на части, соответствующія каждой краскѣ; каждая такая часть гравировается въ увеличенномъ видѣ на отдѣльномъ цинковомъ листѣ и съ него переводится пантографомъ на мѣдные валы, покрытые лакомъ и затѣмъ вытравляется азотной кислотой. Небольшіе узоры гравируютъ на маленькомъ стальномъ валу (*матрица*), закаливаютъ его, выдавливаютъ выпуклый рисунокъ на другомъ большемъ стальномъ валу — *молоте*, закаливаютъ и его и затѣмъ выдавливаютъ рисунокъ молотомъ на неподвижно укрѣпленномъ мѣдномъ валу. Когда рисунокъ выходитъ изъ моды, что происходитъ почти ежегодно, то соответствующіе валы обтачиваютъ и гравируютъ наново. На большой фабрикѣ Шлиппера и Баума (Эльберфельдъ) работаютъ 8,000 мѣдныхъ валовъ и ежегодно готовятъ 18,000 новыхъ рисунковъ.

Главной составной частью многовальной печатной машины (см. рис. 237) является *прессъ А*, представляющій собой полый чугунный валъ, діаметромъ въ 1 метръ и болѣе, обкатанный плотной льняной или пеньковой тканью; вокругъ него и меньшаго вала В обходитъ безконечный (изъ каучуковой ткани) ремень *d*, а сверху послѣдняго проходитъ подкладка *e* съ лежащимъ на ней бѣлымъ печатаемымъ товаромъ *f*. Печатные валики *h*<sub>1</sub> *h*<sub>2</sub> и *h*<sub>3</sub> забираютъ краску съ валиковъ *i*, вращающихся въ корытахъ съ краской *k*; избытокъ краски снимается съ печатнаго вала стальнымъ ножомъ *г*, „раклей“, а оставшаяся въ углубленныхъ мѣстахъ вала краска отпечатывается на ткани, приводимой въ движеніе вращающимися валами. Каждый валъ печатаетъ одну краску;

хорошіе результаты зависятъ, главнымъ образомъ, отъ того, правильно ли ложатся отпечатки отъ cadaго вала на подлежащее мѣсто и отъ чистой работы раблей; чтобы послѣднія не такъ скоро зазубривались, имъ сообщаютъ медленное движеніе взадъ и впередъ. Отпечатанныя на ткани краски и протравы тотчасъ же высушиваются надъ нагрѣтыми и неподвижными плитами *g*, чтобы не пачкались и затѣмъ идутъ дальше на закрѣпленіе въ обогрѣваемую паромъ помѣщенія, какъ напр. паровая зрѣльня Мозера-Платта.

Послѣднее время производится опыты надъ плоскимъ печатаніемъ. Краски наносятся на негравированные валы по способу литографіи и затѣмъ отпечатываются на ткани.

### Отдѣльные способы печатанія хлопчатобумажныхъ тканей. Протравные красители.

Самыми важными красителями для печатанія хлопчатобумажныхъ тканей являются протравные красители (см. стр. 504), и въ особенности ализарины.

Опишем кратко важнѣйшіе способы печатанія на примѣрѣ печатанія пунцоваго ализариноваго. Различаютъ прямое и непрямое печатаніе, которыя еще подраздѣляютъ на: 1) способъ крашенія по протравѣ (*заварные ситцы*), 2) крашеніе съ запаркой (*запарные ситцы*), 3) печатаніе *резервомъ* и 4) печатаніе *вытравкой*.

1) *Прямое печатаніе, крашеніе по протравѣ*. Ткань печатаютъ глиноземной протравой, фиксируютъ и красятъ въ ализариновой ваннѣ. Способъ этотъ похожъ на обыкновенное крашеніе тканей: можно печатать нѣсколько протравъ, но красить лишь однимъ красителемъ или смѣсью красителей; такъ что, напримѣръ, можно на одной и той же ткани получить лаки ализарина съ глиноземомъ, хромомъ, желѣзомъ и т. д.

Для протравы берутъ 2272 гр. квасцовъ и 2045 гр. уксуснокислаго свинца и растворяютъ въ 5683 гр. кипящей воды, такъ что всего получается 10000 гр., спускаютъ отсюда 4272 гр. прозрачнаго раствора уксуснокислаго алюминія (14° Вѣ) и разбавляютъ его до 6° Вѣ, затѣмъ варятъ въ котлѣ:

8000 гр. этой протравы (6° Вѣ),  
1000 гр. пшеничнаго крахмала,  
1000 гр. декстрина (жженого крахмала),  
625 гр. турнентоваго масла и 10 гр. фуксина;

все варятъ до тѣхъ поръ, пока не получится 10000 гр. смѣси. Эту протраву для пунца печатаютъ на ткань; фуксинъ служитъ поддѣткой, чтобы отличить отпечатанный рисунокъ. Отпечатанную протравой ткань направляютъ въ зрѣльни, гдѣ уксусная кислота улетучивается, а глиноземъ закрѣпляется. Для дальнѣйшаго закрѣпленія употребляются пассивы изъ коровьяго помета, мѣла, фосфорнокислаго натрія, пшеничныхъ отрубей, которые одновременно извлекаютъ незакрѣпленные вещества и клейстеръ. Затѣмъ ткань моютъ и красятъ въ ализариновой ваннѣ. Чтобы получить чистый бѣлый фонъ, который всегда при крашеніи также немного окрашивается, ткань смиртуютъ слабымъ растворомъ хлорной извести. Въ заключеніе ткань подвергаютъ тщательной мыловкѣ и промывкѣ.

2) *Прямое печатаніе, крашеніе съ запаркой*. Протраву печатаютъ одновременно съ красителемъ; послѣдующая затѣмъ запарка ведетъ къ образованію и закрѣпленію красильнаго лака. Этотъ способъ даетъ возможность примѣнять самые разнообразныя красители и притомъ одновременно; выполненіе его весьма просто и даетъ онъ весьма прочную окраску.

Для ализариноваго пунца и многихъ другихъ красильныхъ лаковъ ткань предварительно подвергаютъ масловкѣ ализариновымъ масломъ и сушатъ. Послѣ этого печатаютъ запарную краску, которая, напримѣръ, состоитъ изъ:

10 кгр. „желтаго“ ализарина (15%),  
3,4 „ уксуснокислой извести въ 10 Вѣ,  
6,4 „ уксуснокислаго алюминія въ 5½ Вѣ,  
4 „ щавелевокислой окиси олова (въ кислотѣ растворѣ),  
16 „ загустки изъ крахмала, камеди и масла съ свободной уксусной

кислотой; послѣдняя необходима для того, чтобы предупредить образованіе нерастворимаго ализариноваго лака еще до печатанія. Такъ какъ эта кислота немного разъѣдаетъ стальные ракли, то вмѣсто уксуснокислыхъ солей употребляютъ также роданистыя соединенія алюминія, хрома и желѣза безъ свободной кислоты, которыя также легко закрѣпляются при запаркѣ, но зато ткань немного ослабляется вслѣдствіе дѣйствія роданистоводородной кислоты, которую они при этомъ выдѣляютъ.

Запарка, для закрѣпленія протравы и одновременнаго образованія на волокнахъ ткани красильнаго лака, производится въ закрытыхъ цилиндрахъ, всего лучше въ зрѣльнѣ *контино* Мазера-Платта. Такой аппаратъ состоитъ изъ длиннаго помѣщенія, въ которомъ товаръ движется вмѣстѣ съ подкладкой по мѣднымъ роликамъ, поступаая въ камеру и выходя изъ нея черезъ узкія щели. Движущаяся ткань запаривается равномернѣе, чѣмъ неподвижная; при этомъ необходимо слѣдить, чтобы конденсирующаяся вода не капала на товаръ. Послѣ запарки ткань пропускаютъ черезъ ванну изъ мѣла, подвергаютъ мыловкѣ и промывкѣ.

3) *Непрямое печатаніе съ резервомъ*. Чтобы воспроизвести бѣлые узоры по цвѣтному фону можно вмѣсто печатанія фона поступить слѣдующимъ образомъ: ткань печатаютъ резервомъ, защитнымъ слоемъ, который предохраняетъ опредѣленные мѣста ткани отъ окраски, затѣмъ красятъ всю ткань, напримѣръ, въ кубовую краску; послѣ удаленія предохранительнаго слоя получается бѣлый

узоръ по синему фону. Такой способъ былъ извѣстенъ уже древнимъ индусамъ. Въ качествѣ *механически* дѣйствующихъ резервовъ употребляютъ жирную глину, смѣшанную съ воскомъ, скипидаромъ и смолой въ пластическую массу, которую потомъ можно удалить съ ткани бензиномъ. Химически дѣйствующие резервы готовятъ большею частью изъ лимонной кислоты или лимоннокислаго натрія, которые образуютъ съ  $Al_2O_3$ ,  $Si_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  растворимыя въ водѣ и неразлагаемыя при запаркѣ двойныя соли, что, конечно, мѣшаетъ закрѣпленію протравы и образованію красильнаго лака. Ткань плюсуютъ протравой, печатаютъ лимонную кислоту, закрѣпляютъ и красятъ, напримѣръ, ализариномъ; или же предварительно печатаютъ резервъ, сушатъ, плюсуютъ смѣсью протравы съ ализариномъ и затѣмъ запариваютъ.

4) *Печатаніе съ вытравкой*. Можно также сперва окрасить всю ткань, а затѣмъ, отпечатывая на опредѣленныхъ мѣстахъ ѣдкую вытравку, можно разрушить краску и получить бѣлый рисунокъ. Такъ, напримѣръ, пунцовый товаръ печатаютъ лимонной или винной кислотой и пропускаютъ черезъ слабый растворъ бѣлильной извести; на мѣстахъ, покрытыхъ кислотой, выделяющійся хлоръ разрушаетъ краситель, не трогая остальныхъ мѣстъ. Или же удаляютъ краситель, печатая крѣпкій натровый щелокъ, запаривая и промывая.

При печатаніи тканей по 1-му или 2-му способу покрывается рисункомъ обыкновенно лишь одна сторона ткани: другая сторона, изнанка, бываетъ обыкновенно лишь слабо окрашена и представляетъ слившійся рисунокъ, вслѣдствіе того, что краска и протрава пропитали насквозь ткань; при 4-мъ способѣ, иногда при 3-мъ, ткань равномерно окрашивается съ обѣихъ сторонъ, только бѣлый рисунокъ на изнанкѣ получается неяснымъ. Если отпечатать одновременно съ резервомъ или съ вытравкой и протраву, то можно послѣ общей окраски фиксировать на этихъ бѣлыхъ рисункахъ новыя краски.

### О с н о в н ы е к р а с и т е л и .

Какъ естественные, такъ и искусственные протравные красители даютъ такіе же прочныя къ мытью печатные узоры, какъ и при гладкомъ крашеніи ими; ихъ можно печатать въ любой смѣси при одной и той же протравѣ. Наиболѣе примѣняемыя протравы—укусунокислый хромъ и соединения ѣдкаго натра съ окисью хрома. Многочисленные резервы и вытравки, какъ: ѣдкій натръ, щавелевая, винная, лимонная, молочная кислоты, перманганатъ, хромовая кислота, цинковая пыль, гидроксиламинъ и гидросульфитъ,—дозволяютъ воспроизводить бѣлые или окрашенные въ разные цвѣта узоры по гладкому цвѣтному фону.

*Основные красители* важны для печатанія хлопчатобумажныхъ тканей, такъ какъ ихъ можно весьма прочно (къ мытью) фиксировать протравой изъ дубильной кислоты и эметика. Такъ, напримѣръ, для голубого метиленоваго варять вмѣстѣ:

1250 грм. крахмала и 250 грм. муки,  
8 литровъ раствора трагантовой камеди изъ 62 грм. и 7 литровъ воды,  
 $2\frac{1}{2}$  литра укусной кислоты (6° Вё),  $\frac{1}{2}$  литра масла,  
325 грм. голубого метиленоваго ВР;

по охлажденіи смѣси къ ней приливается растворъ изъ 750 грм. таннина въ 1 литрѣ воды и 1 литрѣ укусной кислоты (6 Вё); свободная укусная кислота или немного винной кислоты необходимы для того, чтобы воспрепятствовать осажденію до печатанія соединенія таннина съ красителемъ. Послѣ отпечатанія этой набивной краски ткань подвергаютъ запариванію, при чемъ укусная кислота улетучивается, а танниновый лакъ осаждается и закрѣпляется. Для дальнѣйшаго закрѣпленія употребляютъ, какъ при крашеніи, ванну изъ эметика (или другой какой-нибудь соли сурьмы) съ мѣломъ; затѣмъ слѣдуетъ мыловка



и промывка. Можно печатать основные красители вмѣстѣ съ краснымъ ализариновымъ и другими протравными красителями и затѣмъ закрѣпить ихъ собою запаркой; послѣдующій пропускъ черезъ эметикъ не вредитъ ализариновому пунцу. Резервомъ для основныхъ красителей служить ѣдкій натрѣ. Ткань плюсоютъ танниномъ, фиксируютъ эметикомъ, печатаютъ ѣдкимъ натромъ, недолго запариваютъ и промываютъ; ѣдкій натрѣ удаляетъ въ отпечатанныхъ мѣстахъ таннинъ, такъ что при послѣдующемъ затѣмъ крашеніи эти мѣста не удерживаютъ красителя.

*Красители для хлопка* (діаминовые) печатаются на хлопкѣ безъ протравъ и закрѣпляются запариваніемъ; они мало прочны къ мытью.

*Сѣрнистые* красители для печатанія хлопка пока не примѣняются, такъ какъ растворы сѣрнистаго натрія разрушительно дѣйствуютъ на мѣдные валы и печатные аппараты. Кислотные красители вообще не примѣнимы какъ для печатанія, такъ и для крашенія ситцевъ, кромѣ того случая, когда они являются и протравными красителями. Наоборотъ, кислотные красители являются наиболѣе важными для печатанія шерстяныхъ тканей, при чемъ, конечно, составъ печатаемыхъ смѣсей долженъ быть совсѣмъ иной, чѣмъ для хлопчатобумажныхъ.

### Красители, образуемые на ткани.

*Печатаніе индиго.* Самымъ стариннымъ способомъ, вывезеннымъ изъ Ост-Индіи, было печатаніе резерва, т. е. кубленіе ткани, по которой отпечатанъ резервъ жирной глиной или смолой. Позже былъ найденъ способъ печатать индиго вмѣстѣ съ восстановителями, такъ что на ткани образовывалось растворимое бѣлое индиго, которое проникало въ ткань, а затѣмъ при вывѣшиваніи ткани на воздухѣ опять окислялось и фиксировалось. Такъ выработано было печатаніе *голубого фаянсоваго* (Англія 1790), которое состоитъ въ печатаніи на ткани индиго съ растворомъ желѣзнаго купороса, пропускѣ черезъ известковую воду и вывѣшиваніи на воздухѣ,—печатаніе *голубого прочнаго*, которое состоитъ въ печатаніи индиго съ хлористымъ оловомъ и т. д. Начиная съ 1885-го года по способу Шлиппера и Баума печатаютъ съ глюкозой и ѣдкимъ натромъ (Эльберфельдъ).

Ткань плюсоютъ растворомъ глюкозы, затѣмъ печатаютъ на ней индиго, растертое съ крѣпкимъ ѣдкимъ натромъ, недолго запариваютъ въ отсутствіи воздуха и окисляютъ въ проточной водѣ. По этому способу можно также печатать индиго на ализариновомъ пунцѣ; печатаемая краска вытравляетъ пунцъ, удаляя ализаринъ и глиноземъ—въ видѣ натріевыхъ соединений. Отпечатанная такимъ образомъ синяя окраска очень прочна.—Въ послѣднее время примѣняется также печатаніе двойного соединенія индиго—съ формальдегидомъ и гидросульфитомъ; употребленіе индиговой соли, т. е. кетона (о-нитрофенилмолочной кислоты) совершенно оставлено.—Для вытравки индиго служитъ хромпикъ, который по отпечатаніи и послѣ дѣйствія кислоты вытравляетъ бѣлые узоры на синемъ фонѣ. Точно такъ же весьма распространено печатаніе резерва изъ трубочной глины или смолы.

*Черный анилинъ.* Для печатанія берутъ краску съ средней реакціей (см. стр. 510), которая содержитъ сѣрнистую мѣдь  $\text{CuS}$  и затѣмъ помѣщаютъ въ зрѣлую для образованія красителя. Еще лучше печатать смѣсь соли анилина, хлорноватокислаго натрія и желтой кровяной соли и затѣмъ подвергнуть для проявленія красителя короткому запариванію. Послѣ этого ткань проводятъ черезъ ванну изъ двухромовокислаго калия, затѣмъ черезъ ванну изъ соды, мылятъ и моютъ. Резервами для чернаго анилина служатъ основные вещества или бисульфитъ натрія, которые препятствуютъ образованію чернаго анилина. Наоборотъ, вытравить готовый черный анилинъ до настоящаго времени еще не удалось.

*Азо-красители. развиваемые на волокнѣ (ледяные красители).* Однимъ изъ важѣйшихъ красителей для печатанія по хлопку является красный пара-

нитранилиновый (стр. 510), который весьма ценится изъ-за своей ярко-красной окраски, не уступающей пунцовому ализариновому; притомъ онъ легче и дешевле послѣдняго и достаточно проченъ къ мытью и свѣту; то же можно сказать и про бордо нафтиламиновый и голубой анизидиновый. Ткань плюсюють растворомъ  $\beta$ -нафтола и печатають диазо-*p*-нитранилинъ и т. д. съ добавкой уксонокислаго натрія или же печатають  $\beta$ -нафтолъ, а красять діазосоединеніемъ. Окраска появляется немедленно, запариванія не требуется, остается удалить только красочную загустку и промыть.

Ценность краснаго паранитранилиноваго красителя повысилась еще болѣе съ тѣхъ поръ, какъ было открыто, что соединеніе формальдегида съ гидросульфитомъ можетъ служить вытравкой. Гидросульфитъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (стр. 509), весьма неустойчивый въ видѣ кристалловъ, но довольно прочный по обезвоживаніи его спиртомъ (ронгалитъ В), не особенно энергично дѣйствуетъ на ледяные красители; соединеніе же его съ формальдегидомъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}$  (гидросульфитъ NF, гиральдитъ) дѣйствуетъ безупречно какъ вытравка на окраски, произведенныя діаминовыми красителями.

По Бернтсену, это хорошо кристаллизующееся соединеніе формальдегида состоитъ изъ двухъ веществъ:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Послѣднее вещество, содержащее соль сульфоксиловой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , и есть дѣйствующее начало вытравки (ронгалитъ экстра—баденскаго завода соды и анилина); соединеніе это представляетъ весьма важное пріобрѣтеніе для техники печатанія тканей.

*Альбуминныя краски* суть такія краски, которыя печатаются не въ растворенномъ видѣ, а въ твердомъ нерастворимомъ состояніи, для чего ихъ смѣшиваютъ съ растворомъ альбумина и затѣмъ закрѣпляютъ запаркой. Альбуминъ свертывается и закрѣпляетъ краску на ткани; окраска прочна къ мытью. Точно такъ же могутъ быть хорошо фиксированы и такія растворимыя краски, которыя плохо фиксируются на хлопчатобумажныхъ тканяхъ протравами, но зато входятъ въ соединеніе съ альбуминомъ. Въ качествѣ альбуминныхъ красокъ употребляются: ультрамаринъ, гинетова зелень, желтый и оражевый кроны, умбра, киноварь, карминъ, цинковыя бѣла, сажа и др.

Обыкновенно употребляется кровяной альбуминъ. Онъ получается на бойняхъ: изъ свернушагося фибрина хорошенъко отдавливаетъ сыворотку, которую затѣмъ осторожно выпариваютъ до-суха. Такой альбуминъ поступаетъ въ продажу въ видѣ роговидныхъ пластинокъ, окрашенныхъ въ цвѣта отъ желтоватаго до бураго, и содержитъ примѣсь солей, находящихся въ крови. Достоинство его измѣняется степенью его растворимости и безцвѣтности: его можно отбѣлить скипидаромъ. Для болѣе свѣтлыхъ красокъ примѣняется болѣе дорогой яичный бѣлокъ. Въмѣсто альбумина для закрѣпленія примѣняютъ также растворенный въ бурѣ казеинъ, клейковину и желатинъ, которые потомъ становятся нерастворимыми послѣ обработки формальдегидомъ.

### А п п р е т у р а.

Свѣжеотпечатанныя хлопчатобумажныя ткани всегда *аппретуруются* для того, чтобы придать имъ болѣе красивый видъ и сдѣлать болѣе тяжелыми. Аппретурная масса состоитъ изъ крахмального клейстера, къ которому примѣшаны бѣлая глина, гипсъ, мѣлъ, тяжелый шпатель, сѣрноокислый магній; для усиленія блеска прибавляютъ парафинъ и мыло. Глицеринъ или хлористый магній поддерживаютъ легкую влажность; для подправки бѣлаго цвѣта примѣняются ультрамаринъ или желѣзная шамау или бензидиновые красители. Аппретурная масса наносится на ткань въ видѣ слабого клейстера и затѣмъ высушивается на горячихъ чугунныхъ или мѣдныхъ барабанахъ. Слишкомъ сильная аппретура дѣлаетъ блѣднѣй окраску и поэтому производится только на изнанкѣ ткани.

Чтобы ткань при высушиваніи не суживалась, ее сушатъ на ширильной машинѣ, которая, съ помощью длинныхъ иглъ, растягиваетъ въ ширину ткань, протягиваемую черезъ сушильные барабаны. Послѣ сушки слѣдуетъ „каландреніе“, т. е. глаженіе тяжелыми, гладкими чугунными валами. Выбиваніемъ деревянными или желѣзными толкачами или же отпрессовывая подъ высокимъ давленіемъ ткань при пропускѣ ея между тонко-рифленными валами, можно придать хлопчатобумажной ткани шелковый блескъ, что называется „сатинованіемъ“. Для фланели употребляются ворсующія машины, вращающіеся цилиндры, усаженные тонкими стальными иглами, которыя и надирають ворсъ. Шерстяныя ткани превращаютъ въ сукно валяніемъ въ мыльной водѣ, для чего ткань пропускается между валами и подвергается сдвигу и уплотненію; отдѣльныя шерстинки переплетаются тѣсно междъ

собой, образуя плотную войлокообразную массу. Слѣдующая затѣмъ декатировка—пропариваніе—пропускомъ между обогрѣваемыми паромъ продыравленными цилиндрами смягчаетъ излишній блескъ сукна, получившійся отъ прессованія, и, кромѣ того, ослабляетъ способность сукна съезживаться, ссѣдаться при смачиваніи его водой.

## Ч е р н и л а.

[Лит.: Schluttig und Neumann, Die Eisengallustinten, 1890.]

Вполнѣ совершенными черными чернилами можно считать такіа, которыя выходятъ изъ-подъ пера совершенно черными, содержатъ краску въ растворенномъ видѣ, даютъ тонкія линіи, не вымываются послѣ высыханія ни водой, ни спиртомъ, постоянны по отношенію къ воздуху и свѣту и вообще по возможности болѣе долговѣчны; кромѣ того, на хорошо пропитанной клеємъ бумагѣ, они не должны протекать и не должны портить бумагу и перья. Чернила, удовлетворяющихъ всѣмъ этимъ условіямъ, до настоящаго времени еще нѣтъ.

Въ древности писали на папирусѣ сажей или другими какими-нибудь красками, смѣшанными съ клейкимъ связующимъ веществомъ. Такія жидкости съ суспендированными нерастворимыми красящими веществами даютъ при стояніи осадокъ, который, правда, уменьшается примѣсью клейкаго вещества, но вполнѣ не устраняется; если прибавить много клейкаго вещества, то чернила становятся слишкомъ густыми. Суспендированное красящее вещество, если оно выдѣляется изъ раствора хотя бы въ видѣ тончайшихъ частицъ, даетъ все-таки зернистое письмо, дѣлаетъ невозможными тонкіе штрихи и легко соскабливается.

Обыкновенныя чернила суть *железо-дубильныя* чернила; они получаютъ смѣшеніемъ соотвѣтственныхъ количествъ танина или водной вытяжки дубильныхъ орѣшковъ съ растворомъ желѣзнаго купороса. При этомъ вначалѣ получается дубильнокислая закъсь желѣза или галловокислая закъсь желѣза; какъ то, такъ и другое соединеніе растворимо и безцвѣтно; при стояніи же на воздухѣ тотчасъ же образуется темный синевато-черный растворъ дубильной и галловокислой солей окиси желѣза или закъсь-окиси его; эти соединенія постепенно все болѣе и болѣе выдѣляются изъ жидкости и осаждаются. Свѣже приготовленныя чернила вначалѣ во время письма едва видимы, но растворъ глубоко проникаетъ въ бумагу и, окисляясь, выдѣляетъ интенсивно черныя и крѣпко пристающія къ волокнамъ бумаги окисныя соединенія.

Давно приготовленныя и сильно окислившіяся чернила содержатъ богатый осадокъ, который суспендированъ въ свѣтломъ растворѣ; этотъ растворъ не можетъ уже впослѣдствіи потемнѣть. Для замедленія окисленія прибавляютъ немного кислоты (HCl), для уменьшенія осажденія—немного гумми или декстрина; небольшое количество карболовой кислоты или сулемы мѣшаетъ появленію плѣсени. Въ одномъ литрѣ воды растворяютъ 23,4 гр. танина, 7,7 гр. галловой кислоты, 30 гр. желѣзнаго купороса, 10 гр. гумми-арабика, 2,5 гр. HCl и 1 гр. карболовой кислоты. При храненіи этихъ чернилъ необходимо всегда защищать ихъ отъ доступа воздуха, для чего чернильницы дѣлаются съ узкимъ отверстіемъ. Хорошія чернила весьма мало выцвѣтаютъ съ теченіемъ времени; если намѣренно разрушить написанное этими чернилами, напр. дѣйствіемъ хлора, то, подѣйствовавъ желтой кровяной солью, можно написанное опять возстановить, какъ и вообще всякое письмо, написанное чернилами, содержащими желѣзо.

Толчекъ къ улучшенію чернилъ изъ дубильныхъ орѣшковъ далъ въ 1855-мъ году Леонарди своими „ализариновыми чернилами“, которыя содержатъ, кромѣ желѣзныхъ солей дубильной и галловой кислотъ, еще свободную индигосульфокислоту. Темно-синія индиго-

узоръ по синему фону. Такой способъ былъ извѣстенъ уже древнимъ индусамъ. Въ качествѣ *механически* дѣйствующихъ резервовъ употребляютъ жирную глину, смѣшанную съ воскомъ, скипидаромъ и смолой въ пластическую массу, которую потомъ можно удалить съ ткани бензиномъ. Химически дѣйствующие резервы готовятъ большею частью изъ лимонной кислоты или лимоннокислаго натрія, которые образуютъ съ  $Al_2O_3$ ,  $Sn_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  растворимыя въ водѣ и неразлагаемыя при запаркѣ двойныя соли, что, конечно, мѣшаетъ закрѣпленію протравы и образованію красильнаго лака. Ткань плюсуютъ протравой, печатаютъ лимонную кислоту, закрѣпляютъ и красятъ, напримѣръ, ализариномъ; или же предварительно печатаютъ резервъ, сушатъ, плюсуютъ смѣсью протравы съ ализариномъ и затѣмъ запариваютъ.

4) *Печатаніе съ вытравкой*. Можно также сперва окрасить всю ткань, а затѣмъ, отпечатывая на опредѣленныхъ мѣстахъ ѣдкую вытравку, можно разрушить краску и получить бѣлый рисунокъ. Такъ, напримѣръ, пунцовый товаръ печатаютъ лимонной или винной кислотой и пропускаютъ черезъ слабый растворъ бѣлильной извести; на мѣстахъ, покрытыхъ кислотой, выделяющійся хлоръ разрушаетъ краситель, не трогая остальныхъ мѣстъ. Или же удаляютъ краситель, печатая крѣпкій натровый щелокъ, запаривая и промывая.

При печатаніи тканей по 1-му или 2-му способу покрывается рисункомъ обыкновенно лишь одна сторона ткани: другая сторона, изнанка, бываетъ обыкновенно лишь слабо окрашена и представляетъ слившійся рисунокъ, вслѣдствіе того, что краска и протрава пропитали насквозь ткань; при 4-мъ способѣ, иногда при 3-мъ, ткань равномерно окрашивается съ обѣихъ сторонъ, только бѣлый рисунокъ на изнанкѣ получается неяснымъ. Если отпечатать одновременно съ резервомъ или съ вытравкой и протраву, то можно послѣ общей окраски фиксировать на этихъ бѣлыхъ рисункахъ новыя краски.

#### О с н о в н ы е к р а с и т е л и.

Какъ естественные, такъ и искусственные протравные красители даютъ такіе же прочныя къ мытью печатные узоры, какъ и при гладкомъ крашеніи ими; ихъ можно печатать въ любой смѣси при одной и той же протравѣ. Наиболѣе примѣняемыя протравы—уксуснокислый хромъ и соединения ѣдкаго натра съ окисью хрома. Многочисленные резервы и вытравки, какъ: ѣдкій натръ, щавелевая, винная, лимонная, молочная кислоты, перманганатъ, хромовая кислота, цинковая пыль, гидроксиламинъ и гидросульфитъ,—дозволяютъ воспроизводить бѣлые или окрашенные въ разные цвѣта узоры по гладкому цвѣтному фону.

*Основные красители* важны для печатанія хлопчатобумажныхъ тканей, такъ какъ ихъ можно весьма прочно (къ мытью) фиксировать протравой изъ дубильной кислоты и эметика. Такъ, напримѣръ, для голубого метиленоваго варятъ вмѣстѣ:

1250 грм. крахмала и 250 грм. муки,  
8 литровъ раствора трагантовой камеди изъ 62 грм. и 7 литровъ воды,  
2½ литра уксусной кислоты (6° Вѣ), ½ литра масла,  
325 грм. голубого метиленоваго BR;

по охлажденіи смѣси къ ней приливается растворъ изъ 750 грм. танина въ 1 литръ воды и 1 литръ уксусной кислоты (6 Вѣ); свободная уксусная кислота или немного винной кислоты необходимы для того, чтобы воспрепятствовать осажденію до печатанія соединенія танина съ красителемъ. Послѣ отпечатанія этой набивной краски ткань подвергаютъ запариванію, при чемъ уксусная кислота улетучивается, а таниновый лакъ осаждается и закрѣпляется. Для дальнѣйшаго закрѣпленія употребляютъ, какъ при крашеніи, ванну изъ эметика (или другой какой-нибудь соли сурьмы) съ мѣломъ; затѣмъ слѣдуетъ мыловка

и промывка. Можно печатать основные красители вмѣстѣ съ краснымъ ализариновымъ и другими протравными красителями и затѣмъ закрѣпить ихъ сообщи запаркой; послѣдующій пропускъ черезъ эметикъ не вредитъ ализариновому пунцу. Резервомъ для основныхъ красителей служить ѣдкій натръ. Ткань плюсютъ таниномъ, фиксируютъ эметикомъ, печатаютъ ѣдкимъ натромъ, недолго запариваютъ и промываютъ; ѣдкій натръ удаляетъ въ отпечатанныхъ мѣстахъ танинъ, такъ что при послѣдующемъ затѣмъ крашенія эти мѣста не удерживаютъ красителя.

*Красители для хлопка* (діаминовые) печатаются на хлопкѣ безъ протравъ и закрѣпляются запариваніемъ; они мало прочны къ мытью.

*Сѣрнистые* красители для печатанія хлопка пока не примѣняются, такъ какъ растворы сѣрнистаго натрія разрушительно дѣйствуютъ на мѣдные валы и печатные аппараты. Кислотные красители вообще не примѣнимы какъ для печатанія, такъ и для крашенія ситцевъ, кромѣ того случая, когда они являются и протравными красителями. Наоборотъ, кислотные красители являются наиболѣе важными для печатанія шерстяныхъ тканей, при чемъ, конечно, составъ печатаемыхъ смѣсей долженъ быть совсѣмъ иной, чѣмъ для хлопчатобумажныхъ.

### Красители, образуемые на ткани.

*Печатаніе индиго.* Самымъ стариннымъ способомъ, вывезеннымъ изъ Остѣ-Индіи, было печатаніе резерва, т. е. кубленіе ткани, по которой отпечатанъ резервъ жирной глиной или смолой. Позже былъ найденъ способъ печатать индиго вмѣстѣ съ возстановителями, такъ что на ткани образовывалось растворимое бѣлое индиго, которое проникало въ ткань, а затѣмъ при вывѣшиваніи ткани на воздухъ опять окислялось и фиксировалось. Такъ выработано было печатаніе *голубого фаянсоваго* (Англія 1790), которое состоитъ въ печатаніи на ткани индиго съ растворомъ желѣзнаго купороса, пропускъ черезъ известковую воду и вывѣшиваніи на воздухъ.—печатаніе *голубого прочнаго*, которое состоитъ въ печатаніи индиго съ хлористымъ оловомъ и т. д. Начиная съ 1885-го года по способу Шлиппера и Баума печатаютъ съ глюкозой и ѣдкимъ натромъ (Эльберфельдъ).

Ткань плюсютъ растворомъ глюкозы, затѣмъ печатаютъ на ней индиго, растертое съ крѣпкимъ ѣдкимъ натромъ, недолго запариваютъ въ отсутствіи воздуха и окисляютъ въ проточной водѣ. По этому способу можно также печатать индиго на ализариновомъ пунцѣ; печатаемая краска вытравляетъ пунцъ, удаляя ализаринъ и глиноземъ—въ видѣ натріевыхъ соединений. Отпечатанная такимъ образомъ синяя окраска очень прочна.—Въ послѣднее время примѣняется также печатаніе двойного соединенія индиго—съ формальдегидомъ и гидросульфитомъ; употребленіе индиговой соли, т. е. кетона (*о*-нитрофенилмочной кислоты) совершенно оставлено.—Для вытравки индиго служитъ хромпикъ, который по отпечатаніи и послѣ дѣйствія кислоты вытравляетъ бѣлые узоры на синемъ фонѣ. Точно такъ же весьма распространено печатаніе резерва изъ трубочной глины или смолы.

*Черный анилинъ.* Для печатанія берутъ краску съ средней реакціей (см. стр. 510), которая содержитъ сѣрнистую мѣдь  $\text{CuS}$  и затѣмъ помѣщаютъ въ зрѣлую для образованія красителя. Еще лучше печатать смѣсь соли анилина, хлорноватокислаго натрія и желтой кровяной соли и затѣмъ подвергнуть для проявленія красителя короткому запариванію. Послѣ этого ткань проводить черезъ ванну изъ двухромовокислаго калия, затѣмъ черезъ ванну изъ соды, мылить и мыть. Резервами для чернаго анилина служатъ основныя вещества или бисульфитъ натрія, которые препятствуютъ образованію чернаго анилина. Наоборотъ, вытравить готовый черный анилинъ до настоящаго времени еще не удалось.

*Азо-красители, развиваемые на волокнѣ (ледяные красители).* Однимъ изъ важнѣйшихъ красителей для печатанія по хлопку является красный пара-

нитранилиновый (стр. 510), который весьма ценится изъ-за своей ярко-красной окраски, не уступающей пунцовому ализариновому; притомъ онъ легче и дешевле послѣдняго и достаточно проченъ къ мытью и свѣту; то же можно сказать и про бордо нафтиламиновый и голубой анизидиновый. Ткань плюсюють растворомъ  $\beta$ -нафтола и печатають диазо-*p*-нитранилинъ и т. д. съ добавкой уксуснокислаго натрія или же печатають  $\beta$ -нафтолъ, а красять диазосоединеніемъ. Окраска появляется немедленно, запариванія не требуется, остается удалить только красочную загустку и промыть.

Ценность краснаго паранитранилиноваго красителя повысилась еще болѣе съ тѣхъ поръ, какъ было открыто, что соединеніе формальдегида съ гидросульфитомъ можетъ служить вытравкой. Гидросульфитъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (стр. 509), весьма неустойчивый въ видѣ кристалловъ, но довольно прочный по обезвоживанію его спиртомъ (ронгалитъ В), не особенно энергично дѣйствуетъ на ледяные красители; соединеніе же его съ формальдегидомъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}$  (гидросульфитъ NF, гиральдитъ) дѣйствуетъ безупречно какъ вытравка на окраски, произведенныя диаминовыми красителями.

По Бернтсену, это хорошо кристаллизующееся соединеніе формальдегида состоитъ изъ двухъ веществъ:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Послѣднее вещество, содержащее соль сульфоксиловой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , и есть дѣйствующее начало вытравки (ронгалитъ экстра—баденскаго завода соды и анилина); соединеніе это представляетъ весьма важное приобрѣтеніе для техники печатанія тканей.

Альбуминовые краски суть такія краски, которыя печатаются не въ растворенномъ видѣ, а въ твердомъ нерастворимомъ состояніи, для чего ихъ смѣшиваютъ съ растворомъ альбумина и затѣмъ закрѣпляютъ запаркой. Альбуминъ свертывается и закрѣпляетъ краску на ткани; окраска прочна къ мытью. Точно такъ же могутъ быть хорошо фиксированы и такія растворимыя краски, которыя плохо фиксируются на хлопчатобумажныхъ тканяхъ протравками, но зато входятъ въ соединеніе съ альбуминомъ. Въ качествѣ альбуминовыхъ красокъ употребляются: ультрамаринъ, гинетова зелень, желтый и оражевый кроны, умбра, киноварь, карминъ, цинковыя бѣла, сажа и др.

Обыкновенно употребляется кровяной альбуминъ. Онъ получается на бойняхъ: изъ свернувагоса фибрина хорошо отдѣвливаютъ сыворотку, которую затѣмъ осторожно выпариваютъ до-суха. Такой альбуминъ поступаетъ въ продажу въ видѣ роговидныхъ пластинокъ, окрашенныхъ въ цвѣта отъ желтоватаго до бурога, и содержитъ примѣсъ солей, находящихся въ крови. Достоинство его измѣряется степенью его растворимости и безцвѣтності: его можно отбѣлить скипидаромъ. Для болѣе свѣтлыхъ красокъ примѣняется болѣе дорогой яичный бѣлокъ. Въмѣсто альбумина для закрѣпленія примѣняютъ также растворенный въ бурѣ казеинъ, клейковину и желатинъ, которые потомъ становятся нерастворимыми послѣ обработки формальдегидомъ.

## А п п р е т у р а.

Свѣжеотпечатанныя хлопчатобумажныя ткани всегда *апретуруются* для того, чтобы придать имъ болѣе красивый видъ и сдѣлать болѣе тяжелыми. Аппретурная масса состоитъ изъ крахмального клейстера, къ которому примѣшаны бѣлая глина, гипсъ, мѣлъ, тяжелый шпатъ, сѣрнистый магній; для усиленія блеска прибавляютъ парафинъ и мыло. Глицеринъ или хлористый магній поддерживаютъ легкую влажность; для подправки бѣлага цвѣта примѣняются ультрамаринъ или желѣзная шамаъ или бензидиновые красители. Аппретурная масса наносится на ткань въ видѣ слабога клейстера и затѣмъ высушивается на горячихъ чугунныхъ или мѣдныхъ барабанахъ. Слишкомъ сильная аппретура дѣлаетъ блѣдную окраску и поэтому производится только на изнанкѣ ткани.

Чтобы ткань при высушиваніи не суживалась, ее сушатъ на ширильной машинѣ, которая, съ помощью длинныхъ иглъ, растягиваетъ въ ширину ткань, протягиваемую черезъ сушильные барабаны. Послѣ сушки слѣдуетъ „каландреніе“, т. е. глаженіе тяжелыми, гладкими чугунными валами. Выбиваемъ деревянными или желѣзными толкачами или же отпрессовывая подъ высокимъ давленіемъ ткань при пропускѣ ея между тонко-рифленными валами, можно придать хлопчатобумажной ткани шелковый блескъ, что называется „сатицированіемъ“. Для фланели употребляются ворсующія машины, вращающіеся цилиндры, усаженные тонкими стальными иглами, которыя и надирають ворсъ. Шерстяныя ткани превращають въ сукно валяніемъ въ мыльной водѣ, для чего ткань пропускается между валами и подвергается сдавливанію и уплотненію; отдѣльныя шерстинки переплетаются тѣсно междъ

собой, образуя плотную войлокообразную массу. Слѣдующая затѣмъ декатировка—пропариваніе—пропускомъ между обогрѣваемыми паромъ продыравленными цилиндрами смягчаетъ излишній блескъ сукна, получившійся отъ прессованія, и, кромѣ того, ослабляетъ способность сукна съживаться, ссѣдаться при смачиваніи его водой.

### Ч е р н и л а.

Лит.: Schluttig und Neumann, Die Eisengallustinten, 1890.

Вполнѣ совершенными черными чернилами можно считать такіа, которыя выходятъ изъ-подъ пера совершенно черными, содержатъ краску въ растворенномъ видѣ, даютъ тонкія линіи, не вымываются послѣ высыханія ни водой, ни спиртомъ, постоянны по отношенію къ воздуху и свѣту и вообще по возможности болѣе долговѣчны; кромѣ того, на хорошо пропитанной клеемъ бумагѣ, они не должны протекать и не должны портить бумагу и перья. Чернила, удовлетворяющихъ всѣмъ этимъ условіямъ, до настоящаго времени еще нѣтъ.

Въ древности писали на папирусѣ сажей или другими какими-нибудь красками, смѣшанными съ клейкимъ связующимъ веществомъ. Такія жидкости съ суспендированными нерастворимыми красящими веществами даютъ при стояннѣ осадокъ, который, правда, уменьшается примѣсью клейкаго вещества, но вполнѣ не устраняется; если прибавить много клейкаго вещества, то чернила становятся слишкомъ густыми. Суспендированное красящее вещество, если оно выдѣляется изъ раствора хотя бы въ видѣ тончайшихъ частицъ, даетъ все-таки зернистое письмо, дѣлаетъ невозможными тонкіе штрихи и легко соскабливается.

Обыкновенныя чернила суть *желѣзо-дубильныя* чернила; они получаютъ смѣшеніемъ соотвѣтственныхъ количествъ танина или водной вытяжки дубильныхъ орѣшковъ съ растворомъ желѣзнаго купороса. При этомъ вначалѣ получается дубильнокислая закъсѣ желѣза или галловокислая закъсѣ желѣза; какъ то, такъ и другое соединеніе растворимо и безцвѣтно; при стояннѣ же на воздухѣ тотчасъ же образуется темный синевато-черный растворъ дубильной и галловокислой солей окиси желѣза или закъсѣ-окиси его; эти соединенія постепенно все болѣе и болѣе выдѣляются изъ жидкости и осаждаются. Свѣже приготовленныя чернила вначалѣ во время письма едва видимы, но растворъ глубоко проникаетъ въ бумагу и, окисляясь, выдѣляетъ интенсивно черныя и крѣпко пристающія къ волокнамъ бумаги окисныя соединенія.

Давно приготовленныя и сильно окислившіяся чернила содержатъ богатый осадокъ, который суспендированъ въ свѣтломъ растворѣ; этотъ растворъ не можетъ уже впослѣдствіи потемнѣть. Для замедленія окисленія прибавляютъ немного кислоты (HCl), для уменьшенія осажденія—немного гумми или декстрина; небольшое количество карболовой кислоты или сулемы мѣшаетъ появленію плѣсени. Въ одномъ литрѣ воды растворяютъ 23,4 гр. танина, 7,7 гр. галловой кислоты, 30 гр. желѣзнаго купороса, 10 гр. гумми-арабика, 2,5 гр. HCl и 1 гр. карболовой кислоты. При храненіи этихъ чернилъ необходимо всегда защищать ихъ отъ доступа воздуха, для чего чернильницы дѣлаются съ узкимъ отверстиемъ. Хорошія чернила весьма мало выцвѣтаютъ съ теченіемъ времени; если намѣренно разрушить написанное этими чернилами, напр. дѣйствіемъ хлора, то, подѣйствовавъ желтой кровяной солью, можно написанное опять возстановить, какъ и вообще всякое письмо, написанное чернилами, содержащими желѣзо.

Толчекъ къ улучшенію чернилъ изъ дубильныхъ орѣшковъ далъ въ 1855-мъ году Леонарди своими „ализаринowymi чернилами“, которыя содержатъ, кромѣ желѣзныхъ солей дубильной и галловой кислотъ, еще свободную индигосульфокислоту. Темно-синія индиго-

сульфокислота дѣлаетъ хорошо видимыми и свѣжія чернила и въ качествѣ кислоты придаетъ имъ прочность при сохраненіи. Небольшое количество свободной кислоты ничуть не вредитъ бумагѣ, такъ какъ кислота постепенно соединяется съ основными веществами, содержащимися въ бумагѣ, съ амміакомъ воздуха и съ образующейся изъ чернилъ окисью желѣза ( $\text{HCl}$  также улетучивается); но большія количества кислоты, въ особенности  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , портятъ бумагу и ея проклейку, вслѣдствіе чего такія чернила проходятъ въ бумагѣ насквозь; стальные перья также быстро портятся отъ такихъ чернилъ. Исслѣдованія Шлуттига и Неймана показали, что, кромѣ галловой и дубильной кислотъ, хорошія чернила даютъ съ желѣзомъ также пирогаллолъ, бромированные и сульфонированные пирогаллолы и гематоксилинъ (какъ производное пирогаллола) и что, наоборотъ, темныя желѣзныя соли салициловой кислоты, пирокатехина и другихъ феноловъ могутъ быть легко отмыты изъ бумаги водой. Дубильныя кислоты, окрашивающіяся отъ солей желѣза въ зеленый цвѣтъ, также не годятся, потому что онѣ не прочны на свѣту; галловая кислота даетъ болѣе черное письмо, чѣмъ танинъ.

Весьма распространены чернила изъ кампешеваго дерева (сандала). Экстрактъ изъ этого дерева или гематоксилинъ даетъ съ желѣзными солями растворъ, который уже самъ по себѣ сильно окрашенъ въ темный цвѣтъ и который становится еще болѣе темнымъ вслѣдствіе окисленія гематоксилина въ гематинъ; но эти чернила, подобно черниламъ изъ галловокислаго желѣза, не переносятъ долгаго храненія, если къ нимъ не прибавить немного свободной кислоты.

*Нигрозиновые и индулиновые чернила* представляютъ собой простые растворы въ водѣ нигрозина или индулина безъ всякой другой примѣси; они имѣютъ тотъ недостатокъ, что съ самаго начала не имѣютъ чернаго цвѣта, не становятся черными съ теченіемъ времени и легко вымываются водой. *Красныя чернила* содержатъ экстрактъ изъ краснаго дерева, квасцы, винный камень и камедь или растворъ кармина въ амміакѣ съ примѣсью камеди, или просто растворъ въ водѣ фуксина, эозина и т. д. съ примѣсью камеди. *Фиолетовыя, синія и зеленыя чернила* суть простые растворы въ водѣ анилиновыхъ красителей.

*Копировальныя чернила*, дающія возможность копировать написанное, представляютъ собой такія же смѣси, какъ и обыкновенныя чернила, но въ болѣе концентрированномъ видѣ, съ примѣсью бблшняго количества камеди и небольшого—глицерина, вслѣдствіе чего влажная бумага при нажиманіи легко снимаетъ часть краски, еще способной растворяться. Камедь и глицеринъ задерживаютъ быстрое превращеніе ихъ въ нерастворимое состояніе, но зато глицеринъ дѣлаетъ написанное клейкимъ.



## Д у б л е н и е.

Лит.: *Jettmar*, Theorie und Praxis der Ledererzeugung, 1901.—*Borgmann*, Die Rotleder-fabrication 1 und 2. 1904—1905.—*Procter-Pässler*, Gerberei—technische Untersuchungen, 1901.—*Рыловъ*, Кожевенное производство.

Дубленіе представляет собой извѣстную съ древнихъ временъ химическую операцію; дубленія кожи служили въ древности въ качествѣ одежды и для покрытія деревянныхъ щитовъ. Современное дубленіе принесено къ намъ, по-видимому, отъ арабовъ (кордуанская кожа изъ Кордовы?); сыромятная кожа приготовлялась во Франціи въ серединѣ 16-го вѣка и еще раньше въ Китаѣ. Дубленіе и въ настоящее время еще основано на почти однихъ эмпирическихъ данныхъ. Немногочисленныя и лишь недавно устроенныя учрежденія для опытныхъ изслѣдованій и обученія этому искусству во Фрейбергѣ (Саксонія), Вѣнѣ и Лидсѣ недостаточны для такой крупной промышленности.

Стоимость ежегодно употребляемыхъ въ Европѣ кож оцѣнивается въ 2000 милліоновъ марокъ; большую часть ихъ доставляетъ Англія, а затѣмъ Германія. Весьма мощно разви-лась эта промышленность въ Соединенныхъ Штатахъ, которые ввели въ употребленіе дубленіе хромомъ и давно уже вывозятъ въ Европу значительныя количества хорошей обуви. Вывозъ и ввозъ въ Германію кожъ и кожаныхъ издѣлій выражался въ слѣдующихъ цифрахъ:

|                           | В в о з ъ |              | В ы в о з ъ |               |
|---------------------------|-----------|--------------|-------------|---------------|
|                           | 1901      | 1905         | 1901        | 1905          |
| Всего на сумму . . . . .  | 52        | 74 мил. мар. | 132,5       | 200 мил. мар. |
| Въ томъ числѣ:            |           |              |             |               |
| перчатокъ. . . . .        | 8,2       | 7,8 " "      | 21,4        | 18,0 " "      |
| обуви. . . . .            | 9,2       | 10,5 " "     | 7,5         | 10,2 " "      |
| тонкой и цвѣтной кожи . . | 6,9       | 12,5 " "     | 52,2        | 98,7 " "      |
| Далѣе сырыхъ матеріаловъ: |           |              |             |               |
| шкуръ и мѣховъ. . . . .   | 219       | 408 " "      | 123,2       | 207 " "       |
| дубильныхъ веществъ . . . | 37        | 46 " "       | 8,1         | 9,2 " "       |

Сырая шкура животныхъ быстро подвергается гніенію, становится при высыханіи не гибкой и жесткой (какъ рогъ) и превращается въ растворимый клей, при развариваніи ея съ водой. Дубленая шкура—кожа—не гніетъ, сохра-няетъ долго гибкость и не превращается въ клей или превращается въ него съ трудомъ при развариваніи ея съ водой. Въ зависимости отъ сорта дубиль-ныхъ матеріаловъ различаютъ:

- а) дубленіе дубильными кислотами;
- б) дубленіе жирными маслами, выдѣлка замши;
- в) дубленіе минеральными солями: квасцами и поваренной солью, окисью хрома и другими минеральными веществами.

Кожа животныхъ состоитъ изъ трехъ слоевъ: *эпидермы* *e* (рис. 238), слоя соединительной ткани—*кориума* (*дермы*) *l* и слоя жировой ткани (*мездры*) *f*. Для приготовленія кожи пригоденъ только *кориумъ*, состоящій изъ перепле-тенныхъ пучковъ соединительной ткани, которые съ внутренней стороны по-степенно переходятъ въ жировую ткань, а снаружи рѣзко разграничиваются

жить аморфную катехудубильную кислоту, дающую съ солями желѣза зеленовато-черный осадокъ и, кромѣ того, кристаллы катехина; употребляется только при крашеніи тканей.— *Кино* есть высушенный сокъ тропическихъ видовъ *Pterocarpus*, очень богатъ таниномъ; при дубленіи имъ кожа сильно окрашивается въ красный цвѣтъ.

Чтобы опредѣлить содержаніе дубильной кислоты, ее извлекаютъ изъ водной вытяжки, взбалтывая послѣднюю съ порошкомъ чистой кожи, и взвѣшиваютъ этотъ порошокъ или же опредѣляютъ остатокъ отъ выпариванія раствора до и послѣ обработки порошкомъ кожи. Методъ этотъ принять во всѣхъ странахъ.

**Подготовка кожи.** Прежде всего необходимо отдѣлить отъ кожи остальные ненадобныя части ея и сдѣлать ее способной къ поглощенію и воспріятію дубильныхъ веществъ. Такъ какъ влажная кожа очень быстро начинаетъ гнить, то при недостаточномъ надзорѣ она можетъ совершенно испортиться, въ особенности во время тѣхъ операций, которыя основаны на дѣятельности бактерій. Но какъ только кожа помѣщена въ дубильный растворъ, всякое гніеніе прекращается.

**Удаленіе волоса (дернение).** Хорошо промытыя и размякшія (*отмокъ*) кожи для удаленія эпидермы и волоса подвергаются дѣйствию химическихъ веществъ (золькъ)—извести или сѣрнистыхъ соединений или же подвергаются слабому процессу гніенія, „потѣнію“. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ нижній слой эпидермиса, мальпигіевый слой, разрушается, такъ что эпидермисъ можетъ быть легко соскобленъ. *Золька* происходитъ въ особыхъ „зольникахъ“, представляющихъ собой цементированныя ямы, наполненные известковымъ молокомъ. Кожи нагружаютъ туда цѣлыми партиями и часто перекладываютъ, иногда и въ новый зольникъ, пока въ теченіе 2—4 недѣль эпидермисъ не разрушится. Примѣсъ ѣдкаго натра или соды усиливаетъ дѣйствіе извести. Можно добиться цѣли очень быстро, въ теченіе 1—2 дней, если вести зольку *сѣрнистымъ натріемъ* или сульфгидратомъ кальція, а именно, веществомъ, употреблявшимся въ теченіе столѣтій турками для уничтоженія бороды, называемымъ „русмой“ и состоящимъ изъ смѣси желтаго *сѣрнистаго мышьяка*, аурипигмента, опермента,  $As_2S_3$ , или краснаго *реальгара*,  $As_2S_3$ , съ ѣдкой известью; смѣсь эта съ водой превращается въ мышьяковисто- и сульфмышьяковистокислую известь и сульфгидратъ кальція. Мышьяковый зольникъ употребляется, главнымъ образомъ, для выдѣлки перчаточной кожи. Бактерія въ данной операциі не играютъ никакой роли.

Для *потѣнія* влажные шкуры, сложенные попарно мездриной стороной внутрь, складываются на нѣсколько дней въ ямы или развѣшиваются во влажныхъ *швицъ-камерахъ*, имѣющихъ температуру въ  $16^{\circ}$ . Весьма скоро начинается процессъ гніенія съ образованіемъ амміака и развигіемъ тепла; для равномернаго хода процесса кожи перекладываютъ. Особые виды бактерій разлагаютъ сначала мальпигіевый слой и, если во-время остановить этотъ процессъ, то онъ не затрогиваетъ коріума. Вслѣдъ за этимъ приступаютъ къ сбивкѣ волоса; кожу разстилаютъ лицевой стороной вверхъ на колодѣ и сбиваютъ волосъ желѣзными тупиками; куски эпидермы вмѣстѣ съ находящимися на ней волосами могутъ быть такимъ образомъ легко сняты съ кожи. Въ то же время частой поливкой водой смываютъ большую часть извести (въ случаѣ если золили известью). Затѣмъ острымъ „мездрыкомъ“ срѣзаютъ на мездриной сторонѣ кожи кусочки мяса и т. д., что также не представляетъ затрудненій.

**Удаленіе извести и бученіе.** Въ случаѣ золенія известью эта послѣдняя, соединенная отчасти съ жирными кислотами, дѣлаетъ кожу ломкой и поэтому должна быть удалена, что можно, напримѣръ, сдѣлать мочкой кожъ въ водѣ съ куринымъ или собачьимъ пометомъ (*шакша*). Можно также удалить известь и одновременно вызвать разбуханіе кожи съ помощью кислыхъ жидкостей (квасовъ); разбуханіе имѣетъ цѣлью разрыхлить кожу; подъ дѣйствіемъ кислотъ она становится прозрачной, гладкой и значительно утолщается, вслѣдствіе чего становится болѣе способной къ воспріятію дубильной кислоты. Прибавкой формальдегида можно въ каждый данный моментъ приостановить процессъ разбуханія. Происходитъ ли съ кожей чисто механическое разрыхленіе или она претерпѣваетъ химическое измѣненіе—вопросъ не рѣшенный. Для бученія (разбуханія) кожъ обыкновенно употребляется „старый сокъ“, т. е. кислый дубильный растворъ, служившій уже для дубленія, обладающій буровато-красной окраской; благодаря содержанію въ немъ остатковъ дубильнаго вещества, сокъ этотъ одновременно также дубитъ кожу. Бѣлый бучальный квасъ готовится изъ крупно смолотаго ячменя или отрубей; ихъ смѣшиваютъ съ водой и оставляютъ стоять до наступленія молочнокислаго броженія. Весьма часто теперь стали примѣнять чистую культуру бактерій, „эродинъ“, а также вымачиваніе въ ваннахъ изъ молочной, уксусной или совсемъ слабой сѣрной кислоты; болѣе сильныя кислоты превращаютъ кожу въ студень.

**Дубленіе.** Самый старинный способъ дубленія, и въ настоящее время еще примѣняемый для дубленія подошвенной кожи, есть способъ пересыпоч-

наго дубленія въ ямахъ. Подготовленные для дубленія кожи укладываются въ перемежку со слоями перемолотой дубильной коры въ вырытыхъ въ землѣ и выложенныхъ деревомъ ямахъ; укладываютъ кожи такъ, что и подъ ними и между ними находится слой молотого корья, толщиною въ нѣсколько сантиметровъ; сверху покрышкой служить употреблявшаяся уже для этого кора; затѣмъ яму наполняютъ водой. Послѣдняя медленно извлекается изъ корья дубильную кислоту и такъ же медленно и равномерно передаетъ ее кожѣ. Черезъ 6—8 недѣль корье уже истощено, но дубленіе далеко еще не закончено. Ему очищаютъ и вынутыя кожи укладываютъ въ другой ямъ въ обратномъ порядкѣ, пересыпаютъ свѣжимъ корьемъ, оставляютъ на 3—4 мѣсяца и такъ повторяютъ эту операцію, смотря по толщинѣ кожи, отъ трехъ до пяти разъ (первый, второй и т. д. дубь); каждый слѣдующій дубъ требуетъ больше времени и больше коры, чѣмъ предшествующій.

Черезъ  $1\frac{1}{2}$ —2 года для подошвеннаго товара, а для очень толстыхъ кожъ черезъ 3 года, кожа готова, что легко узнать на свѣжемъ разрѣзѣ. Разбухшая сначала кожа подъ дѣйствіемъ дубильной кислоты опять ссѣживается и готовая кожа обладаетъ повсюду плотнымъ строеніемъ и равномернымъ желтовато-бурымъ цвѣтомъ. На готовность пробуютъ также разведенной уксусной кислотой: вполне готовая, хорошо продубленная кожа отъ дѣйствія ея не измѣняется, между тѣмъ какъ не вполне продубленная кожа посрединѣ взбухаетъ и становится прозрачной.

*Скорый способъ дубленія.* Столь длинный періодъ времени, необходимый при пересыпномъ дубленіи, значительно сокращается, если примѣнить вытяжку дубильныхъ веществъ—*жидкое дубло*; подобные экстракты изготовляются въ большихъ количествахъ изъ квебраховаго дерева (напр. въ Гамбургѣ); экстрактъ этотъ сгущаютъ въ вакуумъ-аппаратахъ до содержанія въ 40%. При помощи такого жидкаго дубла одного или вмѣстѣ съ корьемъ удастся также выполнить первое условіе рациональнаго дубленія, а именно, употребленіе вначалѣ слабого и съ теченіемъ времени все болѣе и болѣе концентрированнаго раствора дубильныхъ веществъ. Такъ, напримѣръ, приготавливаютъ пять ящиковъ съ постепенно возрастающей крѣпостью жидкаго дубла; кожи постепенно перекладываютъ изъ ящика съ болѣе жидкимъ дубломъ въ ящикъ съ болѣе крѣпкимъ; степень крѣпости дубла поддерживаютъ на одной высотѣ постепеннымъ прибравленіемъ свѣжаго дубла. Можно еще болѣе ускорить дубленіе, если обрабатывать шкуры жидкимъ дубломъ во вращающихся барабанахъ при постоянномъ вращеніи ихъ. При дубленіи экстрактами и въ „бочкахъ“ телячьи кожи поспѣваютъ въ 2—3 недѣли, а бычачьи въ 2—3 мѣсяца. Попытки вести дубленіе въ вакуумѣ или подъ давленіемъ или съ помощью электрическаго тока не дали пока удовлетворительныхъ результатовъ.

Выходъ вполне продубленной кожи изъ 100 частей не содержащаго воды кожного вещества почти одинаковъ для всякихъ сортовъ шкуръ. Нормальная дубленая кожа содержитъ въ среднемъ:

|                                                   |     |                                           |
|---------------------------------------------------|-----|-------------------------------------------|
| Кожного вещества . . . . .                        | 44% | { (и въ томъ числѣ 4% дубильн. вещества). |
| Связаннаго дубильнаго вещества . . . . .          | 31% |                                           |
| Растворимыхъ въ водѣ веществъ . . . . .           | 6%  |                                           |
| Минеральн. веществъ и естествен. жировъ . . . . . | 1%  |                                           |
| Воды . . . . .                                    | 18% |                                           |
|                                                   |     | 100%                                      |

Она содержитъ, такимъ образомъ, 75% чистаго кожного вещества и связанной съ нимъ дубильной кислоты. 100 частей безводнаго кожного вещества могутъ связать около 80 частей, а при опытахъ въ небольшихъ размѣрахъ—до 100 частей дубильной кислоты. Такимъ образомъ, при среднемъ дубленіи изъ

| 100 ч. кожи          | съ содержан. чистаго<br>кожного вещества | получается<br>кожи | съ содерж. продубл.<br>вещества кожи |
|----------------------|------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Рогатаго скота . . . | 29 частей . . .                          | 64 части . . .     | 48 частей.                           |
| Ягнятъ . . . . .     | 19 " . . .                               | 41 " . . .         | 31 "                                 |

не считая жировъ и другихъ примѣсей.

Дальнѣйшая обработка имѣетъ цѣлю сдѣлать кожу болѣе плотной, прочной и болѣе красивой. Подошвенную кожу обыкновенно медленно высушиваютъ и уплотняютъ ударами молотовъ или вальцами. Товаръ для обуви (передокъ) до полного высушиванія предварительно смазывается жиромъ, вслѣдствіе чего онъ становится болѣе мягкимъ и непроницаемымъ для воды. Для жированія на внутреннюю (мездриную) сторону кожи намазываютъ густымъ слоемъ жиръ или—еще лучше—полутвердую „кожную мазь“, которая, напримѣръ, состоитъ изъ ворвани, сала и *дегря* (отчасти окисленная ворвань, получаемая въ видѣ отброса при выдѣлкѣ замши; она лучше принимается кожей, чѣмъ обыкновенные жиры); кожи затѣмъ развѣшиваютъ въ умѣренно нагрѣтомъ помѣщеніи и даютъ имъ впитать жиръ, а затѣмъ излишекъ жира счищаютъ. Толстыя мѣста мездриной стороны выравниваются желѣзными стругами. Жесткость кожи уничтожается прокаткой или обработкой мерейной доской; лицевую сторону выглаживаютъ циклей. Часто кожу разрѣзаютъ съ помощью машинъ на два болѣе тонкіе слоя (двоеніе кожъ). Черный сапожный товаръ до жированія натирается съ лицевой стороны уксунокислымъ желѣзомъ и обрабатывается вытяжкой изъ синяго дерева; или его тотчасъ же наващиваютъ смѣсью ламповой сажи съ масломъ и саломъ. Для лакированія обувной кожи служить смѣсь олифы и лака съ сажей, берлинской лазурью и т. д.; кожаный лакъ долженъ быть тягучимъ.

Кожа „*юхта*“, или „*юфта*“, прежде вырабатывавшаяся только въ Россіи, отличающаяся мягкостью и непроницаемостью для воды, выдѣлывается теперь вездѣ; дубленіе ея производится ивовою корой и затѣмъ ее натираютъ березовымъ дегтемъ, которому она обязана своимъ специфическимъ запахомъ; грязнокрасный цвѣтъ получается обработкой квасцами и сандаломъ. *Шагреновая кожа* представляетъ собой дубленую ослиную или лошадиную кожу съ покрытой бороздками лицевой стороной. *Сафьянъ* или *марокенъ* (Марокко), выдѣлывавшійся сначала на Востокѣ и въ Сѣверной Африкѣ, есть козлиная кожа, дубленая сумахомъ и окрашенная въ красивые цвѣта; ее бучатъ съ помощью отрубей и дубятъ сумахомъ, вслѣдствіе чего кожа получается свѣтлой. Для окраски кожи служатъ разнообразнѣйшіе естественные и искусственные протравные красители, а также основные и кислые красители, примѣняемые послѣ предварительной протравы; окраска кожъ производится по способамъ, заимствованнымъ изъ крашенія тканей.

## 2) В ы д ѣ л к а з а м ш и .

При обработкѣ жирами шкуръ онѣ также превращаются въ особый видъ кожи—*замшу*. Замша окрашена въ желтый цвѣтъ, наощупъ по мягкости напоминаетъ шерстяное издѣліе, но не непроницаема для воды, переноситъ стирку даже въ горячей водѣ и употребляется для военной амуниціи (бычачьи кожи), для приготовленія моющихся перчатокъ (кожи ягнятъ, оленей, козъ), для выдѣлки портфелей, для клавиатуры роялей, для бандажей и одежды. Подготовка шкуръ для такого дубленія отличается той особенностью, что съ кожи удаляется не только эпидерма и жировая ткань, но и мерья (лицевая сторона коріума), чѣмъ достигается большая мягкость кожи.

Готовая замша содержитъ поглощенные жирныя *окси-кислоты* въ формѣ соединений, нерастворимыхъ въ сѣроуглеродѣ и содѣ, но въ небольшомъ количествѣ; въ 100 частяхъ замши заключается 66<sup>0</sup>/<sub>100</sub> кожного вещества, 4<sup>0</sup>/<sub>100</sub> жирныхъ окси-кислотъ, 5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> золы, 2,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> экстрактивныхъ веществъ и 22,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> воды. Выходъ замши изъ 100 частей кожи гораздо меньше, чѣмъ выходъ обыкновенной дубленой кожи.

Послѣ указанной выше подготовки шкуры подвергаются бученію въ квасильныхъ чанахъ съ отрубями и затѣмъ смазываются нѣсколько разъ ворванью; въ промежуткахъ между смазками ихъ развѣшиваютъ на нѣкоторое время на воздухѣ и въ заключеніе даютъ имъ немного побродить въ нагрѣтыхъ помѣщеніяхъ или въ кучахъ. Жиры при этомъ претерпѣваютъ особаго рода окисленіе, похожее на окисленіе при старомъ способѣ крашенія ализариномъ (см. стр. 506); при этомъ образуются жирныя окси-кислоты, которыя, подобно дубильной кислотѣ, прочно соединяются съ разбухшимъ коріумомъ—такъ, что

не могут быть обратно удалены из кожи мытьем даже мылом и содой. По окончании дубления непоглощенный жир отжимают или отмывают раствором соды — получающаяся при этом эмульсия и есть *дегра* или дубильный жир (см. стр. 326) — и затѣмъ подвергаютъ прокаткѣ, распрямленію и т. д.; для окончательной отдѣлки толстые куски кожи распластываются на двое.

Кромѣ замши, есть еще сортъ кожи, которая получается простымъ натираніемъ кожи саломъ или лошадинымъ жиромъ. Эта кожа очень мягка и служитъ для сшиванія, напирмѣръ, ремней. Ее можно также приготовить, пропитывая шкуры глицериномъ (съ небольшою примѣсью борной или салициловой кислоты) и т. п. веществами.

### 3) Дубленіе минеральными солями: а) приготовленіе сыромятныхъ кожъ.

Сыромятная кожа получается дубленіемъ квасцами или сѣрникоислымъ алюминіемъ и поваренной солью; коріумъ шкуры энергично поглощаетъ 6—8%  $Al_2O_3$  въ видѣ основной соли алюминія и превращается при этомъ въ кожу, но онъ удерживаетъ эти соли не такъ прочно, какъ дубильную кислоту и жирныя окис-кислоты, вслѣдствіе чего при дѣйствіи воды, въ особенности кипящей, получается опять коріумъ или же водный растворъ клея: въ разведенной уксусной кислотѣ такая кожа разбухаетъ, какъ недубленая кожа. Но зато эта кожа можетъ быть приготовлена въ очень короткій промежутокъ времени, обладаетъ бѣлымъ цвѣтомъ и легко можетъ быть окрашена. Роль поваренной соли до сихъ поръ не выяснена.

Простая сыромятная кожа готовится изъ шкуръ телятъ, овецъ и козъ и служитъ для выдѣлки ремней и упряжи. Подготовка кожъ похожа на подготовку при обыкновенномъ дубленіи: волосъ стягиваютъ известью, удаляютъ послѣднюю и затѣмъ кожу бучатъ при помощи кислотъ. Квасцевальная жидкость содержитъ около 20% солей, квасцовъ и поваренной соли (около  $\frac{2}{3}$  первыхъ и  $\frac{1}{3}$  второй). Кожи пропускаютъ нѣсколько разъ черезъ эту жидкость или подвергаютъ мытью въ жидкости, затѣмъ складываютъ на 24 часа въ пустой чанъ и безъ промывки развѣшиваютъ для сушки. Высушенную, очень съежившуюся жесткую кожу распрямляютъ и разглаживаютъ циклей на *разбильникѣ* — полукругломъ кускѣ желѣза, укрѣпленномъ на деревянной подставкѣ; затѣмъ ее обрѣзываютъ съ мездриной стороны круглымъ стругомъ и подвергаютъ дальнѣйшей отдѣлкѣ. — Венгерскія сыромятныя кожи приготовляются изъ толстыхъ бычачьихъ, коровьихъ и лошадиныхъ шкуръ подобнымъ же образомъ, онѣ употребляются для болѣе толстыхъ шорныхъ и экипажныхъ издѣлій.

Выдѣлка *лайки*, т. е. кожи, подвергшейся дубленію солями и жиромъ, развилась во Франціи и получила затѣмъ широкое распространеніе; лайка идетъ на выдѣлку перчатокъ. Чтобы получить безупречную, равнобѣдную, чистую и блестящую лайку, требуется весьма тщательная работа. На лайку идутъ шкурки молодыхъ козлятъ, которые даютъ самую тонкую и прочную перчаточную кожу: изъ одной шкурки получаютъ три перчатки. Болѣе дешевый товаръ даютъ шкурки ягнятъ, кожа которыхъ болѣе толста, мягка и растяжима, но менѣе прочна. Сгонка волоса со шкурокъ производится известью (не содержащей желѣза) или сѣрнистымъ мышьякомъ съ известью; затѣмъ шкурки очищаютъ, обрабатываютъ собачьимъ пометомъ (шакша), бучатъ въ квасу изъ отрубей и опускаютъ въ квасцевальную жидкость, приготовленную изъ квасцовъ, поваренной соли, пшеничной муки и яичныхъ желтковъ. Въ этой жидкости кожи хорошенько мнутъ обыкновенно голыми ногами, при чемъ кожи пропитываются солями, а также жирами и бѣлковой желткой и муки; для замѣны дорогихъ желтковъ, содержащихъ до 30% яичнаго масла, до сихъ поръ не удалось найти никакого подходящаго матеріала. Затѣмъ кожи высушиваютъ, разглаживаютъ, выравниваютъ и т. д. Особое вниманіе должно быть обращено на наведеніе блеска лицевой стороны. — „Датскія перчатки“ получаютъ изъ шкурокъ съ испорченной лицевой стороной обработкой ихъ мездриной стороны. При крашеніи лайки необходимой програвой является загнившая моча.

*Опоекъ*, приготовляемый изъ телячьихъ шкуръ, и тонкая козья кожа (шевро), идущіе на выдѣлку щегольской обуви, дубятъ такой же жидкостью, какъ и кожу для лайки. Матовый блескъ наводится натираніемъ кожи эмульсіей изъ воска и жира въ мыльномъ растворѣ и глаженіемъ утюгомъ; черный цвѣтъ получается при обработкѣ мочей и синимъ сандаломъ.

### б) Дубленіе хромомъ.

Еще лѣтъ сто тому назадъ были сдѣланы попытки приготовленія кожи съ помощью другихъ минеральныхъ веществъ, кромѣ квасцовъ и поваренной

соли; опыты были сдѣланы съ окисью желѣза и окисью хрома, къ которымъ кожное вещество имѣетъ сильное сродство. *Желѣзныя кожи* Кнаппа (1860), дубленныя основными солями окиси желѣза, а также кожи, дубленныя окисью хрома по старому способу, не были лишены недостатковъ, но дѣтъ пятнадцать тому назадъ въ Сѣверной Америкѣ стали готовить превосходную хромовую кожу, главнымъ образомъ, для выдѣлки обуви. Дубильной жидкостью служить, по Деннису (1892), по возможности усредненный содой растворъ хлорокиси хрома, который пробовалъ примѣнять еще Кнаппъ. Кожу предварительно обрабатываютъ по обычному способу и затѣмъ пропускаютъ сначала черезъ слабый, а потомъ черезъ болѣе крѣпкій растворъ; окись хрома быстро поглощается и фиксируется въ нерастворимомъ видѣ на волокнахъ кожи; все дубленіе заканчивается въ теченіе 10—24 часовъ (дубленіе въ одной ваннѣ). Можно работать и другимъ способомъ: предварительно подготовленную кожу кладутъ въ подкисленный растворъ двуххромовокислой соли, а затѣмъ переносятъ для восстановления въ кислый растворъ сѣрноватистой соли; хромовая кислота должна быть до конца восстановлена (дубленіе въ двухъ ваннахъ).

Кожа, дубленая хромомъ, мягка, долговѣчна и прочна по отношенію къ водѣ, даже кипящей; она обладаетъ желтоватосѣрой окраской, но легко можетъ быть окрашена и въ другіе цвѣта различными красителями.

*Дубленіе мѣховъ.* Мѣха собственно не подвергаются дубленію; со шкуръ снимаютъ мезру, обсыпаютъ съ мездряной стороны мукой или крупно смолотымъ ячменемъ и, свернувъ шкуры, погружаютъ въ растворъ поваренной соли безъ квасцовъ; или же смазываютъ шкуры ворванью, какъ при приготовленіи замши.

*Настоящій пергаментъ* не есть собственно кожа; его выдѣлываютъ изъ шкуръ ослонъ, свиней или ягнятъ, отполировывая ихъ мѣломъ и пемзой; для просушки его растягиваютъ на раму. Такой пергаментъ во влажномъ состояніи легко загниваетъ; онъ не обладаетъ мягкостью, свойственной настоящей кожѣ.

*Теорія дубленія.* Впервые теорія процесса дубленія была высказана въ 1790-мъ году Сегеномъ; согласно этой теоріи дубленая кожа есть соединеніе дубильной кислоты съ клеевымъ веществомъ—то самое соединеніе, которое получается въ осадкѣ при дѣйствіи на растворъ клея дубильной кислотой; волокна коріума превращаются при разбуханіи въ клей. Такой взглядъ не вѣренъ, такъ какъ при дубленіи организованная структура коріума сохраняется не измѣненной и даже рѣзче выступаетъ; при этомъ другія дающія клей вещества при такой же обработкѣ не даютъ кожи. По Кнаппу (1858), дубленіе есть физическій процессъ: дубильныя вещества удерживаются волокнами ткани лишь благодаря поверхностному притяженію; по его опредѣленію, „кожа есть коріумъ, волокна котораго окружены какимъ-либо веществомъ, вслѣдствіе чего они не могутъ склеиваться между собой“.

Но очевидно, что процессы дубленія кожи похожи на процессы крашенія шерсти. Если существуютъ химическія соединенія вещества шерсти (ланугиновой кислоты) съ кислыми и основными красками и протравами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), то должно допустить такія же соединенія между азотъ-содержащимъ кожнымъ веществомъ и дубильной кислотой, жирными окси-кислотами и полуторными окислами. По всемъ вѣроятіямъ, дубильная кислота находится въ кожѣ въ различномъ состояніи: часть ея прочно связана химически съ кожнымъ веществомъ, часть же менѣе прочно—физически; при слишкомъ сильномъ дубленіи часть ея даже прямо отлагается между волокнами и можетъ быть извлечена водою. Выполнѣ выработанной теоріи дубленія въ настоящее время еще нѣтъ.

#### К л е й.

Клей есть продуктъ распада животного азотъ-содержащаго кожного вещества. Кожная ткань при нагрѣваніи съ водой теряетъ свое организованное

строение, разбухает и постепенно переходит въ растворъ; при охлажденіи этотъ растворъ застываетъ, даже при содержаніи 1% вещества, въ студень (желатинъ) и при высыханіи превращается въ прозрачную массу, которая въ горячей водѣ опять переходитъ въ растворъ, обладающій большою склеивающей способностью. Клееваренное производство, бывшее нѣкогда въ Германіи добавочнымъ отдѣломъ кожевенной промышленности и имѣвшее чисто кустарный характеръ, становится мало-по-малу объектомъ крупной заводской дѣятельности. Вывозъ клея и желатины изъ Германіи превысилъ ввозъ въ нее въ 1905-мъ году на 3,6 мил. марокъ.

Различаютъ: 1) кожный клей, получаемый какъ побочный продуктъ изъ отходовъ кожевеннаго производства, и 2) костяной клей, получаемый изъ костей. Оба сорта клея содержатъ, повидимому, одно и то же вещество, *глутинъ*,—вещество, близкое къ протеиновымъ веществамъ, до сихъ поръ не полученное еще въ чистомъ видѣ; оно содержитъ 49—51% С, 6,5—7,5 Н, 17—18,8% N и 0,6% S. Глутинъ есть вещество аморфное, безъ запаха и вкуса; онъ разбухаетъ въ холодной водѣ, растворяется въ горячей водѣ, образуя опализирующую жидкость, осаждается изъ раствора спиртомъ, а также (даже изъ очень слабого раствора) дубильной кислотой, которая даетъ съ глутиномъ нерастворимое двойное соединеніе, подобное тому, которое получается при дѣйствіи дубильной кислоты на организованную соединительную ткань кожи. Формальдегидъ также превращаетъ клей въ нерастворимое соединеніе. Квасцы и сѣрно-кислая окись желѣза осаждаютъ глутинъ лишь въ присутствіи щелочей. При продолжительномъ кипяченіи съ водой глутинъ теряетъ свою способность склеиванія и способность образовывать студень.

Такимъ же тѣломъ, какъ глутинъ, но значительно уступающимъ ему въ клеющей способности, является *хондринъ* хрящевого клея, который получается при кипяченіи съ водой хрящей (изъ реберъ, гортани и носа); это вещество, вслѣдствіе своей ничтожной клеющей способности, не готовится технически. Хондринъ не осаждается ни спиртомъ, ни дубильной кислотой, ни нейтральными растворами алюминія и желѣза, ни свинцовымъ сахаромъ и мѣднымъ купоросомъ. Многія другія животныя ткани, состоящія изъ азотистыхъ веществъ, какъ, на примѣръ, эластическія волокна шейныхъ связокъ, роговое вещество (кератинъ), не даютъ при кипяченіи съ водой ни глутина, ни хондрина.

*Кожный или шубный клей.* Для его приготовленія употребляютъ отбросы кожевеннаго производства, кусочки кожи, верхній слой кожи, отбросы живодеренъ и боевъ, жилистые ноги телятъ и барановъ, хвосты, бычачьи ноги (привозимыя въ большомъ количествѣ изъ Южной Америки), шкурки зайцевъ и кроликовъ, шерсть которыхъ снята для производства шляпъ и т. д. Этотъ обыкновенный клееваренный матеріалъ даетъ выходъ клея въ 10—15%, между тѣмъ какъ чистыя шкуры рогатаго скота даютъ до 50% его. Примѣнить для полученія клея отбросы дубленой кожи не удалось еще; для этого пригодны скорѣе отбросы отъ производства сыромяти и въ особенности лайки.

Клеевое сырье оставляютъ лежать на нѣсколько недѣль въ цементированныхъ ямахъ, наполненныхъ разведеннымъ известковымъ молокомъ (золка); известь препятствуетъ гніенію, разрыхляетъ ткани, омыляетъ жиры и отчасти растворяетъ примѣси, не дающія клея, какъ: коринъ, кровь и мясо. Послѣ промывки слѣдуетъ варка съ водой въ открытыхъ луженыхъ котлахъ, снабженныхъ вставнымъ ситчатымъ дномъ и нагревательными змѣевиками; клей растворяется, плавающіе на поверхности жиры и известковая мыла счерываются, а волосы и остатки мяса остаются неизмѣненными; растворъ отфильтровывается черезъ сито по возможности болѣе прозрачнымъ. Необходимо избѣгать долгой варки, въ особенности концентрированныхъ растворовъ, такъ какъ, въ такомъ случаѣ понижается клеющая способность и способность давать студень. Раньше примѣняли способъ фракціонированной варки съ небольшими количествами воды и получали крѣпкіе отвары, которые при охлажденіи застывали въ студень; въ настоящее время стали примѣнять для варки вакуумъ-аппараты, а потому готовятъ слабые клеевые растворы, которые переносятъ безъ

измѣненія даже кипяченіе и выпариваютъ ихъ въ вакуумѣ при 60° Ц. Вакуумы для увариванія клея бываютъ обыкновенно одакорпусные (см. сахарное производство) и имѣютъ конденсаторъ съ воздушнымъ насосомъ.

Выпаренные до 15—25% содержанія мутные отвары клея, имѣющіе двѣтъ глины, освѣтляютъ и затѣмъ слегка отбѣливаютъ сѣрнистой кислотой; полнаго обезцвѣчиванія не удастся достигнуть ни съ SO<sub>2</sub>, ни съ костянымъ углемъ. Прибавка освѣтляющихъ растворы веществъ не практикуется, такъ какъ они могутъ испортить клей; такъ, напримѣръ, квасцы хорошо освѣтляютъ, но отъ ихъ дѣйствія клей становится отчасти нерастворимымъ въ водѣ. Готовый клеевой отваръ выливаютъ тонкимъ слоемъ (въ 8 мм.) на столы для клея, покрытые стеклянными пластинками и снизу охлаждаемые водой; на этихъ столахъ клей быстро затвердѣваетъ въ желатину и можетъ быть разрѣзанъ на пластинки.

*Сушка* такихъ пластинокъ студия должна происходить быстро, но при низкой температурѣ, такъ какъ онѣ легко начинаютъ гнить или расплавляться. На маленькихъ заводахъ ихъ сушатъ на воздухѣ, но при такой сушкѣ, конечно, нельзя работать ни зимой, ни въ серединѣ лѣта; большіе же заводы производятъ сушку въ хорошо вентилируемыхъ помѣщеніяхъ при 20°. Пластинки для сушки раскладываются на сѣтяхъ, отпечатки которыхъ видны на поверхности пластинокъ клея; чѣмъ пластинки тоньше и сильнѣе съежились (чѣмъ менѣе клей подвергался варкѣ), тѣмъ клей обыкновенно лучше. Пластинки содержатъ около 15% воды и нѣсколько процентовъ золы. — *Порошокъ клея*, весьма легко растворимый въ водѣ, рѣдко употребляется, такъ какъ его легко фальсифицировать.

*Костяной клей.* Органическая ткань костей, „костный хрящъ“, составляющій около  $\frac{1}{3}$  вѣса костей, также легко растворяется въ кипящей водѣ, образуя клей. Костяной клей не уступаетъ лучшему шубному клею въ томъ случаѣ, если минеральныя составныя части были предварительно извлечены соляной кислотой. Кости кладутъ въ разведенную холодную соляную кислоту (4° Вѣ) и оставляютъ ихъ до тѣхъ поръ, пока не растворятся всѣ минеральныя вещества, промываютъ известковой водой и растворяютъ оставшійся гибкій хрящъ въ горячей водѣ такъ, какъ это описано при приготовленіи шубнаго клея. Солянокислая вытяжка кости, нейтрализованная известковымъ молокомъ, даетъ двукальціевую соль фосфорной кислоты (кальціевый преципитатъ), служащую для удобрения и корма (см. стр. 163); по раствореніи хряща, отдѣляютъ костный жиръ. 100 частей костей даютъ около 16 частей клея, 35 частей—преципитата и 8 частей жира; къ сожалѣнію, этотъ способъ нѣсколько дорогъ, вследствие примѣненія соляной кислоты.

Обыкновенно изъ костей предварительно извлекается жиръ бензиномъ, а потомъ уже хрящъ вываривается горячей водой. Такъ какъ хрящъ находится въ опредѣленномъ химическомъ соединеніи съ минеральной составной частью костей, то въ данномъ случаѣ онъ труднѣе растворяется, а потому и клей получается худшаго качества; старыя загнившія кости также даютъ клей, заключающій постороннія примѣси.

Послѣ извлеченія жира бензиномъ и высушиванія паромъ кости очищаютъ въ барабанѣ отъ приставшей къ нимъ грязи и остатковъ мяса и, раздробивъ ихъ на крупные куски, помѣщаютъ въ четыре желѣзныхъ цилиндра и подвергаютъ ихъ попеременно дѣйствію пара въ 2 атм. давленія и кипящей воды; для растворенія хряща весьма важно предварительное пропариваніе. Лишенные клея кости, содержащія до 1% азота, служатъ для приготовленія искусственнаго удобрения; полное удаленіе азотистыхъ веществъ изъ кости не производится, такъ какъ послѣднія порціи ихъ не даютъ уже хорошаго клея. Отвары костей доводится въ этихъ четырехъ котлахъ до концентрированнаго содержанія и затѣмъ выпариваются въ вакуумъ-аппаратахъ.

*Жидкій клей.* При смѣшеніи клея съ уксусной, азотной, соляной и другими кислотами или при нагрѣваніи съ хлористымъ цинкомъ онъ теритъ свою способность образовывать студень, но не клеющую способность. По большей части жидкій клей состоитъ изъ декстрина или растительной камеди.

Для испытанія клеющей способности клея ставятъ прямой опытъ: если склеить двѣ деревянные пластинки, то онѣ не должны разрываться въ мѣстѣ склейки. Опредѣленіе содержанія глутина осажденіемъ дубильной кислотой не имѣетъ практическаго значенія, такъ какъ клеющая способность глутина не постоянна.

*Примѣненіе клея* весьма разнообразно. Онъ служитъ не только какъ столярный клей, но и для проклейки тонкихъ сортовъ бумаги (обыкновенная бумага проклеивается растительнымъ клеемъ см. стр. 166), для склеиванія волосковъ войлочныхъ шляпъ; нѣкоторые



ткани, въ особенности шелковыя, алпретируются клеємъ. Валики, распредѣляющіе черную типографскую краску на печатные вали въ печатныхъ прессахъ, состоятъ изъ клея и глицерина—смѣси, представляющей очень эластичную, прочную и не клейкую массу; „клеевыя краски“ суть красители, растертые съ воднымъ растворомъ клея; штукатурки и модельщики прибавляютъ къ своимъ формовальнымъ массамъ растворъ клея. „Англійскій пластырь“ состоитъ изъ ткани, смазанной спиртовымъ растворомъ рыбьяго клея. Хорошій стеклянній или фарфоровый клей содержитъ, кромѣ мастики и другихъ смолъ, также растворенный въ слабомъ спиртѣ клей.

*Желатинъ* есть клей безъ цвѣта и запаха, который готовится изъ перваго отвара чистой овечьей шкуры (безъ выпариванія) и поступаетъ въ продажу въ видѣ очень тонкихъ пластинокъ. Безцвѣтный или искусственно подкрашенный желатинъ употребляютъ: въ домашнемъ хозяйствѣ для приготовленія желе и пудинговъ; въ фотографіи въ качествѣ бромо-серебряной желатинной эмульсии, которой покрываютъ въ видѣ тонкаго слоя стеклянную негативную пластинку (раньше для этого употреблялся коллодій); для фототипіи: желатинъ, смѣшанный съ двухромовокислымъ калиемъ, при дѣйствіи свѣта становится нерастворимымъ въ водѣ, такъ что по освѣщеніи пластинки изъ такого желатина и послѣдующей затѣмъ промывкѣ можно получить рельефныя изображенія, пригодныя какъ клише для печатанія; формальдегидъ также дѣлаетъ желатинъ нерастворимымъ. Затѣмъ, желатинъ употребляютъ также для освѣтленія жидкостей, содержащихъ дубильную кислоту: вина, пива, кофе, ликеровъ и т. д.; въ бактериологіи онъ служитъ въ качествѣ твердаго, прозрачнаго питательнаго матеріала. Для тѣхъ же цѣлей, какъ и желатинъ, служитъ и *рыбій клей*, получаемый изъ внутренняго покрова плавательнаго пузыря рыбъ, въ особенности бѣлуги и осетра, который поступаетъ въ продажу въ высушенномъ видѣ; онъ все болѣе и болѣе вытѣсняется желатиномъ. Какъ желатинъ, такъ и рыбій клей обладаютъ лишь незначительною клеящей способностью.—Агаръ-агаръ, получаемый изъ морскихъ водорослей (*Остѣ-Индія*), представляетъ собой растительный клей; состоитъ онъ изъ углеводовъ и не содержитъ азота.

*Клейковинный* или *бѣлковый клей* готовится изъ пшеничной и т. д. клейковины, получаемой какъ отбросъ при производствѣ крахмала (стр. 398).—*Казеиновый клей* получается смѣшеніемъ съ гашеной известью свѣжаго, свободнаго отъ жира казеина. Этотъ клей обладаетъ сильной клеящей способностью, употребляется столярами и переплетчиками и служитъ также въ качествѣ клея для фарфора и стекла.—*Морской клей* есть растворъ въ каменноугольныхъ маслахъ каучука и другихъ смолъ, смѣшанный съ известью; онъ отличается своей устойчивостью по отношенію къ водѣ. Другія клеящіе вещества см. стр. 218, 219 и 331.

## Металлургія.

Лит.: *Rössing*, Geschichte der Metalle, 1901.—*Ledebur*, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 1902.—*Ledebur*, Das Roheisen, 1904.—v. *Jüptner*, Siderologie 1900—1904.—*Schnabel*, Handbuch der Metallhüttenkunde, 1904.—*Любавинъ*. Техническая химія. Т. III, ч. I.

### Ж е л ѣ з о.

Свое знакомство съ желѣзомъ человѣкъ ведетъ еще съ доисторическихъ временъ; оно начинается еще до такъ называемаго бронзоваго періода. Уже 5000 лѣтъ тому назадъ желѣзо употреблялось для выдѣлки оружія, рабочихъ инструментовъ и сельскохозяйственныхъ орудій эфіонами, египтянами и индусами. Они добывали его, вѣроятно, такъ же, какъ и нынѣ существующіе народы: сыродутнымъ способомъ въ открытомъ горнѣ, раздуваемомъ мѣхами (кузнечный горнъ). У римлянъ же и во всей Европѣ до исхода среднихъ вѣковъ оно добывалось въ малыхъ шахтныхъ печахъ (штуккофенъ) въ видѣ ковкаго нерасплавленнаго желѣза. Новая эпоха въ добываніи желѣза начинается со времени усиленія дѣйствія мѣховъ, при помощи силы движущейся воды. Благодаря этому стало возможнымъ въ высокихъ доменныхъ печахъ получать расплавленный богатый углеродомъ чугуны, который, съ одной стороны, является пригоднымъ для получения литыхъ издѣлій, а съ другой стороны, можетъ быть переработанъ фриппеваніемъ на ковкое желѣзо. Массовое производство желѣза въ нашемъ, поистинѣ, „желѣзномъ вѣкѣ“ начинается съ изобрѣтеніемъ паровыхъ машинъ (1800 годъ), съ развитіемъ машиностроенія и въ особенности съ развитіемъ желѣзнодорожной сѣти, начиная съ 1850-го года. Такое массовое производство желѣза было въ значительной степени облегчено съ технической стороны примѣненіемъ каменноугольнаго кокса, вмѣсто древеснаго угля, за открытіемъ съ 1860 г. способовъ получения литого желѣза, вмѣсто сварочнаго.

Міровое производство чугуна въ 1800-мъ году равнялось 825,000 тоннъ, въ 1850-мъ г. 4.750,000 тоннъ, въ 1900-мъ г. 41 мил. тоннъ, въ 1905-мъ г. 55 мил. тоннъ и въ 1909-мъ г. 61 мил. тоннъ. Увеличеніе производства чугуна особенно за послѣднее десятилѣтіе громадно; всего больше оно проявилось въ Соединенныхъ Штатахъ, какъ это видно на графикѣ таблицы 239-й. На каждую голову народонаселенія было добыто въ Соединенныхъ Штатахъ 280 кгр., въ Бельгій 250 кгр., въ Англіи 200 кгр., въ Германіи 170 кгр. и во Франціи 80 кгр.

Въ 1905-мъ году въ Германіи (включая и Люксембургъ) было добыто 43,700 рабочими 23,4 милліона тоннъ желѣзныхъ рудъ (на сумму 82 милліона марокъ). Выработано же чугуна на 104 заводахъ въ 277 доменныхъ печахъ съ 38,500 рабочими изъ 28 мил. тоннъ желѣзныхъ рудъ чугуна (считая и 8660 т. чугуна, выплавленного на древесномъ углѣ):

|           |       |        |                           |      |      |    |       |
|-----------|-------|--------|---------------------------|------|------|----|-------|
| 1.859,000 | тоннъ | чугуна | для литья . . . . .       | 56,8 | мар. | за | тонну |
| 7.048,000 | "     | "      | томасовскаго . . . . .    | 50,1 | "    | "  | "     |
| 411,000   | "     | "      | бессемеровскаго . . . . . | 60,7 | "    | "  | "     |
| 977,000   | "     | "      | пудлинговаго . . . . .    | 52,8 | "    | "  | "     |
| 580,000   | "     | "      | зеркальнаго . . . . .     | 71,5 | "    | "  | "     |

Итого . 10.875,000 тоннъ стоимостью . . . . . въ 580.000,000 марокъ.

Изъ этого чугуна въ 1,608 литейныхъ, на 141 заводѣ сварочнаго и 241 заводахъ литого желѣза при 109,600, 22,800 и 159,200, всего 291,600 человекъ рабочихъ было добыто продуктовъ и полупродуктовъ:

|                                             |       |                |
|---------------------------------------------|-------|----------------|
| 2.216,200 тоннъ литыхъ издѣлій по . . . . . | 171,1 | марки за тонну |
| 815,600 " сварочнаго желѣза по . . . . .    | 138,6 | " " "          |
| 6.880,400 " литого желѣза по . . . . .      | 129,9 | " " "          |
| общей стоимостью въ 1.400,000,000, марокъ.  |       |                |

Въ 1909-мъ г. общая выплавка чугуна въ Россіи достигла 175,3 мил. пудовъ, т. е. ее не удалось довести до размѣровъ 1900-го года (176,9 мил. пудовъ), не говоря уже о выплавкѣ въ 1904-мъ году (180 мил. пуд.). Изъ выплавленного въ 1909-мъ г. чугуна 70,1% доставлено южными заводами, 19,92% — Ураломъ, 7,1% Польшей, 2,41% центральнымъ райономъ и 0,06% Сѣвернымъ и Прибалтійскимъ райономъ; въ 1900-мъ году южные заводы добыли всего 52% общаго количества чугуна, вырабатываемаго въ Россіи. Душевое потребление чугуна съ 1900-го года упало за истекшія 10 лѣтъ въ такомъ размѣрѣ: въ 1900-мъ оно составляло 1,4 пуда на 1 жителя, въ слѣдующіе годы 1,33; 1,15; 1,10; 1,28; 1,12; 1,02; 1,06 и въ 1909-мъ г. 1,04.

#### Сорта желѣза.

Химически чистое желѣзо не добывается технически: получаемое на заводахъ желѣзо всегда содержитъ углеродъ какъ существенную составную часть; кромѣ того, въ немъ содержатся въ небольшихъ количествахъ въ видѣ примѣсей кремній, марганецъ, сѣра и фосфоръ, не считая особыхъ сплавовъ съ кремніемъ, марганцемъ и др. Различаютъ: а) чугуны съ минимальнымъ содержаніемъ 2,3% С и б) ковкое желѣзо съ содержаніемъ меньшимъ, чѣмъ 1,6% С. Желѣзо съ 1,6%—2,3% С не имѣетъ примѣненія.

1. Чугунъ содержитъ по большей части 6—10% примѣсей, изъ которыхъ 3—4% или, по меньшей мѣрѣ, 2,3% приходится на углеродъ. Плавится онъ при 1075—1275° безъ предшествующаго размягченія, хрупокъ и не ковокъ.

а) *Сѣрый чугунъ*. Большая часть раствореннаго въ расплавленномъ чугунѣ углерода при охлажденіи выкристаллизовывается въ видѣ графита. Въ изломѣ онъ сѣраго цвѣта. Переработанный для литейныхъ цѣлей онъ называется литейнымъ чугуномъ.

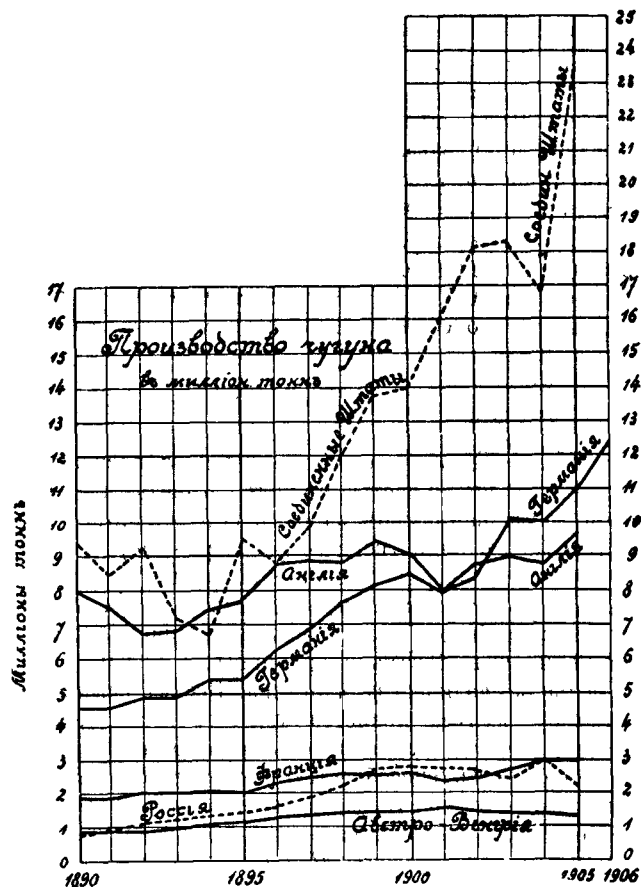


Рис. 239.

в) *Бѣлый чугунъ* содержитъ почти исключительно углеродъ, связанный химически съ желѣзомъ; графита мало или совсѣмъ нѣтъ. По твердости и хрупкости онъ превосходить сѣрый чугунъ; поверхность излома свѣтлая. Применяется преимущественно для получения ковкого желѣза. Если онъ содержитъ отъ 5% до 20% марганца, то отличается крупно кристаллическимъ строеніемъ и называется *зеркальнымъ* чугуномъ. Если содержаніе марганца превышаетъ 30%, то онъ носитъ названіе *ферромангана* или *жельзомарганца*.

II. *Ковкое желѣзо* содержитъ меньше чѣмъ 1,6% С. При нагрѣваніи оно сначала размягчается и плавится труднѣе, чѣмъ чугунъ. На холоду оно поддается растягиванію, при температурѣ же размягченія оно ковано и подвергается свариванію.

а) *Сварочное желѣзо* получается изъ чугуна, не подвергаясь плавленію, путемъ свариванія отдѣльныхъ кусковъ его; оно содержитъ небольшіе остатки шлаковъ. При болѣе чѣмъ 0,5% содержаніи С оно называется *сварочной сталью* и подвергается закалкѣ быстрымъ охлажденіемъ. При менѣе чѣмъ 0,5% содержаніи С оно называется *сварочнымъ желѣзомъ* (кузнечное желѣзо), не подвергается закалкѣ, но болѣе тягуче, чѣмъ сталь.

б) *Литое желѣзо* добывается изъ чугуна въ расплавленномъ видѣ. Оно свободно отъ шлаковъ и болѣе однородно, чѣмъ сварочное желѣзо. Если въ немъ больше 0,5% С, то это *литая сталь*, подвергающаяся закалкѣ; если же меньше, то это обыкновенное кованное *литое желѣзо*.

### Ж е л ѣ з о и у г л е р о д ѣ.

Углеродъ обильно растворяется въ расплавленномъ желѣзѣ и при охлажденіи выдѣляется частью въ видѣ графита, частью въ видѣ химическаго соединенія, какъ, напримѣръ, карбидъ  $\text{Fe}_3\text{C}$  съ 6,67% С, называемый *цементитомъ*, частью же въ видѣ твердаго раствора — *мартенсита*. Состояніе, въ которомъ выдѣляется углеродъ, существенно зависитъ какъ отъ длительности охлаждения, такъ и отъ состава примѣсей; такъ, напр., кремній способствуетъ выдѣленію графита; наоборотъ, марганецъ затрудняетъ его, а потому богатый графитомъ сѣрый чугунъ богатъ и кремніемъ, а бѣлый чугунъ содержитъ мало кремнія и большія количества марганца. Весьма важнымъ обстоятельствомъ для углеродистаго желѣза является то, что послѣ полного затвердѣванія отдѣльныя составныя части сплава могутъ превращаться въ другія путемъ распада; углеродъ обладаетъ способностью перемѣщаться въ твердомъ желѣзѣ тѣмъ легче, чѣмъ выше температура, а желѣзо при калильномъ жарѣ можетъ равномерно распределять въ себѣ углеродъ, поступающій въ него изъ угольнаго порошка или изъ углеводородовъ. *Металлографія* даетъ возможность путемъ вытравки отполированной поверхности желѣза распознавать отдѣльныя составныя части сплава по характернымъ рисункамъ, проявляющимся на протравленной поверхности (Heun, Die Metallographie, 1903).

Графикъ на рис. 240 наглядно представляетъ важнѣйшіе результаты физико-химическихъ изслѣдованій надъ желѣзомъ (Осмондъ, Робертсъ-Остенъ, Розебумъ); нѣкоторыя подробности, впрочемъ, еще не вполне выяснены.

По абсциссѣ *ОА* отложены температуры отъ 500° до 1600°, по ординатѣ — процентное содержаніе углерода. Чистое желѣзо, такъ называемый *ферритъ*, являющееся въ видѣ трехъ видоизмѣненій  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -феррита, плавится при 1600° въ точкѣ *А* на оси абсцисс (линія феррита). Точки при 770° и 890°, въ которыхъ наблюдается приостановка поднятія или паденія температуры при нагрѣваніи или охлажденіи желѣза, суть точки превращенія аллотропическихъ видоизмѣненій, изъ которыхъ только  $\alpha$ -ферритъ обладаетъ магнитными свой-

ствами. Изъ сплавовъ желѣза съ углеродомъ низшей точкой плавленія ( $1130^{\circ}$ ) обладаетъ сплавъ, содержащій  $4,3\%$  С (точка *B*). Сплавы съ большимъ, чѣмъ  $4,3\%$ , содержаніемъ углерода при медленномъ охлажденіи выделяютъ углеродъ въ видѣ графита, съ меньшимъ же—бѣдые углеродомъ кристаллы желѣза (твердый растворъ—*мартенситъ*) до тѣхъ поръ, пока въ обоихъ случаяхъ не достигается точка *B*. Въ точкѣ *B* ( $1130^{\circ}$ ) наступаетъ полное застываніе массы, при чемъ выделяются въ видѣ графита  $2,3\%$  С, соответственно линіи *BC*, а остальная масса одновременно застываетъ въ видѣ мартенсита, т. е. однороднаго твердаго раствора углерода въ желѣзѣ, при чемъ содержаніе углерода можетъ варьировать отъ 0 до  $2\%$ . При быстромъ охлажденіи богатыхъ углеродомъ сплавовъ образуется карбидъ желѣза—цементитъ.

Особенный интересъ представляютъ въ твердомъ состояніи сплавы съ меньшимъ, чѣмъ  $2\%$ , содержаніемъ углерода, которые употребляются какъ сталь или какъ ковкое желѣзо.

Какъ видно изъ графика, мартенситъ можетъ существовать лишь внутри площади *ACDEF*. Такъ, напримѣръ, если медленно охлаждать сплавъ съ  $1,5\%$  С до температуры ниже  $1000^{\circ}$ , или, иначе сказать, если слѣдовать по горизонтали съ  $1,5\%$  С справа налево, то мы встрѣтимъ у *a* пограничную линію *DE*, при которой мартенситъ распадается, образуя цементитъ; основная масса все время теряетъ углеродъ, пока вдоль линіи *DE* она не достигнетъ точки *E* ( $690^{\circ}$ ), гдѣ содержаніе углерода равняется всего  $0,85\%$ .

Если сплавъ содержитъ всего  $0,5\%$  С, то при охлажденіи линія *EF* будетъ пересѣчена въ точкѣ *b*; въ этой точкѣ начинается выдѣляться чистое желѣзо— $\alpha$ -ферритъ—до тѣхъ поръ, пока остальная часть не достигнетъ точки *E*, соответствующей содержанію  $0,85\%$  С. Точка пересѣченія линій *E* также, какъ точки *B* и *C*, суть „эвтектическія“ или „криогидратныя“ точки, въ которыхъ кристаллы и растворъ (въ точкѣ *E* твердый растворъ) затвердѣваютъ въ криогидратную смѣсь постояннаго состава, подобно тому какъ насыщенный растворъ поваренной соли при  $-22^{\circ}$  застываетъ въ смѣсь *NaCl* и льда. При точкѣ *E* мартенситъ съ содержаніемъ  $0,85\%$  С переходитъ съ большимъ выдѣленіемъ тепла въ эвтектическую смѣсь цементита и  $\alpha$ -феррита, называемую *перлитомъ*. Эта смѣсь при дальнѣйшемъ охлажденіи (линія *EG*) не претерпѣваетъ дальнѣйшихъ измѣненій.

Если мы нагрѣемъ перлитъ или какой-нибудь другой видъ желѣза съ  $0-2\%$  С выше линій *EF* или *ED* (*EC*), то опять получается мартенситъ; если же послѣдній быстро охладить, то перлитъ не образуется, а вещество, находясь какъ бы въ состояніи переохлажденія, сохраняетъ строеніе мартенсита. Такимъ образомъ, путемъ *закалки* образуется *твердая сталь*, одной изъ главныхъ составныхъ частей которой является мартенситъ. Обыкновенное же мяг-

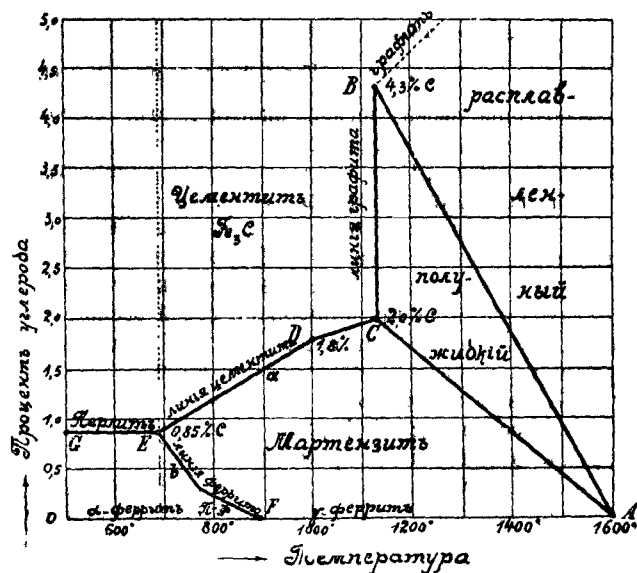


Рис. 240.

кое ковкое желѣзо съ малымъ содержаніемъ углерода содержитъ въ себѣ перлитъ (ферритъ и цементитъ).

На практикѣ различаются слѣдующія состоянія углерода въ твердомъ желѣзѣ: 1) *графитъ*, отлагающійся въ видѣ гексагональных листочковъ; онъ остается въ осадкѣ при раствореніи чугуна въ кислотахъ; 2) *углеродъ отжига*, аморфный углеродъ, нерастворимый въ кислотахъ, выделяющійся при отжигѣ, т. е. при размягченіи чугуна; 3) *карбидный углеродъ* въ видѣ карбида—соединенія  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; разведенная соляная кислота на него не дѣйствуетъ, въ крѣпкой же онъ растворяется съ выдѣленіемъ углеводовъ; 4) *углеродъ закала*, связанный съ желѣзомъ въ видѣ мартенсита; при раствореніи даже въ слабой  $\text{HCl}$  онъ выделяется въ видѣ углеводовъ. Бѣлый чугунъ содержитъ, главнымъ образомъ, цементитъ, включенный въ основную массу мартенсита; при медленномъ же охлажденіи вмѣсто послѣдняго образуется перлитъ. Сѣрый чугунъ содержитъ черные листочки графита и темный цементитъ, включенные въ болѣе свѣтлую массу перлита.

### Желѣзные руды.

Благодаря своей легкой окисляемости, *самородное* желѣзо въ природѣ почти не встрѣчается. Только нѣкоторые рѣдкіе метеориты содержатъ его въ видѣ сплава съ  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и т. д. Наиболѣе распространенной изъ рудъ является желѣзный колчеданъ, пиритъ— $\text{FeS}_2$ , но онъ не годится для непосредственной переработки на желѣзо, благодаря содержанію сѣры. Для выработки желѣза примѣняются окислы водные и безводные и углекислая закъ желѣза; они обыкновенно содержатъ значительное количество примѣсей, изъ которыхъ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  представляютъ собой безвредную пустую породу; такія же примѣси, какъ  $\text{S}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Cu}$  и т. д.,—вредны. Руды съ меньшимъ, чѣмъ 25—30%, содержаніемъ желѣза не перерабатываются.

*Желѣзный шпатъ* или *шпатовый желѣзнякъ*,  $\text{FeCO}_3$ , углекислая закъ желѣза, ромбоэдрической формы, изоморфенъ съ известковымъ шпатомъ. Онъ содержитъ обыкновенно примѣси  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$  и рѣдко фосфаты; это одна изъ самыхъ цѣнныхъ рудъ. Въ чистомъ видѣ въ немъ 48%, въ обыкновенныхъ же сортахъ 33—43%  $\text{Fe}$ . Цвѣтъ его отъ свѣтлаго до бураго. Мѣсторожденія его находятся въ Зигерландѣ и въ особенности въ Штиріи (Эрцбергъ мощностью до 150 метровъ). *Сферосидеритами*, глинистыми сидеритами, называютъ шпатовые желѣзняки, смѣшанные съ глиной и отчасти превратившіеся въ окисъ желѣза; яснаго кристаллическаго сложенія у нихъ не наблюдается; весьма распространены въ природѣ. Если такая руда содержитъ уголь и окрашена въ черный цвѣтъ, ее называютъ *углистымъ желѣзнякомъ*.

*Бурый желѣзнякъ* встрѣчается очень часто; это гидратъ окиси желѣза съ колеблющимися количествами воды; въ большинствѣ случаевъ  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  съ содержаніемъ 60%  $\text{Fe}$  и 14,5%  $\text{H}_2\text{O}$ . Различаютъ нѣсколько видовъ бураго желѣзняка: *бурая стеклянная голова*—шарообразные волокнисто-кристаллическаго сложенія желваки отъ бураго до чернаго цвѣта; эта руда, отличающаяся наибольшей чистотой, встрѣчается рѣдко. *Обыкновенный бурый желѣзнякъ* встрѣчается въ видѣ землистыхъ чашеобразныхъ и почковидныхъ кусковъ; часто содержитъ примѣси глины, колчедана и фосфатовъ. *Бобовая руда*—шаровидныя, напоминающія горохъ или бобы, образования (Гарибургъ, Ильседъ). *Минетъ*—мелкозернистая бобовая руда (Лотарингія, Люксембургъ); въ ней всего около 40%  $\text{Fe}$  и въ числѣ примѣсей находится много фосфора (1%); образовалась она путемъ вывѣтриванія изъ желѣзнаго шпата. Она составляетъ  $\frac{4}{5}$  всей руды, перерабатываемой германской желѣзной промышленностью. *Болотная руда*, отлагавшаяся изъ воды въ болотныхъ мѣстностяхъ, землиста и содержитъ фосфоръ (въ Сѣверо-германской низменности руда эта въ большей части уже выработана).

*Красный желѣзнякъ*, окись желѣза,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , чистый содержитъ до 70% Fe; краснаго до темно-краснаго цвѣта. Его видоизмѣненія суть землистый или оолитовый красный желѣзнякъ, красная стеклянная голова, гематитъ и самое чистое—желѣзный блескъ (ромбоэдрическая система). Встрѣчается въ болѣе древнихъ формаціяхъ, на Эльбѣ, Верхнемъ озерѣ (Сѣверная Америка), Бильбао (Испанія), на Ланѣ; извѣстныя Криворожскія мѣсторожденія въ южной Россіи. Обыкновенно содержитъ мало фосфора.

*Магнитный желѣзнякъ*, магнетитъ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , правильной системы, въ чистомъ видѣ до 72% Fe; самая богатая руда. Содержитъ различныя количества  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; чернаго цвѣта, по большей части довольно чистъ, но часто содержитъ много  $\text{SiO}_2$ . Встрѣчается въ немногихъ, издавна извѣстныхъ мощныхъ залежахъ въ гнейсахъ и слюдяныхъ сланцахъ (Гелливаръ въ Швеціи, Уралъ—гора Благодать).

*Пиритные огарки*, получающіеся на заводахъ сѣрной кислоты (стр. 49), состоятъ, главнымъ образомъ, изъ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Вслѣдствіе содержанія сѣры, а также  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$ , ихъ можно перерабатывать на желѣзо лишь тогда, когда они освобождены отъ постороннихъ примѣсей хлорирующимъ обжиганіемъ и выщелачиваніемъ. Послѣ такой обработки они являются очень цѣннымъ матеріаломъ, благодаря содержанію до 65% Fe и отсутствію фосфора. Богатые желѣзомъ шлаки, получающіеся при пудлинговомъ и сварочномъ процессахъ, весьма часто переплавляются съ рудой въ доменной печи; они состоятъ, главнымъ образомъ, изъ силикатовъ желѣза, трудно поддающихся восстановленію.

*Марганцовыя руды*. Для полученія богатыхъ марганцемъ сортовъ чугуна, какъ, на примѣръ: зеркальный чугунъ, ферроманганъ,—вмѣстѣ съ желѣзными рудами одновременно выплавляются и марганцовыя, которые притомъ всегда содержатъ желѣзо. Руды эти суть: пиролюзитъ, перекись марганца,  $\text{MnO}_2$ , манганитъ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , браунитъ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , гаусманнитъ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , марганцовый шпатъ  $\text{MnCO}_3$ . Добываются онѣ и въ Германіи, но, главнымъ образомъ, въ Испаніи и на Кавказѣ.

## Доменное производство.

### Ч у г у н ь.

При доменномъ способѣ производства желѣзо восстанавливается изъ кислородныхъ рудъ при помощи угля, часть котораго сгораетъ въ токъ горячаго, вдуваемаго въ домну, воздуха и развивающейся при этомъ теплотой нагревается до каленія остальную часть. Такимъ образомъ, уголь играетъ роль топлива и восстанавливающаго матеріала; кромѣ того, онъ обуглероживаетъ выдѣляющійся металлъ, который вытекаетъ изъ домны въ видѣ расплавленнаго чугуна.

Руды обыкновенно идутъ непосредственно на выплавку; иногда же ихъ предварительно разбиваютъ въ куски величиной съ кулакъ. Порошкообразныя руды подмѣшиваютъ къ кусковой рудѣ въ весьма небольшомъ количествѣ, такъ какъ иначе онѣ могутъ вызвать закупорку домны. Брикетированіе ихъ какими-либо цементирующими веществами непригодно по дороговизнѣ. Глинистыя руды подвергаютъ иногда предварительной промывкѣ; въ другихъ случаяхъ прибѣгаютъ къ „магнитному обогащенію“, пропуская измельченную руду мимо сильныхъ магнитовъ, которые притягиваютъ всѣ окислы желѣза, въ особенности же сильно закисъ-окись. Прежде руды передъ плавленіемъ обжигали въ особыхъ обжигательныхъ печахъ, дабы онѣ легче восстанавливались въ небольшихъ доменныхъ печахъ. Теперь же это дѣлаютъ только для шпатоваго желѣзняка на мѣстѣ добыванія руды, чтобы удалить изъ нея углекислоту, воду, сѣру и мышьякъ и понизить стоимость перевозки. Въ Швеціи магнитныя руды обжигаются передъ ихъ переработкой въ домнахъ на древесномъ углѣ, въ цѣляхъ ихъ разрыхленія.

Кромѣ руды и угля, въ доменную печь вносятъ еще *флюсы*, которые соединяются съ примѣсями рудъ и даютъ плавкіе шлаки, имѣющіе назначеніе покрывать расплавленный чугуны и тѣмъ защищать его отъ вторичнаго окисленія во вдуваемомъ воздухѣ. Количество и качество этихъ примѣсей зависятъ отъ состава рудъ и отъ способа веденія домны; образующіеся изъ нихъ шлаки должны быть легко-плавки. Къ рудамъ, содержащимъ много кремнекислоты и глинозема, обыкновенно примѣшиваютъ основныя вещества, какъ известнякъ или доломитъ; наоборотъ, къ рудамъ, содержащимъ известь, примѣшиваютъ вещества, богатые кремнекислотой, какъ, напр.,—глинистый сланецъ или гранитъ.

Раньше для доменныхъ печей повсюду употреблялся древесный уголь (стр. 311); онъ примѣняется еще и теперь въ нѣкоторыхъ богатыхъ лѣсомъ мѣстностяхъ, какъ напр.: въ Швеціи, Штиріи, Соединенныхъ Штатахъ и въ Россіи. Въ 1905-мъ году въ Германіи 5 доменъ, работающихъ на древесномъ углѣ, давали ежедневно 3—5 тоннъ чугуна, который былъ очень цѣненъ, благодаря чистотѣ отъ примѣсей въ родѣ сѣры. 150 лѣтъ тому назадъ древесный уголь сталъ вытѣсняться болѣе дешевымъ, но болѣе богатымъ золой каменноугольнымъ коксомъ. Этотъ плотный металлургическій коксъ поставляется для доменъ коксовальными печами (стр. 288). Сырой каменный уголь только тогда пригоденъ, когда онъ не спекается и не крошится подъ тяжестью всей шихты; въ Германіи его совсѣмъ не примѣняютъ для этой цѣли.—Передъ началомъ переработки прежде всего смѣшиваютъ разнаго достоинства руды, а затѣмъ къ нимъ примѣшиваютъ необходимое количество флюсовъ и такимъ образомъ составляютъ „шихту“; если домна мала, то эту смѣсь тщательно перемѣшиваютъ еще съ коксомъ; если же она большихъ размѣровъ, то и шихту и уголь засыпаютъ отдѣльно по нѣсколько тоннъ сразу въ колошниковыя отверстія доменной печи (колоша).

За послѣднія 100 лѣтъ размѣры *домны*, представляющей собой вертикальную шахтную печь, сильно возросли съ 10—50 куб. м. до 400—800 куб. м.; высота, въ свою очередь, увеличилась съ 5 м. до 20—30 м.; дальнѣйшее возрастаніе размѣровъ, оказывается, не представляетъ уже выгоды.

Домна даетъ въ день 150—600 тоннъ чугуна, при чемъ потребляется равное количество кокса и тройное шихты. Толстостѣнный кожухъ, окружающій раньше внутреннюю шахту, въ настоящее время совершенно устраненъ безъ всякаго увеличенія расхода топлива. Домна, имѣющая теперь кожухъ только изъ желѣзныхъ колецъ, стоитъ совершенно свободно; она гораздо дольше выдерживаетъ работу, несмотря на болѣе высокую внутреннюю температуру, благодаря лучшему охлажденію окружающимъ воздухомъ, и, кромѣ того, она болѣе доступна для всякаго ремонта.

Доменная печь (табл. VI рис. 241 и 242 по чертежамъ Ф. Лурманна, Берлинъ), начиная отъ колошника *a*, состоитъ изъ верхней шахты *b*, нѣсколько расширяющейся постепенно книзу до наибольшаго діаметра въ *распарѣ*, изъ *запличиковъ* *c*, сильно суживающихся книзу, и изъ цилиндрическаго *горна* *d*. Всѣ части доменной печи складываются изъ богатыхъ содержаніемъ глинозема шамотовыхъ кирпичей, при чемъ верхняя шахта съ толщиной стѣнокъ въ 0,6—0,8 м. покоится на желѣзныхъ столбахъ; горны и запличики, лежащіе на бетонномъ основаніи, *лещади*, требуютъ особенно тщательной постройки изъ большихъ шамотовыхъ кирпичей, которые, благодаря плотному сложенію и высокому содержанію глинозема, должны по возможности противостоять химическому дѣйствію шлаковъ; для запличиковъ употребляются также угольные кирпичи. Стѣны горна имѣютъ толщину въ 1 метръ, основаніе—въ 2 метра. Лучшей защитой горна отъ стѣнокъ служить обливаніе снаружи водой изъ особо устроенныхъ ящиковъ съ водой. Въ настоящее время устраиваютъ также домны изъ хорошо орошаемыхъ водой чугуновыхъ колецъ.



Печь устанавливается на такой высоте, чтобы готовый чугун (из *gk*) мог стекать в ниже поставленный приемник *l*. У основания горна (лещади) при *g* устроено выпускное отверстие, закрываемое глиняной пробкой, для периодического выпуска чугуна. Одним метром выше лежит одно или два шлаковых отверстия для непрерывного выпуска шлаков. Над этими отверстиями, приблизительно на 2 метра над лещадою, расположены фурмы *ef*—конические трубки, через которые горячий воздух, нагнетаемый воздуходувными машинами, вводится в домну. Их бывает от 6 до 10 штук (на рисунке их 8), равномерно распределенных в фурменной плоскости. Эти фурмы, обладающие двойными стенками, вылиты из фосфорной бронзы и требуют сильного охлаждения водой. Шлаковые отверстия тоже выложены шлаковыми фурмами, из фосфорной бронзы, охлаждаемыми водой, с целью предохранить кирпичную кладку от растворяющего действия шлаков.

До 1860-го года доменные печи устраивались с „открытой грудью“, нижняя часть горна была со стороны открыта (у *a* рис. 243), так что, в случае происходила какая либо закупорка ее можно было устранять, вводя кочергу. Отверстие это было закрываемо шлаками, которые вытекали между порогом *b* и темпелым камнем *c*, перед выпуском чугуна необходимо было останавливать дутье. С тех пор как в домнах работают горячим дутьем, шлаки находятся в достаточно жидком состоянии, но благодаря значительному давлению дутья оставлять открытым отверстие стало опасным и потому теперь устраивают домны с „закрытой грудью“, т. е. шахтные печи, принадлежащая к разряду „тигельных печей“. Введение такого важного изменения в конструкции домны было значительно облегчено устройством „шлаковых фурм“ по принципу Ф. Люрмана

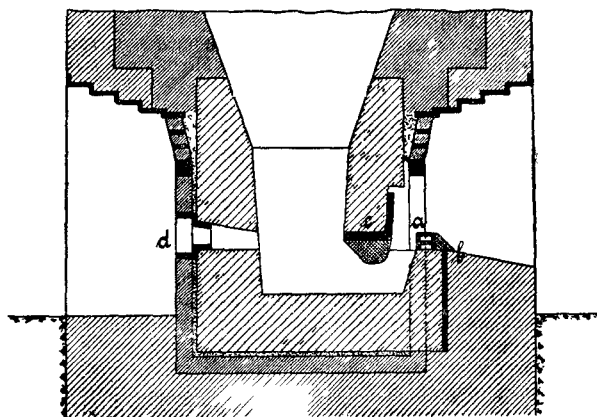


Рис 243

Верхнее отверстие шахты (у *a* рис 241) называется „колошником“, раньше его делали открытым, так что доменные газы, выходя наружу, сгорали и таким образом пропадали даром, в настоящее же время это отверстие всегда закрыто и снабжено железной трубой *m* для отвода колошниковых газов. Загрузка отдельной массы шихты и топлива—*колоши*—производится обыкновенно автоматически; подъемная бадейка, нагруженная внизу несколькими тоннами руды или кокса, подымается вверх при помощи приводимого электричеством в движение элеватора, разгружается над колошником, при чем коническое дно его открывается и колоша падает вниз в домну, скатываясь по стенкам опустившагося также вниз колошникового затвора *n*, все эти операции производятся автоматически. Окружающая колошник верхняя площадка поставлена на высоком железном подмостке, который также поддерживает в нижней своей части железный, футерованный внутри каменной кладкой, воздухопровод  $OO_1$ , из которого горячий воздух поступает в фурмы *ef*. Стоимость устройства такой доменной печи равняется 1—300,000 марок в зависимости от ее размеров; продолжительность работы такой печи редко превышает 10 лет.

При каждой домне устраивается 3—4 воздушонагревателя, в которых воздух перед поступлением в печь нагревается до 500—1000°; нагревание это производится при помощи богатых окисью углерода колошниковых газов. Наиболее употребляемые на практике нагреватели Коупера (см рис 241 и 242, 4 Коупера *r r s s*) представляют собой цилиндрические башни с закругленной крышей, высотой равные приблизительно высоте самой домны; они сложены из шамотовых кирпичей и одеты железным, непроницаемым для газов, кожухом. Внутренность их разделена на две вертикальные шахты, большая из них *s* заполнена лежащими на каменной решетке шамотовыми кирпичами так, что между этими кирпичами образуются ходы в виде длинных вертикальных трубок, которые можно сверху прочищать длинными щетками, меньшая шахта *q* пу-

стан. Чтобы получить горячее дутье, в башню снизу у  $q$  выпускают колошниковые газы, притекающие по трубопроводу  $m$  и  $v$   $p$ , и тут же вводят и воздух; сгорающий при этом газ проходит сверху через кирпичную кладку шахты  $s$  вниз и по выходе поступает через дымовой канал  $w$  в дымовую трубу  $S$ . Когда кирпичная кладка в шахте  $s$  достаточно нагрелась, запирают каналы, приводящие колошниковый газ и воздух и выпускают снизу шахты  $s$  воздух, доставляемый воздуходувными машинами по трубопроводу  $\pi$ ; воздух этот, проходя через кладку, нагревается и по трубе  $p$  и  $O_1$  поступает в фурмы доменной печи. Через некоторое время, после того как кирпичная кладка шахты  $s$  несколько остыла, газы вновь пускают в прежнем порядке аналогично тому, как это делается в сименсовских регенераторах. „Горячее дутье“ длится вдвое больше, чем „холодное дутье“. Температура дувяемого в домну горячего воздуха измеряется пирометром Ле-Шателье (стр. 10).

Большая затруднения доставляло удаление из колошниковых газов пыли, которая содержит значительные количества Fe, Mn, Zn, Pb, хлористых и цианистых соединений; для этого между доменной печью и нагревателями воздуха помещают сухие и мокрые ловушки для пыли, в которых последние задерживаются или пульверизацией водяной пыли, или замедлением скорости передвижения газов, или фильтрованием и т. д. Для большой домны с ежедневным производством 200 тонн чугуна (и с таким же потреблением кокса) требуется в минуту около 600 куб. м. воздуха, который в нагретом и сжатом состоянии занимает в 2—3 раза больший объем. Еще больший объем занимают колошниковые газы, так как из 1 объема кислорода образуется не 1 объем  $CO_2$ , но 2 объема CO. Для предварительного нагревания дувяемого воздуха затрачивается всего около 40% колошниковых газов; такое же количество потребляется в настоящее время газовыми двигателями воздуходувных машин. Мощные воздуходувки, представляющие нагнетательные и всасывающие насосы двойного действия, приводились до последнего времени в движение паровыми двигателями; в настоящее время более выгодным является применение газовых двигателей, но только требуется полное удаление пыли из колошниковых газов. Такое использование колошниковых газов с теплотворной способностью около 800 Кал. на 1 куб. метр для нагревания и дутья является одним из наиболее успешных нововведений в технике доменного производства за последние 25 лет. Остаточную неотработанную часть колошниковых газов пробуют использовать на центральных силовых станциях.

При доменных печах часто устраиваются *литейные дворы* или *сарай*, на песчаный пол которых выпускается через каждые 3—6 часов вылавленный чугун; здесь он застывает в виде отливных *бланков*,—обыкновенная форма для транспорта чугуна. Обыкновенно же чугун подвергается немедленной дальнейшей переработке, и тогда его выпускают из домны по желобу  $g$   $K$  в подвижной приемник  $l$  (рис. 241), который доставляет жидкий чугун к конверторам сталелитейного отделения завода.

*Химические процессы в доменной печи.* В верхней части домны вещества нагреваются и обезвоживаются, затем с  $400^\circ$  начинается восстановление окиси железа сначала в закись-окись— $Fe_3O_4$ , а при  $800—900^\circ$  и в нижней части шахты—в твердое металлическое железо:  $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$ ; одновременно углекислые соли извести и железа теряют свою углекислоту. При более низкой температур, кроме того, наступает частичное разложение окиси углерода, катализ в присутствии окиси железа (или металлического Fe), на углекислоту и углерод:  $2CO = CO_2 + C$ . Образующийся при этом углерод осаждается в виде тонкого налета на губчатые массы восстановленного железа и помогает железу обуглероживаться. Уже в шахте получается железо, содержащее уголь, с низкой температурой плавления, но оно пока остается в твердом состоянии.

Часть железа, смотря по качеству руды большая или меньшая, не восстанавливается CO, но плакуется сначала в силикат закиси железа; из этого соединения металл восстанавливается только твердым углеродом при блокальном жар в „зоне плавления“, т. е. в нижней части заплечиков и в верхней части горна. Такое прямое восстановление углеродом, при котором образуется CO, требует высокой температуры, которая и достигается применением горячего дутья; затрата тепла при этом не увеличивается, так как в верхней части домны остается определенное соотношение между CO и  $CO_2$ . Вообще марганец, фосфор и кремний восстанавливаются только углеродом при блокальном жар и только после железа. Труднее всего восстано-

ляется кремний, который, главнымъ образомъ, остается въ шлакахъ въ видѣ кремневой кислоты, тогда какъ фосфоръ, благодаря большому своему сродству къ желѣзу, цѣликомъ переходитъ въ чугуны даже при сильно основныхъ шлакахъ. Подъ конецъ и чугуны и шлаки стекаютъ вмѣстѣ мимо фурмъ въ нижнюю часть горна.

Въ плоскости фурмъ и въ зонѣ плавленія углеродъ сгораетъ съ вдуваемымъ воздухомъ и съ кислородомъ окисловъ исключительно въ СО; выше же этой области, благодаря восстановленію руды, окисъ углерода переходитъ въ углекислоту. Идеаломъ доменнаго производства является получение не содержащаго окиси углерода колошниковаго газа, но это недостижимо, такъ какъ реакція  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 \pm 10 \text{ Кал.}$  является обратимой. При высокой температурѣ СО<sub>2</sub> вновь восстанавливается металлическимъ желѣзомъ, а также и углемъ, такъ что устанавливается извѣстное равновѣсіе между СО<sub>2</sub> и СО въ зависимости отъ температуры и скоростей реакцій. Низкая температура благоприятствуетъ образованію СО<sub>2</sub>, высокая—СО, но при паденіи температуры реакція сильно замедляется и даже останавливается, такъ что только при контактномъ воздѣйствіи реакція  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  протекаетъ при 400° съ замѣтной скоростью (см. выше). По мѣрѣ приближенія къ колошнику соотношение СО<sub>2</sub>:СО растетъ непрерывно, однако высшаго отношенія СО<sub>2</sub>:СО, чѣмъ 1:2, не удалось до сихъ поръ достигнуть. Въ среднемъ нормальные колошниковые газы содержатъ на ряду съ 60% N и небольшимъ количествомъ Н и СН<sub>4</sub> около 24 об. % СО и 12 об. % СО<sub>2</sub>. Затрата топлива тѣмъ меньше, чѣмъ больше дробь СО<sub>2</sub>:СО.

Весь процессъ восстановленія сильно эндотермиченъ. На основаніи уравненія  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 3\text{O} - 195 \text{ Кал.}$  для восстановленія 1 кгр. желѣза требуется 1740 Кал.; для полученія этихъ калорій теоретически необходимо сжечь 0,403 кгр. углерода,  $\frac{2}{3}$  котораго выходятъ изъ домны въ видѣ СО, а  $\frac{1}{3}$  въ видѣ СО<sub>2</sub>. Къ этому теплу надо добавить тепло вдуваемаго воздуха; наоборотъ, тепло, уносимое колошниковыми газами, чугуномъ и шлаками, а также большія потери тепла доменной печью, вслѣдствіе теплопроводности и излученія, составляютъ чистую потерю, такъ что практически потребляемое количество угля должно превышать болѣе чѣмъ въ два раза вычисленное выше теоретически. Температура доменной печи раньше вычислялась слишкомъ высоко; въ дѣйствительности она достигаетъ у фурмъ 1700°—1900°, а у колошниковаго отверстія всего 200°.

Доменная печь представляетъ собой организмъ, управлять которымъ довольно трудно; прежде всего въ немъ необходимо поддерживать правильную температуру. Вмѣсто нормальнаго „спѣлаго“ хода можетъ наступить „сырой“ ходъ; если дутье недостаточно сильно или же встрѣчаетъ слишкомъ плотную засыпь, температура падаетъ, шлаки становятся богатыми желѣзомъ, желѣзо плохо стекаетъ, затвердѣваетъ отчасти у фурмъ (козлы, настыли) и, наконецъ, вся домна можетъ застыть. Весьма опасно „зависаніе шихты“, случающееся и при горячемъ ходѣ и состоящее въ образованіи твердыхъ сводовъ въ области заплечиковъ, которые внезапно обрушиваются и могутъ вызвать опасные взрывы. Слишкомъ высокая температура въ верхней части шихты причиняетъ слишкомъ раннее спеканіе и зависящую отъ этого потерю окиси углерода. Чтобы услѣдить за этими измѣненіями въ самомъ началѣ, необходимо все время анализировать колошниковые газы и изслѣдовать свойства шлаковъ; произведенное затѣмъ измѣненіе состава колошъ оказываетъ свое дѣйствіе только черезъ нѣсколько дней.

*Доменные шлаки.* Получающіеся при металлургическихъ процессахъ шлаки образуются изъ пустой породы, содержащейся въ рудѣ, и добавленныхъ къ шихтѣ флюсовъ, которые должны придать шлакамъ опредѣленные свойства, благоприятствующія выдѣленію металла. Шлакъ долженъ всегда стекать въ расплавленномъ видѣ вмѣстѣ съ металломъ. Обыкновенно шлаки являются силикатными; если надъ кремневой кислотой преобладаетъ

фосфорная, то такой шлак будет „фосфатным“, если же преобладают основания, то—основным. Смотря по соотношенію содержанія кислорода въ кремневой кислотѣ, съ одной стороны, и въ основаніяхъ,—съ другой стороны, силикатные шлаки подраздѣляютъ на сингуло-, полуторные, би- и три-силикаты слѣдующаго состава:

|                             | Отношеніе O въ основаніяхъ<br>къ O въ SiO <sub>2</sub> |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------|
| Сингулосиликаты. . . . .    | 2RO, SiO <sub>2</sub> 1 : 1                            |
| Полуторные силикаты . . . . | 4RO, 3SiO <sub>2</sub> 2 : 3                           |
| Бисиликаты . . . . .        | RO, SiO <sub>2</sub> 1 : 2                             |
| Трисиликаты . . . . .       | 2RO, 3SiO <sub>2</sub> 1 : 3                           |

Составъ известковыхъ силикатовъ въ вѣсовыхъ процентахъ будетъ слѣдующій:

|                       |                         |          |                        |
|-----------------------|-------------------------|----------|------------------------|
| Сингулосиликатъ . . . | 2CaO, SiO <sub>2</sub>  | 65 % CaO | 35,0% SiO <sub>2</sub> |
| Бисиликаты . . . .    | CaO, SiO <sub>2</sub>   | 48,1 „ „ | 51,9 „ „               |
| Трисиликаты . . . .   | 2CaO, 3SiO <sub>2</sub> | 38,2 „ „ | 61,8 „ „               |

Богатые кремнекислотой шлаки стоятъ близко къ стекламъ, основные же къ порландскому цементу. Особенное положеніе въ шлакахъ занимаютъ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; до сихъ поръ ихъ обыкновенно относятъ къ основаніямъ и такою, напр., соединеніе, какъ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3SiO<sub>2</sub>, считаютъ бисиликатомъ, между тѣмъ правильнѣе было бы отнести ихъ къ кислотнымъ составнымъ частямъ шлаковъ (ср. стр. 209 и 224). Въ богатыхъ кремнекислотой шлакахъ желѣзо содержится, главнымъ образомъ, въ видѣ закиси; сѣра тоже можетъ растворяться въ шлакахъ въ видѣ сѣрнистыхъ соединений въ количествѣ нѣсколькихъ процентовъ.

Затвердѣвшіе шлаки относятъ къ „твердымъ растворамъ“; при расплавленіи ихъ получается однородная жидкость, которая при быстромъ охлажденіи можетъ застывать въ стекловидную массу, въ особенности при высокомъ содержаніи SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; при медленномъ же охлажденіи, главнымъ образомъ, основныхъ шлаковъ изъ нихъ выдѣляются кристаллическія соединенія. У нихъ нѣтъ определенной точки плавленія; многіе изъ нихъ при нагрѣваніи сперва размягчаются—тягучіе шлаки (богатые Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>), другіе же являются болѣе жидкими, хотя температура ихъ расплавленія и лежитъ выше (богатые содержаніемъ CaO и MgO) и при быстромъ охлажденіи являются очень хрупкими. Степень плавкости сильно измѣняется въ зависимости отъ состава; чистые известковые силикаты очень тугоплавки; легче всего плавятся содержащіе 60% и 45% SiO<sub>2</sub>, наиболѣе же тугоплавкимъ является сингулосиликатъ съ 35% SiO<sub>2</sub>. Если при одномъ и томъ же содержаніи кремневой кислоты въ составъ силиката входитъ нѣсколько основаній, то въ общемъ точка плавленія падаетъ съ числомъ основаній; малая количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> замѣтно понижаютъ точку плавленія, большія повышаютъ ее, въ особенности при высокомъ содержаніи кремнекислоты.

Большинство получающихся при выплавкѣ на коксѣ *доменныхъ шлаковъ* приближается по составу къ сингулосиликатамъ съ 35—45% CaO, 30—40% SiO<sub>2</sub>, 5—15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кромѣ того MgO, MnO, FeO и CaS, но составъ ихъ вообще различенъ и связанъ съ ходомъ доменнаго процесса; при работѣ на древесномъ углѣ получаются большей частью бисиликаты. Въ шлакахъ, получающихся при выплавкѣ бѣлаго чугуна, должно содержаться нѣсколько процентовъ FeO и немного MnO, дабы кремній былъ восстановленъ въ возможно маломъ количествѣ; шлаки же при сѣромъ чугунѣ должны быть богаты известью, чтобы сѣра по возможности перешла въ шлакъ (въ видѣ CaS), не должны рано расплавляться, во избѣжаніе растворенія большихъ количествъ желѣза и съ цѣлью отдачи металлу нѣкотораго количества кремнія. Спѣлые шлаки окрашены въ цвѣтъ отъ свѣтло-сѣраго до зеленого, при сыромъ же ходѣ доменной печи цвѣтъ ихъ становится чернымъ отъ присутствія большихъ количествъ желѣза.

Такъ какъ на 1 тону чугуна получается столько же по вѣсу или въ 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> раза большій объемъ шлаковъ, то использованіе ихъ представляетъ собой задачу серьезнаго экономическаго значенія. Ихъ, напр., примѣняютъ для изготовленія мостильнаго камня, при чемъ наиболѣе пригодными для этой цѣли являются кислые, тягучіе, бѣдные известью и богатые глиноземомъ шлаки; вылитые изъ этихъ шлаковъ камни должны весьма медленно остывать. Болѣе основные шлаки годятся для изготовленія разнаго рода цементовъ (см. стр. 213). Въ большинствѣ же случаевъ шлаки скопляются громадными кучами вблизи доменной печи и тѣмъ причиняютъ не малые затрудненія.

## Ч у г у н ъ (ср. стр. 531).

Въ *сыромъ чугунѣ* большая часть углерода находится отложенной въ видѣ графитовыхъ листочковъ, которые и окрашиваютъ его въ темный цвѣтъ; сложеніе его зернисто-кристаллическое. Весьма существеннымъ факторомъ является содержаніе кремнія, который способствуетъ выдѣленію графита (одинаково дѣйствуетъ и Al); медленное охлажденіе способствуетъ образованію сѣ-

раго чугуна, содержаніе же марганца, наоборотъ, затрудняетъ. Обыкновенный сѣрый чугуны содержатъ около 3,5% углерода и 1—3% Si, темно-сѣрый крупнозернистый—3,5—4,5% C и 1,5—3,5% Si; содержаніе Mn доходитъ до 1%, P до 0,05—1,8%, S до 0,01—0,1%. Сѣрый чугуны довольно мягки, при быстромъ охлажденіи онъ становится тверже, точка плавленія его лежитъ около 1200°, уд. в.—7,0—7,2. Идетъ на полученіе ковкаго желѣза, но примѣняется также для литья—„литейный чугуны“. — Если содержаніе кремнія возрастаетъ до 5—15%, то такой продуктъ называется *ферросилиціемъ*, *железкремніемъ*; въ немъ содержаніе C падаетъ до 3—1% и цвѣтъ его болѣе свѣтлый.

*Бѣлый чугуны* представляетъ собой обыденный матеріалъ для полученія ковкаго желѣза; онъ обладаетъ бѣлымъ цвѣтомъ и мелкозернистымъ или же лучистымъ кристаллическимъ сложениемъ. Обыкновенный бѣлый чугуны содержатъ 2,5—3,5% C, около 0,5 Si, 0,5—3% Mn, почти весь P изъ взятыхъ сырыхъ матеріаловъ—до 3% съ лишнимъ и 0,05—0,2% S. Марганцовыя руды охотно перерабатываютъ на бѣлый чугуны, такъ какъ марганецъ препятствуетъ возстановленію кремнія и тѣмъ затрудняетъ выдѣленіе графита. Плавится онъ легче, чѣмъ сѣрый чугуны, около 1100°, болѣе хрупокъ, въ особенности при большомъ содержаніи фосфора, болѣе тягучъ въ жидкомъ состояніи, уд. в. его—7,4—7,5; переходомъ къ сѣрому чугуны является „половинчатый“ чугуны. — *Зеркальный чугуны* есть бѣлый чугуны съ 5—20% Mn и до 5% C, крупнолистоватаго излома съ свѣтлыми зеркальными кристаллическими плоскостями. Полученный изъ бѣдныхъ фосфоромъ рудъ онъ идетъ для изготовленія какъ литого желѣза, такъ и вышихъ сортовъ стали. *Ферроманганъ*, *железомарганецъ*, сплавъ желѣза съ марганцемъ, содержитъ 25—85% Mn и до 7,5% C и добывается изъ марганцовыхъ рудъ; сложение его мелкозернистое, цвѣтъ—желтовато-бѣлый. При изготовленіи его нѣкоторое количество марганца улетучивается съ колошниковыми газами въ видѣ бураго дыма. *Кремнистый ферроманганъ* содержитъ одновременно много кремнія.

Разные сорта чугуна требуютъ для изготовленія своего весьма различныхъ количествъ тепла: наименьшее необходимо для бѣлаго чугуна, наибольшее для ферромангана и ферросилиция. — Смотря по способу примѣненія различаютъ сорта чугуна: литейный, бессемеровскій, томасовскій, пудлинговый и т. д. (стр. 532); по способу же изготовленія различаютъ коксовый, древесноугольный, гематитовый чугуны и т. д.

Кромѣ обыкновенныхъ примѣсей C, Si, Mn, P и S, въ чугуны поступаютъ иногда изъ рудъ Cu, Ni, Co и As; они, впрочемъ, рѣдко встрѣчаются въ значительныхъ количествахъ, но во всякомъ случаѣ присутствіе ихъ нежелательно. *Цинкъ* и *свинецъ* не переходятъ въ чугуны: первый цѣликомъ улетучивается и отлагается въ видѣ ZnO подъ колошникомъ (колошниковая губка), послѣдній же отчасти испаряется, отчасти же просачивается черезъ кирпичи горна. Жидкій чугуны растворяетъ *водородъ* и *окись углерода*, въ особенности много при высокомъ содержаніи марганца и подъ давленіемъ, существующимъ въ доменной печи; при выпускѣ чугуна изъ горна эти газы выдѣляются наружу, сгорая и разбрызгивая чугуны; ихъ выдѣленіемъ обуславливаются также пузыри въ застывшихъ болванкахъ чугуна.

*Литейный чугуны*. Значительная часть чугуна передѣлывается на различные предметы путемъ выливанія его въ формы. Чугуны, получаемый на маленькихъ древесноугольныхъ домнахъ, можетъ прямо поступать на литье, обыкновенно же чугуны переплавляютъ въ особыхъ печахъ „вагранкахъ“. Такія печи представляютъ собой шахты, напр., высотой въ 5 метровъ и діаметромъ въ  $\frac{1}{2}$ —1 метръ; внизу находится горнъ для стекающаго чугуна, а надъ нимъ фурмы для холоднаго дутья. Загрузка въ шахту переплавляемаго чугуна съ коксомъ (около 10%) и небольшимъ количествомъ известняка (2%) для удержанія S изъ кокса производится сверху; весьма цѣлесообразнымъ является устройство горна впереди шахты въ видѣ передоваго гнѣзда (вагранка Кригара); воздухъ вдувается въ избыткѣ, такъ что изъ печи уходитъ почти одна CO<sub>2</sub>.

Литейный чугуны почти всегда представляетъ собой сѣрый чугуны; онъ мягче бѣлаго чугуна и легко поддается обработкѣ стальными инструментами; въ расплавленномъ видѣ онъ образуетъ подвижную жидкость, плотно заполняющую углубленія формы. Кромѣ углерода, чугунное литье должно содержать 1—2% Si; а такъ какъ послѣдній выгораетъ при переплавкѣ сильнѣе остальныхъ составныхъ частей, то въ литейномъ чугуны кремній долженъ быть немного больше, чѣмъ нужно для литья; полезно также присутствіе 0,5—1% P, такъ какъ отъ этого повышается способность чугуна плавиться въ легко подвижную жидкость; содержаніе же большихъ количествъ фосфора дѣлаетъ чугуны хрупкими.

При застываніи литейный чугуны сначала нѣсколько расширяется, такъ что твердый чугуны плаваетъ въ жидкомъ; но при дальнѣйшемъ охлажденіи получается уменьшеніе объема; вся линейная усадка чугуна достигаетъ 1%. Формы для отливки чугуна устраиваются съ помощью разбирающихся деревянныхъ моделей въ „формовочномъ пескѣ“, который представляетъ собой содержащій глину пластическій и проницаемый для газовъ песокъ; когда форма готова, модель вынимаютъ и въ форму наливаютъ жидкій чугуны. Затѣмъ грубая поверхность чугуновой отливки подвергаютъ механической обработкѣ. Чугунное литье имѣетъ чрезвычайно широкое примѣненіе для изготовленія мелкихъ и крупныхъ машинныхъ частей, для газо- и водопроводныхъ трубъ (до 1 метра въ діаметрѣ и до 4 метровъ длиной), печей, оконныхъ рамъ и предметовъ домашняго обихода.

*Закаленный чугуны* съ поверхности имѣетъ слой твердаго бѣлаго чугуна. Каждое болѣе массивное чугунное литье бѣдѣе графитомъ въ своемъ наружномъ, быстрѣе охлаждающемся слое, чѣмъ внутри; если сѣрый чугуны съ опредѣленнымъ содержаніемъ кремня и углерода, напр. съ 0,8% Si, 3,5% C и 0,4% Mn, отлить въ толстостѣнные металлическія формы, то поверхностный слой застываетъ въ видѣ твердаго бѣлаго чугуна, не содержащаго графита, внутренность же такой отливки состоитъ изъ сѣраго мягкаго чугуна.

## Ковкое желѣзо.

### 1. Сварочное желѣзо.

Прежде кованное желѣзо получали прямо изъ руды при накачиваніи послѣдней съ древеснымъ углемъ въ низкихъ печахъ, „штукофенахъ“, съ дутьемъ; металлъ получался при этомъ въ видѣ сварившейся, несплавленной „крицы“; вслѣдствіе недостаточно высокой температуры возстановлялась лишь часть желѣза. Съ XV вѣка стали получать въ печахъ большаго размѣра, „доменныхъ печахъ“, домнахъ, сначала богатымъ углеродомъ расплавленный чугуны, который уже посредствомъ „процесса фришеванія“ перерабатывается въ бѣдное углеродомъ кованное желѣзо или въ сталь. Этотъ непрямой способъ превосходить старый способъ прямого полученія желѣза изъ руды тѣмъ, что при высокой температурѣ доменныхъ печей происходитъ возстановленіе всего желѣза, а также тѣмъ, что при немъ древесный уголь замѣняется каменноугольнымъ коксомъ. Въ самое послѣднее время снова предложенъ способъ прямого полученія, напр., при электрическомъ полученіи стали (стр. 551).

Въ теченіе нѣсколькихъ вѣковъ *сварочное желѣзо* получалось изъ чугуна исключительно съ помощью *фришеванія въ кричныхъ горнахъ*. Этотъ способъ требуетъ древеснаго угля; коксъ или каменный уголь, вслѣдствіе содержанія въ нихъ сѣры, для него непригодны. Въ Швеціи, Штиріи, на Уралѣ и другихъ странахъ, богатыхъ лѣсомъ, способъ этотъ примѣняется на заводахъ еще довольно широко и изъ хорошаго чугуна даетъ превосходную сталь. Чугуны плавится съ древеснымъ углемъ, при дуваніи воздуха, въ углубленіи горна, имѣющемъ форму ящика и выстланномъ желѣзными плитами, при чемъ къ чугуны прибавляется получающійся при этомъ же способѣ „кричный“ или „спѣлый шлакъ“. Въмѣстѣ со значительными количествами желѣза при этомъ сгораютъ Si, Mn и C; сгораніе послѣдняго происходитъ особенно благодаря дѣйствію окисловъ желѣза, содержащихся въ спѣломъ шлакѣ. Сплавленный металлъ неоднократно накаливается и переплавляется, пока не получится уже не плавящаяся тѣстообразная *крица*; послѣднюю сейчасъ же обрабатываютъ молотомъ для освобожденія ея отъ заключающагося въ ней шлака. Этотъ способъ полученія очень затруднителенъ; около 14% металла при немъ выгораютъ; древеснаго угля требуется 100%.

Гораздо проще и выгоднѣе *пудлингованіе* или „фришеваніе въ пламенныхъ печахъ“; способъ этотъ, предложенный въ 1784-мъ году Кортонъ въ Англіи, въ теченіе прошлаго вѣка, до изобрѣтенія способа полученія литого желѣза, примѣнялся, главнымъ образомъ, для изготовленія коваго желѣза и стали, да и въ настоящее время даетъ еще значительныя количества „сварочнаго желѣза“. Пудлингованіе происходитъ въ пламенныхъ печахъ, въ которыхъ можно перерабатывать большія количества желѣза, чѣмъ въ кричномъ горнѣ; для плавки и окисленія вмѣсто древеснаго угля служатъ содержащіе кислородъ пламенные газы длиннопламеннаго каменнаго угля. При этомъ существенное

значение имѣть содѣйствіе составныхъ частей печного пода; вмѣсто того, чтобы дѣлать послѣдній изъ веществъ, богатыхъ кремневой кислотой, въ 1825-мъ году была предложена „основная“ набойка, получаемая изъ окисловъ желѣза и пр. и существенно содѣйствующая сжиганію кремнія и углерода въ  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$ ; сгораніе углерода происходитъ особенно отъ дѣйствія закись-оксида желѣза, которая можетъ быть хорошо перемѣшана въ спѣломъ шлакѣ съ жидкимъ чугуномъ; она энергично сжигаетъ С въ  $\text{CO}$ , а сама при этомъ восстанавливается въ  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}$ , снова окисляющіяся въ окислительномъ пламени. Только съ изобрѣтеніемъ такой набойки изъ окисловъ желѣза стало возможнымъ быстрое распространение повсюду пудлингового процесса. Самое названіе его происходитъ отъ англійскаго *to puddle*—мѣшать, перемѣшивать, такъ какъ при пудлингованіи желѣзо должно въ теченіе процесса постоянно перемѣшиваться желѣзными кочергами. Для такой печи пригодна только ручная работа, и потому эти печи строятся лишь небольшихъ размѣровъ; на поду съ площадью въ  $1,6 \times 1,4$  метра можно въ теченіе 24 часовъ переработать 12—16 насадокъ чугуна по 12—18 пудовъ.

Пудлинговая печь представляетъ собой типичную „пламенную печь“, изображеніе которой уже приведено на стр. 16 (рис. 3 и 4). Она состоитъ изъ точки *A* для длинно-пламеннаго каменнаго угля съ плоской колосниковой рѣшеткой (или со ступенчатой), изъ шамотоваго порога *f*, пудлинговаго пода *B*, задняго порога и боровъ *C*. Подъ горна состоитъ изъ толстой чугунной плиты, которая для охлажденія снизу остается ничѣмъ не прикрытой; боковыя стѣнки дѣлаются изъ полого литого желѣза, внутри котораго протекаетъ охлаждающая вода. Играющая важную роль набойка пода изготовляется изъ шлаковъ пудлинговыхъ и сварочныхъ печей, окалины, желѣзныхъ рудъ и пр.; всѣ эти вещества спекаются при помощи высокой температуры; такая набойка часто требуетъ ремонта. На одной изъ продольныхъ сторонъ пода находится закрывающееся отверстіе для загрузки печи, съ небольшимъ рабочимъ отверстіемъ въ немъ при *k*, черезъ которое вводятся инструменты, необходимые при пудлингованіи. Строятся также двойныя пудлинговыя печи, а также печи съ газовыми топками. Выходящіе изъ печи горячіе газы служатъ для обогрѣванія паровыхъ котловъ.

Въ нагрѣтую предварительно печь загружается чугунъ, обыкновенно бѣлый, въ извѣстныхъ случаяхъ съ прибавкой другихъ сортовъ, напр. зеркальнаго чугуна; затѣмъ прибавляется еще 25—50% шлаковъ пудлинговыхъ и сварочныхъ печей. Когда насадка печи расплавится, начинается „пудлингованіе; для перемѣшиванія желѣза и шлака—черезъ рабочее отверстіе вводятся кочерга, которой постоянно двигаютъ вдоль отъ передняго порога къ заднему, при чемъ температура поддерживается не слишкомъ высокая; въ это время изъ металла, какъ пузырьки при кипѣніи, выдѣляется окись углерода, сгорающая синимъ пламенемъ; это такъ называемый „періодъ кипѣнія“. Мало-по-малу желѣзо вслѣдствіе потери углерода становится болѣе густымъ, пузыри поднимаются выше, помѣшиваніе дѣлается болѣе труднымъ, температуру приходится повышать при помощи открыванія заслонки въ печномъ боровѣ. Когда выдѣленіе газа прекращается и начинаютъ появляться твердыя частицы, кочергу вынимаютъ и замѣняютъ ломомъ; застывшія массы дѣлать на 4—6 кучъ, выдавливаютъ изъ нихъ шлакъ и скатываютъ ихъ въ округлыя кривы, „накатываніе кривъ“. Затѣмъ кривы пододвигаютъ къ переднему порогу, чтобы сильнѣе нагрѣть ихъ; вынимаютъ ихъ по одиночкѣ черезъ загрузочное отверстіе и обрабатываютъ подъ паровымъ молотомъ, который отжимаетъ еще нѣкоторое количество шлаковъ („обжиманіе“), и свариваютъ ихъ въ прямоугольныя болванки; послѣднія немедленно пропускаются черезъ прокатныя машины (станы) и получается мильбарсъ, сыропрокатное полосовое желѣзо.

Изъ составныхъ частей чугуна, кромѣ желѣза, быстро окисляются и переходятъ въ шлакъ кремній и марганецъ; нѣсколько медленнѣе происходитъ окисленіе углерода; большая часть фосфора также сгораетъ въ присутствіи богатыхъ желѣзомъ основныхъ шлаковъ и связывается послѣдними въ видѣ фосфорной кислоты. Диаграмма на рис. 244 показываетъ ходъ пудлингованія при примѣненіи чугуна, богатаго марганцемъ и кремніемъ; происходящее при началѣ плавленія кажущееся увеличеніе количества углерода обусловливается сгораніемъ желѣза. Ходъ кривыхъ при различныхъ сортахъ желѣза нѣсколько различенъ. Если пудлингованіе прерывается въ опредѣленный моментъ, напр. въ моментъ, указанный на рис. 244, то образуется болѣе богатая углеродомъ

*сварочная сталь.* Пудлинговая печь на 100 частей чугуна потребляет 75—150 частей каменного угля; больше всего угля идет на приготовление стали; железа угарает около 10%. Пудлинговый шлак состоит, главным образом, из закиси-оксида железа, кроме которой в нем содержится около 20%  $\text{SiO}_2$ , 5—10%  $\text{MnO}$  и немного  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Мильбарс* содержит еще несколько процентов шлака — больше, чем можно допустить в железе, идущем в дело; небольшие крицы, получившиеся старым способом фришевания в горнах, содержали меньше шлака. Мильбарс разбивают на короткие бруски, складывают их в „пакеты“, накачивают в сварочной печи (пламенной печи с газовой регенераторной топкой) до сварочного жара, при чем примесь шлака плавится; затем снова проковывают металл и пропускают его через прокатный стан; такое „пакетирование“ повторяют затем еще раз. Способ этот сложен; содержание

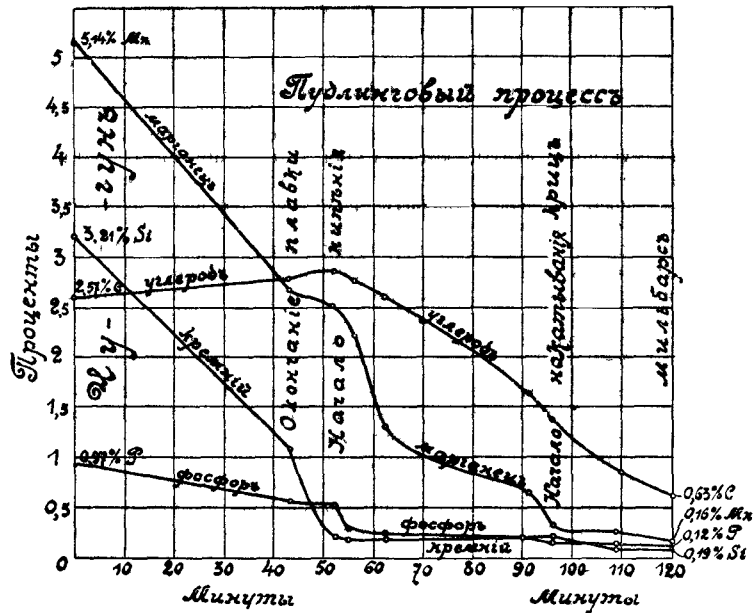


Рис. 244.

углерода при нем уменьшается, что имеет значение при выделке стали; места сварки не соединяются совершенно прочно, так что все сварочное железо имеет некоторую склонность раскалываться; оно не совсем также свободно от шлака.

*Ковкий чугун.* Превращение чугуна при умеренном калильном жару без плавления его в мягкое железо называется томлением или „отжиганием“; продукт такой обработки носит название томленого железа или ковкого чугуна. Такой продукт еще и в настоящее время имеет большое значение для выделки более мелких предметов: ключей, замков, оконных приборов, более мелких машинных частей, которые должны иметь острые края и состоять из ковкого железа. Такие предметы отливают из белого чугуна, укладывают их по одиночке в железные горшки или в шамотовые муфеля, плотно заполняя последние мелкой красной железной рудой, и в течение нескольких дней прокачивают в пламенной (прогревочной печи) при температурой около 900°. Связанный углерод белого чугуна мало-по-малу переходит в наружные слои и окисляется кислородом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для такого отжига можно брать лишь предметы небольшой толщины; серый чугун, содержащий графит, вообще не пригоден для этого. Способ этот дешевле, чем прямая отливка из литого железа, которое к тому же дает сильную усадку.



## Цементная сталь.

Сталь прежде получали или при помощи неполного обезуглероживания чугуна при фришевании в горнах и при пудлинговании (сварочная сталь), или же из бедного углеродом сварочного железа путем обезуглероживания его посредством *цементации*, представляющей собой процесс, противоположный отжиганию и введенный в XVIII в. главным образом, в Шеффилд, а в XIX в. в Ремшейд и Изертон для изготовления ножей и инструментов. Тонкие бруски сварочного железа укладывали в шамотовые муфеля („ящики“) в слой порошка из древесного угля и накаливали в них в течение нескольких дней при температурѣ около 1000°; углерод медленно проникал в железо и превращал его в сталь. Затѣм несколько брусков соединялись в одну пачку, сваривались вмѣстѣ и прокатывались для придания стали однородности; таким образом получалась сварочная сталь. В настоящее время панцирные брони и гранаты превращаются с поверхности в закаляющуюся сталь, для чего их нагревают до 1000° с порошком древесного угля или в струѣ свѣтильного газа.

Знаменитая в древности индійская *дамасская сталь* для оружія изготовлялась при помощи введения углерода в самое чистое мягкое кричное железо; металл накаливался в тиглях такъ сильно, что отчасти плавился. Послѣ этого вся сталь сваривалась, проковывалась и протравливалась кислотой, отъ чего на ней получались вытравленные узоры („дамаскирование“).

## Тигельная сталь.

Чтобы получить совершенно однородное сварочное железо или сталь, ихъ нужно сплавить безъ доступа воздуха. Англійскій часовой мастеръ Хенстманъ первый примѣнилъ этотъ способъ впервые в 1740 г. для получения часовыхъ пружинъ; в крупной промышленности тотъ же способъ примѣненъ былъ в XIX в., особенно Фр. Круппомъ, а позднѣе сталелитейнымъ заводомъ в Бохумѣ для изготовления инструментовъ, машинныхъ частей и пушечныхъ стволовъ. Процессъ тигельной плавки потерялъ, правда, весьма большую долю своего общаго значенія вслѣдствіе появленія обыкновеннаго литого железа, однако и в настоящее время имъ по большей части пользуются для получения болѣе дорогихъ сортовъ стали: хромовой, вольфрамовой, марганцевой стали, — такъ какъ онъ наиболѣе надежно обезпечиваетъ отсутствіе в стали пузырьковъ газа и воздуха; впрочемъ, способъ этотъ весьма дорогой, и примѣненіе его ограничивается изготовленіемъ стали, которая легче плавится, чѣмъ мягкое железо. Тигельная сталь составляетъ переходъ къ литому железу.

Для плавки употребляются графитовые тигли (стр. 267) съ содержаніемъ 50% графита, вмѣщающіе 20—50 кгр.; они могутъ служить лишь для одной—двухъ плавокъ; обломки тиглей служатъ для изготовленія новыхъ тиглей. Тигель плотно наполняется небольшими кусками стали съ прибавленіемъ в случаѣ надобности сплавовъ Cr, W и Mn, закрывается и медленно накаливается до плавленія стали; в большихъ газовыхъ регенераторныхъ печахъ помѣщается 20—100 тиглей, которые ставятся туда и вынимаются черезъ отверстіе в сводѣ печи. Окисель, имѣющійся на кускахъ железа, образуетъ съ углеродомъ газообразную окись углерода, которая сгораетъ у отверстія в крышкѣ тигля; отчасти же окисель шлакуется съ глиной тигля. Когда спокойно плавящаяся сталь уже „посифла“, что узнаютъ по пробѣ, извлекаемой при помощи погружаемаго в нее желѣзнаго стержня, то содержимое многихъ тиглей—часто сотенъ тиглей—сливаютъ вмѣстѣ, при чемъ для успѣха операции рѣшающее значеніе имѣетъ точное комбинированіе работы многихъ рабочихъ; сливаніе не должно прерываться ни на мгновеніе, такъ какъ иначе образуются пленки изъ окисла металла и вся болванка становится негодной. Отлитая болванка затѣмъ обрабатывается для уплотненія паровымъ молотомъ. Для этого способа можно употреблять лишь самые чистые сырые матеріалы, не содержащіе P и S; химическій составъ при плавкѣ почти совершенно не измѣняется; обыкновенно только увеличивается на 0,1% содержаніе углерода, сообразно съ чѣмъ надо составлять смѣсь для плавленія.

## 2. Литое железо.

Новая эпоха в металлургіи железа началась съ изобрѣтенія в 1855-мъ году Бессемеромъ способа удаленія углерода изъ расплавленного чугуна посредствомъ вдвиганія в него воздуха при такой высокой температурѣ, что получающееся

лишенное углерода „литое желѣзо“ остается жидкимъ. Только благодаря этому способу стало возможнымъ современное массовое производство ковкаго желѣза и стали, соответствующее производительности доменныхъ печей. Бессемеровскій процессъ, носящій также названіе „фришеванія съ дутьемъ“, даетъ въ грушеобразномъ „конверторѣ“ въ теченіе 20 минутъ 15 тоннъ литого желѣза, тогда какъ для полученія такого же количества сварочнаго желѣза въ пудлинговой печи нужно 4 дня. Что касается качества, то однородное, свободное отъ шлака и весьма прочное литое желѣзо не уступаетъ сварочному желѣзу, содержащему нѣкоторое количество шлака и имѣющему наклонность къ раскалыванію; понятно, что послѣднее все болѣе и болѣе вытѣсняется первымъ, и въ Германіи, напр., лишь около 10% ковкаго желѣза получаютъ еще въ видѣ сварочнаго желѣза (стр. 531). Но, такъ какъ и литому желѣзу свойственны извѣстные недостатки, то безъ нѣкоторыхъ болѣе цѣнныхъ сортовъ сварочнаго желѣза для извѣстныхъ цѣлей обойтись еще нельзя. Чтобы тугоплавкое, бѣдное углеродомъ желѣзо оставалось расплавленнымъ при продуваніи воздуха, необходимо притокъ тепла. Бессемеръ достигъ послѣдняго *безъ внѣшняго нагреванія*, при помощи процессовъ сгорания въ конверторѣ, особенно благодаря сгоранію кремнія; вслѣдствіе этого „бессемеровскій чугуны“ должны содержать не меньше 1% Si.

Въ бессемеровскомъ конверторѣ, выложенномъ огнеупорной прочной футеровкой, богатой кремневой кислотой, могутъ совершенно выгорать Si, Mn и C, но не фосфоръ; послѣдній цѣликомъ остается въ желѣзѣ, а потому бессемеровскій чугуны должны содержать не больше 0,1% фосфора, и богатые фосфоромъ руды для полученія его непригодны. Томасу и Джилхристу въ 1878-мъ году удалось устранить этотъ чувствительный недостатокъ посредствомъ примѣненія „основной футеровки“, а именно: выстилая внутренность конвертора обожженнымъ доломитомъ; въ такомъ основномъ конверторѣ вполне сгораетъ и фосфоръ, особенно при присадкѣ жѣдкой извести, съ которой образующаяся фосфорная кислота соединяется въ фосфорнокислую известь, т. е. въ „томасовъ шлакъ“: при этомъ развивается столь значительное количество тепла, что для томасовскаго процесса пригоденъ и обыкновенный бѣдный кремніемъ бѣлый чугуны, если онъ содержитъ 1,7—3% P. Только въ такой формѣ, въ видѣ „основного“ или „томасовскаго способа“, способъ полученія литого желѣза получилъ всеобщее примѣненіе. Этому способу въ особенности обязана Германія расцвѣтомъ своей желѣзной промышленности, такъ какъ эта страна изъ желѣзныхъ рудъ имѣетъ, главнымъ образомъ, руды, богатые фосфорной кислотой, такъ называемыя минетту въ Лотарингіи (и Люксембургѣ).

Рис. 245 и 246 представляютъ, по чертежамъ Люрманна, конверторы для приготовления литого желѣза, носящій также названіе „груши“, а именно—томасовскій конверторы; на рис. 245 послѣдній изображенъ спереди, на рис. 246 данъ разрѣзъ конвертора, повернутаго на 90° по сравненію съ положеніемъ его на рис. 245. Это грушевидный резервуаръ изъ толстаго мягкаго (котельнаго) желѣза, имѣющій въ высоту 5—6 метровъ; внутри онъ выложенъ огнеупорной основной футеровкой; загрузка равна 10—20 тоннамъ. Илущее вокругъ груши по срединѣ ея стальное кольцо *i* снабжено 2 цапфами, на которыхъ можетъ вращаться весь конверторъ при вращеніи ихъ въ двухъ подшипникахъ *h* и *k*. На цапфѣ *k* насажено зубчатое колесо, служащее для вращенія конвертора при посредствѣ поршня *l*, приводимаго въ движеніе давленіемъ воды; цапфа *h* дѣлается полой для проведенія черезъ нее воздушнаго дутья; воздухъ проводится по трубѣ *gf* въ воздушную камеру *e*, а оттуда черезъ 100—150 отверстій діаметромъ въ 1—3 сант., высверленныхъ въ днищѣ конвертора, поступаетъ во внутренность послѣдняго. Сильно портящееся при работѣ днище можетъ выниматься отдѣльно изъ всего прибора и замѣняться новымъ. Для бессемеровскаго конвертора днище туго набивается молотымъ кварцемъ, содержащимъ глину, до высоты 50 сант.; набойкой для днища томасовскаго конвертора служить очень сильно обожженный доломитъ, перемолотый послѣ обжиганія и смѣшанный съ 5% каменноугольной смолы; при набиваніи днища отверстія, ведущія къ сопламъ, затыкаются деревянными колышками; затѣмъ все днище цѣликомъ еще разъ прокаливается (стр. 267); при этомъ фурмы получаютъ магнезитовыя сошла. Стѣнки конвертора выкладываются слоемъ кварцевыхъ или магнезитовыхъ кирпичей толщиной въ 30—40 сант. Одинъ конверторъ можетъ выдержать 500 плавокъ, а днище 50.

Для нагрузки нагрѣтый конверторъ поворачиваніемъ приводить въ горизонтальное положеніе, сдвинувъ внизъ, наливаютъ черезъ устье *b* такое количество жидкаго чугуна, чтобы послѣдній не покрылъ отверстій въ днищѣ; затѣмъ приводятъ въ дѣйствіе дутье и въ то же время ставятъ конверторъ прямо, такъ что воздухъ проходитъ черезъ металлъ (воздухъ этотъ вмѣстѣ съ разбрызгиваемыми частичками металла вылетаетъ въ трубу, находящуюся надъ конверторомъ); для опорожненія конверторъ снова переворачиваютъ, оставивъ дутье. На 1 тонну металла приходится 1—1,2 куб. метра вмѣстимости конвертора, такъ что наполняется лишь около  $\frac{1}{8}$  конвертора (с, рис. 245). Для безпрепятственного хода производства нужны 2—3 конвертора, которые располагаются въ одинъ рядъ и на такой высотѣ, чтобы оставалось пространство для стоящаго ниже разливнаго ковша. На возвышенной площадкѣ находится мастеръ, руководящій работой, и рабочій, приводящій въ движеніе конверторъ и дутье; при этомъ процессъ даже секунда можетъ имѣть значеніе.

Чугунъ доставляется изъ доменной печи въ передвижномъ чанѣ *l* (табл. VI), который подѣзжаетъ по рельсамъ къ зданію конверторовъ и здѣсь сначала опорожняется въ обширный микстеръ (коллекторъ). Послѣдній имѣетъ вмѣстимость около 500 тоннъ и, по-

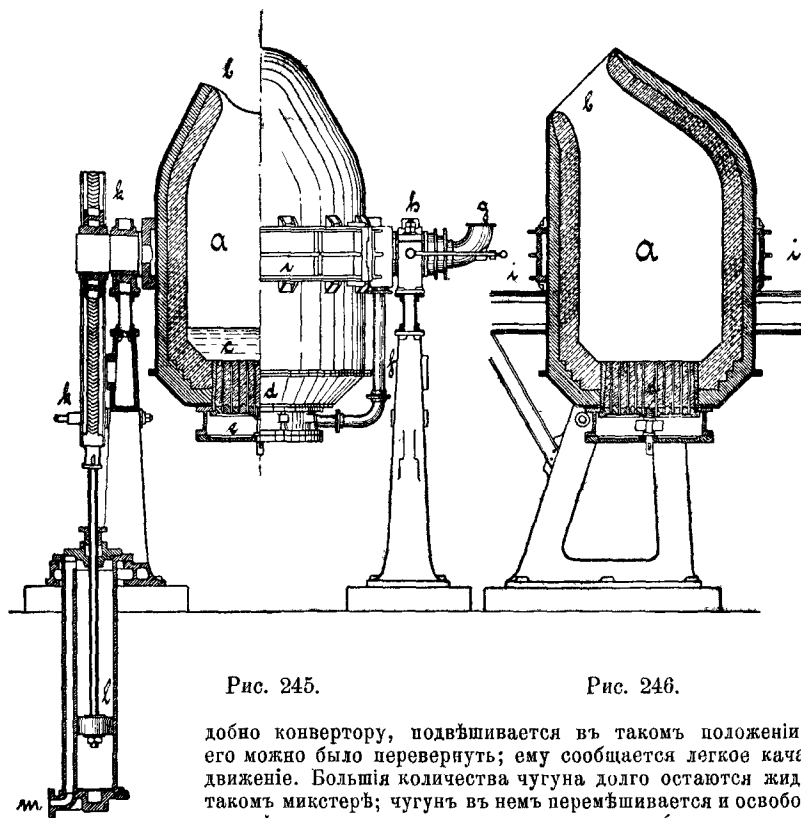


Рис. 245.

Рис. 246.

добно конвертору, подвѣшивается въ такомъ положеніи, чтобы его можно было перевернуть; ему сообщается легкое качательное движеніе. Большія количества чугуна долго остаются жидкими въ такомъ микстерѣ; чугунъ въ немъ перемѣшивается и освобождается отъ сѣры; это весьма важное, ничего не стоющее *отнятіе сѣры*, напр. отъ 0,2% до 0,04% S, происходитъ благодаря образованію сѣрнистаго марганца, переходящаго въ шлакъ. Если нужно расплавить твердый чугунъ, а также болѣе значительныя количества сплавовъ, прибавляемыхъ къ чугуну, то для этого пользуются вагранкой (стр. 541); обычные, менѣе значительнаго размѣра, прибавки зеркальнаго чугуна вносятъ въ нерасплавленномъ видѣ въ жидкую массу. Воздуходувныя машины доставляютъ воздухъ, въ этомъ случаѣ холодный, около 300 куб. метровъ на 1 тонну чугуна. Для передвиженія тяжелыхъ массъ служатъ гидравлическія машины съ аккумуляторами и краны.

Ходъ *кислаго процесса* по Бессемеру таковъ. Чугунъ берется съ содержаніемъ 1—2% Si, 1—2 Mn, не болѣе 0,1% P и 0,01—0,05% S. Вдуваемый воздухъ сначала окисляетъ, кромѣ желѣза, преимущественно кремній и марганецъ, главная масса углерода окисляется позже; теплота сгоранія преимущественно кремнія настолько значительно повышаетъ температуру чугуна, имѣющаго при наполненіи температуру лишь немного выше точки плавленія, что

и получившееся обезуглероженное желѣзо остается жидкимъ. 1 кгр. кремнія, сгорая въ  $\text{SiO}_2$ , развиваетъ около 7,800 Кал., 1 кгр. Mn, превращаясь въ  $\text{MnO}$ , — 1650 Кал., 1 кгр. Fe, окисляясь въ  $\text{FeO}$ , — 1160 Кал., 1 кгр. С, сгорающаго въ  $\text{CO}$ , — 2440 Кал.; поэтому 1% Si въ чугуны можетъ повысить температуру металла на 200°. Наименьшее повышение температуры получается отъ сгорания углерода, такъ какъ образующаяся  $\text{CO}$  уносить съ собой большое количество тепла; можно думать, что углеродъ сгораетъ не прямо, а подобно тому, какъ и при пудлингованіи, т. е. при посредствѣ образующихся сначала окисловъ желѣза. Если начальная температура чугуна высока, то углеродъ сгораетъ энергичнѣе уже сначала; сродство углерода къ кислороду возрастаетъ съ температурой быстрѣе, чѣмъ сродство Si, Mn и Fe. Металлическіе окислы жадно отнимаютъ кремниекислоту изъ кислой футеровки и образуютъ кислый шлакъ.

Вдуваемый воздухъ полностью отдаетъ свой кислородъ металлу, такъ что сначала выделяется только азотъ, а затѣмъ также окисъ углерода. Происходящее вначалѣ вскипаніе черезъ нѣсколько минутъ, когда сгорание С начинается про-

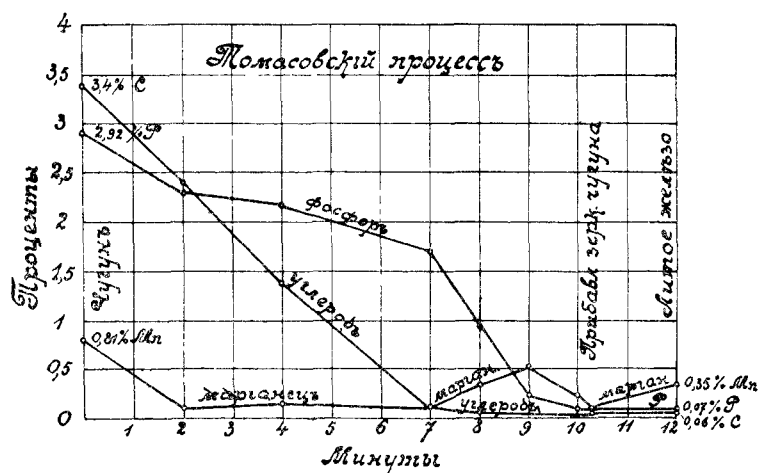


Рис. 247.

исходить энергичнѣе, переходить въ сильное бурление; длинное, сначала голубовато-бѣлое, а затѣмъ яркое бѣлое пламя вырывается изъ конвертора у отверстія его, увлекая съ собой раскаленные брызги металла; спустя еще нѣсколько минутъ пламя уменьшается и окружается каймой бурого дыма (сгорающихъ паровъ марганца); наконецъ, остается лишь бурый дымъ и удаление углерода заканчивается. Спектроскопъ, направленный на выходящие изъ конвертора газы, показываетъ, кромѣ болѣе слабого непрерывнаго спектра, характерныя спектральныя линіи металлическихъ паровъ; въ пламени окиси углерода преобладаетъ линія натрія, затѣмъ появляется нѣсколько красныхъ и особенно зеленыхъ линій марганца, исчезновеніе которыхъ обыкновенно совпадаетъ съ окончаніемъ выдѣленія углерода.

Для *основного* или *томасовскаго* процесса берется бѣлый чугунъ съ малымъ содержаніемъ кремнія, 0,5—2% Mn и 1,5—3% фосфора; содержаніе серы можетъ доходить до 0,1—0,2%, такъ какъ большая часть ея переходитъ въ основной шлакъ. Если чугунъ полученъ въ доменной печи изъ руды, бѣдной фосфоромъ, то нужно прибавлять къ нему шлакъ съ большимъ содержаніемъ фосфора, такъ какъ при недостаткѣ кремнія фосфоръ является главнымъ элементомъ, развивающимъ тепло въ конверторѣ; 1 кгр. P, сгорая въ  $\text{P}_2\text{O}_5$ , даетъ 5,900 Кал.

До загрузки чугуна въ конверторъ вводится около 15% жженой извести. Такъ какъ въ первый періодъ дутья развивается меньше тепла, то начальная температура чугуна должна быть выше, чѣмъ при кислотъ способѣ. Если температура въ конверторѣ настолько невысока, что есть опасность отвердѣванія содержаимаго, то дѣлу можно помочь прибавкой ферросилиция.

Сначала явленія въ конверторѣ сходны съ тѣми, которыя происходятъ при кислотъ процессѣ; при горячемъ ходѣ скоро начинается удаление углерода съ образованіемъ длиннаго бѣлаго пламени; фосфоръ сначала сгораетъ труднѣе. Главная масса фосфора сгораетъ тогда, когда въ періодѣ „дополнительной продувки“ появляется бурый дымъ; полная же дефосфоризація достигается уже только тогда, когда совершенно выгорѣлъ весь углеродъ. Кривыя на рис. 247 показываютъ теченіе томасовскаго процесса при обычномъ горячемъ ходѣ. Весьма характерно то, что къ концу процесса снова возобновляется изъ шлака нѣкоторое количество марганца. Затруднительно, а при основномъ процессѣ вообще невозможно прервать обезуглероживаніе при образованіи стали; поэтому дутье продолжается до полного обезуглероживанія. Конечный моментъ устанавливается по большей части не спектроскопически, а путемъ выниманія пробъ при помощи желѣзнаго стержня и проковыванія ихъ. Слѣды фосфора дѣлаютъ литое желѣзо ломкимъ.

Затѣмъ слѣдуетъ *обуглероживаніе* и *раскисленіе* (см. рис. 247). Необходимо не только вновь ввести въ желѣзо нѣкоторое количество углерода, но и удалить изъ него кислородъ, въ довольно большомъ количествѣ связанный въ немъ въ видѣ FeO и дѣлающій литое желѣзо красно-ломкимъ. И того и другого достигаютъ посредствомъ прибавки *зеркальнаго чугуна* или ферромангана, что является важной операціей при полученіи литого желѣза. Марганецъ связываетъ кислородъ и переходитъ съ нимъ въ шлакъ (такимъ же образомъ дѣйствуетъ и алюминій, стр. 551); содержаніе углерода доводится до 0,1—0,4. При основномъ процессѣ до этой прибавки необходимо спускать главное количество шлака, такъ какъ въ противномъ случаѣ углеродъ снова возобновитъ нѣкоторое количество фосфора. Затѣмъ на короткое время возобновляютъ дутье для перемѣшиванія металла и тогда, перевернувъ конверторъ, выливаютъ изъ него литое желѣзо въ разливной ковшъ. Для приговлѣнія *ливой стали* прибавляютъ больше и болѣе богатаго углеродомъ зеркальнаго чугуна или же при выливаніи желѣза въ ковшъ обыкновенно помѣщаютъ чистаго порошка кокса; твердый углеродъ изъяснительно легко растворяется въ расплавленномъ желѣзѣ. Угаръ желѣза составляетъ 10—15% загрузки.

Цѣннымъ продуктомъ основного процесса является *томасовъ шлакъ*, котораго на 1 тону литого желѣза получается около  $\frac{1}{4}$  тонны. Такъ какъ главная масса фосфора сгораетъ къ концу процесса, то иногда работаютъ для полученія богатаго фосфорной кислотой шлака такимъ образомъ, что сначала вводятъ въ конверторъ лишь часть бѣлой извести, затѣмъ, черезъ нѣкоторое время, сливаютъ шлакъ и тогда вносятъ остальную порцію извести; такимъ образомъ получается шлакъ, содержащій 25%  $P_2O_5$  (Гёрде). Къ шлаку до застыванія его примѣшиваютъ больше песку (Ильезде) для повышенія растворимости въ лимоннокисломъ аммоніи (см. стр. 160).

### С п о с о б ъ С и м е н с а - М а р т е н а .

Въ 1865-мъ году братьямъ Мартенъ удалось расплавить литое желѣзо при высокой температурѣ, достигаемой въ сименсовой пламенной регенераторной печи, являвшейся тогда еще новинкой. Первоначально они зацѣлились цѣлью снова пустить въ дѣло большія массы *старога желѣза* (лома), выбрасываемаго по негодности промышленностью, а также отбросы литого желѣза, получаемые при производствѣ его на желѣзодѣлательныхъ заводахъ; все это они стали перерабатывать прямо въ литую сталь посредствомъ сплавленія съ богатымъ

углеродомъ *чугуномъ*. Въ настоящее время способъ Сименса-Мартена сталъ самостоятельнымъ способомъ получения литого желѣза; какъ и при процессѣ въ конверторѣ, при немъ сначала происходитъ полное обезуглероживаніе сырыхъ матеріаловъ; такимъ образомъ, онъ является комбинаціей переплавки и фришеванія. Преимущество способа состоитъ въ томъ, что пламенная печь работаетъ значительно медленнѣе, чѣмъ конверторъ, при той же почти стоимости производства; вслѣдствіе этого получается возможность съ большей увѣренностью въ успѣхѣ готовить сорта желѣза точно опредѣленнаго состава. Для болѣе цѣнныхъ сортовъ, напр. для никелевой и хромовой стали, способъ Сименса-Мартена предпочтителенъ передъ бессемерованіемъ.

Въ пламенной печи, подъ которой устраивается изъ кислыхъ или основныхъ матеріаловъ, въ слабоокислительномъ пламени, плавится насадка въ 10—50 тоннъ, состоящая, напр., изъ 1 части желѣзнаго лома и отбросовъ желѣзнаго литья и 2 частей чугуна; иногда для ускоренія процесса обезуглероживанія дѣлается присадка небольшихъ количествъ чистыхъ желѣзныхъ рудъ. Сгорающіе сначала кремній и марганецъ существенно содѣйствуютъ нагрѣванію. Фосфоръ при кислотѣ подѣ не выгораетъ, а потому въ этомъ случаѣ насадка не должна содержать болѣе 0,1% Р. Всеобщее распространеніе получили только *основной мартеновскій процессъ*, при которомъ возможно достигнуть полной дефосфоризаціи насадки, производя плавку на основномъ подѣ съ прибавленіемъ 8—10% ѣдкой извести; при этомъ насадка можетъ имѣть любое содержаніе фосфора, даже меньше 1,5%, когда томасовскій процессъ, какъ извѣстно, уже не приводитъ къ цѣли. По окончаніи обезуглероживанія и дефосфоризаціи дѣлается обычная присадка зеркальнаго чугуна или ферромангана для обратнаго введенія углерода и раскисленія, а въ случаѣ надобности прибавляются еще никелевые, хромовые и другіе сплавы.

Печь Сименса-Мартена можетъ быть доведена до высокой температуры, необходимой для плавки литого желѣза, только при газовой топкѣ, обыкновенно воздушнымъ газомъ, и съ помощью регенераторовъ. Общее устройство такой печи соответствуетъ устройству стеклоплавильной печи (рис. 104—108, стр. 230 и слѣд.); подѣ подомъ печи находится четыре регенератора, изъ которыхъ два подводятъ въ печь предварительно нагрѣтые газъ и вторичный воздухъ (черезъ щели въ узкой сторонѣ), остальные же два принимаютъ отработанные газы, идущіе съ противоположной стороны печи; при чемъ каждая пара регенераторовъ выполняетъ попеременно то ту, то другую работу. Подѣ печи углубляется въ видѣ плоскаго корыта и при кислотѣ процессъ состоитъ изъ кварцевой смѣси, при основномъ изъ доломита, какъ и въ конверторѣ. Сырые матеріалы механически загружаются въ печь въ нерасплавленномъ видѣ; послѣ расплавленія шлакъ сливается. Въ теченіе плавки только по временамъ производится помѣшиваніе; притокъ газа и воздуха къ огню долженъ быть тщательно урегулированъ; высота металлической ванны (30—60 сант.) существенно опредѣляетъ продолжительность операціи, составляющую 4—8 часовъ. Подѣ конецъ берется проба, испытываемая проковкой и сгибаніемъ. Готовое литое желѣзо спускается въ разливной ковшъ черезъ выпускное отверстіе, пробиваемое въ продольной стѣнкѣ печи.

По американскому способу, предложенному *Тальботомъ*, работаютъ также и съ переворачивающимися мартеновскими печами, съ насадкой въ 100—200 тоннъ; спускаютъ всегда лишь  $\frac{1}{3}$  металлической ванны, чѣмъ сохраняется подѣ и сберегается теплота.—*Шлака* получается довольно много; при основномъ процессѣ онъ содержитъ по большей части меньше 5%  $P_2O_5$  и, слѣдовательно, не годится для удобренія; въ большинствѣ случаевъ такой шлакъ переходитъ въ домну для приготовленія томасовскаго чугуна.

*Дальнѣйшая обработка* литого желѣза, какъ бессемеровскаго, такъ и мартеновскаго, должна считаться съ двумя вредными явленіями: съ сильной усадкой и съ развитіемъ пузырьковъ газа при охлажденіи. Вслѣдствіе уменьшенія объема при охлажденіи, достигающаго 2% для литейной усадки, послѣ застыванія отливки съ поверхности внутри образуются пустоты („раковины“, „свищи“); избѣгнуть такихъ пустотъ пытаются посредствомъ „литья снизу“ (сифонная отливка) и посредствомъ замедленія охлажденія въ теплоуравнительныхъ колодцахъ, а также литья подѣ сильнымъ давленіемъ; этимъ же устраняется выдѣленіе въ пустоты сплавовъ, богатыхъ фосфоромъ и сѣрой. Развитие

газовъ, особенно водорода и окиси углерода (последняя образуется отъ дѣйствія закиси желѣза на углеродъ), устраняется посредствомъ прибавки марганцевыхъ сплавовъ; еще болѣе дѣйствительна прибавка небольшихъ количествъ *кремнія* или *алюминія*, которые вслѣдствіе своего сильнаго сродства къ кислороду возстановляютъ закись желѣза, а также затрудняютъ развитіе водорода; „кипѣніе“ литого желѣза сейчасъ же прекращается при прибавкѣ небольшого количества алюминія. Прибавленіе послѣдняго сдѣлало литое желѣзо значительно лучше, плотнѣе; алюминія прибавляютъ 0,05—0,1%, тщательно избѣгая избытка, который уменьшилъ бы тягучесть. Однако литое желѣзо не достигаетъ такой плотности и такого отсутствія пузырьковъ, какъ тигельная сталь.

Литое желѣзо по большей части подвергается обработкѣ на *прокатныхъ станахъ*. Изъ разливочнаго ковша оно въ жидкомъ видѣ попадаетъ сначала въ толстоствѣнную, натертую внутри графитомъ, чугуныя формы—„изложницы“, которыя оно заполняетъ, восходя снизу вверхъ; здѣсь дѣлается прибавка алюминія. Изложницы стоятъ въ литейной ямѣ. Только что застывшія четырехгранныя слабо коническія болванки, въ 2—3 тонны вѣсомъ, помѣщаются по одной въ теплоуравнительные колодцы, имѣющіе температуру краснаго каленія; здѣсь благодаря отраженію теплоты замедляется охлажденіе преимущественно на поверхности. Затѣмъ до-красна раскаленная болванка переходитъ подъ паровой молотъ или подъ дѣйствующій еще сильнѣе гидравлическій прессъ и въ раскаленномъ же состояніи проходитъ затѣмъ черезъ прокатные станы и рельсопрокатные вальки. Изъ литого желѣза готовятся желѣзнодорожные рельсы (исключительно), желѣзо для строительныхъ цѣлей, балки, фасонное желѣзо, шпвное желѣзо, толстое (напр., котельное) и тонкое листовое желѣзо, трубы и вальцевая проволока, а также панцирные плиты; въ производствѣ всѣхъ этихъ продуктовъ сварочное желѣзо все болѣе и болѣе вытѣсняется литымъ.

Съ другой стороны, литое желѣзо отливается также въ формахъ; съ помощью такой отливки въ формы (*стальное литье*) получаютъ колеса для желѣзнодорожныхъ вагоновъ, машинныя части, рукоятки и т. д. Металлъ при этомъ долженъ содержать больше кремнія, чѣмъ идущее въ прокатку желѣзо, а также алюминія; отливки должны быть прежде всего плотны, такъ какъ послѣ отливанія никакого уплотненія металла уже не дѣлается. Техника работы сходна съ той, которая примѣняется при литьѣ чугуна (стр. 542); вмѣсто формовочнаго песка пользуются „массой“ изъ шамота, сырой глины и графита. Въ такихъ литейныхъ заводахъ (цехахъ) литое желѣзо получается въ очень небольшихъ количествахъ конверторахъ, вмѣстимостью въ 1—3 тонны, изъ бѣлаго чугуна („малое бессемерованіе“) или въ мартеновскихъ печахъ.

### Электрическое приготовленіе стали.

Старая проблема непосредственнаго полученія ковкаго желѣза и стали изъ рудъ съ 1898-го года снова поставлена на очередь въ видѣ электрическаго полученія стали; разрѣшеніемъ ея занялся сначала Стассано (Туринъ), а затѣмъ Геру (Ла-Пра, Савойя), Кьеллинъ (Швеція); надъ нею работали и въ другихъ мѣстахъ, располагающихъ силой движущейся воды. Предложенные способы еще не вышли изъ стадіи опытовъ и, быть-можетъ, будутъ выгодны тамъ, гдѣ дешевы очень чистыя руды и дорогъ уголь; для массоваго производства желѣза въ домнахъ и конверторахъ способы эти не представляютъ опасной конкуренціи. Стассано примѣняетъ самый чистый магнитный желѣзнякъ и желѣзный блескъ съ Эльбы, посредствомъ обработки магнитомъ доводитъ содержаніе  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  въ рудѣ до 93%, смѣшиваетъ такую руду, перемолотую въ тонкій порошокъ, съ вычисленными по составу руды количествами порошка древеснаго угля и углекальціевой соли; изъ этой смѣси дѣлаетъ брикеты, измельчаетъ послѣдніе въ видѣ зеренъ и плавить въ длинномъ пламени электрической дуги. При этомъ необходимо избѣгать болѣе значительнаго обогащенія металла углеродомъ угольныхъ электродовъ. Форма электрической печи еще не выработана окончательно. Такимъ способомъ получаютъ инструментальную сталь, которая должна быть такого же качества, какъ тигельная сталь, но обходиться дешевле.

### Ковкое (мягкое) желѣзо и сталь (ср. стр. 533).

Бѣдное углеродомъ мягкое желѣзо, содержащее 0,04—0,4% С, обладаетъ большою вязкостью, допускаетъ сильное, не исчезающее измѣненіе формы, вытягиваемое въ немъ растягиваніемъ, вытягиваніемъ, проковкой, прокаткой, сгибаніемъ и скручиваніемъ; раскаленное, оно легко куется и при сварочномъ жарѣ начинаетъ размягчаться и сваривается. Твердость его незначительна: оно рѣжется

стальными инструментами. Литое желѣзо нѣсколько менѣ вязко, но тверже сварочнаго. Структура мелкозернистая, кристаллическая, при прокатываніи и сгибаніи получается волокнистое сложеніе, особенно у сварочнаго желѣза.

При увеличеніи содержанія углерода до 0,5% мягкое желѣзо превращается въ твердую *сталь*; рѣзкой границы между тѣмъ и другимъ провести нельзя, такъ какъ свойства металла измѣняются постепенно; хромъ же, вольфрамъ и другіе металлы могутъ превращать въ сталь и бѣдное углеродомъ желѣзо. Важнѣйшимъ свойствомъ стали является ея большая твердость. „Естественной твердостью“ называютъ ту степень твердости, которую пріобрѣтаетъ сталь при обычномъ медленномъ охлажденіи; тогда сталь состоитъ изъ феррита и карбида; если нагрѣть сталь до-красна, до 700—750°, эти кристаллики переходятъ въ однородный растворъ (мартензитъ), который при быстромъ охлажденіи холодной водой въ такомъ видѣ и остается; сталь пріобрѣтаетъ тогда свою наибольшую твердость („стеклянная закалка“); наибольшей твердости сталь достигаетъ при 0,5—1,0% С и тогда чертитъ стекло, но зато и хрупка, почти какъ стекло. Для уменьшенія хрупкости (натяженія) сталь стеклянной закалки „отпускается“ до появленія опредѣленныхъ побѣжалыхъ цвѣтовъ: желтаго при 220°, синяго при 300°; чѣмъ выше эта температура отпуска и чѣмъ болѣе продолжительное время она поддерживается, тѣмъ значительно уменьшается хрупкость и твердость. Сталь обладаетъ большей прочностью относительно тяги, давленія и удара, чѣмъ мягкое желѣзо; она болѣе упруга, т. е. выдерживаетъ дѣйствіе большихъ силъ безъ не исчезающаго измѣненія формы; но она менѣ вязка, менѣ ковка и менѣ способна свариваться. Обработку стали должно производить всегда до ея закалки. Структура стали очень мелкозернистая; тигельная сталь обнаруживаетъ почти бархатистый изломъ. Содержаніе 1,5—2,0% углерода представляетъ границу ковкости; при дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія начинается уже область хрупкаго чугуна.

Небольшія количества *кремнія* замѣтно повышаютъ твердость и прочность желѣза, но уменьшаютъ его ковкость, такъ что мягкое желѣзо не должно содержать болѣе 0,1—0,2% Si. Очень вреденъ *фосфоръ*, примѣсъ котораго уже въ размѣрѣ 0,1% дѣлаетъ желѣзо „хладноломкимъ“—хрупкимъ и ломкимъ на холоду—и придаетъ ему крупнокристаллическое сложеніе. Не менѣ вредна и *сѣра*, растворенная въ желѣзѣ въ видѣ FeS; уже при содержаніи ея въ количествѣ 0,05—0,1% желѣзо становится „красноломкимъ“, т. е. настолько хрупкимъ при красномъ каленіи, что раскаленное желѣзо разбивается при проковкѣ или прокаткѣ. Красноломкимъ дѣлается желѣзо и отъ *кислорода*, растворяющагося въ немъ въ видѣ FeO. *Марганецъ* уменьшаетъ вредное дѣйствіе сѣры и кислорода вслѣдствіе образованія MnS или MnO; поэтому небольшое содержаніе марганца въ мягкомъ желѣзѣ и стали полезно. Вредно присутствіе небольшихъ количествъ *мышьяка*, *сурьмы* и *олова*. Содержаніе 0,4% и болѣе *мѣди* можетъ дѣлать металлъ хрупкимъ.

Весьма большое значеніе пріобрѣли многіе сплавы желѣза. Зеркальный чугунъ, ферроманганъ и ферросилицій необходимы для производства литога желѣза. *Вольфрамовая сталь*, съ содержаніемъ 5—20% W, небольшого количества Mn и 0,7—1,0% С, обладаетъ чрезвычайной твердостью; у нея велика уже естественная твердость, такъ что инструменты изъ вольфрамовой или хромовольфрамовой стали выдерживаютъ накаливаніе, не теряя твердости (сталь для быстро вращающихся инструментовъ, сильно нагрѣваемыхъ при работѣ). Эта сталь служитъ въ качествѣ инструментальной стали, напр. для обработки закаленного чугуна, но она хрупка и нековка. Сходными свойствами обладаетъ *хромовая сталь* съ 1—3% Cr. Для *марганцевой* стали нужно большее содержаніе Mn: 10—15%. *Никелевая сталь* соединяетъ въ себѣ большую вязкость съ прочностью и твердостью; она служитъ матеріаломъ для изготолвленія стволовъ орудій и панцирныхъ плитъ. Последнія раньше дѣлались по-



средствомъ свариванія двухъ плитъ: наружной—изъ твердаго литого желѣза и внутренней—изъ выдерживающаго большее растяженіе сварочнаго желѣза. Лучшими свойствами обладаютъ изготовляемыя въ послѣднее время плиты, прокатываемыя изъ никелеваго литого желѣза ( $3-6\% \text{Ni}$ ,  $0,3\% \text{C}$ ), которыя затѣмъ еще закаливаются снаружи. Для этого складываютъ наружными сторонами двѣ плиты, помѣстивъ между ними слой порошка древеснаго угля, накачиваютъ ихъ въ струѣ горящаго свѣтильнаго газа и быстро охлаждають накалившіяся наружныя поверхности плитъ; при этомъ ихъ внутреннія поверхности остаются незакаленными и сохраняютъ свою естественную вязкость; къ сожалѣнію, цѣна такихъ никелевыхъ панцирей сильно увеличивается съ каждымъ процентомъ Ni.

Относительно вліянія отдѣльныхъ примѣсей на химическія свойства желѣза: на ржавленіе при дѣйствіи морской воды и пр., —имѣется мало надежныхъ свѣдѣній; извѣстно, что большое вліяніе имѣетъ при этомъ структура металла: мягкое ковкое желѣзо ржавѣетъ легче, чѣмъ чугуны. Ржавленіе начинается по большей части тамъ, гдѣ на углахъ или на шероховатыхъ поверхностяхъ садятся пузырьки воздуха; ржавчина разбѣдаетъ также уже поврежденные мѣста; вредное дѣйствіе оказываетъ неодинаковый составъ желѣзныхъ листовъ или панциря, что бываетъ, напр., слѣдствіемъ зейгероваго болванокъ литого желѣза; результатомъ такого различія состава бываетъ возникновеніе электрическихъ напряженій, при чемъ положительно заряженные мѣста быстро окисляются. Наилучшей защитой отъ ржавленія для трубъ и проч. служить обмазка ихъ горячимъ асфальтомъ (асфальтированіе).

Примѣрный составъ нѣкоторыхъ сортовъ желѣза.

|                                                      | C           | Si          | Mn        | P                   | S                   |
|------------------------------------------------------|-------------|-------------|-----------|---------------------|---------------------|
| Мягкое сварочное желѣзо, мильбарсъ . . . . .         | 0,16%       | 0,02%       | 0,08%     | 0,08%               | Слѣды               |
| Сварочная сталь, сыропрокатная сталь . . . . .       | 0,90 „      | 0,10 „      | 0,25 „    | 0,07 „              | „                   |
| Литое желѣзо для балокъ . . .                        | 0,08—0,25 „ | до 0,02 „   | 0,4—0,6 „ | до 0,08 „           | до 0,08 „           |
| Литое желѣзо для желѣзнодорожныхъ рельсовъ . . . . . | 0,25—0,50 „ | 0,06—0,20 „ | 0,5—1,0 „ | до 0,08 „           | до 0,08 „           |
| Мартеновская сталь для фасон. литья . . . . .        | 0,20—0,60 „ | 0,20—0,60 „ | 0,5—1,0 „ | 0,1 „               | —                   |
| Тигельная сталь для инструментовъ . . . . .          | 0,70—1,20 „ | 0,10—0,20 „ | 0,1—0,3 „ | до 0,04 „           | до 0,02 „           |
| Никелевая сталь . . . . .                            | 0,30 „      | 0,17 „      | 0,72 „    | 0,03 „<br>Ni 3,07 „ | 0,03 „<br>Cu 0,04 „ |

#### М ѣ д ъ.

Съ доисторическихъ временъ стали извѣстными 6 металловъ: желѣзо, мѣдь, свинецъ, олово, серебро и золото. Мѣдь была извѣстна египтянамъ еще 6,000 лѣтъ тому назадъ; греки добывали ее въ Халкидѣ (Эвбея), откуда и названіе *χαλκός*, римляне—на Кипрѣ (*aes cyprium*) и въ Испаніи. Въ средніе вѣка мѣдноплавильные заводы существовали въ Швеціи (Фалунъ), въ Венгріи, въ Рудныхъ

горахъ и на Гарцѣ; въ настоящее время далеко впередъ всѣхъ странъ на земномъ шарѣ по производству черной или сырой мѣди стоятъ С.-А. Соединенные Штаты (Монтана, Верхнее озеро). Въ 1906-мъ году міровое производство черной мѣди составляло 733,000 тоннъ (въ 1894 г. 330,000 тоннъ); изъ этого количества на Соед. Штаты приходится 59<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, 10<sup>0</sup>/<sub>100</sub> — на Англію (только изъ привозныхъ рудъ), по 8—5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> — на Мексику, Испанію, Японію, Австралію и Чили; Германія произвела 32,300 тоннъ (4,4<sup>0</sup>/<sub>100</sub>), въ томъ числѣ 18,100 т. въ Мансфельдѣ и 11,600 т. изъ привозныхъ рудъ. Изъ всего добытаго количества мѣди Германія потребила 21<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, Англія 15<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, Франція 9<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Цѣны въ теченіе 10 лѣтъ колебались между 900—1,700 марокъ за тонну.

*Мѣдныя руды.* Самородная мѣдь находится въ большихъ залежахъ около Верхняго озера, въ видѣ мѣднаго песка въ Чили, но только въ небольшихъ количествахъ. — *Красная мѣдная руда* (купритъ),  $\text{Cu}_2\text{O}$  — въ Сѣверной Америкѣ. — *Малахитъ*,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  и *мѣдная лазурь*,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  — на Уралѣ. — *Мѣдный колчеданъ*, халкопиритъ,  $\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ , въ чистомъ видѣ содержитъ 34,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Cu и представляетъ собой наиболѣе важную мѣдную руду, встрѣчающуюся по большей части вмѣстѣ съ желѣзнымъ колчеданомъ, цинковой обманкой и свинцовымъ блескомъ и содержащую As, Sb, Ag и Au. — Пиритъ, содержащій мѣдь (1—4<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Cu), находится въ значительныхъ залежахъ въ Испаніи и Португаліи. *Мѣдный сланецъ* встрѣчается въ Мансфельдѣ и представляетъ собой битуминозный глинистый сланецъ, содержащій мѣдный колчеданъ; мѣди въ немъ 2—3<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. — Мѣдный блескъ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , содержитъ 79,8<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Cu. — Пестрая мѣдная руда имѣетъ составъ,  $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ . — Блѣлая руда,  $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , въ которомъ мѣдь частью замѣщена Ag, Hg, Pb, Zn, а сурьма мышьякомъ.

Полученіе мѣди происходитъ обыкновенно сухимъ путемъ, посредствомъ старинныхъ эмпирическихъ процессовъ обжиганія и выплавки; въ послѣднее время стали часто пользоваться мокрымъ способомъ полученія мѣди, а для очистки металла примѣняютъ электролизъ. Помимо тѣхъ рѣдкихъ случаевъ, когда имѣются самородная мѣдь или руды, состоящія изъ чистыхъ окисловъ мѣди и легко восстанавливающіяся углемъ, при сѣрнистыхъ рудахъ сначала дѣло сводится къ выдѣленію болѣе чистой сѣрнистой мѣди, „купферштейна“, и къ отдѣленію его отъ желѣза, всегда преобладающаго въ такихъ рудахъ. Руда обжигается до такой степени, чтобы въ ней оставалось количество сѣры, соответствующее содержанію мѣди; тогда при плавкѣ сѣра соединяется только съ мѣдью, къ которой она имѣетъ большее сродство, чѣмъ къ желѣзу (Pb, Zn), тогда какъ желѣзо въ видѣ закиси соединяется съ кремневой кислотой и переходитъ въ шлакъ. При помощи этого способа можно еще съ выгодой извлекать нѣсколько процентовъ мѣди изъ пиритовъ. Обогащенный въ случаѣ необходимости купферштейнъ подвергается затѣмъ окончательному обжиганію и при выплавкѣ даетъ неочищенный металлъ въ видѣ „черной мѣди“, которая еще должна подвергнуться очисткѣ, или „рафинированію“. Можно пользоваться также различнымъ средствомъ кислорода къ мѣди и желѣзу для раздѣленія этихъ металловъ; если руду подвергнуть полному обжигу и плавить окислы съ углемъ и кремневой кислотой, то въ металлъ восстанавливается преимущественно мѣдь, а желѣзо остается окисленнымъ въ видѣ силиката закиси; однако такое отдѣленіе идетъ значительно менѣе гладко, чѣмъ отдѣленіе посредствомъ превращенія въ сѣрнистое соединеніе.

Существуетъ нѣсколько видовъ сухого процесса: нѣмецко-шведскій, англійскій, американскій и процессъ съ помощью конвертора, но на практикѣ они встрѣчаются въ различныхъ комбинаціяхъ; весьма часто также производство мѣди ведется вмѣстѣ съ производствомъ свинца и серебра, такъ что мѣдно-плавильные заводы имѣютъ сложный характеръ, въ которомъ химику часто не легко бываетъ разобраться.

## 1. Получение купферштейна.

По немецкому и шведскому способу сѣрнистая мѣдная руда подвергается *частичному* обжиганію и затѣмъ плавится въ шахтной печи съ углемъ и съ кремнекислыми плавнями на купферштейнъ, въ значительной мѣрѣ состоящій изъ сѣрнистой мѣди,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . По *английскому* способу руда точно такъ же подвергается *частичному* обжиганію, а затѣмъ сплавляется въ пламенной печи безъ непосредственной прибавки угля. Новый *американскій* способъ состоитъ въ соединеніи обжиганія и плавки въ одну операцію, производимую въ шахтной печи съ воздушнымъ дутьемъ.

*Обжиганіе.* Желѣзный и мѣдный колчеданъ совершенно освобождаются отъ сѣры посредствомъ осторожнаго и непрерывнаго обжиганія; сѣра улетучивается въ видѣ  $\text{SO}_2$ , образующіяся отчасти сѣрнокислыя соединенія разлагаются при болѣе сильномъ накаливаніи на окиселъ и  $\text{SO}_3$ , при чемъ сѣрнокислая мѣдь разлагается труднѣе, чѣмъ сѣрнокислое желѣзо. Цинковая обманка отдаетъ сѣру легче, чѣмъ мѣдный колчеданъ; напротивъ, свинцовый блескъ всегда образуетъ довольно большое количество сѣрносвинцовой соли, труднѣе разлагающейся при накаливаніи. Мышьякъ и сурьма улетучиваются отчасти при обжиганіи въ видѣ окисловъ, а мышьякъ—также въ видѣ  $\text{As}_2\text{S}_3$ ; часть же остается въ видѣ мышьяковой и сурьмяной кислотъ въ обожженномъ матеріалѣ. При недостаточномъ обжиганіи въ обожженной рудѣ будутъ находиться сѣрнистыя соединенія, окислы, сѣрнокислыя, мышьяково- и сурьмянокислыя соединенія, кромѣ того, силикаты и соединенія Ca, Ba и Mg изъ пустой породы.

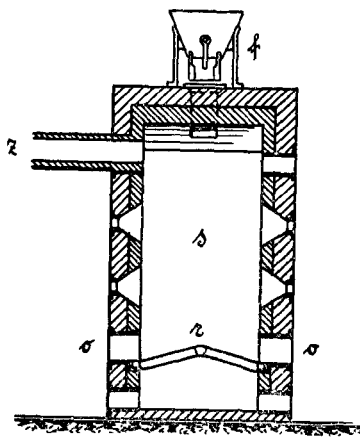


Рис. 248.

Обжиганіе производится въ кучахъ, стойлахъ, шахтныхъ, пламенныхъ и муффельныхъ печахъ. Конструкція печей играетъ въ данномъ случаѣ большое значеніе, тотъ или другой выборъ опредѣляется свойствами рудъ и весьма важнымъ вопросомъ о выпускѣ дымовыхъ газовъ; въ населенныхъ мѣстностяхъ, напр., не можетъ быть и рѣчи о прямомъ выпускѣ въ воздухъ газовъ, содержащихъ сѣрнистую кислоту. Въ настоящее время, гдѣ только возможно, заводы, вырабатывающіе мѣдь или цинкъ, соединяютъ съ заводами сѣрной кислоты.

*Обжиганіе въ кучахъ* представляетъ собой одинъ изъ наименѣ совершенныхъ способовъ обжиганія, такъ какъ при немъ вся сѣра (а также As, Sb) переходитъ въ воздухъ въ видѣ  $\text{SO}_2$ , губительно дѣйствуя на окружающую растительность; кромѣ того, трудно регулировать степень обжиганія. Къ нему прибѣгаютъ въ случаѣ богатыхъ свинцомъ и бѣдныхъ сѣрой рудъ, когда другіе способы обжиганія не пригодны или слишкомъ дороги (Юліус- и Софіенгютте у Гослара). На сухой, утрамбованной площади, покрытой настилкой изъ дровъ, закладываются куски руды кучей, напр., съ поверхностью въ  $8 \times 10$  метровъ и высотой 2 метра, въ видѣ усѣченной пирамиды; сверху кучу накрываютъ слоемъ мелкой руды (шлаха) и зажигаютъ снизу. Сѣра постепенно въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ выгораетъ, часть ея, не подвергшаяся сгоранію, сгущается въ крышѣ кучи и можетъ быть оттуда извлечена. Большіе недостаточно обожженные куски подвергаются второму и третьему обжиганію въ кучахъ, помѣщенныхъ подъ крышей. — *Стойлами* называютъ такія же кучи руды, но окруженные невысокими стѣнами, снабженныя спереди отверстіями для тяги воздуха и, кромѣ того, вытяжной трубой.

Обжиганіе въ шахтныхъ печахъ позволяетъ перерабатывать газы, выдѣляющіеся при обжигѣ, на сѣрную или жидкую сѣрнистую кислоту. Обжиганіе совершается безъ угля, такъ какъ сѣра при горѣніи развиваетъ достаточно тепла, но ея поэтому должно быть не менѣе 20—25%. Для богатыхъ сѣрой рудъ, содержащихъ, главнымъ образомъ, желѣзный колчеданъ, примѣняются обыкновенно *тиритныя* печи (стр. 48); болѣе бѣдные сѣрой, мѣдные

колчеданы въ большихъ кускахъ обжигаются въ шахтныхъ печахъ, называемыхъ *кильнами*. На рис. 248 изображенъ кильнъ (Океръ, Фрейбергъ): шахта въ 4 метра вышины и сѣченіемъ въ  $1,2 \times 2,5$  м. имѣетъ внизу сѣдлообразную колосниковую рѣшетку *r*, на которую изъ *f* засыпаютъ въ большихъ кускахъ руду. Воздухъ входитъ снизу черезъ колосники, а печные газы уходятъ по трубѣ *z* на заводъ сѣрной кислоты; огарки извлекаются черезъ отверстія *o*. Подобно пиритнымъ печамъ, кильны также комбинируются по нѣскольку въ одну систему. Только бѣдный свинцомъ мѣдный колчеданъ можетъ быть обожженъ въ этой печи до соответствующаго мѣди содержанія сѣры, напр. до 7% S; болѣе богатыя свинцомъ руды, какъ напр., раммельсбергская руда (Океръ), требуетъ еще добавочнаго обжиганія въ кучахъ.

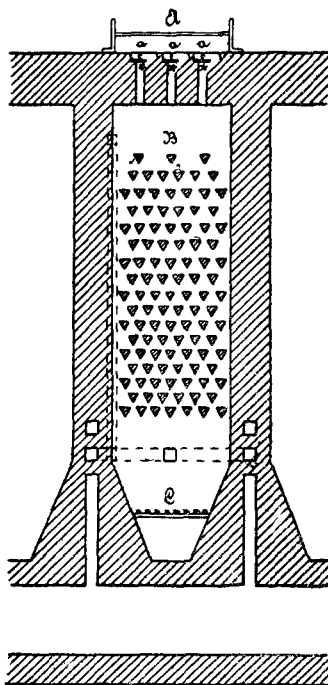


Рис. 249.

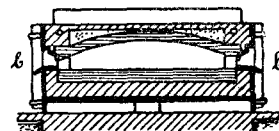


Рис. 250.

*Рудная мелочъ*, шликъ, обжигается въ особыхъ печахъ для мелочи, изъ которыхъ наиболѣе распространена печь Малетра (стр. 48); на рис. 249 изображена шахтная печь для колчеданной мелочи Герстенгоффера; въ этой печи расположено нѣсколько рядовъ горизонтальныхъ треугольных глиняныхъ брусковъ, по которымъ медленно пересыпается доставляемая распределительными валиками колчеданная мелочъ. Снизу навстрѣчу идетъ токъ воздуха; печные же газы уходятъ изъ верхней части шахты и поступаютъ сначала въ обширныя камеры для осажденія рудной пыли; камеры эти безусловно необходимы при обжиганіи колчеданной мелочи.

Лучше всего идетъ обжиганіе всякихъ сѣрныхъ рудъ въ пламенныхъ печахъ: въ нихъ легче всего достигнуть опредѣленной степени обжига; но, съ другой

стороны, для нихъ требуется измельченная руда и, кромѣ того, онѣ не даютъ возможности использовать (на изготовленіе  $SO_4H_2$  или  $SO_2$ ) печные газы, которые настолько бываютъ разбавлены воздухомъ, что содержаніе въ нихъ  $SO_2$  опускается до 1% и еще ниже.

На рис. 250 и 251 изображена весьма часто примѣняемая для обжига мѣдныхъ, свинцовыхъ и цинковыхъ рудъ *пламенная перекатная печь* (съ поступательнымъ перегребаніемъ) въ горизонтальномъ и вертикальномъ разрѣзѣ.

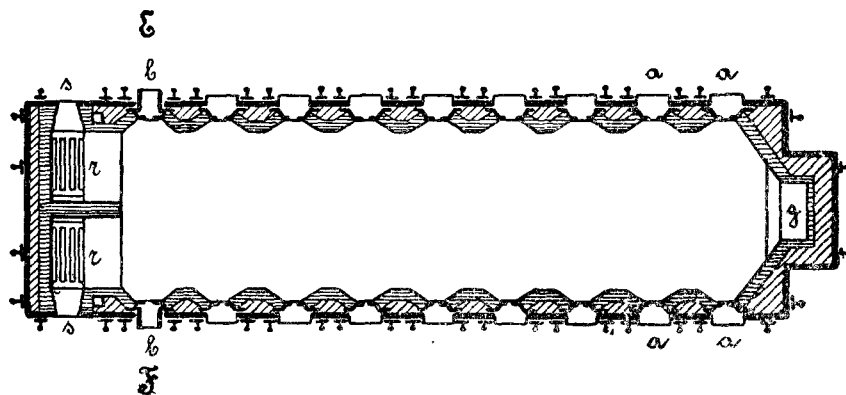


Рис. 251.

На ровный печной подъ шириной въ 3—4 метра и длиной въ 10—20 м. рудная мелочъ поступаетъ съ одного конца черезъ отверстія у *aa*; черезъ рабочія отверстія, расположенныя по обѣимъ длиннымъ сторонамъ печи, рабочіе медленно передвигаютъ руду по направленію къ топкѣ, постоянно перемѣшивая ее; обожженная руда выбирается у *bb*; *rr* суть двѣ плоскія топочныя рѣшетки; дымоходъ *g* отводитъ газы сначала въ камеры для

осаждения пыли. Въ Соединенныхъ Штатахъ вслѣдствіе очень высокой заработной платы обжиганіе ведется въ пламенныхъ печахъ, въ которыхъ или рудная мелочь передвигается въ печи чисто механическимъ путемъ, или же подъ печи дѣлается подвижнымъ.

*Муффельныя* печи примѣняются въ Германіи для обжиганія мѣднаго колчедана (Окерь) и, главнымъ образомъ, цинковой обманки (см. стр. 49). Ихъ можно рассматривать какъ печи непрерывнаго дѣйствія съ закрытымъ нагревательнымъ пространствомъ, въ которыхъ послѣднее отдѣлено отъ пламенныхъ газовъ и вслѣдствіе этого газы, развивающіеся при обжиганіи, не разбавляются печными газами и могутъ быть перерабатываемы на серную кислоту. Такъ какъ въ нихъ имѣетъ мѣсто не прямое нагреваніе, то затрата топлива въ нихъ значительно болѣе, чѣмъ въ открытыхъ пламенныхъ печахъ.

*Плавка* обожженного мѣднаго колчедана на *купферштейнѣ* производится по „нѣмецкому способу“ въ шахтныхъ печахъ на коксѣ и съ добавкой силикатныхъ флюсовъ. Мѣдь должна собираться въ „штейнѣ“ въ видѣ полусѣрнистой мѣди,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , желѣзо же большей частью — перейти въ видѣ силиката въ шлакъ. Содержаніе серы въ обожженной рудѣ должно быть нѣсколько большее, чѣмъ сколько соответствуетъ содержанію мѣди, во избѣжаніе перехода мѣди въ шлакъ. Если руда была слишкомъ сильно обожжена, прибавляютъ нѣсколько необожженной руды по расчету: если мало обожжена, то прибавляютъ кислородной руды. При рудахъ съ основнымъ характеромъ пустой породы прибавляютъ кварца и глины; при богатыхъ кварцемъ рудахъ примѣшиваютъ остающіеся при полученіи штейна основные шлаки, богатые желѣзомъ и содержащіе мѣдь. Топливомъ обыкновенно служитъ коксъ.

При этой плавкѣ окись мѣди, реагируя съ сѣрнистымъ желѣзомъ, даетъ сѣрнистую мѣдь и окись (закись) желѣза: послѣдняя, соединяясь съ кремнекислотой, даетъ силикатъ закиси желѣза. Сѣрнокислые соли мѣди и желѣза восстанавливаются углемъ въ сѣрнистыя соединенія;  $\text{CuO}$  восстанавливается С или  $\text{CO}$  въ металлическую мѣдь, которая съ  $\text{FeS}$  даетъ сѣрнистую мѣдь и желѣзо; это желѣзо переходитъ въ штейнъ. До тѣхъ поръ, пока въ рудѣ находится сѣрнистое желѣзо, мѣдь не переходитъ въ шлакъ. Свинецъ переходитъ въ штейнъ, главнымъ образомъ, въ видѣ сѣрнистаго соединенія (см. стр. 569); то же дѣлаетъ и серебро; цинкъ шлакуется или улетучивается. Сурьмяная и мышьяковая кислота восстанавливаются и переходятъ въ штейнъ или испаряются; большія же количества As могутъ образовывать съ Cu и т. д. особые сплавы „шпейсы“. Штейнъ долженъ содержать 30—45% Cu; шлаки должны быть легкоплавкими, дабы они могли легко отдѣляться отъ штейна. Температуру слѣдуетъ держать возможно низко, иначе желѣзо начнетъ обильно восстанавливаться (стр. 539) и тогда въ печи образуются „жуки“, или же весь штейнъ затвердѣетъ слишкомъ рано.

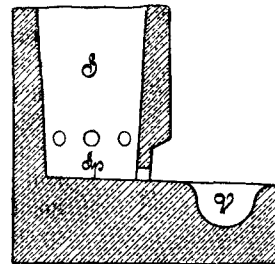


Рис. 252.

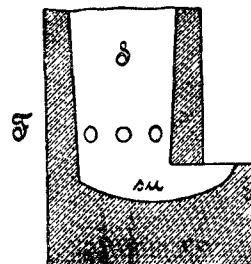


Рис. 253.

Шахтные печи, примѣняемыя для плавки на штейнъ, суть небольшія доменные печи, въ 5—8 метровъ высоты; при большомъ содержаніи желѣза въ рудѣ онѣ должны быть ниже, во избѣжаніе усиленнаго восстановленія желѣза. Разрѣзъ печей можетъ быть круглымъ, овальнымъ или четырехугольнымъ; сверху шахта нѣсколько расширена. Снизу приводятся нѣсколькими фурмами воздухъ. Устройство нижняго затвора бываетъ разное: иногда оно такое, какъ у „тигельной“ печи (современныя домы для выплавки чугуна); примѣромъ ея можетъ служить печь для выплавки свинца, изображенная на стр. 568. Въ другихъ случаяхъ печь устраиваютъ по типу „шпурфеновъ“ — шпуровыхъ печей (рис. 252); въ нихъ штейнъ и шлаки постоянно стекаютъ по наклонной площади — „шпур“ *sp* — въ подставленный приемникъ V, въ которомъ происходитъ раздѣленіе штейна и шлаковъ на отдѣльные слои. Во избѣжаніе преждевременнаго застыванія, эти приемники устраиваются крытыми,

подвижными и снабжаются стокомъ для шлаковъ. (Старые шпурфены съ двумя попеременно используемыми сборниками назывались очковыми печами). Иногда печи устраиваются также по типу зумпфеновъ, гнѣздовых печей (рис. 253), въ основаніи которыхъ имѣется доступный снаружи зумпфъ—углубленіе, гдѣ собирается расплавленный матеріалъ.

На ряду съ этими старыми и новыми шахтными печами, сложенными изъ шамотовыхъ камней, начинаютъ все болѣе и болѣе завоевывать почву весьма интересные американскія *уотеръ-джэкетъ*-печи, т. е. печи съ водянымъ кожухомъ (рис. 254). Стѣнки этой печи двойныя, изъ ковкаго желѣза; между ними протекаетъ охлаждающая ихъ вода, которая входитъ у *d* и выходитъ у *e*. Дно этой печи представляетъ собой шамотовый тигель *a* съ жолобомъ для стока шлаковъ *b*; *cc*—фурмы. Вся печь поставлена на желѣзныхъ столбахъ; высота ея до колошника достигаетъ 4 метровъ. Другія *уотеръ-джэкетъ*-печи обладаютъ большими размѣрами и въ сѣченіи четырехугольны.

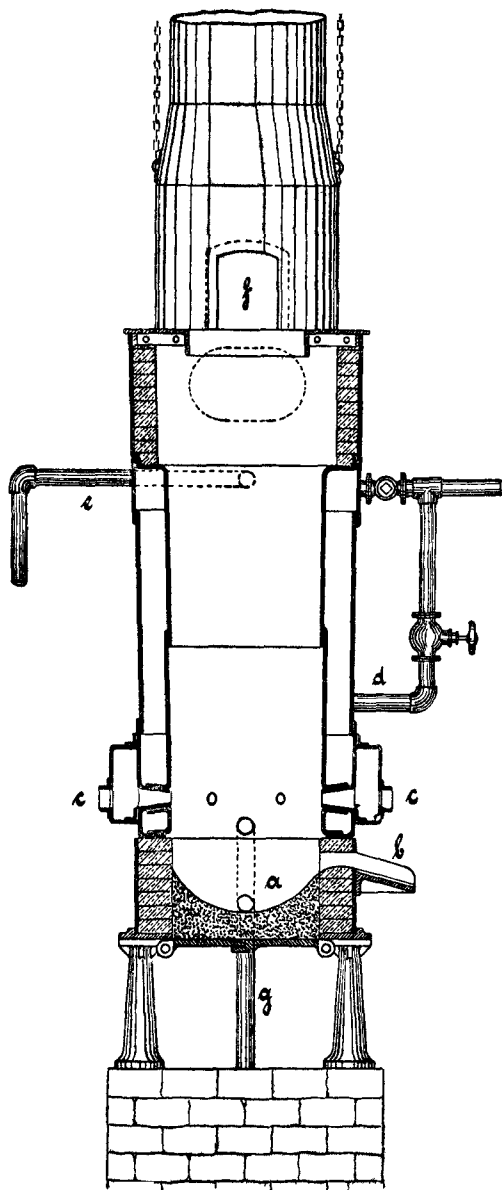
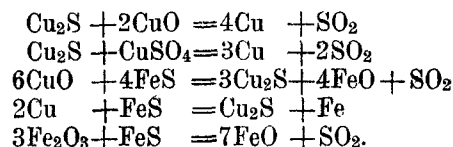


Рис. 254.

*Англійскій* способъ выплавки характеризуется выплавкой въ *пламенныхъ печахъ*. Не вполне обожженные (какъ и при нѣмецкомъ способѣ) руды плавятъ въ пламенной печи на кварцевомъ поду съ прибавкой небольшого количества флюсовъ, но безъ подмѣсы угля. При этомъ происходятъ слѣдующія реакціи:



Возстановляющимъ агентомъ въ данномъ случаѣ является *сѣра*; выделяются большія количества  $\text{SO}_2$  и желѣзо шлакуется въ видѣ силиката закиси. Послѣ того какъ нагрузка печи при перемѣшиваніи расплавилась и выдѣленіе  $\text{SO}_2$  прекратилось, нагреваніе усиливаютъ (реакція  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$  — эндотермична) настолько, что плавъ становится жидкимъ и штейнъ и шлаки раздѣляются; послѣдніе спускаютъ со штейна, который затѣмъ выпускается изъ печи въ жидкомъ видѣ.

Рис. 255 и 256 изображаютъ пламенную печь для плавки купферштейна (и рафинированія мѣди). За топкой съ колосниковой рѣшеткой *f* для длиннопламеннаго каменнаго угля съ шуровальнымъ отверстіемъ *S* слѣдуетъ порогъ *fb* и овальное (а также четырехугольное) нагревательное пространство *h*, подъ котораго тщательно изготовленъ изъ молотаго кварца, песку или изъ кварцевыхъ камней; подъ этотъ установленъ на столбахъ такъ, что входящій снизу воздухъ можетъ охлаждать его. Напротивъ топки съ противоположнаго конца находится главное рабочее отверстіе *a*, черезъ которое также выпускаются шлаки; засыпка матеріала въ печь производится сверху черезъ *ag* (остальныя боковыя отверстія играютъ

роль при рафинированіи мѣди, стр. 560). Направленный впередъ дымоходъ уводитъ печные газы въ дымовую трубу *e*.

*Американскій способъ* плавки—pyritic smelting—находящійся еще въ періодѣ разработки, соединяетъ обжиганіе руды и плавку на штейнѣ въ одну операцію. Богатыя сѣрой, пиритами, мѣдныя руды въ видѣ кусковъ выплавляются прямо или же съ прибавкой кварцевыхъ флюсовъ въ низкихъ доменныхъ печахъ съ горячимъ дутьемъ; выгорающая при этомъ сѣра доставляетъ настолько тепла, что приходится прибавлять всего 3—5% кокса. Часть сѣры успѣваетъ улетучиться, не подвергшись сгоранію; химическіе процессы, въ сущности, тѣ же, что и при англійскомъ способѣ.

## 2. Черная или неочищенная мѣдь.

Полученный различными способами купферштейнъ — *роштейнъ* — содержитъ обыкновенно, вмѣстѣ съ большимъ количествомъ желѣза, лишь 30—40% мѣди, а также нѣкоторые количества Pb, As, Sb, Zn и пр.; повторнымъ обжиганіемъ и сплавленіемъ въ пламенной печи онъ сначала обогащается, при чемъ въ немъ повышается содержаніе  $\text{Cu}_2\text{S}$  и такимъ образомъ получается *концентрированный купферштейнъ*—шпурштейнъ—съ 60—75% Cu; образующійся при этомъ шлакъ содержитъ довольно значительныя количества мѣди и примѣняется при новой плавкѣ руды. Концентрированный купферштейнъ путемъ дальнѣйшаго обжиганія и плавленія превращается въ неочищенный металлъ, въ неочищенную или черную мѣдь.

Эти процессы при нѣмецкомъ и англійскомъ способахъ также ведутся различно. По первому способу штейнъ обжигается въ печахъ-кильнахъ—до полного выдѣленія сѣры (при этомъ легко начинается плавленіе), а потомъ обжигъ ведется въ кучахъ; или же перемолотый штейнъ обжигается въ отражательныхъ перекатныхъ печахъ. Продуктъ обжига, состоящій уже, главнымъ образомъ, изъ окиси мѣди и окиси желѣза, плавится на мѣдь съ коксомъ и небольшими прибавками (напр., съ прибавкой шлаковъ, остающихся отъ рафинированія мѣди); плавка производится въ низкихъ шахтныхъ печахъ

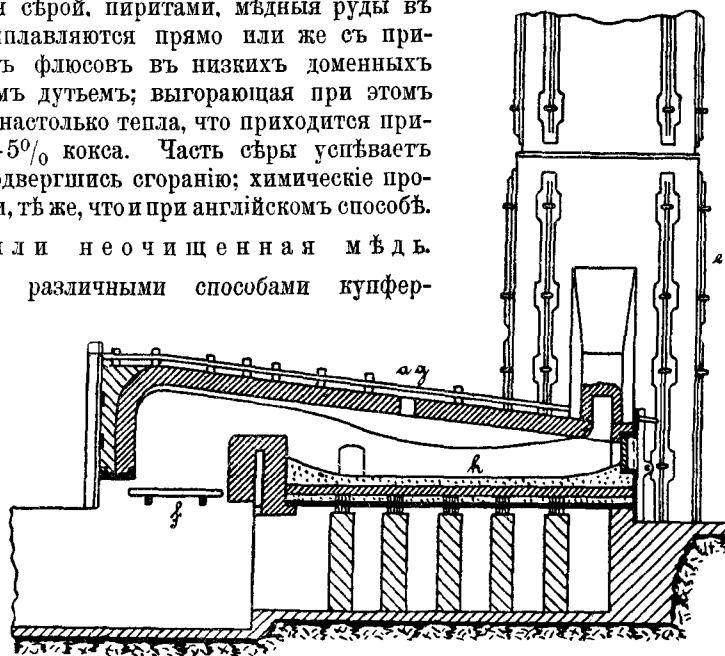


Рис. 255.

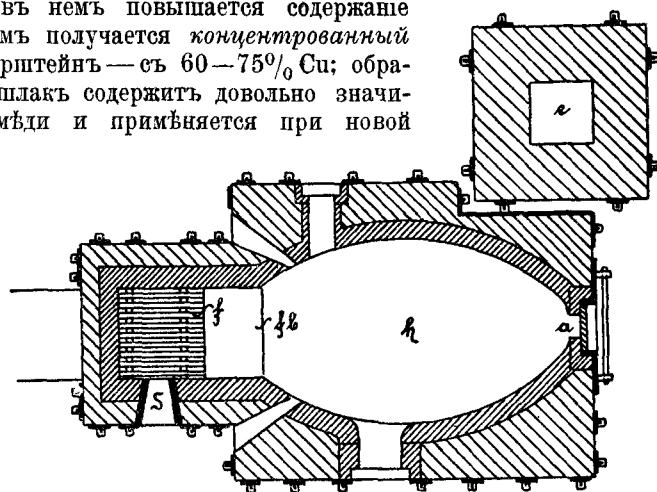
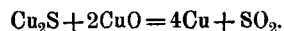


Рис. 256.

съ дутьемъ, напр., въ шпуровыхъ печахъ (стр. 557). Возстановленіе желѣза должно по возможности итти только до закиси желѣза, которая, образуя силикатъ, переходитъ въ шлакъ; чтобы при этомъ не переходило въ шлакъ большого количества мѣди, необходимо, чтобы насадка содержала еще 2—3% S. Эта сѣра образуетъ нѣкоторое количество  $\text{Cu}_2\text{S}$ , которая на выпущенной изъ печи расплавленной мѣди собирается сверху въ видѣ тонкаго слоя „дюнштейна“.

Англійскій способъ состоитъ въ полученіи черной мѣди изъ купферштейна безъ повторнаго обжиганія; купферштейнъ безъ всякихъ прибавокъ долго накаливается въ окислительномъ пламени пламенной печи, при чемъ онъ отчасти обжигается, и затѣмъ сплавляется въ болѣе сильномъ огнѣ. Металлъ возстановляется преимущественно вслѣдствіе слѣдующей реакціи:



Обжиганіе и плавка повторяется нѣсколько разъ, но всегда въ видѣ одной операціи.

*Процессъ бессемерованія мѣди.* Бессемеровскій конверторъ, оказавшійся столь пригоднымъ въ металлургіи желѣза, съ большимъ успѣхомъ примѣняется вмѣсто пламенной печи и для полученія сырой мѣди изъ купферштейна, но не прямо изъ рудъ. Жидкая сѣрнистая мѣдь отчасти освобождается отъ сѣры посредствомъ вдуванія воздуха; затѣмъ  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$  вступаютъ въ реакцію, а закись желѣза переходитъ въ шлакъ съ кислой футеровкой конвертора, состоящей изъ содержащаго глину кварца. Теплоты сгорания сѣры достаточно для поддержанія въ жидкомъ состояніи всей нагрузки при температурѣ 1.000—1.250°; однако сопла устраиваются нѣсколько выше дна, такъ что воздухъ вдувается прямо въ купферштейнъ, а не въ собирающуюся внизу сырую мѣдь; на рис. 257 видны отверстія сопла у с. Купферштейнъ долженъ содержать не менѣе 45—55% Cu; онъ наливается въ конверторъ прямо изъ шахтной или пламенной печи или же предварительно расплавляется въ вагранкѣ.

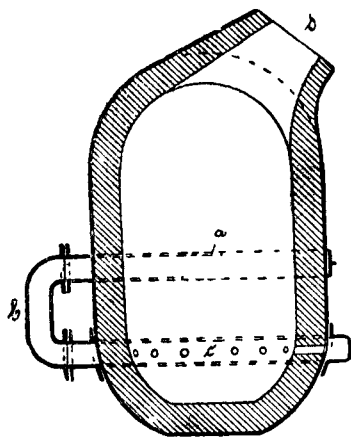


Рис. 257.

Операція длится 1—1½ часа. Сначала сгораетъ ж и переходитъ въ шлакъ желѣзо и выделяются струи  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Затѣмъ конверторъ переворачиваютъ и сливаютъ шлаки; послѣ этого дутье продолжается и происходитъ возстановленіе мѣди; при слишкомъ продолжительномъ дутьѣ получающаяся мѣдь содержитъ закись мѣди. Шлакъ, содержащій 1—2% Cu, снова переплавляется. Способъ этотъ пригоденъ лишь для очень большихъ заводовъ. 3 конвертора, въ каждый изъ которыхъ загружается по 3 тонны, могутъ давать 30 тоннъ сырой мѣди въ день. Выделяющіеся кислые пары съ трудомъ поддаются конденсаціи.

### 3) Рафинированіе черной мѣди.

*Черная, сырая мѣдь* есть продуктъ чернаго цвѣта, содержащій обыкновенно около 90% Cu вмѣстѣ съ переменными количествами сѣры, желѣза, Pb, Zn, Ni, Co, Bi, Ag, As и Sb; въ такомъ видѣ она не годна въ дѣло, но всегда требуетъ рафинированія. Болѣе чистая бессемеровская сырая мѣдь съ 96—99% Cu обыкновенно сейчасъ же подвергается электролитической рафинировкѣ; получаемая же по старому способу черная мѣдь сначала подвергается дальнѣйшей обработкѣ сухимъ путемъ. По англійскому способу ее сплавляютъ въ окислительномъ пламени пламенной печи, при чемъ имѣющіеся въ ней въ видѣ примѣсей металлы окисляются и отчасти улетучиваются; такому окисленію существенно содѣйствуетъ растворенная въ мѣди закись мѣди. Содержащая закись мѣди „переспѣлая“ сырая мѣдь возстановляется затѣмъ съ прибавкой угля въ той же самой печи, пока не получится тягучая, не содержащая окисла.



„рафинированная мѣдь“. Достигнуть полного удаленія постороннихъ примѣсей не удается. Такимъ же образомъ очищается мѣдь, полученная мокрымъ путемъ, и самородная мѣдь.

*Рафинировочная пламенная печь* устривается такъ же, какъ печь, изображенная на стр. 559; подъ печи дѣлается изъ кварца. Сначала сплавляется черная мѣдь безъ прибавокъ въ струѣ воздуха, входящаго съ обѣихъ сторонъ пламеннаго порога; летучіе окислы улетучиваются, а прочіе переходятъ въ шлакъ съ  $\text{SiO}_2$  изъ пода; шлакуется также нѣкоторое количество  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Въ теченіе слѣдующаго періода, „періода кипѣнія“, металлическая ванна сильно бурлитъ ( $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuS} = 5\text{Cu} + \text{SO}_2$ ); когда бурленіе ослабляется, металлъ помѣшиваютъ деревянными жердями для уплотненія пузырчатой массы; это—такъ называемое „первое выдразниваніе“; газы обугливающагося дерева способствуютъ удаленію  $\text{SO}_2$ . Затѣмъ, прикрывъ поверхность расплавленнаго металла слоемъ угольнаго порошка и закрывъ дверцы печи, производятъ „второе выдразниваніе“ для возобновленія имѣющейся закиси мѣди. Окисленіе и возобновленіе повторяются, пока взятая проба не окажется обладающей надлежащимъ цвѣтомъ, тягучестью и изломомъ. Готовая рафинированная мѣдь вычерпывается или выпускается и отливается въ штыки; она нѣсколько пориста отъ присутствія въ ней газовъ  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и содержитъ  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — Получаемое при этомъ небольшое количество шлака, весьма богатаго мѣдью, идетъ опять на купферштейнъ. Мансфельдская рафинированная мѣдь имѣетъ, напр., слѣдующій составъ:

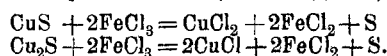
|                   | Литая  | Прокатанная |
|-------------------|--------|-------------|
| Cu . . . . .      | 99,5 % | 99,3 %      |
| Co + Ni . . . . . | 0,3 „  | 0,4 „       |
| As . . . . .      | 0,02 „ | 0,05 „      |
| Fe . . . . .      | 0,03 „ | слѣды       |
| Pb . . . . .      | 0,02 „ | 0,2 %       |
| Ag . . . . .      | 0,03 „ | 0,02 „      |

#### 4) Полученіе мѣди мокрымъ путемъ.

Мокрымъ путемъ мѣдь получается или изъ очень бѣдныхъ рудъ—до  $1\frac{1}{2}\%$   $\text{Cu}$  и ниже, или же изъ богатыхъ мѣдью металлургическихъ продуктовъ, если изъ нихъ одновременно добываются благородные металлы, о чемъ говорится въ отдѣлѣ о серебрѣ. Весьма старымъ является способъ полученія мѣди мокрымъ путемъ, состоящій въ выдѣленіи ея изъ такъ называемой рудничной воды посредствомъ металлическаго желѣза; при этомъ мѣдь осаждается въ видѣ порошка „цементной мѣди“, а эквивалентное количество желѣза переходитъ въ растворъ. — Въ настоящее время особенное значеніе имѣетъ способъ извлеченія изъ сѣрнистыхъ рудъ, содержащихся въ нихъ небольшихъ количествъ мѣди, напр. изъ испанскихъ и португальскихъ пиритовъ съ  $1\text{—}4\frac{1}{2}\%$   $\text{Cu}$  (ср. стр. 49); въ этомъ отношеніи важны слѣдующіе три способа:

а) Въ Рио-Тинто пириты дробятся на не особенно мелкіе куски, складываются подъ открытымъ небомъ въ кучи по 100,000 тоннъ съ устроенными въ нихъ воздушными каналами; затѣмъ кучи поливаютъ водой и оставляютъ выветриваться на нѣсколько лѣтъ. — Сначала окисляется  $\text{FeS}_2$  въ сѣрнокислую соль и свободную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; сѣрнокислое желѣзо окисляется сѣрнистую мѣдь; присутствіе влаги необходимо: при благоприятныхъ условіяхъ кучи могутъ нагрѣться до воспламененія. Отъ времени до времени кучи пересыпаются и выщелачиваются водой; въ теченіе трехъ лѣтъ получается до 75% имѣющейся въ рудѣ мѣди. Щелокъ, содержащій, напр., 4 гр.  $\text{Cu}$ , 21 гр.  $\text{Fe}$ , 10 гр. свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,3 гр.  $\text{As}$  въ 1 литрѣ, для возобновленія соли окиси желѣза въ соль закиси фильтруется черезъ слой свѣжаго колчедана, а затѣмъ изъ него желѣзомъ осаждается мѣдь. Остатки распавшагося, но въ прочихъ отношеніяхъ не измѣненнаго пирита, содержащаго 45—49%  $\text{S}$  и еще 0,1—0,5%  $\text{Cu}$ , поступаютъ на наши заводы сѣрной кислоты.

б) Пириты дробятся на не особенно мелкіе куски, складываются въ кучи и повторно выщелачиваются растворомъ хлорнаго желѣза (способъ Дѣтша):



Полухлористая мѣдь растворяется въ растворѣ хлористаго желѣза. Послѣ осажденія мѣди растворъ хлористаго желѣза снова превращается посредствомъ пропусканія хлора въ хлорное желѣзо. При этомъ способѣ также остается пиритъ, представляющій превосходный сырой матеріалъ для производства сѣрной кислоты.

с) Колчеданъ обжигается сначала на заводахъ сѣрной кислоты и изъ огарковъ извлекается мѣдь. Огарки содержатъ еще 2—4% S, и мѣдь въ нихъ находится по большей части въ нерастворимой въ водѣ формѣ. Они подвергаются сначала *хлорирующему обжиганію*. Ихъ измельчаютъ, смѣшиваютъ съ 20% неочищенной каменной соли и накаливаютъ до начала краснаго каленія въ пламенныхъ печахъ—обыкновенныхъ и съ вращающимися подами (см. рис. 265, стр. 579)—или же въ закрытыхъ муфельныхъ печахъ. Сѣрнистыя соединения окисляются входящимъ воздухомъ въ сѣрнокислыя соли,  $\text{CuSO}_4$  съ  $\text{NaCl}$  даетъ  $\text{CuCl}_2$ , освобождаются  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , а послѣдній изъ  $\text{NaCl}$  выделяетъ свободный хлоръ, хлорирующий  $\text{CuS}$  и  $\text{CuO}$ ; въ концѣ концовъ около  $\frac{2}{3}$  мѣди превращаются въ  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuCl}$ . Содержаніе мѣди въ обжигаемой массѣ не должно превышать 5—6%; этому содержанію должно соответствовать количество сѣры. Улетучивающіеся кислыя пары конденсируются въ башняхъ водою, стекающей по кушкамъ кокса, наполняющаго эти башни. Затѣмъ обожженный продуктъ систематически выщелачивается съ помощью полученной въ вышеуказанныхъ башняхъ жидкой кислоты; остатки, *purple ore*, представляющіе собой почти чистую окись желѣза, поступаютъ въ доменные печи для выплавки чугуна.

Остоявшійся щелокъ осаждаютъ всегда металлическимъ желѣзомъ; осажденіе посредствомъ  $\text{Ca(OH)}_2$  обходится дороже. На 100 частей мѣди нужно 100—150 частей желѣза (чугуна, желѣзнаго лома); присутствіе свободныхъ кислотъ и солей окиси желѣза повышаетъ расходъ желѣза; измельченіе желѣза и помѣшиваніе существенно ускоряютъ осажденіе. Осаждающаяся въ видѣ порошка „цементная мѣдь“, содержащая 75—90% Cu и по большей части значительныя количества мышьяка, сплавляется и рафинируется въ пламенныхъ печахъ.—Растворы хлористой мѣди всегда содержатъ нѣкоторое количество серебра; послѣднее легко выделяется изъ такихъ мѣдныхъ растворовъ посредствомъ осажденія іодистымъ калиемъ, необходимое количество котораго вычисляется по даннымъ анализа. Щелокъ, изъ котораго осаждена мѣдь, обыкновенно уже ни на что не пригоденъ.

#### 5) Электролитическая мѣдь.

Большая часть поступающей въ продажу мѣди очищается электролитическимъ способомъ. Способъ этотъ разработанъ уже 30 лѣтъ тому назадъ, преимущественно въ Германіи (Мансфельдъ, Океръ, Гамбургъ); въ Мансфельдѣ добывается 17,300 тоннъ мѣди, рафинированной сухимъ путемъ, и 1883 тонны—электролитической; въ Окерѣ въ 1902-мъ году только электролизомъ очищено 1640 тоннъ мѣди. Способъ этотъ выгоденъ тѣмъ, что даетъ возможность простого выделения всегда сопровождающихъ мѣдь серебра и золота; все болѣе и болѣе онъ превращается въ побочный процессъ при добываніи серебра.

Работа ведется слѣдующимъ образомъ. Въ деревянную ванну, размѣромъ  $1 \times 1,5 \times 3$  метра, покрытую внутри слоемъ смолы или свинцомъ, помѣщаютъ въ качествѣ электролита кислый растворъ сѣрнокислой мѣди, содержащій въ литрѣ около 15 гр. кристаллическаго мѣднаго купороса и 5—10 гр. свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; въ ваннѣ, на служащей общимъ анодомъ полосѣ, подвѣшиваются съ параллельнымъ соединеніемъ нѣсколько плитъ сырой мѣди, рафинированной черной мѣди или бессемеровской мѣди; плиты эти имѣютъ, примѣрно, слѣдующіе размѣры:  $0,8 \times 1,0$  кв. метра поверхности и 2—4 сант. толщины. Поперемѣнно съ ними на служащей общимъ катодомъ полосѣ подвѣшиваются весьма тонкія (0,3 миллим.) катодныя пластинки изъ чистой электролитической мѣди; входящія между ними сбоку деревянные бруски удерживаютъ пластинки и плиты на разстояніи 5 сант. другъ отъ друга. Внизу ванны остается свободное пространство высотой въ 25 сант. Генераторомъ тока служитъ динамомашинка въ 50—100 вольтъ; въ цѣпь включаютъ послѣдовательно столько электролитическихъ ваннъ, чтобы

напряжение тока въ нихъ равнялось 0,15—0,4 вольтъ, при плотности тока въ 100 амперъ на 1 кв. метръ. При прохожденіи тока мѣдъ анодныхъ плитъ растворяется и осаждается на катодныхъ пластинкахъ, такъ что при такомъ электролизѣ съ „растворимымъ анодомъ“ току приходится преодолевать лишь сопротивление проводниковъ, а не поляризацию электродовъ; благодаря этому можно работать уже при напряженіи въ 0,10 вольта. Теоретически 1 амперъ въ часъ осаждаетъ  $\frac{31,6 \times 60 \times 60}{96500} = 1,18$  гр. Cu и приблизительно столько же

анодной мѣди переходитъ въ растворъ (ср. стр. 126).

Изъ анодной пластинки токъ легче всего переводить въ растворъ электроотрицательные металлы: Fe, Co, Ni, Zn, а затѣмъ Cu, As, Sb, Sn, Bi, Pb; не переходятъ въ растворъ, благодаря преобладанію мѣди, благородные металлы Ag, Au (Pb), а также сѣрнистыя соединения; всѣ они вмѣстѣ съ Cu, механически распыленной токомъ, осаждаются на днѣ въ видѣ „аноднаго шлама“. Изъ переходящихъ въ растворъ металловъ Pb сейчасъ же осаждается въ видѣ PbSO<sub>4</sub>; отчасти осаждаются также Bi, Sn, As, Pb въ видѣ солей или окисловъ. На катодѣ сначала осаждаются лишь металлическая мѣдь, обладающая наиболѣе низкимъ потенціаломъ. Осаждающаяся мѣдь химически чиста, пока въ растворѣ преобладаетъ мѣдь и имѣется достаточно свободной кислоты, если при этомъ постоянно поддерживается передвиженіе раствора и если плотность тока не велика. Если количество прочихъ металловъ въ растворѣ начинаетъ возрастать и соответственно уменьшается количество Cu и свободной кислоты, то на катодѣ могутъ отлагаться сначала Sb и As и, наконецъ, даже Fe и Cu<sub>2</sub>O; начинается также выдѣленіе H. Для сообщенія раствору движенія ванны устанавливаются террасообразно; растворъ медленно спускается при помощи сифона непрерывной струей изъ верхнихъ ваннъ въ нижнія, а обратно снизу вверхъ накачивается насосомъ; отъ времени до времени часть нечистаго раствора удаляется и замѣняется свѣжимъ кислымъ растворомъ сѣрнокислой мѣди. Чѣмъ чище анодная мѣдь и чѣмъ тщательнѣе поддерживается чистота раствора, тѣмъ больше можетъ быть плотность тока и тѣмъ быстрѣе происходитъ осажденіе. Выходъ составляетъ свыше 80% количества, теоретически соотвѣтствующаго расходу тока.

*Электролитическая мѣдь* почти химически чиста: въ Окерѣ изъ рафинированной сухимъ путемъ мѣди съ 98,5% Cu получается электролитическая мѣдь—съ 99,994% Cu; слѣды примѣсей состоятъ изъ Sb, As, Ag, S и O. Такая мѣдь еще не вполне плотна и потому должна быть переплавлена. Эльморъ готовитъ трубы безъ шва, получая ихъ осажденіемъ мѣди на трубчатыхъ катодахъ и увеличивая затѣмъ плотность металла при помощи агатовыхъ вальцовъ. *Анодный шламъ*, содержащій около 50% серебра, перерабатывается на благородные металлы (стр. 575).

До сихъ поръ не удалось получить металлическую мѣдь путемъ электролиза изъ сѣрнистой мѣди (купферштейна). Не вошли также въ практику и предложенные Сименсомъ и Гальске, Гепфнеромъ и др. способы переведенія мѣди мокрымъ путемъ прямо изъ руды въ растворъ и электролитического осажденія ея изъ такихъ растворовъ.

## Мѣдь и ея сплавы.

Мѣдь—красный металлъ, удѣльнаго вѣса 8,5—8,9; точка плавленія ея 1085°; она мягче ковкаго желѣза, очень тягуча, весьма хорошо проводитъ тепло и электричество; для литья она малопрігодна, такъ какъ плавится въ густую жидкость и пузырится отъ растворенныхъ газовъ (H, Cl, SO<sub>2</sub>). Изъ примѣсей наиболѣе вреденъ висмутъ, который уже при содержаніи 0,02—0,05% дѣлаетъ мѣдь красно- и хладноломкой; небольшія количества Pb, Mn, Al придаютъ мѣдному литью большую плотность, но уменьшаютъ тягучесть. Cu<sub>2</sub>S и Cu<sub>2</sub>O также сообщаютъ мѣди хрупкость; закисъ мѣди имѣется во всякой мѣди, рафинированной сухимъ путемъ; Cu<sub>2</sub>S и Cu<sub>2</sub>O въ небольшихъ количествахъ растворяются въ металлической мѣди, образуя съ ней сплавы. As и Sb при содержаніи до 0,5% не уменьшаютъ тягучести мѣди. Наибольшей электропроводностью обладаетъ химически чистая мѣдь, полученная электролитически.

Мѣдь менѣе поддается дѣйствію атмосферныхъ и химическихъ агентовъ, чѣмъ желѣзо; на воздухѣ она постепенно покрывается тонкимъ чернымъ слоемъ отъ H<sub>2</sub>S, а въ сырой и содержащей углекислоту атмосферѣ на ней появляется краси-

вый зеленый налетъ (пatina), состоящій изъ основной углемѣдной соли. При накаливаніи мѣдь переходитъ съ поверхности въ хрупкую закись и окись. Водные растворы хлористыхъ металловъ, напр., морская вода, медленно растворяютъ мѣдь, при чемъ образуются двойныя соли съ  $\text{CuCl}$ . Разведенная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , уксусная кислота и амміакъ растворяютъ мѣдь лишь при доступѣ воздуха; въ амміакѣ раствореніе происходитъ быстро.

Мѣдь вслѣдствіе своей тягучести, устойчивости по отношенію къ атмосфернымъ и химическимъ вліяніямъ, тепло- и электропроводности находитъ весьма разнообразное примѣненіе: вытянутая въ проволоку, она служитъ для телеграфа и телефона, прокатанная или прокованная—для котловъ, чреновъ, перегонныхъ аппаратовъ, для змѣвиковъ въ нагревательныхъ и охлаждающихъ аппаратахъ, для паропроводныхъ трубокъ, для аппаратовъ въ производствѣ спирта, пива, уксуса, жирныхъ маселъ, сахара, для крышъ, для обшивки судовъ, для патронныхъ гильзъ, пистоновъ и монетъ. Еще больше примѣненій, чѣмъ чистый металлъ, находятъ его сплавы.

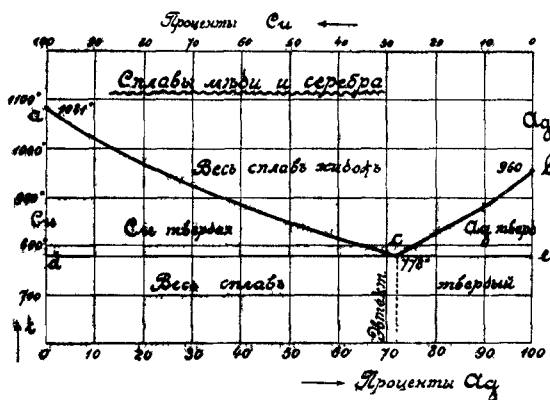


Рис. 258.

Cu съ 72 гр. Ag и охладить полученный сплавъ, то весь сплавъ отвердѣетъ при  $778^\circ$  въ „эвтектическую“, весьма тѣсную смѣсь отдѣльныхъ кристалликовъ Cu и Ag. Какъ видно на рис. 258, при медленномъ охлажденіи сплава съ большимъ содержаніемъ серебра сначала выделяется чистое серебро (линія *bc*); изъ сплава же съ большимъ содержаніемъ мѣди—чистая мѣдь (линія *ac*), пока въ обоихъ случаяхъ при  $778^\circ$  не отвердѣетъ вся оставшаяся эвтектическая смѣсь съ 28% Cu и 72% Ag; послѣднія части всякаго сплава Ag—Cu отвердѣваютъ лишь при  $778^\circ$ .

Эти отношенія, весьма простыя для разсмотрѣннаго случая, усложняются, если составныя части сплава образуютъ между собой химическія соединенія, какъ, напр.:  $\text{Cu}_4\text{Sn}$  и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  или  $\text{Fe}_3\text{C}$  (стр. 533). Сплавы можно отдѣлять другъ отъ друга съ помощью частичной плавки, т. е. *зейгерования*, или частичнаго застыванія (дробной кристаллизаціи); такъ, напр., Pb посредствомъ зейгерования отдѣляется отъ Cu, серебро при помощи частичнаго отвердѣванія (дробной кристаллизаціи)—отъ Pb (паттинсонированіе); но такое отдѣленіе можетъ быть лишь до достиженія сплавомъ состава эвтектической смѣси, который для Cu+Pb опредѣляется содержаніемъ 0,06% Cu и является такимъ образомъ благоприятнымъ для процесса отдѣленія; то же имѣетъ мѣсто и для Ag+Pb, гдѣ эвтектическая смѣсь содержитъ 2,6% Ag. Не то для Cu+Ag, для которыхъ составъ эвтектической смѣси вовсе не благоприятствуетъ отдѣленію металловъ. Быстрое отвердѣваніе даетъ болѣе однородные твердые сплавы, чѣмъ медленное; но, если составъ сплава не приближается къ составу эвтектической

Сплавами называются однородныя застывшія сочетанія нѣсколькихъ расплавленныхъ металловъ. Не всѣ металлы можно сплавлять другъ съ другомъ; не даютъ сплавовъ, напр.,  $\text{Fe}+\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}+\text{Hg}$ , лишь въ малой степени  $\text{Fe}+\text{Cu}$ ; другіе же металлы сплавляются въ любой пропорціи, какъ, напр.:  $\text{Cu}+\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}+\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}+\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}+\text{Au}$ ,  $\text{Fe}+\text{Mn}$ . Сплавы вообще не представляютъ собой химическихъ соединеній, а отвердѣвшие (твердые) растворы (Гутри, 1884 г.). Если сплавить 28 гр.

смѣси, то всегда составъ массивныхъ отливокъ изъ сплавовъ снаружи нѣсколько иной, чѣмъ внутри.

Съ древнихъ временъ извѣстны *бронзы*, т. е. сплавы, главнымъ образомъ, Cu и Sn; бронзы превосходятъ чистую мѣдь большей пригодностью для отливокъ, твердостью и прочностью, но онѣ менѣ вязки и дороже мѣди; онѣ имѣютъ характерный красивый „бронзовый“ цвѣтъ, который при содержаніи Sn, превышающемъ 30%, переходитъ въ бѣлый.

Различаютъ:

|                                          | Cu      | Sn      | Zn     | Pb    |
|------------------------------------------|---------|---------|--------|-------|
| Старинная пушечная бронза . . . . .      | 88—90%  | 10—11%  | —      | —     |
| Колокольная бронза . . . . .             | 77—80 „ | 20—23 „ | —      | —     |
| Бронза для художественныхъ издѣлій . . . | 80—90 „ | 5—8 „   | до 10% | до 3% |
| Бронза для машинныхъ издѣлій . . . . .   | 80—90 „ | 8—16 „  | 2—5 „  | —     |
| Металлъ для германской мѣдной монеты . . | 95 „    | 4 „     | 1 „    | —     |

*Фосфорная бронза* изготовляется при помощи фосфористой мѣди, при чемъ P служитъ для восстановленія  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{SnO}_2$ , образующихся при сплавлении; эта бронза не содержитъ собственно фосфора и высоко цѣнится за плотность, твердость и устойчивость по отношенію къ химическимъ агентамъ. *Алюминіевая бронза* содержитъ 5—10% Al, цвѣта желтаго; въ *марганцевую бронзу* входитъ 5% Mn; Al и Mn дѣйствуютъ точно такъ же восстанавливающимъ образомъ. *Латунью* называются сплавы мѣди съ цинкомъ; они легко плавятся, весьма пригодны для отливокъ, тверже и значительно дешевле мѣди, но менѣ прочны, чѣмъ бронза. Собственно латунь, „желтая мѣдь“, содержитъ 60—80% Cu, 20—34% Zn и небольшія количества Sn и Pb; она имѣетъ характерный желтый цвѣтъ; томпакъ, золотисто-желтаго цвѣта, содержитъ менѣ 18% Zn, но большія, чѣмъ обыкновенная латунь, количества Cu и Sn. — *Дельтаметаллъ* содержитъ 55% Cu, 41% Zn и, кромѣ того, Fe, Mn и Pb; этотъ сплавъ замѣняетъ бронзу. — *Металлъ Мунца* содержитъ 40% Zn и 2% Fe. — *Металлъ Дюрана* есть латунь съ 1% Al.

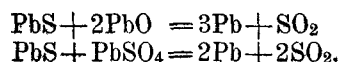
### С в и н е ц ъ.

Свинецъ,  $\mu\beta\lambda\upsilon\beta\delta\sigma\varsigma$ , получался греками изъ Лавріонскихъ рудниковъ; римлянами же — преимущественно изъ Испаніи и Британіи; въ древности примѣненіе его было не велико; уже тогда изъ него получался свинцовый глетъ и свинцовыя бѣлила. Въ новѣйшее время потребленіе этого металла сильно возросло и превысило потребленіе мѣди. Мировое производство сырого свинца составило въ 1906-мъ году 996.300 тоннъ (въ 1896 г. — 677,000 тоннъ); изъ этого количества приходится: на Соединенные Штаты 33%, Испанію — 18%, Германію — 15%; затѣмъ идутъ Австралія и Мексика. Потреблено было въ 1906-мъ году въ Соединенныхъ Штатахъ 34,6%, въ Англіи и Германіи по 19,5%, во Франціи 8,4% указаннаго мирового производства. Цѣна сырого свинца колебалась за 10 лѣтъ (1896—1906 г.г.) въ Лондонѣ отъ 220 до 350 марокъ за тонну; послѣ желѣза — это самый дешевый металлъ.

*Свинцовыя руды.* Несомнѣнно, наибольшее значеніе, по сравненію съ прочими свинцовыми рудами, имѣетъ *свинцовый блескъ*, галенитъ, PbS, въ чистомъ

видъ содержаній 87,6% Pb; этотъ минералъ, свинцово-сѣраго цвѣта, кристаллизуется въ правильной системѣ, всегда содержитъ серебро и по большей части встрѣчается въ сопровожденіи ZnS, FeS<sub>2</sub>, CuFeS<sub>2</sub>; эта очень распространенная руда въ Германіи встрѣчается въ Гарцѣ, Рудныхъ горахъ, Верхней Силезіи и въ прирейнскихъ областяхъ.—Рѣже встрѣчаются бѣлая свинцовая руда, перусситъ, PbCO<sub>3</sub>; англезитъ, свинцовый купоросъ, PbSO<sub>4</sub>; пироморфитъ, зеленая и бурая свинцовая руда, 3Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·PbCl<sub>2</sub>.—Кромѣ того, металлъ можетъ быть полученъ изъ промежуточныхъ продуктовъ переработки свинцовыхъ рудъ: свинцово-ваго глета, блейштейна а также изъ цинковой пѣны.

*Получается свинецъ* только сухимъ путемъ; полученіе свинца мокрымъ и электролитическимъ путемъ затрудняется нерастворимостью сѣрносвинцовой соли и до сихъ поръ не примѣняется. Выплавка свинца изъ свинцоваго блеска производится по способу: а) „частичнаго обжиганія съ послѣдующей реакціей между обожженной и не обожженной частями руды“. (Röstreaktionsarbeit), б) „обжигательно-возстановительной“ плавки и с) „осадительной“ плавки. При первомъ и второмъ способахъ сначала изъ свинцоваго блеска при помощи обжиганія удаляютъ въ большей или меньшей степени сѣру. Это до нѣкоторой степени удается лишь при настолько низкой температурѣ, чтобы обжигаемая масса оставалась порошковатой; но при этомъ всегда вмѣстѣ съ PbO и не измѣнившимся PbS получается большое количество сѣрнокислаго свинца, который не разлагается при температурахъ до 1000°. При второмъ (обжигательно-возстановительномъ) способѣ обжиганіе ведется такъ, чтобы получилось возможно больше окисла, который затѣмъ восстанавливается посредствомъ накаливанія съ углемъ; при первомъ способѣ, наоборотъ, значительную часть сѣрнистаго свинца оставляютъ неизмѣненной, такъ чтобы на 1 мол. PbS приходилось 2 мол. PbO или 1 мол. PbSO<sub>4</sub>, а затѣмъ, при болѣе сильномъ накаливаніи, происходятъ слѣдующія реакціи:



Въ химическомъ отношеніи наиболѣе простъ способъ осадительной плавки, при которомъ сѣрнистый свинецъ посредствомъ накаливанія съ желѣзомъ (окисью желѣза и углемъ) превращается въ металлическій свинецъ, при чемъ желѣзо переходитъ въ сѣрнистое желѣзо. Во всѣхъ случаяхъ слѣдуетъ избѣгать высокихъ температуръ, такъ какъ свинецъ при ярко-красномъ каленіи, особенно въ струѣ воздуха, сильно *улетучивается*; окись свинца и въ еще большей степени сѣрнистый свинецъ также переходятъ въ парообразное состояніе уже при температурѣ ниже 1000°. Сначала получается нечистый свинецъ „веркблей“, который затѣмъ рафинируется.

### Г) Обжигательно-реакціонная плавка.

Для этого способа нужна чистая, въ особенности не содержащая кремнекислоты, руда; съ SiO<sub>2</sub> свинецъ образуетъ силикатъ, переходящій въ шлакъ. Различаютъ „каринтійскій“, „англійскій“ и „тарновицкій“ способы; всѣ три ведутся въ пламенныхъ печахъ; почти каждый свинцовоплавильный заводъ вноситъ въ эти способы свои собственныя измѣненія. Старинные способы плавки въ открытыхъ горнахъ теперь оставлены, какъ очень вредные для здоровья и связанные съ большими потерями металла.

При примѣненіи стараго *каринтійскаго процесса* работа ведется съ небольшими количествами. 200—500 килогр. мелко перемолотаго свинцоваго блеска, содержащаго не меньше 65% Pb, разгребаются по сильно наклонному поду пламенной печи, при чемъ пламенные газы движутся вдоль пода сверху внизъ. Сначала, въ теченіе такъ называемаго

„обжигательного періода“, длящагося нѣсколько часовъ, производится весьма умѣренно, нагрѣваніе при доступѣ воздуха; затѣмъ слѣдуетъ „періодъ реакціи“ или „перемѣшиванія“, въ теченіе котораго при усиленіи огня и перемѣшиваніи  $PbO$  и  $PbSO_4$  реагируютъ съ  $PbS$ , при чемъ происходитъ энергичное выдѣленіе  $SO_2$  и восстанавливается свинецъ, въ расплавленномъ состояніи стекающій въ приемникъ. Еще нѣкоторое количество металла получаютъ посредствомъ прибавленія при перемѣшиваніи раскаленного угля—„періодъ выжиманія“; получаемый при этомъ свинецъ менѣе чистъ, чѣмъ стекающій при началѣ плавки. При высокой температурѣ, необходимой въ концѣ операціи, большія количества свинца теряются вслѣдствіе улетучиванія въ открытыхъ пламенныхъ печахъ. Получающіеся остатки, содержащіе еще свинецъ, сначала обогащаются свинцомъ посредствомъ промыванія и прибавляются къ насадкѣ при новой операціи.

*Англійскій процессъ* ведется съ большими количествами, напр.: 1 тонна руды накаливается въ пламенной печи быстрѣе и сильнѣе, чѣмъ при каринтійскомъ процессѣ, такъ что образуется преимущественно сѣрнистый свинецъ, который затѣмъ вступаетъ съ  $PbS$  въ реакцію согласно уравненію:  $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$ . „Обжиганіе“ при болѣе низкой температурѣ и „реакція“ при болѣе высокой повторяются безъ перерыва нѣсколько разъ, пока не перестанетъ вытекать свинецъ. Для облегченія обжиганія къ массѣ, когда она становится тѣстообразной, дѣлается небольшая присадка желейной извести, отъ чего масса затвердѣваетъ. Въ концѣ концовъ получаютъ значительныя количества остатковъ, содержащихъ еще свинецъ; послѣдніе перерабатываются въ шахтныхъ печахъ съ углемъ.

*При тарновщинскомъ процессѣ* (заводъ Фридрихсгютте въ Тарновѣ) сразу перерабатываются 2—3 тонны руды при низкой температурѣ, благодаря которой избѣгается улетучиваніе свинца. Обжиганіе ведется въ большихъ пламенныхъ печахъ медленно и съ переворачиваніемъ руды; затѣмъ, чтобы вызвать реакцію, накаливаніе усиливаютъ. Смѣну обжиганія реакціей повторяютъ нѣсколько разъ, при чемъ прибавляютъ немного  $CaO$  при перемѣшиваніи. Какъ и при англійскомъ процессѣ, „періодъ выжиманія“ отсутствуетъ, а изъ остатковъ, содержащихъ 40% всего бывшаго въ рудѣ свинца, послѣдній извлекается посредствомъ восстановительной плавки съ углемъ въ шахтной печи, въ которой улетучиваніе свинца происходитъ въ значительно меньшей степени.

## 2. Обжигательно-восстановительная плавка.

Это наиболѣе важный способъ, пригодный для переработки всякихъ рудъ, особенно такихъ, которыя богаты содержаніемъ другихъ сѣрнистыхъ металловъ и  $SiO_2$ . Руды сначала подвергаются возможно полному обжиганію въ кучахъ, шахтныхъ и пламенныхъ печахъ (ср. стр. 555); шахтные печи (кильны) примѣнимы лишь при рудахъ, богатыхъ притомъ и мѣднымъ колчеданомъ, сѣрой которыхъ можно отчасти воспользоваться для полученія  $H_2SO_4$ . Наиболѣе цѣлесообразны пламенные печи и притомъ перекатныя печи, подобныя изображенной на рис. 251; муфельныя печи также не представляютъ здѣсь особыхъ выгодъ, такъ какъ газы при обжигѣ свинцоваго блеска обыкновенно содержатъ слишкомъ мало веществъ, которыя стоило бы использовать. Молотая руда обжигается въ перекатныхъ печахъ при невысокой температурѣ такъ, чтобы руда могла сначала вполне сохранять форму порошокъ; но, такъ какъ сѣра выгораетъ далеко не вся, значительная же часть ея остается въ обжигаемомъ матеріалѣ въ видѣ  $PbS$  и  $PbSO_4$ , то для того, чтобы сдѣлать эти свинцовыя соединенія способными впослѣдствіи восстанавливаться углемъ, ихъ переводятъ въ силикаты. Поэтому обжигаемая руда напослѣдокъ сплавляется передъ пламеннымъ порогомъ, въ особо устроенномъ для этой цѣли зумпфѣ—такъ называемое „обжиганіе со шлакованіемъ“; при этомъ, если руды бѣдны кремнекислотой, дѣлается присадка кварца. При такомъ обжиганіи улетучиваются  $SO_2$  и  $SO_3$ . Если свинцовая руда содержитъ мѣдь, то напослѣдокъ она обжигается только до спеканія—„обжиганіе со спеканіемъ“,—такъ что въ ней остается еще нѣкоторое количество сѣры и при плавкѣ въ шахтной печи можетъ получиться купферштейнъ. Обожженную руду въ порошкообразномъ видѣ нельзя перерабатывать въ шахтной печи съ дутьемъ.

Полученный отъ обжиганія матеріалъ сплавляется затѣмъ съ коксомъ и прибавками въ шахтной печи съ дутьемъ; свинецъ легко восстанавливается изъ окиси углемъ, а изъ растертой въ порошокъ окиси—даже посредствомъ

СО; наоборот, из кремнесвинцовой соли восстановление происходит не полно, а из сильно кислого силиката даже вовсе не происходит. Свинцовые силикаты разложимы лишь с помощью окислов железа и угля: FeO легко вытесняет PbO и образует шлак, состоящий из силиката закиси железа. Поэтому необходимо делать соответствующие присадки из колчеданных огарков или основных железных шлаков; некоторое количество FeO можно заменять посредством CaO. Если PbS попадает в наиболее нагруженную часть печи (вблизи пламенного порога), то он еще может быть разложен металлическим железом; но нельзя допускать образования в печи более значительных количеств металлического железа, так как последнее засорило бы печь настывшими. Внизу, в нижней части горна, собирается расплавленный веркблей, над ним большее или меньшее количество „блейштейна“ ( $\text{Cu}_2\text{S}$  и пр.) и на самом верху „шлак“, состоящий, в сущности, из силиката закиси железа и содержащий 27—36%  $\text{SiO}_2$ , 25—50% FeO, 10—25% CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO и пр.

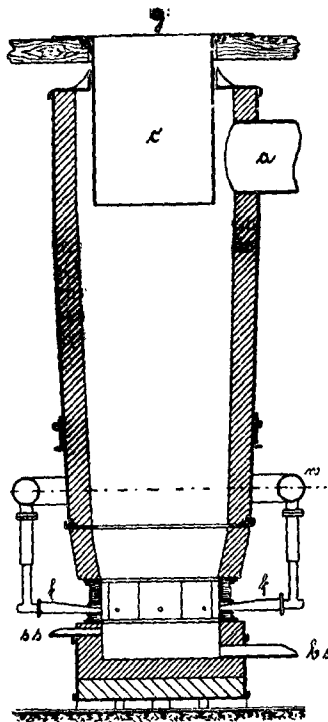


Рис. 259.

Прежде в качестве шахтных печей при выплавке свинца употреблялись „зумифоны“—печи с зумифами; в настоящее время они вытеснены „тигельными печами“. Широкое распространение получила фрейбергская печь *Пильца* (см. рис. 259). Это круглая печь высотой в 6—8 метров и в 1—1,5 метр. в диаметре на уровне фурмы; кверху она несколько расширяется. При большей высоте печей происходит слишком сильное восстановление железа, при меньшей—улетучивается слишком много свинца. По трубам *m* вдувается холодный воздух в 8 фурмы *f*, охлаждаемых водой. Верхняя часть горна на высоте фурмы устраивается из железного кольца с двойными стенками, между которыми находится вода. Шлаки вытекают постоянно по жолобу *ss*, веркблей спускается периодически через особое отверстие *bs*. Так как некоторое количество свинца (а также Zn, As, Sb) улетучивается, то устраивается длинный конденсационный канал, примыкающий к вытяжной трубе *a*. Большое значение имеет поддержание надлежащей температуры: при излишне высокой температуре улетучивается слишком много свинца и образуется чрезмерно большое количество металлического железа; при слишком низкой—слишком много свинца переходит в шлак. Колошниковые газы не должны содержать много СО.—Еще большей производительностью, чем печи *Пильца*, обладают печи *Рашета*, имеющие в поперечном

разрезе форму продолговатого прямоугольника; площадь, к которой сходятся фурмы, в этих печах может быть увеличена и число фурм может быть доведено до 12—20, вместе с чем увеличивается значительно и производительность печей. В этих печах верхний горн состоит также из водяного кожуха; выпускное отверстие для свинца при посредстве сообщающегося шамотового канала дает возможность непрерывного стока жидкого металла.

Так называемый „блейштейн“, состоящий из сернистой меди, PbS, FeS, Zn и пр., снова обжигается и переплавляется на сырой купферштейн и веркблей. Перерабатывается также и появляющаяся в некоторых случаях в виде промежуточного слоя „штейса“, содержащая мышьяковистые соединения Cu, Pb, Fe, Ni и Sb.

Особенная трудность представляет переработка свинцовых руд, богатых цинком, напр. перерабатываемых на заводах Юлиусгютте и Софиенгютте „смешанных“ (гаттированных) руд Раммельсберга, содержащих около 10% Pb, 0,5% Cu, 19% Zn, 6% Fe, 17% S и 0,01% Ag. Руды эти 3 раза обжигаются в кучах, при чем образуется большое количество  $\text{ZnSO}_4$ , который затем выщелачивается водой; таким образом, на 1 часть веркблея получается 1 часть *цинкового купороса*. Извлечение последнего посредством  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дало бы еще большее количество, но это слишком дорогой способ. Последнего указанного выщелачивания обожженная руда переплавляется в шахтной печи на свинец; имеющийся в ней в еще довольно значительном количестве цинк отчасти переходит



въ шлакъ, который отъ этого становится весьма густымъ (во избѣжаніе чего увеличиваютъ въ немъ содержаніе  $\text{FeO}$ ); отчасти же улетучивается въ видѣ паровъ металлическаго  $\text{Zn}$ , снова окисляется углекислотой и парами воды и осаждается здѣсь же, въ шахтѣ, въ видѣ „печного галмее“, засоряя тотчасъ же отверстіе шахты. Эти отложенія и пыль, улавливаемую въ особыхъ каналахъ, перерабатываютъ на  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{Pb}$ .

Большимъ шагомъ впередъ въ металлургіи свинца былъ процессъ Гёнтигтона-Геберлейна, введенный сначала въ Пертузолѣ (Италія), а затѣмъ на заводѣ Фридрихсгютте (Тарновицъ) и на многихъ другихъ заводахъ. Свинцовый блескъ обжигается съ прибавленіемъ къ нему 6—10% жженой извести въ перекатныхъ печахъ или, чаще, въ печахъ съ механически вращающимся подомъ въ 8 метровъ въ діаметрѣ и съ неподвижными крестовинами гребковъ; затѣмъ обожженную массу подвергаютъ дѣйствію воздушнаго дутья въ бессемеровскомъ конверторѣ, при чемъ въ теченіе немногихъ часовъ удается превратить въ окись сѣрнистый свинецъ, до содержанія 1—2% S и ниже. Прибавленіе извести препятствуетъ преждевременному плавленію и спеканію; еще не выяснено, не состоитъ ли также дѣйствіе  $\text{CaO}$  въ перенесеніи кислорода и, если—да, то какъ это происходитъ. Работа надъ дальнѣйшимъ усовершенствованіемъ этого способа продолжается; особенно энергично работаютъ надъ объединеніемъ всего обжиганія съ прибавленіемъ известняка или дѣйствующаго точно такъ же гипса въ одну операцію, производимую въ томъ же конверторѣ; уже примѣняются конверторы, вмѣщающіе 10—15 тоннъ. Освобожденный отъ сѣры продуктъ изъ конвертора поступаетъ въ шахтную печь съ дутьемъ, гдѣ онъ плавится съ углемъ на металлъ; при такой предварительной обработкѣ шахтныя печи работаютъ вдвое производительнѣе, чѣмъ раньше, и идутъ при болѣе низкой температурѣ, такъ что улетучивается меньше свинца. Блейштейнъ при этомъ не получается.

### 3. Осадительная плавка.

Разложеніе сѣрнистаго свинца металлическимъ желѣзомъ проще другихъ способовъ въ томъ отношеніи, что при немъ не требуется обжига; однако оно весьма сильно уступаетъ этимъ способамъ; итательная плавка въ чистомъ видѣ въ настоящее время примѣняется еще лишь въ Верхнемъ Гарцѣ (въ Клаусталѣ и Лаутенталѣ). Металлическое желѣзо слишкомъ дорого, а потому свинцовую руду плавятъ съ окислами желѣза и углемъ, при чемъ сначала происходитъ возстановленіе желѣза. При необходимой для этого высокой температурѣ происходитъ большая потеря отъ улетучиванія свинца, а также расходуется много топлива. Процессъ  $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$  не идетъ нацѣло: вмѣстѣ со свинцомъ всегда получается большое количество „блейштейна“, состоящаго изъ  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , а также изъ  $\text{Zn}$  и  $\text{As}$ ; при большомъ содержаніи  $\text{As}$  образуется „штейса“; сурьма переходитъ по большей части въ свинецъ, серебро—въ свинецъ и въ штейнъ. Богатые желѣзомъ шлаки бываютъ бѣдны свинцомъ. Желѣза прибавляютъ по расчету 20—25 частей  $\text{Fe}$  на 100 частей  $\text{PbS}$ ; такимъ желѣзомъ служить частью желѣзо, содержащееся въ обожженномъ блейштейнѣ отъ предыдущей плавки, частью пудлинговые шлаки и желѣзная руда, состоящая изъ окисловъ желѣза. Изъ печей примѣняются печи съ зумфомъ, печи Нильда и другія печи съ дутьемъ; шлаки стекаютъ непрерывно, веркблей и штейнъ выпускаются отъ времени до времени и раздѣляются въ спускномъ гердѣ. Большія количества *блейштейна* требуютъ сложной переработки. Сначала онъ обжигается и снова вводится въ тотъ же процессъ; когда содержаніе въ немъ мѣди достигнетъ 12—15%, онъ перерабатывается на купферштейнъ и свинецъ. Преимуществомъ этого способа является возможность утилизаціи образующихся отъ обжиганія блейштейна газовъ для производства сѣрной кислоты.

### Рафинированіе веркблея.

„Веркблей“. получаемый какъ сырой продуктъ при всѣхъ способахъ, еще не годится для прямого примѣненія на дѣлъ: онъ содержитъ мѣдь, мышьякъ, сурьму, висмутъ, сѣру и серебро, а въ менѣе значительныхъ количествахъ еще  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Au}$ . Рафинированіе обыкновенно тѣсно связано съ *извлеченіемъ* изъ него *серебра* и описано въ отдѣлѣ о серебрѣ (стр. 572). Сырой сви-

нецъ съ большимъ количествомъ примѣсей подвергается частичной очисткѣ передъ извлеченіемъ изъ него серебра.

Свинецъ съ большимъ содержаніемъ мѣди можетъ быть почти совершенно освобожденъ отъ нея посредствомъ „зейгерования“. Такъ какъ точки плавленія свинца и мѣди сильно отличаются одна отъ другой, а эвтектическая смѣсь этихъ металловъ содержитъ лишь 0.06% Cu, то при точкѣ плавленія свинца стекаетъ почти чистый свинецъ, мѣдь же въ сплавѣ съ S, Ni, Co, As, Sn остается въ видѣ твердой настыли, „зейгерной настыли“. Зейгерование производится посредствомъ медленной плавки въ пламенной печи съ наклоннымъ подомъ и зумпфомъ. Дальнѣйшаго очищенія достигаютъ посредствомъ *окислительной плавки*; всѣ примѣси, кромѣ Ag и Bi, окисляются легче, чѣмъ свинецъ. Плавка производится въ пламенной печи, при чемъ воздухъ продувается надъ металломъ; Cu, As, Sb, Zn, Sn вмѣстѣ съ PbO поднимаются въ видѣ окисловъ вверхъ и снимаются какъ накипь; изъ такихъ богатыхъ сурьмой накипей, „абштриховъ“, получается, напр., съ помощью восстановительной плавки, прямо идущій въ продажу гартблей (сурьмянистый свинецъ). Менѣе значительныя примѣси удаляются посредствомъ „выдразниванія“ расплавленнаго металла съ помощью помѣшиванія шестомъ изъ свѣжаго, не высохшаго еще, дерева или же посредствомъ вдуванія перегрѣтаго водяного пара, которымъ окисляется преимущественно цинкъ. Висмутъ такимъ способомъ удалить нельзя, такъ какъ онъ окисляется труднѣе свинца.

### С в и н е ц ъ.

Обыкновенный продажный мягкій *свинецъ* содержитъ меньше 0,01% примѣсей, между которыми обыкновенно преобладаютъ Bi, Cu, As, Sb. Онъ плавится при 326°; удѣльный вѣсъ его 11,25—11,4; это — синевато-сѣрый, весьма блестящій металлъ, на воздухѣ быстро становящійся матово-сѣрымъ, вслѣдствіе образованія на поверхности слоя низшаго окисла Pb<sub>2</sub>O. Свинецъ очень мягокъ, чертится ногтемъ, очень тягучъ, но мало проченъ на разрывъ; поэтому, хотя свинецъ хорошо прокатывается въ тонкіе листы, но его нельзя вытягивать въ тонкую проволоку. Теплоту и электричество свинецъ проводитъ плохо. Присутствіе уже небольшихъ количествъ Sb и As дѣлаютъ его болѣе хрупкимъ и твердымъ; примѣсь 0.001% Cu понижаетъ уже его пригодность для приготовления свинцоваго стекла и свинцовыхъ бѣлилъ, такъ какъ при этомъ получается зеленая окраска; точно такъ же слѣды Bi окрашиваютъ свинцовыя бѣлила въ желтоватый цвѣтъ; въ другихъ же отношеніяхъ небольшое содержаніе висмута не отзывается вредно на свойствахъ свинца. При накаливаніи на воздухѣ свинецъ быстро окисляется въ PbO и PbO<sub>2</sub>; при ярко-красномъ каленіи свинецъ сильно летучъ; кипитъ онъ около 1600°. Разведенныя HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не дѣйствуютъ на неизмельченный свинецъ. Пары и соединения свинца очень ядовиты.

Свинецъ находитъ большое примѣненіе въ видѣ листовъ и трубъ: въ химической промышленности для свинцовыхъ камеръ, покрытыхъ свинцомъ сосудовъ для кипяченія и кристаллизаціи, для водопроводныхъ трубъ и пр. Важнѣйшимъ изъ сплавовъ является *сурьмянистый свинецъ, гартблей, типографскій металлъ*, содержащій 15—25% Sb и 0—20% Sn и идущій на отливку типографскаго прифты и стереотипныхъ матрицъ, а также примѣняемый въ качествѣ металла для заливки подшивниковъ вмѣсто дорогого бѣлаго металла (бабитъ, антифрикціонный сплавъ; стр. 600); эвтектическая смѣсь изъ 87% Pb и 13% Sb плавится при 228°. Изъ свинца, содержащаго 0,3% As, лѣютъ дробь. — Въ технику важное значеніе имѣютъ слѣдующія соединения свинца: свинцовое стекло (стр. 235), свинцовыя бѣлила (стр. 461), свинцовый сахаръ (стр. 316), окисъ свинца, сурикъ (стр. 463), хромовокислый свинецъ и другія свинцовыя краски (стр. 463) и слѣд.

## С е р е б р о

Благородный металл серебро ( $\alpha\rho\rho\upsilon\rho\omicron\varsigma$ ) известно съ древнихъ временъ, когда оно примѣнялось для изготовленія украшеній и монетъ. Его добывали въ Малой Азій, въ серебряныхъ рудникахъ Лавріона (Аттика) и особенно въ Испаніи; съ XI вѣка существуетъ добываніе серебра въ Рудныхъ горахъ, на Гарцѣ и въ Венгріи. Большія количества серебра привозились въ началѣ XVI вѣка изъ открытыхъ незадолго передъ тѣмъ Южной и Средней Америки. Вслѣдствіе еще болѣе сильнаго роста добычи серебра въ Соединенныхъ Штатахъ, въ теченіе послѣднихъ 40 лѣтъ, серебро сильно упало въ цѣнѣ и добываніе его, напр., въ Германіи стало невыгоднымъ; во Фрейбергѣ (Саксонія) добываніе мѣстныхъ серебряныхъ рудъ и выплавка изъ нихъ серебра будутъ совершенно приостановлены къ 1913-му году. Переработка же значительныхъ количествъ привозныхъ рудъ и нечистаго свинца ведется въ настоящее время и здѣсь такъ же, какъ и въ Англіи и Бельгіи. Выплавка серебра на сереброплавильныхъ заводахъ составляла въ годъ (въ скобкахъ приведены количества серебряныхъ рудъ, добытыхъ на мѣстныхъ рудникахъ):

|                                  | Въ періодъ 1851/55 г.г. | 1871/75 г.г.     | Въ 1905 г.        |
|----------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------|
| Германія. . . . .                | 49 тоннъ                | 143 тоннъ        | 400 т. ( 181 т.)  |
| Англія. . . . .                  | ?                       | 139 "            | 533 " ( 5,2 " )   |
| Франція. . . . .                 | 10 "                    | 39 "             | 55 " ( 9,3 " )    |
| Австро-Венгія. . . . .           | 35 "                    | 39 "             | 54 " ( 58 " )     |
| Бельгія. . . . .                 | ?                       | ?                | 200 " ( — " )     |
| Испанія и Португалія . . . . .   | 50 "                    | ?                | 93 " ( 124 " )    |
| Соединенные Штаты . . . . .      | 8 "                     | 565 "            | 2945 " (1745 " )  |
| Мексика . . . . .                | 466 "                   | 602 "            | 660 " (1700 " )   |
| Средняя и Южная Америка. . . . . | 219 "                   | 375 "            | 200 " ( 186 " )   |
| Австралія. . . . .               | — "                     | ?                | 159 " ( 391 " )   |
| Всего на земномъ шарѣ около .    | 1000 тоннъ              | около 2000 тоннъ | 5426 тоннъ        |
| Цѣвностью на сумму около . .     | 180 мил. мар.           | " 350 м. мар.    | 445 милл. марокъ. |

Германія добыла неочищеннаго серебра изъ собственныхъ рудъ въ 1895 г. 170 тоннъ, въ 1905 г. 181 тонну, а потребила въ 1895 г. 231 тонну, въ 1905 г. 400 тоннъ.

|                           | Цѣна серебра<br>за 1 килогр. | Соотношеніе<br>цѣнности<br>Ag : Au |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Въ древнемъ Римѣ. . . . . | —                            | 1 : 11—12                          |
| 1801/5 г.г. . . . .       | 181 марка                    | 1 : 15,4                           |
| 1821/25 " . . . . .       | 178 "                        | 1 : 15,7                           |
| 1841/45 " . . . . .       | 177 "                        | 1 : 15,8                           |
| 1861/65 " . . . . .       | 182 "                        | 1 : 15,3                           |
| 1881/85 " . . . . .       | 151 "                        | 1 : 18,5                           |
| 1891/95 " . . . . .       | 107 "                        | 1 : 26,1                           |
| 1902 " . . . . .          | 71 "                         | 1 : 39,3                           |
| 1906 " . . . . .          | 85 "                         | 1 : 32,8                           |

*Серебряныя руды.* Серебро очень распространено въ природѣ, но лишь рѣдко встрѣчается въ болѣе значительныхъ количествахъ. *Самородное серебро* кристаллизуется въ правильной системѣ, въ видѣ древовидныхъ или нитевидныхъ группъ кристалловъ; въ отдѣльныхъ случаяхъ попадаются слитки вѣсомъ около центнера (Рудныя горы, Конгсбергъ въ Швеціи); самородное серебро содержитъ обыкновенно золото, часто встрѣчается вмѣстѣ съ самородной мѣдью; иногда оно содержитъ ртуть, представляя собой амальгаму, иногда сурьму, образуя сурьминистое серебро.—*Серебряный блескъ*, аргентитъ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , кристаллизуется въ правильной системѣ, въ чистомъ видѣ содержитъ 87% Ag; эта руда, встрѣчающаяся въ Мексикѣ, въ Невадѣ, имѣетъ большое значеніе.—Теллуристое серебро,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , встрѣчается рѣдко.—Свѣтлая *красная серебряная руда*, пруститъ,  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ ; темная красная серебряная руда, пираргиритъ,  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; обѣ послѣднія, кристаллизующіяся въ ромбоэдрахъ, руды часто

встрѣчаются въ Америкѣ. — *Блеклая руда*, тетраэдритъ, — кристаллизующаяся въ правильной системѣ сурьмянистая или мышьяковистая блеклая руда.  $4RS.Sb_2S_3(As_2S_3)$ , гдѣ R состоитъ изъ измѣняющихся количествъ  $Ag_2$ ,  $Cu_2$ ,  $Hg$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ; руда эта, обыкновенно бѣдная содержаніемъ серебра, встрѣчается часто. — Хлористое, роговое серебро —  $AgCl$ ; слѣды его встрѣчаются также въ морской водѣ (0,01 гр. въ куб. метрѣ);  $AgBr$ ,  $AgJ$ . — Наибольшее количество серебра добывается изъ *свинцоваго блеска*, содержащаго до 1%, обыкновенно 0,1—0,01%  $Ag$ , а также изъ мѣдныхъ колчедановъ и пиритовъ.

*Добываніе серебра* въ древности и въ средние вѣка велось только „сухимъ путемъ“; заканчивалось оно трейбованіемъ. Этотъ способъ является обычнымъ и въ настоящее время. Изъ бѣдныхъ серебромъ и богатыхъ свинцомъ рудъ, серебро извлекается сначала посредствомъ процесса выплавки содержащаго серебро веркблея, въ соответствующихъ случаяхъ послѣ прибавки свинцовыхъ рудъ, посредствомъ такъ называемаго „освинцовыванія“; но въ настоящее время передъ трейбованіемъ производится еще обогащеніе свинца серебромъ. Въ послѣднее время многія руды плавятся на содержащій серебро купферштейнъ. Для рудъ, болѣе богатыхъ серебромъ, въ Америкѣ съ 1550 г. примѣняется „амальгамация“, долго бывшая господствующимъ способомъ, но теперь отступающая на задній планъ. Съ 1840-го года открыто и введено нѣсколько „мокрыхъ“ способовъ добыванія серебра, а съ 1885 г. — „электрохимическихъ“.

#### 1. Добываніе серебра сухимъ путемъ.

Съ помощью описанныхъ выше, въ отдѣлѣ о свинцѣ, способовъ плавки все серебро, содержащееся въ свинцовыхъ рудахъ, извлекается изъ послѣднихъ и переводится въ веркблей. Если одновременно съ этимъ получается и „штейнъ“, купферштейнъ или блейштейнъ, то часть серебра переходитъ въ этотъ штейнъ; сѣрнистое желѣзо и „штейса“ также растворяютъ  $Ag$ . Мѣдныя руды, содержащія серебро, но свободныя отъ свинца, плавятся на содержащій серебро штейнъ; при одновременномъ содержаніи въ рудѣ свинца — на веркблей и штейнъ. Если содержаніе серебра въ веркблѣяхъ доходить до 2%, а въ штейнѣ до 0,3%, то нѣкоторое количество серебра переходитъ въ шлакъ, который при содержаніи въ 0,005%  $Ag$  слѣдуетъ переплавлять еще разъ. Серебро штейна при переработкѣ послѣдняго (съ содержащими свинецъ прибавками) переводятъ частью въ веркблей, частью же въ сырую рафинированную мѣдь (стр. 559). Богатыя серебромъ руды и промежуточные продукты при трейбованіи вносятся прямо въ расплавленный веркблей, при чемъ серебро растворяется въ свинцѣ, а примѣси съ окисью свинца переходятъ въ шлакъ.

Въ самое послѣднее время въ видѣ электролитической очистки мѣди найденъ былъ настолько удобный способъ отдѣленія серебра отъ мѣди, что теперь многія содержащія серебро руды не плавятъ со свинцовыми рудами на содержащій серебро веркблей, а предпочитаютъ плавить ихъ вмѣстѣ съ мѣдными рудами на содержащій серебро купферштейнъ и затѣмъ на содержащую серебро сырую мѣдь, которая подвергается раздѣленію на металлы электролитическимъ путемъ. (Относительно такой плавки см. въ отдѣлѣ о мѣди).

1) *Извлеченіе серебра изъ веркблея* дѣлается всегда сухимъ путемъ, посредствомъ „трейбованія“, состоящаго въ окисленіи расплавленнаго свинца атмосфернымъ воздухомъ въ трейбгердѣ (трейбовальной печи); свинецъ, всѣ неблагородные металлы, а также  $S$ ,  $Sb$  и  $As$  при этомъ окисляются, а чистое серебро, въ которомъ содержится золото, остается въ видѣ металла. Если веркблей бѣденъ серебромъ (обыкновенно онъ содержитъ 0,05—0,5%  $Ag$ ), то трейбованію предшествуетъ обогащеніе серебрянаго сплава посредствомъ „пат-

тинсонирования“ или, еще лучше, посредством „извлечения серебра съ помощью цинка“ „паркезирования“.

*Паттинсонированіе.* Сплавленный веркблей раздѣляютъ при помощи частичнаго застыванія (дробной кристаллизаціи) на твердый свинецъ и жидкій свинцовый сплавъ, уже болѣе богатый серебромъ (Паттинсонъ 1833 г.). Въ то время какъ Ag плавится при  $960^{\circ}$ , а Pb при  $326^{\circ}$ , „эвтектический“ сплавъ Ag—Pb, содержащій 2,6% Ag, имѣетъ болѣе низкую точку плавленія  $303^{\circ}$  (ср. стр. 564). При помощи многократнаго повторенія такой дробной кристаллизаціи на практикѣ получаютъ свинцовый сплавъ, такъ называемый „рейхблей“, содержащій отъ 1,5 и не болѣе 2,5% Ag, а съ другой стороны—бѣдный серебромъ свинецъ съ содержаніемъ 0,001% Ag.

Веркблей сплавляется въ батареѣ изъ 12—20 чугунныхъ обогрѣваемыхъ котловъ; затѣмъ при помѣшиваніи сплаву даютъ кристаллизоваться до тѣхъ поръ, пока въ жидкомъ состояніи останется около  $\frac{1}{3}$  сплава. Бѣдные серебромъ кристаллы, вычерпанные при помощи ковша съ ситчатымъ дномъ—съ одной стороны, и богатый серебромъ жидкій сплавъ—съ другой, полученные изъ нѣсколькихъ котловъ собираются въ два отдѣльныхъ котла, и раздѣленіе продукта въ каждомъ котлѣ ведется далѣе тѣмъ же способомъ; при каждой отдѣльной операціи, производимой по такой „третьей“ системѣ, содержаніе серебра въ жидкой части приблизительно удваивается. Вмѣсто вычерпыванія твердаго свинца можно—и даже болѣе цѣлесообразно—спускать жидкую часть сплава; по Розану, веркблей обрабатывается въ котлѣ сжатымъ водянымъ паромъ, который дѣйствуетъ перемѣшивающимъ, охлаждающимъ и очищающимъ образомъ; пропусканіе пара продолжается до тѣхъ поръ, пока  $\frac{2}{3}$  сплава выкристаллизуются; затѣмъ жидкая часть спускается.

Паттинсонированіе требуетъ большого количества угля и ручной работы, предполагаетъ большіе запасы свинца, такъ какъ необходимая для кристаллизаціи температура можетъ сохраняться довольно продолжительное время лишь при работѣ съ большими котлами, вмѣщающими 10—20 тоннъ; кромѣ того, веркблей предварительно долженъ быть освобожденъ съ помощью окислительной плавки отъ большей части имѣющихся въ немъ Cu, Ni, As, Sb. Это слѣдуетъ дѣлать и при содержаніи висмута, который иначе перешелъ бы вмѣстѣ съ серебромъ въ рейхблей; такъ, напр., во Фрейбергѣ паттинсонированіе веркблея продолжается до полученія не содержащаго висмута свинца съ 0,09% Ag, а затѣмъ изъ этого бѣднаго серебромъ свинца серебро извлекается съ помощью цинка. На большинствѣ сереброплавильныхъ заводовъ паттинсонированіе вытѣсняется обезсеребреніемъ съ помощью цинка.

*Выдѣленіе серебра съ помощью цинка*, паркезированіе, предложенное 50 лѣтъ тому назадъ Карстеномъ и Паркесомъ, основано на трудности растворенія сплава цинкъ-серебро-свинецъ въ расплавленномъ свинцѣ; благодаря этой малой растворимости, при внесеніи въ веркблей при помѣшиваніи 1—2% цинка, все серебро выдѣляется въ видѣ пѣнистаго легкаго осадка, такъ называемой „цинковой пѣны“ (содержащей, быть-можетъ, химическое соединеніе  $Ag_4Zn_5$ ). Такъ какъ цинкъ отчасти остается раствореннымъ въ свинцѣ (при  $350^{\circ}$  свинецъ растворяетъ 0,6%, при  $550^{\circ}$ —2% Zn), то нужно брать значительный избытокъ цинка и вычерпывать пѣну при возможно низкой температурѣ. Еще легче, чѣмъ серебро, переходятъ въ цинковую пѣну золото и мѣдь, а также Ni и Co; Sb, As и Bi же остаются въ свинцѣ. Такъ какъ всѣ эти металлы требуютъ увеличенія количества цинка, идущаго на паркезированіе, то веркблей до операціи обезсеребренія его съ помощью цинка нужно очищать; особенно необходимо очищеніе отъ Sb и Cu, что, какъ указано на стр. 570, дѣлается посредствомъ зейгерования и окислительной плавки въ пламенной печи.

Очищенный веркблей, лучше всего съ содержаніемъ 0,1—0,2% Ag, плавятъ въ котлѣ, нагрѣваятъ выше температуры плавленія цинка ( $419^{\circ}$ ) и прибавляютъ 0,3% чистаго цинка при помѣшиваніи вводимой для этого мѣшалкой. Сначала выдѣляется „первая цинковая пѣна“, содержащая почти все золото и мѣдь, бывшія въ веркблѣ; пѣна эта по удаленіи мѣшалки вычерпывается и отдѣльно подвергается переработкѣ; вычерпываніе продолжается до начала застыванія свинца. Затѣмъ снова подогрѣваютъ оставшійся въ котлѣ металлъ, прибавляютъ при помѣшиваніи еще 0,5% Zn, вычерпываютъ „вторую“, наиболѣе богатую серебромъ, пѣну и то же самое повторяютъ еще разъ, пока въ свинцѣ, содержащемъ 1—1,5% Zn, не окажется лишь 0,0007% Ag или даже меньше. Послѣдняя цинковая пѣна вновь идетъ въ дѣло при работѣ съ но-

выми количествами свинца въ качествѣ первой прибавки цинка. Чтобы воспрепятствовать окисленію расплавленного цинка, къ нему можно прибавлять 0,1% Al (на 100 Zn). Весь процессъ извлеченія серебра длится 16—20 часовъ.

Цинковая пѣна, очень богатая свинцомъ, сначала раздѣляется посредствомъ зейгерования на богатую серебромъ „пѣну“ и отзейгерованный свинецъ. Въ зейгеровальныхъ котлахъ *bb* (рис. 261), снабженныхъ внизу отводной трубкой, или также въ зейгеровальныхъ пламенныхъ печахъ съ восстановительнымъ пламенемъ нагреваютъ богатую свинцомъ цинковую пѣну до начала

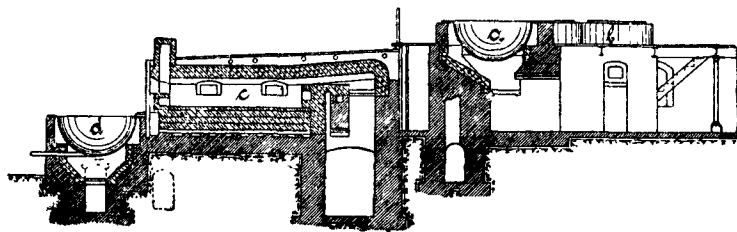


Рис. 260.

плавленія такъ, чтобы большая часть свинца стекла. Еще лучше результаты получаются при раздѣленіи съ помощью прессы Говарда, который нагревается при помощи погруженія въ свинцовую ванну, собираетъ цинковую пѣну и посредствомъ давленія раздѣляетъ ее на богатую серебромъ пѣну и отзейгерованный свинецъ. Этотъ свинецъ, содержащій серебро, снова идетъ въ котелъ, гдѣ изъ него извлекается серебро.

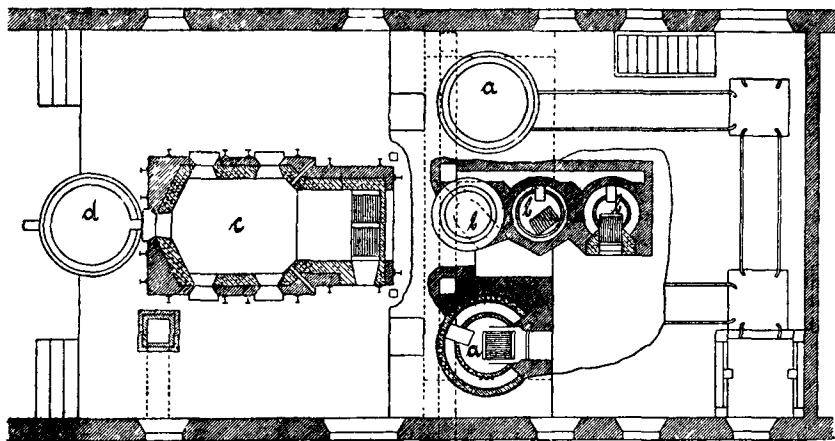


Рис. 261.

На рис. 260 и 261 (по Шнабелю) изображено обычное террасообразное расположеніе аппаратовъ при выдѣленіи серебра посредствомъ цинка вмѣстѣ съ очисткой обезсеребренного свинца. Въ обоихъ чугунныхъ котлахъ *aa*, рассчитанныхъ каждый на 15—50 тоннъ металла, свинецъ, предварительно нѣсколько очищенный, обрабатываютъ цинкомъ; цинковую пѣну счерпываютъ въ небольшіе котлы *bbb*, а лишенный серебра свинецъ съ содержаніемъ цинка около 0,7% выпускаютъ изъ *a* въ пламенную печь *c*, гдѣ онъ освобождается окислительной плавкой отъ цинка (и сурьмы). Чистый свинецъ перетекаетъ далѣе въ чугунный котелъ *d*, изъ котораго его вычерпываютъ и выливаютъ изъ него болванки чистаго „мягкаго свинца“, поступающіе въ продажу. Потери свинца при этомъ способѣ выдѣленія серебра доходятъ до 1—2%.

Вмѣсто того чтобы удалить изъ свинца цинкъ и рафинировать его окислительной плавкой прибѣгаютъ къ обработкѣ водянымъ паромъ по способу Кордюрье (Верхній Гарцъ).

На котель со свинцом надѣвають герметически закрывающій его свинцовый шлемъ съ широкой отводной трубой и продувають водяной паръ въ 3 атм., проводя его на дно раскаленнаго до-красна металла. Цинкъ при этомъ быстро окисляется съ выдѣленіемъ водорода (при доступѣ воздуха могутъ происходить взрывы); желтоватая, содержащая свинецъ окись цинка собирается подъ шлемомъ и въ примыкающей конденсаціонной камерѣ и продается какъ масляная краска или перерабатывается на сѣрнистый цинкъ. Когда весь цинкъ окислился, то продуваніе продолжаютъ, но уже паромъ вмѣстѣ съ воздухомъ для окисленія другихъ металловъ, въ особенности сурьмы.

*Цинковая пѣна* (6—12% по вѣсу веркблея), состоящая, главнымъ образомъ, изъ свинца съ 12—30% Zn и 2—10% Ag, прежде всего подвергается перегонкѣ для обратнаго полученія цинка. Такъ какъ температура при этомъ должна доходить до бѣлаго каленія, то операція производится въ графитовыхъ тигляхъ или ретортахъ, ибо шамотъ быстро разѣдается образующейся окисью свинца. На рис. 262 изображена наичаще употребляемая бутылкообразная *графитовая реторта а* на 200—600 кгр. цинковой пѣны, которая снабжена приемникомъ и обогрѣвается коксомъ въ маленькой, вращающейся около оси с, „опрокидной печи“. Послѣ отгонки цинка, остающійся въ ретортѣ въ жидкомъ состояніи сплавъ свинца и серебра выливается при опрокидываніи печи; такимъ образомъ реторта не вынимается изъ печи и не охлаждается, а немедленно

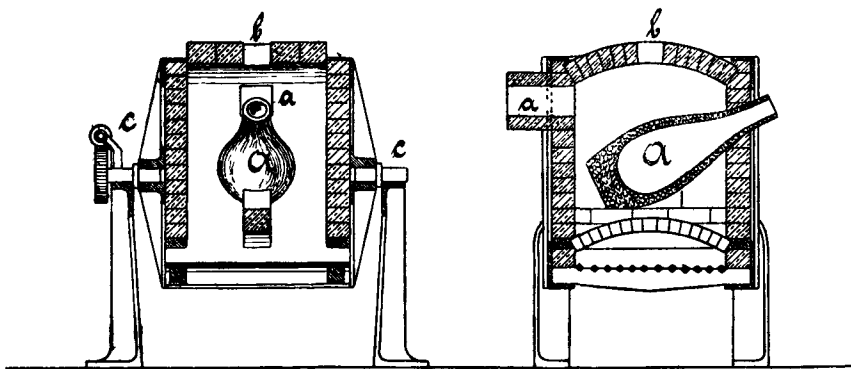


Рис. 262.

можетъ быть вновь загружена цинковой пѣной. Такая реторта можетъ выдержать выше ста отгонокъ. Когда она становится уже негодной для работы, то изъ остатковъ ея извлекаютъ серебро. Изъ взятаго (для извлеченія серебра) цинка удастся получить вновь въ металлическомъ видѣ около 50—75%.

Во Фрейбергѣ (въ Сакс.) цинковую пѣну перегоняютъ изъ графитовыхъ тиглей, снабженныхъ шлемомъ и приемникомъ.—Кордюре выдѣляетъ цинкъ изъ цинковой пѣны въ видѣ окиси, расплавляя пѣну въ чугунномъ котлѣ и продувая черезъ нее водяной паръ, какъ это описано нѣсколько выше; на днѣ котла собирается серебристый свинецъ. Въ Лаутенталѣ этотъ способъ примѣняютъ для первой порціи цинковой пѣны, содержащей въ себѣ золото. Окись цинка содержитъ въ себѣ серебро и вновь примѣняется для извлеченія серебра изъ свинца.

### Тре й б о в а н і е.

Трейбованіе, или плавка въ струѣ воздуха, до 1550-го года являлось единственнымъ способомъ для отдѣленія благороднаго металла отъ неблагородныхъ и для полученія чистаго серебра. Въ настоящее время трейбованію подвергаютъ богатый серебромъ свинецъ, полученный при извлеченіи серебра цинкомъ; кромѣ того, трейбованію подвергаютъ и веркблей, содержащій не менѣе 0,25% Ag, если одновременно перерабатываютъ богатая серебромъ руды или полученный мокрымъ путемъ серебряный шламъ. Изъ составныхъ частей

подвергающагося трейбованию металла прежде всего окисляются Zn, Fe, Ni, Co, Sn, затѣмъ Sb и As, далѣе Pb; труднѣе всего окисляются Bi и Cu, небольшая часть которыхъ остается при серебрѣ. Работа ведется въ „нѣмецкомъ“ или „англійскомъ“ трейбофенахъ, трейбовальныхъ пламенныхъ печахъ. Нѣмецкая печь для периодическаго производа при загрузкѣ въ 10—30 тоннъ имѣетъ неподвижный подъ; въ англійской печи съ непрерывнымъ производствомъ — подъ неболь-

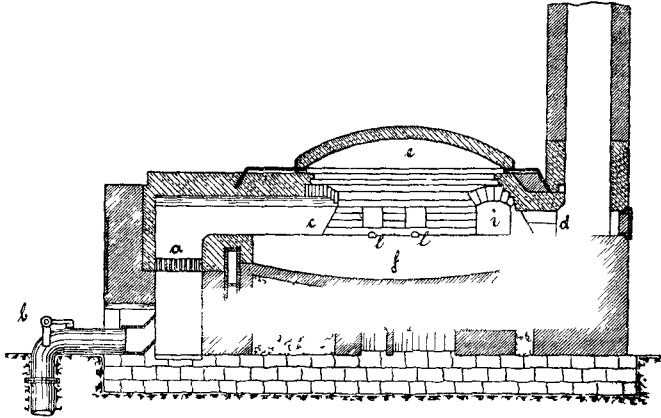


Рис. 263.

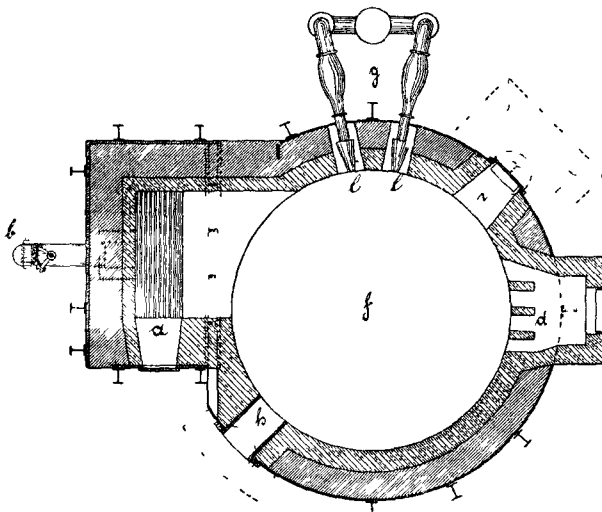


Рис. 264.

шой и подвижной. Температура поддерживается выше точки плавления окиси свинца ( $906^{\circ}$ ), такъ что образующійся глетъ стекаетъ въ расплавленномъ видѣ. При болѣе высокой температурѣ свинецъ начинаетъ улетучиваться, а затѣмъ и серебро.

На рис. 263 и 264 изображена нѣмецкая трейбовальная печь (заводы на Гарцѣ) для 10-тонной насадки.

Круглый корытообразный подъ, въ 2,8 метра диаметромъ, набивается трамбованемъ влажнаго мергеля (глинистаго известняка), который является устойчивымъ по отношенію къ PbO; этотъ „дѣльный слой“ приходится подновлять послѣ каждой операции. Подъ этимъ подомъ находится слой шлаковъ и кирпичей. Прикрывающая печь крышка с можетъ быть приподнята на дѣльяхъ вверхъ для новыхъ насадокъ и очистки пода. На топочной рѣшеткѣ а съ нижнимъ дутьемъ b сжигается каменный уголь; топочные газы проходятъ надъ порогомъ и подомъ f и поступаютъ черезъ дымовые боровы d и каналъ для отсѣдана пыли въ вытяжную трубу. Холодный воздухъ, вдуваемый

черезъ двѣ фурмы g l, проходитъ надъ поверхностью расплавленнаго свинца; наискось напротивъ фурмы находится отверстие для глета h, который въ расплавленномъ видѣ стекаетъ изъ него по глетовой дорожкѣ; эту дорожку, сдѣланную въ набойкѣ, по мѣрѣ понижения уровня расплавленнаго металла, постепенно также углубляютъ. Отверстие для глета и отверстие i служатъ для наблюдения и присадки новыхъ количествъ веркбеля.

При расплавлении свинца остается небольшой остатокъ, *абцугъ*, содержащій Cu, S, Sb; послѣ того какъ пущено въ ходъ дутье, сначала образуется темная сплавленная окалина, *абштрихъ*, состоящій, главнымъ образомъ, изъ сурьмянокислаго и мышьяковоокислаго свинца; количество его составляетъ часто значительную часть нагрузки. Оба эти продукта выгребаются кочергами; абштрихъ перерабатывается на гартблей. При дальнѣйшемъ трейбованіи изъ печи вытекаетъ почти чистая окись свинца, глетъ; если перерабатывается свинецъ,



бѣдный серебромъ, то глѣтъ сначала получается совершенно безъ серебра, послѣдующія же порціи его содержатъ все большія и большія количества серебра. Богатый серебромъ свинецъ даетъ все время глѣтъ, заключающій въ себѣ серебро. Подъ конецъ начинаютъ выгорать висмутъ и мѣдь, при чемъ часть ихъ все-таки остается въ серебрѣ. Трейбованіе длится отъ  $1\frac{1}{2}$  до 3-хъ дней; подъ печи послѣ этого содержитъ значительныя количества свинца, а также и серебро; его вновь перерабатываютъ на веркблей, а также и пыль (туцію), собирающуюся въ дымовомъ каналѣ.

Въ нѣмецкой трейбовальной печи обыкновенно трейбованіе ведутъ до получения *бликового серебра*; явленіе бликованія серебра состоитъ въ томъ, что пленка послѣдняго остатка окиси свинца, покрывающая поверхность расплавленного серебра, разрывается и обнаженная поверхность серебра начинаетъ блистать яркимъ свѣтомъ. Бликовое серебро содержитъ 93—98% Ag. При „сокращенномъ трейбованіи“ работу прекращаютъ при такъ называемомъ черномъ бликѣ (блейледеръ), когда сплавъ достигаетъ содержанія въ 40—70% Ag. Такъ поступаютъ при переработкѣ богатаго висмутомъ веркблея, чтобы главную часть висмута оставить въ видѣ металла и затѣмъ въ послѣдствіи выдѣлить его.—Если глѣтъ не содержитъ серебра или очень мало, то онъ прямо поступаетъ въ продажу. Обыкновенный красный глѣтъ получается при медленномъ охлажденіи въ видѣ золотисто-желтыхъ чешуекъ; при быстромъ охлажденіи получается свѣтло-желтый зильберглѣтъ. Значительныя количества глета обыкновенно содержатъ серебро, а потому или сами по себѣ, или вмѣстѣ со свинцовыми рудами переплавляются вновь на веркблей, изъ котораго потомъ выдѣляютъ серебро.

*Раффинированіе.* Бликовое серебро съ содержаніемъ около 95% Ag, а также блейледеръ съ 40—70% Ag подвергаются обжиганію для полученія чистаго серебра. Эта операція производится обыкновенно также при помощи трейбованія въ небольшихъ пламенныхъ печахъ съ подомъ изъ мергеля (а также изъ смѣси цемента съ шамотомъ, изъ костяной золы и т. д.), при горячемъ дутьѣ и болѣе высокой температурѣ; для шлакованія окисляющихся при этомъ остатковъ Pb, Sn, Bi примѣняется посыпаніе мергельнымъ порошкомъ; присутствіе значительныхъ количествъ свинца способствуетъ окисленію мѣди. Часто при этомъ образуется богатый висмутомъ „висмутовый глѣтъ“, который перерабатываютъ на висмутъ (см. стр. 608). Для полнаго удаленія Bi металлъ сплавляютъ въ графитовомъ тиглѣ съ пескомъ и небольшимъ количествомъ сѣрноокислаго серебра; освобождающаяся сѣрная кислота дѣйствуетъ какъ сильный окислитель и Bi шлакуется въ видѣ силиката.—Чистое серебро съ 99,6—99,7% Ag содержитъ по большей части золото, которое выдѣляютъ изъ него электролитическимъ путемъ (стр. 590).

*Англійская трейбовальная печь* обладаетъ меньшими размѣрами, чѣмъ нѣмецкая. Въ овальномъ желѣзномъ кольцѣ (тестрингъ) устраивается подъ изъ мергеля, шамота и цемента и вставляется затѣмъ въ печь въ другое соотвѣтственное кольцо (компасрингъ); трейбованіе ведется съ постоянной присадкой веркблея до чернаго блика (сокращенное трейбованіе); подъ вынимаютъ изъ печи, вмѣстѣ съ содержимымъ, которое вычерпываютъ, а въ печь сейчасъ же вставляютъ новый подготовленный подъ, такъ что печь не остываетъ. Во второй печи трейбованіе ведутъ до полученія чистаго серебра, изъ котораго затѣмъ еще выдѣляютъ золото. При работѣ по англійскому способу подъ выдерживаетъ цѣлый рядъ операций; работы меньше; отбросы пода, которые затѣмъ должны быть переработаны, получаютъ въ меньшемъ количествѣ, но получающіеся при окисленіи продукты нельзя уже раздѣлять на абштрихъ, глѣтъ, не содержащій серебра, и глѣтъ, содержащій его, а приходится весь глѣтъ потомъ переплавлять цѣликомъ на веркблей.

Трейбованіе со свинцомъ въ маленькихъ чашечкахъ изъ костяной золы—„капелирование“—было въ прежнее время общепринятымъ приѣмомъ для опредѣленія содержанія серебра въ сплавахъ и рудахъ.

## 2. А м а л ь г а м а ц і я .

Большая часть серебра въ Америкѣ получается путемъ амальгамациі. Начиная съ конца 16-го столѣтія испанцы извлекали въ Мексикѣ и Перу се-

ребро изъ рудъ металлической ртутью. Способы этого извлеченія довольно разнообразны: одни изъ нихъ кой-гдѣ сохранились въ первоначальной примитивной формѣ, другіе же подверглись рациональной разработкѣ. Въ новѣйшее время амальгамация все болѣе вытѣсняется способомъ выплавки.

Ртуть легко растворяетъ, въ видѣ жидкой или твердой амальгамы, однородное серебро и золото, если они сильно измельчены, а также Pb и Zn; труднѣе поддаются растворенію Cu, Sb, As; совсѣмъ не растворяются Fe, Ni, Co. Изъ соединеній серебра легко амальгамируется хлористое серебро, передающее свой хлоръ ртути:  $\text{AgCl} + \text{Hg} = \text{Ag} + \text{HgCl}$ . Труднѣе вступаетъ во взаимодействіе со ртутью сѣрнистое серебро и его сульфосоли (красная серебряная руда, блеклая руда); въ присутствіи желѣза, мѣди, цинка или свинца, которые вмѣстѣ со ртутью соединяются съ сѣрой, реакція идетъ легче; еще лучше—въ присутствіи полухлористой мѣди (или хлористой, которая съ Hg, Ag или  $\text{Ag}_2\text{S}$  переходитъ въ полухлористую мѣдь), легко образующей изъ сѣрнистаго серебра хлористое:  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CuCl} = 2\text{AgCl} + \text{CuS} + \text{Cu}$ . Хлористое серебро восстанавливается не только ртутью, но и Fe, Zn, Pb. Всѣмъ этимъ реакціямъ восстановленія серебра весьма способствуетъ одновременное образованіе амальгамы. Содержаніе серебро колчеданы, обманки и свинцовый блескъ должны до амальгамации подвергнуться хлорирующему обжиганію для образованія AgCl; наименѣе пригодны для амальгамации богатые свинцовые руды, такъ какъ онѣ при сильной потерѣ ртути образуютъ богатые свинцомъ амальгамы.

Амальгамация всегда производится при участіи воды: нагреваніе весьма способствуетъ ей. Для успѣшнаго выполненія ея необходимо тщательное измельченіе руды и смѣшеніе со ртутью; глинистыя или жирныя примѣси препятствуютъ ртути приставать къ частицамъ руды и вызываютъ раздробленіе ртути на мелкія капли, которыя потомъ вмѣстѣ не сливаются. Собранныя послѣ отмучиванія амальгама подвергается затѣмъ раздѣленію на составныя части при помощи перегонки.

Весьма старый по происхожденію способъ *паціо*—амальгамация въ кучахъ—введенъ испанцами въ Мексикѣ 350 лѣтъ тому назадъ и до сихъ поръ еще практикуется тамъ въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ. Серебряныя руды, содержащія часто менѣе 0,1% Ag, тонко размалываются съ водой на рудныхъ мельницахъ „аррастра“; получающееся при этомъ густое тѣсто раскладывается на хорошо вымошенной площадкѣ „паціо“ въ видѣ плоской круглой лепешки „торта“, діаметромъ въ 10—15 метровъ. Тѣсто послѣдовательно посыпаютъ сперва твердой поваренной солью, затѣмъ обожженнымъ мѣднымъ колчеданомъ (магистраль) или вмѣсто него мѣднымъ купоросомъ и, наконецъ, прибавляютъ металлической ртути (6—8 кгр. на 1 кр. Ag); послѣ каждой прибавки смѣсь перемалываютъ и проталкиваютъ мулами. Химическіе процессы, совершающіеся при этомъ, состоятъ, главнымъ образомъ, въ воздѣйствіи полухлористой мѣди на сѣрнистое серебро и т. д. Послѣ многократной обработки прибавляютъ еще нѣкоторое количество ртути, чтобы сдѣлать амальгаму болѣе жидкой, и затѣмъ отмучиваютъ тяжелую амальгаму отъ остальной массы въ особыхъ чанахъ. При этомъ способомъ извлекается 75—90% содержащагося въ рудѣ Ag, при чемъ на каждый килограммъ серебра теряется около 1,5 кгр. ртути.—Способъ *паціо* пережилъ самъ себя: въ настоящее время мексиканскія серебряныя руды по большей части сортируются и болѣе богатые поступаютъ на европейскіе сереброплавильные заводы, а болѣе бѣдныя, напр., съ содержаніемъ 800 гр. Ag и 4 гр. Au въ 1 тоннѣ руды, или амальгамируются по способу *паціо*, съ замѣной. Впрочемъ, муловъ электрическими плугами, или же изъ нихъ извлекается по мокрому способу серебро (*цѣпантый способъ*), подобно тому, какъ извлекается золото (стр. 588).

Начиная съ 1863-го года въ Чили примѣняется аналогичный, но болѣе рационально поставленный способъ *Крѣнке*. Шлиховая руда подвергается во вращающихся деревянныхъ бочкахъ обработкѣ горячимъ растворомъ CuCl въ NaCl и амальгамою цинка или свинца; при этомъ способѣ CuCl образуетъ AgCl гораздо скорѣе, даже изъ красной серебряной руды. Образовавшееся AgCl восстанавливается затѣмъ Zn (Pb), такъ что нѣтъ потери ртути ни въ видѣ HgCl, ни въ видѣ HgS.

Способъ Ваносе—амальгамация въ котлахъ, введенный съ 1861-го года въ Ваносе (штатъ Невада), весьма общепотребителенъ въ Соединенныхъ Штатахъ и доведенъ до большого совершенства. Руды серебра, даже сѣрнистыя,

но не очень богатыя содержаніемъ Pb, Cu, Zn, Sb и As, раздробляются въ калифорнійскихъ мокрыхъ толчеяхъ (стр. 585) и затѣмъ перемалываются и перемѣшиваются со ртутью въ „котлахъ“. Эти котлы представляютъ собой плоскіе горизонтальные чугуны аппараты для размолу и смѣшиванія, съ паровымъ обогреваніемъ; отдѣляющееся при треніи отъ толчей и котловъ желѣзо дѣйствуетъ совместно со ртутью восстанавливающе на соединенія серебра  $\text{AgCl}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ , такъ что образующіяся  $\text{HgCl}$  и  $\text{HgS}$  вновь разлагаются. Прибавка поваренной соли и  $\text{CuSO}_4$  очень помогаетъ амальгамациі сѣрнистыхъ рудъ. Полученная смѣсь раздѣляется на амальгаму и пустую породу въ „сеттерахъ“—бочкахъ для перемѣшиванія и отстаиванія.—Комбинаціонный способъ и способъ Боса суть видоизмѣненія способа Вашое.

*Амальгамациа съ предварительнымъ обжиганіемъ.* Руды серебра, содержащія, главнымъ образомъ, желѣзный и мѣдный колчеданы, цинковую обманку или свинцовый блескъ, подвергаются до амальгамациі *хлорирующему обжиганію*,

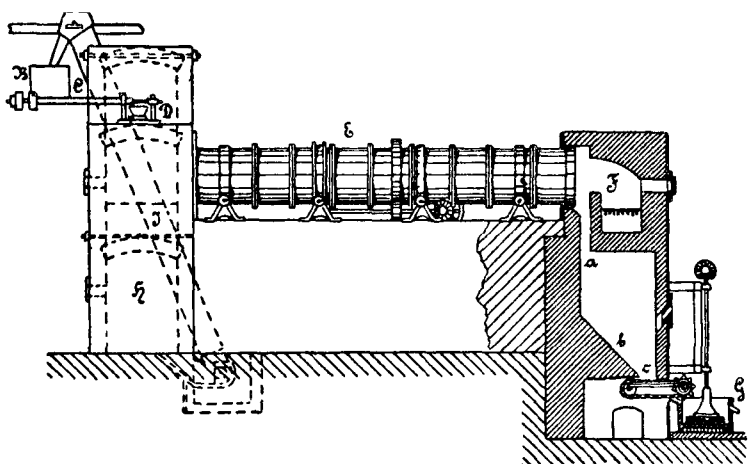


Рис. 265.

съ цѣлью перевести серебро въ хлористое соединеніе. Способъ этотъ примѣнимъ также для содержащихъ серебро „штейновъ“ и „штейзъ“. Руду высушиваютъ и измельчаютъ [въ Америкѣ это дѣлаютъ обыкновенно въ калифорнійскихъ толчеяхъ (стр. 585)] и подвергаютъ хлорирующему обжиганію (какъ это описано на стр. 562) съ добавкой хлористаго натрія и доступомъ воздуха при слабо-красномъ каленіи; при этомъ сѣрнистыя соединенія переходятъ въ сѣрниокислыя и выделяющійся изъ сѣрниокислаго желѣза  $\text{SO}_3$  съ  $\text{NaCl}$  развиваетъ хлоръ, а съ водой—и  $\text{HCl}$ , такъ что образуется большое количество хлористыхъ соединеній, въ особенности  $\text{CuCl}$  и  $\text{AgCl}$ .

Въ Америкѣ хлорирующее обжиганіе ведутъ въ перекатныхъ пламенныхъ печахъ (стр. 556) или въ стоячихъ пламенныхъ печахъ Стефельда, или въ горизонтальныхъ *вращающихся* печахъ Брюкнера, Уайта и др.; послѣднія значительно превосходятъ перекатныя пламенные печи, такъ какъ значительно сокращаютъ ручную работу. На рис. 265 изображена вращающаяся печь Уайта-Фельтона. Вусушенная и измельченная руда поступаетъ по элеватору съ ковшами въ ящикъ B и изъ него непрерывно подается черезъ засыпную воронку D въ длинный (6—8 метровъ) вращающійся цилиндръ для обжиганія E, сдѣланный изъ желѣза съ шамотовой футеровкой, который, имѣя небольшой уклонъ направо, медленно передвигаетъ руду къ топкѣ F и выбрасываетъ ее въ обожженномъ уже видѣ у a. Оттуда по b и c руда поступаетъ уже въ ящикъ для смѣшенія G, гдѣ она размѣшивается съ водой. Образующаяся въ изобиліи рудная пыль собирается въ камерѣ для улавливанія пыли H.

Амальгамация обожженных рудъ въ Соединенныхъ Штатахъ производится по болѣе части по способу Reese-River, названному по имени рѣки Reese въ Невадѣ; способъ этотъ, кромѣ обжиганія, очень напоминаетъ въ остальномъ способъ Ваше. Обожженная и измельченная руда поступаетъ въ котлы, въ которыхъ производится только перемѣшиваніе со ртутью; толчен и котлы доставляютъ необходимое количество желѣза, которое облегчаетъ восстановление  $\text{AgCl}$  ртутью; небольшія количества  $\text{NaCl}$  и  $\text{CuSO}_4$  прибавляются только въ случаѣ плохого обжиганія руды. Отмучиваніе амальгамы производится въ септерахъ, какъ при способѣ Ваше. Выходъ серебра достигаетъ 95%; потеря  $\text{Hg}$  составляетъ всего  $\frac{1}{4}$  кгр. на 1 тонну руды, т. е. въ четыре раза меньше, чѣмъ при способѣ Ваше.

Въ Боливіи и Перу серебро добываютъ по способу *Тина*, улучшенному Франке. Руды, подвергнутыя хлорирующему обжиганію, перемѣшиваются съ растворомъ хлористаго натрія и ртутью въ выложенныхъ мѣдными листами деревянныхъ бочкахъ. — По старому южно-американскому способу *кацо* руда перемѣшивается съ теплымъ растворомъ поваренной соли и ртутью также въ выложенныхъ мѣдью котлахъ съ мѣдными мѣшалками; такъ какъ руды не подвергаются предварительному обжиганію, то при не самородныхъ серебряныхъ рудахъ потери ртути довольно велики.

Въ Европѣ раньше также примѣняли способъ амальгамации, какъ, напр., во Фрейбергѣ (Саксонія)—амальгамацию въ бочкахъ. Колчеданистыя руды, а также штейны и шпейзы подвергали хлорирующему обжиганію и вмѣстѣ съ содержащимся въ нихъ  $\text{NaCl}$  долго перемѣшивали въ лежащихъ деревянныхъ бочкахъ сначала съ водой и желѣзными шарами и затѣмъ прибавляли ртуть. Желѣзо выдѣляетъ  $\text{Ag}$  изъ  $\text{AgCl}$ , которое затѣмъ даетъ амальгаму со ртутью. Такимъ путемъ серебро извлекалось изъ руды за исключеніемъ 3—5%; на 100 кгр. серебра терялось до 22 кгр. ртути.

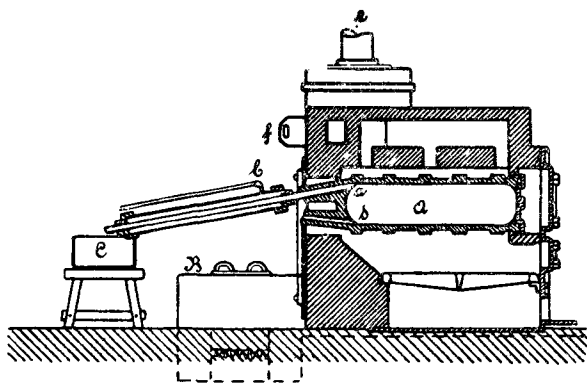


Рис. 266.

не содержащая серебра ртуть, которая вновь идетъ на амальгамацию. Остающуюся въ мѣшкахъ тѣстообразную амальгаму приблизительнаго состава  $1\text{Ag}:7\text{Hg}$  можно было бы еще болѣе сконцентрировать отжиманіемъ, но получающаяся при этомъ отжиманіи ртуть содержитъ слишкомъ много серебра, а потому ртуть удаляютъ *отгонкой*. Раньше для этого примѣняли стоячіе желѣзные колокола, снизу открытые, или желѣзныя бутылки отъ ртути съ отбитымъ дномъ, которыми накрывали рядъ террасообразно расположенныхъ одна на другой желѣзныхъ тарелокъ съ амальгамой; къ нижней части колокола примазывали приѣмникъ, наполненный водой; при прогреваніи желѣзныхъ колпаковъ горящими углями, ртуть отгонялась и собиралась въ приѣмникъ подъ водой. Лучше работаютъ *перегонные аппараты*, состоящіе, напр. (рис. 266), изъ горизонтально лежащей желѣзной реторты *A*, обогреваемой углемъ, либиховскаго холодильника *b* и приѣмника *C*: когда реторта съ нижней стороны прогораетъ, ее поворачиваютъ, для чего существуетъ два отверстія: *a* и *d*. Перегонка должна быть ведена очень медленно. Остающееся отъ перегонки серебро содержитъ  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$  и т. д. и всегда должно подвергнуться рафинированію; печь *B* служить для переплавки сырого серебра. Если содержаніе свинца превышаетъ 5%, то способъ амальгамации становится невыгоднымъ.

*Переработка амальгамы.* Полученная по разнымъ способамъ и отмученная отъ остальныхъ частей руды амальгама обладаетъ консистенціей коровьяго масла и потому ее обыкновенно разжижаютъ добавкой новаго количества ртути, промываютъ водой до полнаго удаленія частичекъ руды и затѣмъ фильтруютъ черезъ мѣшки изъ плотной парусины, при чемъ отфильтровывается жидкая, почти

## Мокрый способъ.

Мокрый способъ состоитъ въ извлеченіи серебра изъ рудъ или изъ бѣдныхъ содержаніемъ серебра металлургическихъ продуктовъ при помощи водныхъ растворителей. Мокрый способъ выдѣленія чистаго серебра изъ сырого разсмотрѣнъ ниже при золотѣ (стр. 589). По мокрому способу серебро извлекается: а) изъ рудъ, въ видѣ хлористаго серебра, при помощи раствора хлористаго натрія или гипосульфита, б) изъ рудъ, въ видѣ сѣрноокислаго серебра,—водой; в) изъ черной мѣди и купферштейна—сѣрной кислотой. Были сдѣланы пробы извлеченія серебра изъ рудъ, содержащихъ  $\text{AgCl}$ , растворомъ ціанистой щелочи, но оказалось, что результаты получаются хуже, чѣмъ при золотѣ.

*Способъ Августина.* Серебряныя руды подвергаются хлорирующему обжиганію, какъ это описано на стр. 562, при чемъ все серебро переходитъ въ хлористое серебро, и затѣмъ выщелачиваютъ крѣпкимъ растворомъ хлористаго натрія. 1 литръ насыщеннаго раствора  $\text{NaCl}$  растворяетъ около 1 гр.  $\text{AgCl}$  въ видѣ двойной соли; изъ обожженной руды, кромѣ того, легко извлекается мѣдь въ видѣ  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuCl}$  и большія количества  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ . Изъ освѣтленнаго раствора серебро осаждаютъ зерненой мѣдью въ видѣ высокопроцентнаго „цементнаго серебра“, и затѣмъ осаждается желѣзомъ мѣдь въ видѣ цементной мѣди. Растворившееся желѣзо выдѣляется вслѣдствіе дѣйствія воздуха отчасти въ видѣ основной соли, а остающійся щелокъ вновь возвращается въ производство. Способъ этотъ былъ введенъ въ заводскую практику около 1850-го года, но затѣмъ его оставили, такъ какъ соляной растворъ плохо растворяетъ  $\text{AgCl}$  и не вполне извлекаетъ серебро изъ рудъ.

Лучшіе результаты даетъ выщелачиваніе гипосульфитомъ по способу Патера (1858), который примѣняется на нѣкоторыхъ американскихъ заводахъ. Онъ примѣняется для рудъ, которые по причинѣ невысокаго содержанія въ нихъ свинца непригодны для амальгамаци и, съ другой стороны, неудобны для выплавки въ шахтныхъ печахъ; кромѣ того, въ такихъ рудахъ не должно быть большихъ количествъ свинца, мѣди и  $\text{CaCO}_3$ . Гипосульфитъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяетъ хлористое серебро въ 100 разъ легче, чѣмъ поваренная соль; кромѣ того, онъ растворяетъ металлическія серебро и золото, а также соединенія  $\text{Ag}$  и  $\text{Au}$ , кромѣ сѣрнистыхъ; далѣе—полухлористую мѣдь, образуя растворимыя двойныя сѣрноватистыя соли; кромѣ того, всѣ растворимыя въ водѣ соли переходятъ въ щелокъ. Руды подвергаютъ хлорирующему обжиганію и сначала выщелачиваютъ водой для извлеченія хлористыхъ и сѣрноокислыхъ солей  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{PbCl}_2$ ; небольшое количество извлекаемаго при этомъ  $\text{AgCl}$  осаждаютъ мѣдью. Послѣ этого руду подвергаютъ систематическому выщелачиванію—всегда въ деревянныхъ чанахъ съ рѣшетчатымъ дномъ— $\frac{1}{2}$ —1%-нымъ растворомъ гипосульфита и изъ полученнаго щелока, прибавляя къ нему раствора сѣрнистаго натрія или сѣрнистаго кальція, осаждаютъ сѣрнистое серебро на ряду съ сѣрнистыми соединеніями  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$  и т. д. Гипосульфитный щелокъ можно пускать нѣсколько разъ въ производство, удаляя накопляющійся въ немъ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при помощи сѣрнистаго кальція.—Кисъ примѣняетъ болѣе дешевый гипосульфитъ кальція, Руссель же предлагаетъ для дополнительнаго выщелачиванія двойной гипосульфитъ натрія и мѣди, который растворяетъ сѣрнистое серебро. Полученное въ осадкѣ нечистое сѣрнистое серебро (сухое вещество содержитъ 25—35%  $\text{Ag}$ ) или перерабатываютъ въ трейбовальной печи, при чемъ получается большое количество абштриха, или же переводятъ  $\text{Ag}$  и  $\text{Cu}$  въ сѣрноокислыя соли, дѣйствуя на него крѣпкой сѣрной кислотой.

По способу Цирфогеля содержащій серебро купферштейнъ обжигаютъ до полученія сѣрноокислаго серебра и затѣмъ выпелачиваютъ послѣднее водой; его съ успѣхомъ примѣняютъ съ 1844-го года на мансфельдовскихъ заводахъ, гдѣ исходнымъ матеріаломъ является богатый купферштейнъ, содержащій 75%  $\text{Cu}$ , 0,45%  $\text{Ag}$  и только небольшія количества  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{As}$ . При сульфатизирующемъ обжиганіи, требующемъ отъ техника большого вниманія, происходитъ сперва при 400—500° окисленіе сѣрнистыхъ желѣза и мѣди въ сѣрноокислыя соли; при температурѣ же около 700° обѣ эти соли теряютъ сѣрную кислоту, которая въ паробразномъ видѣ дѣйствуетъ на сѣрнистое серебро и превращаетъ его въ сѣрноокислое серебро; послѣднее при 700°—800° устойчиво, но при болѣе сильномъ нагрѣваніи распадается легко на металлическое серебро,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}$ .

Тонко измолотый купферштейнъ подвергаютъ предварительному обжиганію въ печахъ безъ добавки угля, затѣмъ, такъ какъ при этомъ обжиганіи неизбежно происходитъ спеканіе, его опять перемалываютъ и хорошо обжигаютъ въ печахъ съ газовымъ отопле-

нѣмъ. Получающійся при этомъ продуктъ долженъ содержать все серебро въ видѣ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и все Fe и Cu въ видѣ окисловъ; закись мѣди также должна отсутствовать, такъ какъ при выщелачиваніи она можетъ восстаноить серебро. Обожженный продуктъ выщелачивается въ деревянныхъ чанахъ горячей водой, подкисленной немного сѣрной кислотой. Остатокъ вновь подвергается обжиганію, выщелачиванію и затѣмъ переплавляется на мѣдь.

При обработкѣ полученнаго раствора зерновой мѣдью осѣдаетъ *цементное серебро*, которое при промываніи водой, содержащей сѣрнокислосое серебро, теряетъ мѣдь и очищается, послѣ чего его сплавляютъ въ графитовыхъ тигляхъ непосредственно на чистое серебро. Содержащіе мѣдь щелока возвращаются вновь въ производство и затѣмъ мѣдь изъ нихъ удаляется желѣзомъ.

*Выщелачиваніе сѣрной кислотой.* Содержащая серебро чистая черная мѣдь и намертво обожженный чистый купферштейнъ съ большимъ удобствомъ могутъ быть переработаны дѣйствіемъ довольно крѣпкой горячей сѣрной кислоты, которая при доступѣ воздуха легко переводитъ въ сѣрнокислую мѣдь какъ окись мѣди намертво обожженнаго купферштейна, такъ и металлическую мѣдь черной мѣди. Этотъ способъ комбинируется съ производствомъ мѣднаго купороса и потому примѣнимъ тамъ, гдѣ имѣется сбытъ купороса.

Во Фрейбергѣ (Саксонія) исходнымъ матеріаломъ для этого способа является купферштейнъ, а именно: сокращенный штейнъ съ 70—75% Cu, 5% Pb, 0,3—0,4% Ag, 0,3% Fe и 14—19% S. Штейнъ толкутъ, просѣиваютъ и обжигаютъ намертво въ перекатной печи, такъ что мѣдь получается въ видѣ окиси, а серебро въ видѣ металла; полученный продуктъ вновь сильно измельчаютъ и вывариваютъ въ сосудахъ изъ гартблея съ сѣрной кислотой, которая составлена изъ равныхъ объемовъ 50%-ной камерной кислоты и маточнаго раствора отъ мѣднаго купороса; въ жидкость проводятъ паръ и энергично перемѣшиваютъ. Горячій растворъ долженъ быть настолько разбавленъ, чтобы во время растворенія не происходило выпаденія безводнаго сульфата. Горячій растворъ мѣднаго купороса фильтруютъ черезъ слой зерновой мѣди для выдѣленія растворившагося отчасти серебра и затѣмъ пускаютъ на кристаллизацию. Полученный мѣдный купоросъ почти не содержитъ желѣза; маточные щелока возвращаются обратно въ производство и, послѣ того какъ въ нихъ накопится значительное количество желѣза, выпариваются для полученія желѣзнаго купороса послѣ предварительнаго осажденія изъ нихъ желѣзомъ всей мѣди. Остатокъ отъ обработки сѣрной кислотой—илистая масса—содержитъ 1—3% металлическаго Ag, 40—50% свинца въ видѣ сѣрнокислой соли его, Sb и т. д. и поступаетъ какъ добавка при выплавкѣ свинца въ шахтныхъ печахъ.

Многіе заводы (напр., въ Окерѣ) выщелачиваютъ *черную мѣдь* сѣрной кислотой. Черную мѣдь сначала выдуваютъ въ пламенной печи на розетную мѣдь (гаркупферъ), по возможности лишенную желѣза (образующійся шлакъ вновь идетъ на выплавку мѣди), и гранулируютъ. Полученная зерновая мѣдь, помѣщенная въ освинцованные фильтровальные чаны, періодически опрыскивается, при обильномъ доступѣ воздуха, горячей кислотой (камерной кислотой, разведенной маточными щелокомъ); синій растворъ спускаютъ и повторяютъ эти операціи до тѣхъ поръ, пока не прекратится дальнѣйшее раствореніе. Мѣдный купоросъ, выкристаллизовавшійся изъ содержащихъ шламмъ щелоковъ, подвергаютъ вновь кристаллизацию для отдѣленія отъ серебрянаго шламма. Этотъ шламъ, содержащій 2—10 Ag, много  $\text{PbSO}_4$ , CuS,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  или примѣшивается къ свинцу при трейбованіи или же переплавляется съ глетомъ въ шахтной печи. Способъ этотъ пригоденъ только для довольно чистой черной мѣди.

## Электрохимическіе способы.

*Электролитное серебро.* Полученное по вышеописанному способу чистое серебро почти всегда содержитъ золото, а въ большинствѣ случаевъ также и мѣдь. Въ прежнее время, до послѣдняго двадцатилѣтія, выдѣленіе золота производилось при помощи „аффинаціи“ (см. далѣе — при золотѣ). Но затѣмъ на большинствѣ мастерскихъ для раздѣленія серебра и золота въ Германіи (Франкфуртъ на М., Гамбургъ) и въ Америкѣ для окончательнаго рафинированія технически чистаго серебра стали примѣнять электрохимическое раздѣленіе по способу Мёбиуса, основанія котораго такія же, какъ и при электрохимическомъ рафинированіи мѣди (стр. 562); при этомъ способѣ серебро получается химически чистымъ, золото же нечистымъ, въ видѣ аноднаго осадка, шламма.

Для рафинированія берутъ чистое серебро съ содержаніемъ не менѣе 95% Ag; изъ неблагородныхъ металловъ должно находиться немного мѣди и

свинца. Изъ этого серебра выливаютъ анодныя пластины съ поверхностью въ  $25 \times 15$  до  $40 \times 25$  сантим. и толщиной въ 1 сантим.; катодами служатъ тонкіе листы электролитнаго серебра; электролитомъ является очень слабая, содержащая серебро азотная кислота, ваннами—деревянные осмоленные ящики. Включеніе тока производится какъ при рафинированіи мѣди: плотность тока—около 250 амперъ на кв. метръ; при такихъ условіяхъ анодныя пластины разѣдаются въ 36—48 часовъ. Такъ какъ осаждаемое на катодѣ серебро не плотно и отлагается въ видѣ кристалловъ, то около катодовъ автоматически передвигаютъ вверхъ и внизъ деревянные скребки, которые счищаютъ кристаллы и одновременно перемѣшиваютъ электролитную жидкость. Кристаллы серебра собираются внизу, въ ящикѣ, покрытомъ ватой; анодныя же пластины окутаны мѣшками изъ бумажной ткани, въ которыхъ скопляется анодный шламъ.

Токъ растворяетъ не только серебро, но одновременно и мѣдь; послѣдняя остается въ растворѣ, пока содержаніе ея въ электролитной жидкости мало и плотность тока не велика. Для осажденія мѣди требуется напряженіе на 0,4—0,5 вольта большее, чѣмъ для серебра; подъ конецъ приходится замѣнять растворъ свѣжимъ. Свинецъ остается въ видѣ перекиси въ шламѣ, который состоитъ, главнымъ образомъ, изъ золота и небольшого количества платины. Электролитное серебро достигаетъ 999,5-ой пробы и даже болѣе; оно тѣмъ чище, чѣмъ чище было анодное серебро. Шламъ, богатый золотомъ и серебромъ, идетъ на извлеченіе золота.

*Электрохимическое отдѣленіе серебра отъ мѣди* происходитъ при полученіи электролитной мѣди; образующійся шламъ содержитъ 30—60% Ag, много Cu, CuS, PbSO<sub>4</sub>, окиси Sb, As и Bi, на ряду съ золотомъ. Отдѣленіе серебра отъ свинца электролизомъ анодныхъ пластинъ верблея въ электролитномъ растворѣ уксуснокислаго или кремнефтористоводороднаго свинца до сихъ поръ не удалось оставить въ большомъ размѣрѣ. Отдѣленіе серебра отъ цинка производится въ Фридрихсгютте. Полученная при извлеченіи серебра цинковая пѣна съ небольшимъ содержаніемъ свинца (11% Ag, 79% Zn, 6% Cu и 3% Pb) служитъ анодомъ, катодомъ—цинкъ, электролитомъ—растворъ сѣрнокислаго цинка; при электролизѣ токомъ плотности въ 80—90 амп. на кв. м. получается чистый *электролитный цинкъ*. Способъ этотъ окупается, благодаря добываемому при этомъ серебру, которое выпадаетъ въ видѣ аноднаго шлама съ 30—60% Ag. Во всѣхъ указанныхъ случаяхъ не получается чистаго серебра.

## С е р е б р о.

Серебро обладаетъ уд. в. 10,5 и т. пл. въ 960°; чистое—оно бѣлаго цвѣта, очень блестящее и по тягучести близко къ золоту; оно мягче мѣди, тверже золота и по крѣпости близко къ мѣди; изъ всѣхъ благородныхъ металловъ оно обладаетъ наибольшей электропроводностью въ  $\frac{4}{3}$  раза большей, чѣмъ у мѣди. Какъ благородный металлъ, оно устойчиво по отношенію къ составнымъ частямъ воздуха, но чернѣетъ отъ SH<sub>2</sub>. Расплавленное серебро растворяетъ около 20 объемовъ кислорода и при застываніи выдѣляетъ его съ сильнымъ взрывомъ („вырастаніе“ серебра); явленіе это наблюдается только для чистаго серебра (около 95%). При бѣлокальномъ жарѣ оно довольно летуче. Азотная кислота легко растворяетъ его, соляная кислота не дѣйствуетъ на него, крѣпкая, горячая сѣрная растворяетъ его съ выдѣленіемъ SO<sub>2</sub>.

Чистое серебро въ металлическомъ видѣ примѣняется рѣдко, напр. для химической посуды; обыкновенно же его сплавляютъ съ Cu и Au для изготовленія предметовъ украшенія, сосудовъ, монеты. Содержаніе чистаго серебра выражается пробой—количествомъ частей серебра въ 1000 ч. сплава. Сплавы серебра съ мѣдью тверже чистаго серебра и дешевле; они склонны къ зайгерванію въ тѣмъ большей степени, чѣмъ болѣе ихъ составъ отступаетъ отъ состава эвтектики 72 Ag:28 Cu (стр. 664). Содержаніе серебра въ серебряныхъ издѣліяхъ по большей части опредѣляется закономъ; въ Германіи для издѣлій и монетъ требуется серебро 900-ой пробы. Перерабатывается серебро на

издѣля литьемъ, прокаткой, вытягиваніемъ, ковкой и чеканкой.—Неблагородные металлы серебрятъ или „плакированіемъ“, свариваніемъ при красномъ каленіи съ помощью прокатки, или гальваническимъ осажденіемъ (на Cu, латунь, нейзильберъ) изъ цианистаго раствора. Относительно монетъ см. стр. 591, о серебряныхъ зеркалахъ стр. 244.

Серебро легко даетъ сплавы со свинцомъ, ртутью и въ особенности съ цинкомъ; эти сплавы имѣютъ важное значеніе только въ металлурги серебра при освинцованіи, амальгамаци и обезсеребреніи цинкомъ. Отъ сурьмы, мышьяка и висмута серебро становится хрупкимъ.—Изъ химическихъ соединеній серебра наиболѣе важнымъ является азотнокислосое серебро—адскій камень, который примѣняется въ фотографіи и медицинѣ, а также для серебрения.

### З о л о т о.

Золото извѣстно человѣчеству еще съ доисторическихъ временъ: древніе египтяне, вавилоняне, персы имѣли въ своемъ распоряженіи большіе запасы золота, доставлявшагося изъ Нубіи, Индіи, Малой Азіи и Офира; Римъ получалъ большія количества золота изъ Испаніи и Португаліи. Въ эпоху среднихъ вѣковъ и позже порядочныя количества золота добывались въ Богеміи, прикарпатскихъ странахъ и Каринтіи, въ Америкѣ поставщикомъ золота сначала было Перу. Только въ позднѣйшее время найдены богатые мѣсторожденія золота въ Калифорніи (съ 1848 г.). Колорадо, Австраліи (съ 1850 г.), Трансвааль (1885 г.) и Клондайкъ (1897 г.). Ежегодная міровая добыча золота выражается слѣдующими цифрами:

|                    |            |                    |             |
|--------------------|------------|--------------------|-------------|
| около 1500 г. .... | 6,000 кгр. | около 1830 г. .... | 25,000 кгр. |
| „ 1700 „ .....     | 11,000 „   | „ 1850 „ .....     | 125,000 „   |
| „ 1800 „ .....     | 18,000 „   | „ 1900 „ .....     | 400,000 „   |

Въ 1904-мъ году добыча достигла 525,000 кгр. на сумму  $1\frac{1}{2}$  миллиарда марокъ; въ этомъ числѣ Африка (Трансвааль), Австралія и Соединенные Штаты участвовали въ размѣрѣ 24—25% каждая, Россія—6,5%, Канада—5%, Мексика и Британская Индія—до 3%, Германія въ 1904 г. добыла 2738 кгр., а въ 1905 г.—3933 кгр., почти исключительно изъ привозныхъ рудъ.

*Руды золота.* Золото встрѣчается, главнымъ образомъ, въ самородномъ состояніи, почти всегда вмѣстѣ съ серебромъ, или въ видѣ жильнаго, горнаго золота, вкрапленнаго въ кварцевыя породы, или въ видѣ шлиховаго золота, золотиносныхъ россыпей, наносныхъ вторичныхъ отложеній; оно бываетъ или въ очень тонко измельченномъ состояніи (возстановленное изъ растворовъ), или въ видѣ большихъ зеренъ, доходящихъ до слитковъ въ 100 кгр. вѣсомъ. Почти во всякомъ рѣчномъ пескѣ содержится золото, слѣды его находятся въ растворѣ въ морской водѣ (до 56 миллиграммъ въ куб. метрѣ). Изъ соединеній золота чаще всего встрѣчаются теллуристое золото, писменная руда, силъванитъ,  $\text{AuTe}_2$  и  $\text{AgTe}_2$ , листоватый теллуръ, нагигитъ,  $\text{Au}+\text{Te}$ , Pb и Sb и съ богатымъ содержаніемъ серебра въ видѣ петцита, бѣлаго теллура. Весьма рѣдко встрѣчается амальгама золота,  $\text{Au}+\text{Hg}$ .

Важнѣйшимъ способомъ для добыванія золота является амальгамаци, въ особенности для рудъ съ малымъ содержаніемъ колчедановъ. При добычаніи изъ золотиносныхъ россыпей производится предварительно промывка для обогащенія, твердыя же породы должны быть измельчены въ толчеяхъ. Золото, не подвергающееся амальгамаци, извлекается изъ рудъ мокрымъ путемъ по хлорному или цианистому способу. Содержащія золото свинцовыя и мѣдныя руды подвергаются обжиганію и затѣмъ переплавляются въ шахтныхъ печахъ на содержащій золото и серебро свинецъ или мѣдь. Окончательное выдѣленіе чистаго золота (и раздѣленіе его отъ серебра) производится мокрымъ или электролитическимъ путемъ.



## Амалъгамація.

Раньше въ Калифорніи разрабатывали золотоносныя россыпи, направляя въ нихъ сильную струю воды, которую проводили по трубамъ изъ высоко расположенныхъ запрудъ воды; смѣсь ила, песка и камня уносилась водой по длиннымъ (въ нѣсколько километровъ) деревяннымъ желобамъ—„шлюзамъ“,— по пути которыхъ вставляють сборныя чаны; въ началѣ шлюзовъ прибавляли къ уносящемуся потоку мелко-раздробленной ртути, которая легко падала на дно въ видѣ амальгамы золота. Такимъ путемъ добываютъ только свободное золото; включенное же въ пириты уносится съ пустой породой. Такой гидравлическій способъ имѣлъ своимъ послѣдствіемъ рѣзкія измѣненія рельефа мѣстности, и въ нѣкоторыхъ мѣстахъ его пришлось прекратить.

Аналогично ведется работа на россыпяхъ на Уралѣ и въ Сибири; такимъ же способомъ промывали раньше, а кой-гдѣ и до послѣдняго времени, въ Силезіи и на верхнемъ Рейнѣ. При промываніи безъ ртути удается добывать только болѣе крупныя зерна золота.

Въ Венгріи (Шемницѣ) и Семигалии золотоносныя пиритные кварцы измельчаютъ въ толчеяхъ и затѣмъ перемишиваютъ со ртутью въ мельницахъ; прежде для этого употреблялись стараго типа амальгамационныя мельницы, теперь же примѣняютъ болѣе совершенныя амальгаматоры Ланло. *Амалъгамація въ мельницахъ* введена на многихъ заводахъ Сѣверной Америки и Австраліи, но только съ тѣмъ видоизмѣненіемъ, что въ этихъ чугунныхъ мельницахъ одновременно производится и размельченіе и амальгамація. Уносящійся изъ мельницъ шликъ обыкновенно опять подвергается операціи извлеченія золота.

Наиболѣе общепринятымъ во всѣхъ странахъ способомъ въ настоящее время является *амалъгамація въ толчеяхъ* съ добавочнымъ извлеченіемъ золота изъ остатковъ; способъ этотъ примѣняется въ томъ видѣ, какъ онъ былъ выработанъ въ Соединенныхъ Штатахъ и позже въ Трансваалѣ. Въ Трансваалѣ, вдоль Витватерсранда, проходятъ пласты конгломерата длиной въ 75 километровъ, мощностью до  $1\frac{1}{4}$  метра; подъ угломъ въ  $35^\circ$  они спускаются до глубины въ 1800 метровъ и обладаютъ довольно равномернымъ содержаніемъ (15—18 гр. золота въ тоннѣ руды). Конгломератъ этотъ, называемый „банкетомъ“, состоитъ изъ бѣлыхъ, не содержащихъ золота, желваковъ кварца, включенныхъ въ темный, твердый „цементъ“; въ этомъ цементѣ и содержится золото въ состояніи очень сильнаго измельченія на ряду съ 3—5% пирита и преобладающей массой аморфной кремнекислоты. Половина золота находится въ видѣ свободного золота, т. е. подвергающагося амальгамаціи; другая половина включена въ видѣ металла же въ пиритъ и не можетъ быть извлечена амальгамаціей.

Выломанная порода подвергается раздробленію въ камнедробилкахъ; кварцевые желваки, освобожденные изъ цемента, по возможности тщательно выбираютъ и остальная руда измельчается въ толчеяхъ, при чемъ одновременно прибавляется ртуть. *Толчеи* обыкновенно употребляютъ калифорнскія; онѣ являются самымъ важнымъ аппаратомъ для измельченія и амальгамаціи твердыхъ рудъ золота и серебра. Послѣднее время трубочныя (стр. 207) мельницы (Griesmühle, Rohrmühle), служація для сухого измельченія твердыхъ матеріаловъ, также начинаютъ примѣняться и въ золотопромышленности.

На рис. 267 изображена калифорнская толчаея Крупновскаго завода, который беретъ на себя полную постановку золотопромышленныхъ предпріятій. Въ двухъ продолговатыхъ толчейныхъ корытахъ, имѣющихъ въ высоту и ширину около 1,5 метра, поднимается и опускается пять толкачей. Толкачи эти надѣты на желѣзные стержни, снабженные сверху цапфами; горизонтальный валъ при вращеніи задѣваетъ эти цапфы и поднимаетъ толкачи вверхъ, послѣ чего они въ силу своей тяжести падаютъ внизъ и дробятъ руду; вращеніе вала производится силой пара. Стойки и остальныя части толчеи сдѣланы изъ дерева. Толкачъ, вѣсомъ въ 300—600 кгр., при 50—100 подемахъ въ минуту раздробляетъ 2—5 тоннъ руды въ 24 часа. Во время измельченія непрерывно течетъ въ большомъ количествѣ вода и по временамъ въ толчею прибавляютъ ртути. Толченый шламъ уходитъ изъ толчеи черезъ частую сѣтку. На рис. 268 изображено въ разрѣзѣ толчейное корыто вмѣстѣ съ толкачемъ *p*; оба сдѣланы изъ закаленного чугуна; руда вводится у *e*, а у *S* находится сѣтка, прикрытая равендукомъ у *V*.

Амалъгамація происходитъ медленно, и въ самой толчеѣ она не доходитъ до конца. Весьма способствуютъ ей амальгамированные мѣдные листы, которые

помѣщаютъ передъ корытами такъ, чтобы уносящийся шламъ медленно передвигался по этимъ листамъ. Амальгамационные листы задерживаютъ проходящія по нимъ частицы золота и амальгамируютъ ихъ; особенно легко происходитъ это въ томъ случаѣ, если на листахъ находится уже нѣкоторое количество амальгамы золота. Обыкновенно достаточно передъ каждымъ толчейнымъ корытомъ помѣстить такой листъ въ 3 метра длины и 1,5 метра ширины для задержанія всей амальгамы; въ противномъ случаѣ прибавляютъ еще добавочные амальгамационные или просто мѣдные листы; кромѣ того, иногда такіе листы помѣщаютъ въ самую толчею, внизу на боковыхъ сторонахъ ея, у *k* (рис. 268).

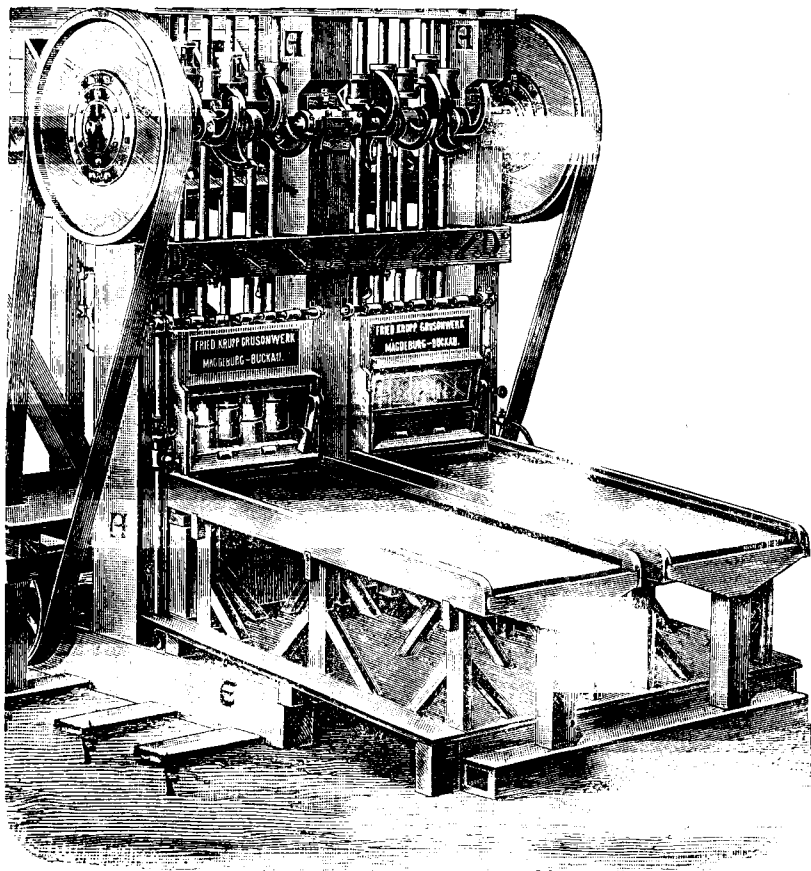


Рис. 267.

Амальгамационные мѣдные листы являются весьма важнымъ орудіемъ при амальгамации золота: они даютъ возможность собирать амальгаму въ небольшомъ пространствѣ и отдѣлять отъ тяжелыхъ шристовъ.

Ежедневно образовавшуюся амальгаму выбираютъ изъ толчеи и соскребаютъ съ мѣдныхъ листовъ, разжижаютъ добавкой ртути, отдѣляютъ отъ песка и продавливаютъ черезъ полотняную ткань избытокъ ртути, при чемъ на полотнѣ остается полужидкая серебристо-сѣрая масса, содержащая около 65% Hg. Отжатую амальгаму подвергаютъ перегонкѣ изъ лежащихъ желѣзныхъ ретортъ (см. стр. 580). Остающееся въ ретортѣ золото, въ видѣ губчатой грязноватой

массы, сплавляется въ графитовыхъ тигляхъ съ бурой и выливается въ слитки. Трансваальское золото содержитъ 85—87% золота, 10—14% серебра, 1—2% Си и слѣды Fe и Ni.

Уносящийся съ водой шламъ содержитъ еще почти половину всего количества золота; часть его находится въ видѣ свободного золота, часть же заключена въ пиритѣ. Раньше этотъ шламъ былъ простымъ отбросомъ, въ настоящее же время въ Трансвааль и на всѣхъ рационально работающихъ промыслахъ Америки и Австраліи его перерабатываютъ мокрымъ путемъ для извлеченія остатка количества золота.

### Мокрый способъ.

Способъ *хлорирования*, предложенный въ 1848-мъ году Платтнеромъ и практикуемый въ Калифорніи съ 1858-го года, весьма распространенъ въ Соединенныхъ Штатахъ и примѣняется обыкновенно для извлеченія не амальгамируемаго ртутью золота, которое содержится въ пиритахъ. Прямое извлеченіе золота изъ золотоносныхъ пиритовъ однимъ только хлорированіемъ примѣняется рѣдко: обыкновенно руда предварительно обрабатывается амальгамацией въ толчеяхъ. Получающийся при этомъ шламъ подвергаютъ мокрому обогащенію для выдѣленія содержащихся золото зеренъ пирита и полученную массу, часто составляющую всего около 1% первоначальной руды, хлорируютъ.

Хлорированіе состоитъ въ окислительномъ обжиганіи, обработкѣ обожженного продукта газообразнымъ хлоромъ и выщелачиванія водой. При обжиганіи удаляется сѣра, а также (если они находятся) мышьякъ и сурьма, на которые пришлось бы затратить при хлорированіи много хлора; одновременно зерна пирита разрыхляются, отъ чего золото становится болѣе доступнымъ воздѣйствію хлора. При обжиганіи необходимо избѣгать спеканія. Легкое превращеніе въ  $\text{AuCl}_3$  имѣетъ мѣсто только для тонко измельченного золота, серебро переходитъ въ нерастворимое  $\text{AgCl}$ , а прокаленная окись желѣза почти не подвергается дѣйствію хлора; наоборотъ, Си, Zn и Pb связываютъ большія количества хлора. Хлоръ не долженъ содержать соляной кислоты, такъ какъ послѣдняя будетъ выдѣлять сѣроводородъ изъ не вполне обожженныхъ сѣрнистыхъ соединений; точно такъ же въ растворѣ, получающемся при выщелачиваніи водой, не должно быть солей закиси желѣза, такъ какъ послѣднія восстанавливаютъ золото.

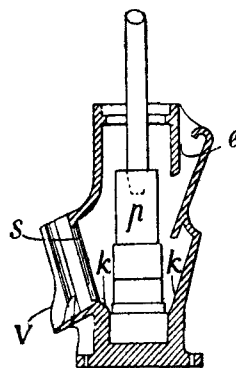


Рис. 268.

Обжиганіе обогащенного (концентрированного) пирита производится въ перекатныхъ пламенныхъ печахъ или же во вращающихся цилиндрическихъ печахъ (стр. 579). Обожженный намертво пиритный песокъ смачиваютъ водой и помѣщаютъ въ деревянные чаны, внутри осмоленные и снабженные дырчатымъ дномъ; затѣмъ въ чанъ пускаютъ снизу по свинцовой трубѣ струю хорошо промытаго газообразнаго хлора (изъ  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до насыщенія, наглухо закрываютъ чанъ и послѣ 1—2 дневнаго стоянія выщелачиваютъ водой. Отстоявшійся прозрачный кислый растворъ нагреваютъ для удаленія свободного хлора и осаждаютъ золото желѣзнымъ купоросомъ:  $2\text{AuCl}_3 + 6\text{FeSO}_4 = 2\text{Au} + 2\text{FeCl}_3 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; осажденіе это должно идти медленно. Выдѣлившийся шламъ золота очищаютъ сѣрной кислотой и переплавляютъ въ графитовыхъ тигляхъ на слитки 900—950-ой пробы. Часто осаждаютъ золото сѣроводородомъ въ видѣ сѣристаго золота или же древеснымъ углемъ, который осаждаетъ золото въ своихъ порахъ въ металлическомъ видѣ. Если обожженный продуктъ содержитъ достаточное количество *серебра*, то, послѣ выщелачиванія золота водой, серебро (хлористое) выщелачивается гипосульфитомъ (стр. 581).

Выходъ золота при способѣ хлорированія обыкновенно хорошъ, но вслѣдствіе необходимости обжигать руду расходы оказываются довольно значительными и, кромѣ того, работа съ хлоромъ тяжела для рабочихъ.

пяти *Цианистый* способъ Макъ-Артура и Форреста вытѣснилъ, начиная съ 1890-го года, хлорированіе въ Трансваалѣ и довольно прочно привился въ Америкѣ и Австраліи. Онъ, несомнѣнно, выгоднѣе и удобнѣе хлорированія, такъ какъ не требуетъ обжиганія рудъ, пригоденъ для всякихъ золотыхъ рудъ, содержащихъ золото въ состояніи сильнаго измельченія, а также и для золота, заключающагося въ пиритахъ. Обыкновенно руду предварительно подвергаютъ амальгамаци въ толчеяхъ. Весьма существенно — по возможности — малое содержаніе Cu, Zn, Pb, Sb и As. Распространеніе на практикѣ этого способа вызвало въ послѣднее десятилѣтіе усиленный ростъ производства цианистаго калия.

Водный растворъ цианистаго калия или натрія легко растворяетъ тонко измельченное золото въ видѣ двойной цианистой соли золота и калия:  $2\text{Au} + 4\text{KCu} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{KAuCu}_2 + 2\text{KOH}$ . Реакція эта идетъ и безъ доступа воздуха, такъ какъ образуется перекись водорода, но въ присутствіи воздуха она идетъ гораздо быстрѣе, и потому даютъ широкій доступъ воздуха къ выщелачивающему раствору. При теллуристыхъ золотыхъ рудахъ къ цианистому калию добавляютъ бромистаго ціана, который выдѣляетъ въ свободномъ видѣ ціанъ. Вслѣдствіе легкой разлагаемости растворовъ цианистаго калия, растворяютъ, по меньшей мѣрѣ, 50-кратное количество цианистаго калия противъ требуемаго теоріей для извлеченія золота, а именно: на тонну руды 0,2—0,5 кг. KCu; разлагающимъ образомъ дѣйствуютъ свободная сѣрная кислота, кислородъ воздуха, вывѣтрившіяся соли желѣза, образующія желѣзисто-синеродистыя соли, соли мѣди, сурьмы и т. д., которыя переходятъ при этомъ въ растворъ. Изъ содержащихъ золото щелоковъ послѣднее осаждается или цинкомъ, или электролитическимъ путемъ, вслѣдствіе чего происходятъ еще большія потери ціана. Такъ какъ приходится работать съ очень разбавленными (0,02—0,3%) и всегда щелочными растворами цианистаго калия, то большая ядовитость KCu не представляетъ неудобствъ при работѣ по этому способу.

Въ Трансваалѣ шламъ отъ амальгамаци подвергается раздѣленію на три части путемъ отсадки въ особыхъ воронкообразныхъ приборахъ: а) 10% „пиритовъ“, — богатаго пиритами тяжелаго песку съ содержаніемъ 18 гр. Au на одну тонну; б) 65% не содержащаго пиритовъ песку (tailings) съ 7 гр. Au на 1 тонну; в) 25% очень мелкаго глинистаго шлама (slimes) съ 3,5 гр. Au на 1 тонну. Прежде пириты подвергались обработкѣ по способу хлорированія; въ настоящее же время всѣ три продукта отмучиванія подвергаютъ извлеченію по цианистому способу, который лучше всего удается для второго продукта — tailings. Песчаную, легко пропускающую воду, массу помѣщаютъ въ низкіе открытые желѣзные приемники, вмѣщающіе до 500 тоннъ, у которыхъ устроено дырчатое, прикрытое кокосовыми матами днище, вымываютъ водой растворимыя въ ней сѣрнокислыя соли, прибавляють известковаго молока и два раза выщелачиваютъ 0,02—0,2% нымъ растворомъ цианистаго калия такимъ образомъ, что сначала приливаютъ 200 куб. метровъ раствора, послѣ спуска этого раствора оставляютъ стоять для дѣйствія воздуха и вновь приливаютъ 200 куб. метровъ раствора; въ заключеніе массу промываютъ водой. Раствореніе золота изъ пиритовъ длится долѣе, чѣмъ при обработкѣ „tailings“. Меньше пропускающій воду глинистый шламъ — „slimes“ — перекачиваютъ вмѣстѣ съ цианистымъ растворомъ изъ одного приемника въ другой для перемѣшиванія и провѣтриванія воздухомъ и подъ конецъ декантируютъ по отстаиваніи цианистый щелокъ съ осадка.

Для *выдѣленія золота* освѣтленный отстаиваніемъ цианистый щелокъ пропускаютъ черезъ рядъ деревянныхъ чановъ, наполненныхъ свѣже приготовленными цинковыми стружками, на которыхъ и осаждается золото:  $\text{Zn} + 2\text{KAuCu}_2 = 2\text{Au} + \text{K}_2\text{ZnCu}_4$ . Осажденіе идетъ не гладко: KCu и KOH растворяютъ много цинка, и въ шламъ попадаютъ  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{ZnCu}_2$ ; Ag, Cu, Pb, Sb и As также осаждаются; цинкъ расходуется въ очень значительныхъ количествахъ. Гораздо лучше протекаетъ осажденіе свѣже освинцованнымъ цинкомъ; его готовятъ, погружая цинкъ въ растворъ уксуснокислаго свинца. Къ отработанному щелоку, почти не содержащему золота, но въ которомъ есть еще цианистый калий и немного цинка, прибавляютъ свѣжаго KCu и вновь пускаютъ его въ производство. Содержащій золото шламъ черезъ каждыя четыре недѣли смываютъ съ цинковыхъ стружекъ и очищаютъ отъ цинка сѣрной кислотой или перегонкой съ углемъ; въ заключеніе его переплавляютъ на слитки 600—900-ой пробы.

Съ 1893-го года способъ выдѣленія золота цинкомъ получилъ конкурента въ видѣ электролитическаго способа выдѣленія золота изъ цианистаго щелока по Сименсу и Гальске. Электролизъ ведется при помощи катодовъ изъ тонкихъ свинцовыхъ листовъ, натянутыхъ

на деревянные рамы; анодами служатъ желѣзныя пластины. Напряженіе ванны держится около 2 вольтъ; токъ берутъ очень слабый, при чемъ электролиту даютъ медленно протекать черезъ рядъ ваннъ. Золото и серебро осаждаются на катодѣ, который затѣмъ съ содержаніемъ 2—6% золота подвергается трейбованію въ трейбовальной печи на золото приблизительно 900-ой пробы. На анодахъ осаждаются піанъ въ видѣ берлинской лазури; къ полученному послѣ электролиза щелоку, содержащему еще небольшія количества золота, добавляютъ КСу и возвращаютъ въ производство. Несмотря на рядъ преимуществъ, этотъ электролитическій способъ до сихъ поръ имѣлъ мало успѣха вслѣдствіе большой стоимости его постановки.

Общій выходъ золота изъ руды, содержащей 15 гр. золота въ одной тоннѣ, на одномъ рудникѣ въ Трансвааль (1905 г.) былъ таковъ:

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| Амальгамашей получено . . . . .            | 8 гр. |
| Извлеченіемъ піанистымъ щелокомъ . . . . . | 5,6 „ |

1,4 гр. на тонну, т. е. 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> общаго содержанія золота въ рудѣ, при этомъ оказывались потерянными.

### Отдѣленіе золота отъ серебра. Чистыя золото и серебро.

Въ прежнія времена отдѣленіе благородныхъ металловъ—золота и серебра—отъ неблагородныхъ металловъ производилось трейбованіемъ со свинцомъ. Въ настоящее время небольшія количества свинца выдѣляютъ плавкой съ бурой, селитрой, содой, пескомъ и т. д. въ шамотовыхъ или графитовыхъ тигляхъ; серебро при этомъ, конечно, не отдѣляется. До конца среднихъ вѣковъ отдѣленіе золота отъ серебра представляло весьма трудную операцію и производилось только сухимъ путемъ, напр., „цементацией“, прокаливаніемъ съ поваренной солью и глиной (пескомъ, купоросомъ, квасцами), при чемъ образовывалось  $\text{AgCl}$ , или же прокаливаніемъ съ сѣрой, которая соединялась только съ серебромъ, образуя  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

*Раздѣленіе азотной кислотой*—квартованіе—вытѣснило постепенно, начиная съ 15-го вѣка, сухіе способы и около 1800-го года было наиболѣе распространеннымъ приѣмомъ. Суть его состоитъ въ томъ, что азотная кислота при дѣйствіи на сплавы золота и серебра, содержащіе не выше 35<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Au, растворяетъ все серебро и не растворяетъ золота. Обыкновенно для квартованія золото и серебро сплавляютъ въ отношеніи 1Au: 3Ag; неблагородные металлы необходимо предварительно по возможности удалить, хотя небольшія количества Cu и Pb не вредятъ; гранулированный сплавъ кипятятъ въ стеклянныхъ, фарфоровыхъ или платиновыхъ сосудахъ много разъ съ азотной кислотой уд. в. 1,35 до тѣхъ поръ, пока раствореніе не прекратится; остатокъ хорошо промываютъ и сплавляютъ съ бурой въ графитовыхъ тигляхъ: получается золото 998-ой пробы. Изъ раствора серебро осаждаютъ поваренной солью въ видѣ хлористаго серебра, восстанавливаютъ цинкомъ и переплавляютъ на чистое серебро, также 998-ой пробы.

*Аффинація*, раздѣленіе крѣпкой сѣрной кислотой, стала съ 1800-го года постепенно все болѣе и болѣе входить въ примѣненіе, благодаря паденію цѣнъ на сѣрную кислоту. Въ настоящее время она представляетъ собой приѣмъ болѣе дешевый, чѣмъ раздѣленіе азотной кислотой, и притомъ примѣнимый для всякихъ сплавовъ Au и Ag; впрочемъ, должно замѣтить, что лучше всего раздѣленіе удается для сплавовъ 1Au и 3Ag. Такимъ образомъ, рафинированіе золота оказывается связаннымъ съ рафинированіемъ серебра, что представляетъ, несомнѣнно, неудобство, ибо значительныя массы серебра должны совершать круговоротъ въ этомъ процессѣ въ видѣ балласта. Серебро легко растворяется въ горячей крѣпкой сѣрной кислотѣ:  $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; ни зо-

лото, ни платина не подвергаются воздействию сѣрной кислоты. Примѣсь нѣсколькихъ процентовъ мѣди не мѣшаетъ процессу. Весьма существеннымъ обстоятельствомъ является легкая растворимость сѣрнокислаго серебра въ крѣпкой сѣрной кислотѣ; будучи мало растворимо въ водѣ, оно растворяется въ 4 частяхъ холодной и въ  $\frac{1}{4}$  горячей 66-градусной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; сѣрнокислая мѣдь, наоборотъ, почти не растворима въ крѣпкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но легко растворима въ  $\text{H}_2\text{O}$ .

Раствореніе ведутъ въ котлахъ изъ бѣлаго чугуна, съ свинцовымъ шлемомъ и въ 1 метръ глубины и ширины; для переработки берутъ 100—500 кгр. сплава; въ небольшихъ производствахъ работаютъ въ фарфоровыхъ сосудахъ. Гранулированный сплавъ кипятятъ въ теченіе многихъ часовъ съ двойнымъ количествомъ 66-градусной сѣрной кислоты, пока не перестанетъ выдѣляться сѣрнистая кислота; по остываніи прозрачный растворъ спускаютъ и остатокъ нѣсколько разъ кипятятъ съ новымъ количествомъ сѣрной кислоты до полного извлеченія серебра; въ промежуткѣ вымываютъ сѣрнокислую мѣдь водой. Последнія десятины доли процента серебра такимъ путемъ удалить нельзя, а только сплавляя остатокъ съ бисульфатомъ  $\text{NaHSO}_4$ ; небольшая примѣсь платины удаляется сплавленіемъ съ селитрой въ шамотовомъ тиглѣ, при чемъ платина шлакуется въ видѣ соединенія окисловъ платины и калия. Аффинированное такимъ путемъ золото имѣетъ пробу 997—998.

Растворъ сѣрнокислаго серебра обыкновенно перерабатывается при помощи мѣди (рѣже желѣза) на чистое серебро. Въ первомъ случаѣ растворъ разбавляютъ горячей водой настолько, чтобы сѣрнокислое серебро не выпадало, помѣщаютъ въ растворъ мѣдные листы, при чемъ при перемѣшиваніи серебро выдѣляется въ металлическомъ видѣ; полученное цементное серебро промываютъ и переплавляютъ. Изъ щелоковъ можно добыть значительное количество мѣднаго купороса. Или же къ холодному раствору сѣрнокислаго серебра прибавляютъ столько воды (до  $58^\circ \text{Вѣ}$ ), что бѣлая часть соли выпадаетъ; соль эту замѣшиваютъ въ освинцованныхъ ваннахъ съ водой въ густое тѣсто и восстанавливаютъ его желѣзными листами; восстановление идетъ быстро и съ выдѣленіемъ тепла. Маточный щелокъ отъ сѣрнокислаго серебра употребляютъ вновь для растворенія сплава; растворъ же, изъ котораго выдѣлено все серебро, идетъ на изготовленіе желѣзнаго купороса.

Крупный дефектъ способа аффинаціи состоитъ въ выдѣленіи большихъ количествъ сѣрнистаго ангидрида. Его конденсируютъ въ свинцовыхъ башняхъ при помощи орошаемыхъ водой желѣзныхъ стружекъ или же примѣняютъ по способу Рёсслера для выдѣленія содержащей серебро мѣди.

Аффинация не можетъ дать совершенно чистаго золота. Его получаютъ обыкновенно раствореніемъ аффинированнаго золота въ *царской водкѣ*, при чемъ платиновые металлы получаютъ въ остаткѣ, а серебро выпадаетъ въ видѣ хлористаго серебра. Разбавленный и профильтрованный кислый растворъ золота восстанавливаютъ желѣзнымъ купоросомъ или хлористымъ желѣзомъ; получается въ высокой степени чистое золото 999,4—999,9-ой пробы.

*Электролитически получаемое золото.* Изъ обыденнаго продажнаго золота съ содержаніемъ серебра не выше 5% можно получить весьма чистое золото (Уольвиль, 1896) электролизомъ по тому же способу, какъ мѣдь и серебро. Электролизъ ведется при напряженіи ванны въ 1 вольтъ и значительной плотности тока въ 0,1—0,2 ампера на 1 кв. сант.; электролитомъ является кислый растворъ хлористаго золота, анодная платины поверхность въ  $5 \times 12$  сант. изъ рафинируемаго золота, катоды—тонкіе золотые листики. Электролизъ ведутъ въ фарфоровыхъ сосудахъ, нагрѣваемыхъ до  $70^\circ$  на водяныхъ баняхъ и при постоянномъ перемѣшиваніи электролита. Весьма существеннымъ является присутствіе достаточнаго количества свободной соляной кислоты, чтобы только она и подвергалась электролизу: іонъ хлора не выдѣляется на анодѣ въ свободномъ видѣ, но растворяетъ золото; іонъ водорода осаждаетъ на катодѣ

золото и притомъ весьма плотнымъ слоемъ, если въ электролитѣ содержится достаточное количество Au. При высокой плотности тока работа идетъ весьма быстро.

Въ процессѣ имѣютъ мѣсто осложненія, такъ какъ въ растворѣ на ряду съ HCl и  $AuCl_3$  образуются AuCl и комплексная соль  $AuCl_4H$ ; если количество ClH недостаточно, то вслѣдствіе распада іона  $(AuCl_4)'$  можетъ теряться значительное количество хлора. Изъ примѣсей, содержащихся въ нерафинированномъ золотѣ, электроположительные металлы Cu, Pb и Ag переходятъ съ анода также въ растворъ, при чемъ Ag выпадаетъ въ видѣ AgCl, а Pb можетъ быть осажденъ добавкой  $H_2SO_4$ . Платина также растворяется, но, какъ и мѣдь, не осаждается на катодѣ; содержаніе платины въ электролитѣ можетъ дойти до 50 гр. въ литрѣ. Изъ другихъ платиновыхъ металловъ Pd ведетъ себя какъ Pt, тогда какъ Ir, Rh и Ru выпадаютъ въ анодный шламъ. Платиновые металлы являются весьма важнымъ побочнымъ продуктомъ при этомъ способѣ рафинирования золота; окончательнымъ продуктомъ является золото 999,8-ой пробы.

### З о л о т о.

Золото представляетъ собой одинъ изъ самыхъ тяжелыхъ металловъ, уд. вѣса 19,3. золотисто-желтаго цвѣта и обладающій высокимъ блескомъ; т. пл. его  $1064^\circ$ , при бѣломъ же каленіи оно замѣтно улетучивается. Оно болѣе „благородно“, чѣмъ серебро, и не измѣняется отъ дѣйствія сѣроводорода; оно растворимо только въ парской водкѣ, въ хлорной и бромной водѣ и въ растворѣ піанистаго калия. Золото—самый тягучій металлъ: изъ него можно выработкой получать листики толщиной въ  $\frac{1}{8000}$  милл., пропускающіе черезъ себя зеленоватый цвѣтъ. Находясь въ высокой степени размельченія (коллоидальное золото), оно окрашено въ ярко-красный цвѣтъ. Небольшія количества примѣси свинца, сурьмы, висмута дѣлаютъ его хрупкимъ. Чистое золото примѣняется для золоченія металловъ плакированіемъ или гальваническимъ путемъ, а также для золоченія и окраски фарфора и стекла.

Къ золоту, употребляемому на предметы украшенія, сосуды и монеты, всегда приплавляютъ другіе металлы: обыкновенно—мѣдь, рѣже—серебро. Оба эти металла мало измѣняютъ тягучесть и цвѣтъ золота; сплавъ золота съ мѣдью имѣетъ нѣсколько болѣе красноватый оттѣнокъ. Прибавка мѣди значительно повышаетъ малую твердость чистаго золота и тѣмъ препятствуетъ сильному изнашиванію издѣлій изъ золота; кромѣ того, конечно, понижается и стоимость такихъ издѣлій. Содержаніе чистаго золота въ его сплавахъ выражается пробой въ тысячныхъ частяхъ; раньше оно опредѣлялось въ каратахъ. Совершенно чистое золото имѣетъ 1000-ную пробу или въ 24 карата. Наиболѣе бѣдныя золотомъ издѣлія имѣютъ пробу въ 12 или 9 каратовъ, т. е. 500 — 375 частей чистаго золота на 1000 сплава.

*Монеты.* Въ то время какъ раньше серебро являлось мѣрителемъ цѣнностей, въ настоящее время въ большей части культурныхъ странъ принята золотая валюта; впервые она введена въ Англіи, въ 1873-мъ году въ Германіи и въ 1897 г. въ Россіи. Мощный ростъ добычи золота далъ возможность чеканить необходимое для обращенія количество золотой монеты; еще болѣе сильный ростъ добычи серебра за послѣднія 20 лѣтъ, наоборотъ, повелъ къ рѣзкому паденію цѣны на серебро, по сравненію съ золотомъ (стр. 571), такъ что серебро примѣняется теперь только для чеканки разнѣнной монеты, дѣйствительная стоимость которой гораздо ниже номинальной. Для золотыхъ монетъ повсюду принята 900-ая проба (въ Англіи 916). По германскому монетному закону изъ одного килограмма чистаго золота чеканится золотыхъ монетъ на 2790 марокъ. Каждый гражданинъ при передачѣ для чеканки монетъ слитковъ золота получаетъ за 1 кгр. 2784 марки (расходъ на чеканку 6 марокъ). Поэтому каждая 20-марковая монета вѣситъ 7,956 гр. и содержитъ 7,168 гр. чи-

стаго золота. Въ Россіи употребляются монеты въ 10 и 5 рублей, вѣсомъ въ 2 зол. 1,6 доли и 1 зол. 0,8 доли; въ первой содержится чистаго золота 1 зол. 78,24 доли, а во второй 87,12 долей.

Нѣмецкія серебряныя монеты чеканятся изъ серебра 900-ой пробы (100 ч. мѣди); изъ одного килограмма чистаго серебра чеканятъ монеты на 200 марокъ, дѣйствительная стоимость которыхъ теперь—85 марокъ. Русскій серебряный рубль имѣетъ чистаго серебра 4 зол. 24 доли, при общемъ вѣсѣ въ 5 зол. 63 доли; мелкая же размѣнная монета болѣе низкопробна ( $\frac{1}{3}$  серебра). Изъ другихъ металловъ для монетъ употребляются мѣдь и никель; старыя русскія платиновыя монеты вышли изъ употребленія.

Для изготовленія монетъ сплавъ плющаютъ на валькахъ въ листы опредѣленной толщины, прорѣзаютъ изъ нихъ круглыя монеты, выравниваютъ, прокалываютъ (пожигъ монетъ), протравляютъ слабой сѣрной кислотой (отбѣль) и, наконецъ, вычеканиваютъ. Небольшія разницы въ оттѣнкахъ цвѣта золотыхъ монетъ зависятъ отъ нѣскольکو различнаго дѣйствія травящихъ жидкостей.

## П л а т и н а.

Платина была открыта въ 1736-мъ году въ Колумбіи, какъ сопутствующій золоту металлъ; ея названіе—уменьшительное отъ испанскаго „plata“—серебро; въ 1822-мъ году ее нашли и на Уралѣ. Въ настоящее время 90—95% всей платины добывается на Уралѣ, въ Пермской губерніи, гдѣ разрабатываются около 120 мѣсторожденій ея.

Производство и цѣна платины подвергались сильнымъ колебаніямъ:

| Добыча въ Россіи |           | Цѣна за 1 килограммъ |                |
|------------------|-----------|----------------------|----------------|
| 1830 годъ        | 1750 кгр. | 1865/74 годъ         | 650—750 марокъ |
| 1850             | 164 "     | 1889                 | 1100 "         |
| 1860             | " 1000 "  | 1890                 | " до 2500 "    |
| 1875             | " 1540 "  | 1892                 | " 1000 "       |
| 1890             | " 2840 "  | 1895                 | " 1475 "       |
| 1902             | " 7300 "  | 1905                 | " 2600 "       |
| 1904             | " 5005 "  | 1907                 | " около 4000 " |

Производство платины съ 850 года уменьшилось потому, что Россія въ 1845-мъ году прекратила чеканку платиновыхъ монетъ. Повышеніе спроса на платину со стороны электротехники произвело съ 1890-го года большіе скачки въ цѣнѣ, которая теперь, послѣ того какъ добыча на Уралѣ еще уменьшилась, далеко превосходитъ цѣнность золота.

Платина, подобно золоту и часто вмѣстѣ съ послѣднимъ, находится въ самородномъ видѣ въ алювіальныхъ наносахъ и рѣчныхъ пескахъ, въ видѣ зернышекъ и листочковъ, рѣже въ крупныхъ кускахъ. Розсыпи, мощностью въ 1 метръ, лежатъ на глубинѣ нѣсколькихъ метровъ отъ поверхности земли. Ихъ сначала освобождаютъ отъ гравія и болѣе крупныхъ камешковъ промываніемъ въ ситчатыхъ барабанахъ, а затѣмъ даютъ отсѣдять на наклонныхъ вальгердахъ или жолобахъ. Ртуть примѣняется лишь для отдѣленія смѣшанныхъ съ платиной зеренъ золота; платина же сама по себѣ трудно амальгамируется.

Прежнія, очень богатая платиной, розсыпи на Уралѣ теперь выработаны: разрабатываемыя въ настоящее время мѣсторожденія содержатъ лишь 2—5 гр. Pt на 1 тонну. Работы на нихъ происходятъ только лѣтомъ. Недавно въ горахъ нашли первичныя породы змѣвика, содержащаго платину. — Въ видѣ мышьяковаго соединенія—сперрилита, PtAs<sub>2</sub>,—платина встрѣчается рѣдко; не большія количества получаютъ при рафинированіи золота.

Сырая платина—„платиновая руда“—содержитъ при 70—85% Pt всегда 5—10% другихъ платиновыхъ металловъ и 1—2% золота, также мѣдь, желѣзо, хромовый, титанистый и магнитный желѣзнякъ въ примѣшанныхъ къ ней пескахъ. Добытая платина идетъ сначала на одну изъ большихъ платиновыхъ плавильнъ: Джонсонъ Матей и К° въ Лондонѣ, Гереуса въ Ганау и Демонтена, Лемера и К° въ Парижѣ—и перерабатывается всегда *мокрымъ путемъ*. Въ крѣпкой цар-



ской водкѣ (1 часть  $\text{HNO}_3$ , 3 части  $\text{HCl}$ ) платина медленно растворяется, въ видѣ хлористой платины  $\text{PtCl}_4$  или, правильнѣе, въ видѣ  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; содержащіяся въ видѣ примѣси золото и палладій легко растворяются даже въ разведенной царской водкѣ. Остальные платиновые металлы, особенно осмистый иридій и въ большей или меньшей степени сплавы платины, иридія, родія и рутенія остаются нерастворенными какъ „платиновые остаткѣ“. Раствореніе производятъ въ фарфоровыхъ сосудахъ, лучше—подъ давленіемъ; царская водка должна быть нѣсколько разъ возобновляема; выделяющіяся пары содержатъ ядовитую осмевую кислоту  $\text{OsO}_4$ . Изъ полученнаго красно-бурого раствора, послѣ удаленія выпариваніемъ азотной кислоты, платину осаждаютъ хлористымъ аммоніемъ въ видѣ желтаго, трудно растворимаго *хлороплатината аммонія*  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , который при прокаливаніи даетъ въ губчатомъ видѣ довольно чистый металлъ.

Для облегченія растворенія можно нечистую платину сплавить съ цинкомъ, хрупкій сплавъ превратить въ порошокъ и растворить цинкъ сѣрной кислотой, послѣ чего металлы остаются въ порошкообразной формѣ, или же сплавляютъ со свинцомъ и удаляютъ свинецъ азотной кислотой. Примѣшанное къ платинѣ золото отдѣляютъ или ртутью, или сильно разведенной царской водкой, или же электролизуя съ платиновыми электродами очень слабымъ токомъ растворъ хлороплатината, при чемъ золото выпадаетъ въ металлическомъ видѣ. Изъ перешедшихъ въ растворъ металловъ платиновой группы не осаждаются хлористымъ аммоніемъ палладій, родій и рутеній, частью осаждаются иридій въ видѣ темно-краснаго хлороплатината иридія  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ . По большей части продажная платина содержитъ немного иридія; полное отдѣленіе удается при нагреваніи сухихъ хлористыхъ солей до  $125-150^\circ$ , при чемъ  $\text{IrCl}_4$ , теряя отчасти хлоръ, переходитъ въ  $\text{IrCl}_3$  и  $\text{IrCl}_2$ , которые не образуютъ съ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  трудно растворимыхъ двойныхъ солей. — При электролитическомъ рафинированіи золота (стр. 590) удается вполне отдѣлить отъ золота весьма небольшія количества платины; такъ, на франкфуртскомъ заводѣ за одинъ годъ удалось выдѣлить изъ 6000 кгр. золота 20 кгр. платины и 1 кгр. палладія. Большинство изъ старыхъ золотыхъ издѣлій содержитъ 0,05—0,1% Pt.

Платина какъ благородный металлъ стоитъ выше золота и по своей болѣе высокой точкѣ плавленія ( $1775^\circ$ ) и по большей устойчивости къ царской водкѣ и хлору; но зато расплавленные щелочи и селитра ее разѣдаютъ. Она обладаетъ свѣтло-сѣрымъ цвѣтомъ, уд. вѣсъ 21,5, значительной твердостью, большой тягучестью и сваривается при бѣломъ каленіи. Первоначально ее превращали въ плотную металлическую массу, сваривая ея губчатое видоизмѣненіе, пока С. Клеръ Девиль и Дебре не указали на способъ плавленія ея въ пламени гремучаго газа въ известковомъ тиглѣ (1859). Для химика платина является незаменимымъ металломъ для тиглей, чашекъ, трубокъ, жести и проволоки; въ большой промышленности для концентраціи сѣрной кислоты (плакированная золотомъ, стр. 56), для перегонки чистой соляной и плавиковой кислотъ, въ электрохиміи для электродовъ, въ электротехникѣ для калільных лампъ (по двѣ проволочки длиной въ 3 миллиметра), такъ какъ изъ металловъ только платину можно вплавлять въ стекло, благодаря близости коэффициентовъ расширенія этихъ обоихъ матеріаловъ. Половина всей платины потребляется зубо-врачебнымъ дѣломъ (въ особенности въ Америкѣ) для изготовленія проволочекъ, при помощи которыхъ искусственные зубы укрѣпляются въ искусственныхъ челюстяхъ. Вслѣдствіе своей вышней невзрачности платина непригодна для изготовленія украшеній.

Находясь въ тонко измельченномъ состояніи въ видѣ губчатой платины, платиновой черни, платинированнаго азбеста и обладая поэтому повышенной способностью сгущать въ себѣ кислородъ и другіе газы, она ускоряетъ процессы горѣнія, какъ это имѣетъ мѣсто въ доберейнеровскомъ огнивѣ (1823) и въ современныхъ автоматически зажигающихся газовыхъ горѣлкахъ; весьма важную роль играетъ она и какъ контактное вещество въ новомъ способѣ полученія сѣрнаго ангидрида.—Хлористая платина употребляется при анализѣ солей калия и для выража въ фотографии; платиносиенеродистый барій служитъ для изготовленія экрановъ, дѣлающихъ видимыми рентгеновскіе лучи.

Сплавы *платины съ иридием*—иридиевая платина—тверже и устойчивѣе по отношенію къ реагентамъ, чѣмъ чистая платина. Такъ, напр., электроды изъ 90% Pt и 10% Ir не поддаются дѣйствію хлора; изъ этого же сплава приготовлены нормальные метръ и килограммъ международной комиссіи мѣръ и вѣсовъ (Парижъ 1875). Чистый иридій, съ т. пл. около 2400°, совершенно нерастворимъ въ царской водкѣ.—*Палладій* нѣсколько сходенъ съ серебромъ и по своему цвѣту; встрѣчается въ серебряныхъ рудахъ, растворимъ въ  $\text{NO}_3\text{H}$  и даетъ растворимое хлористое соединеніе,  $\text{PdCl}_2$ . Онъ обладаетъ замѣчательной способностью поглощать до 300 объемовъ водорода, образуя нѣчто въ родѣ сплава; применяется въ видѣ палладіеваго азбеста при газовомъ анализѣ; растворъ хлористаго палладія служитъ для открытія окиси углерода.—*Осмій*—самое тяжелое вещество, уд. вѣса 22,48; это наиболѣе трудно плавкій металл (2500°?); применяется какъ металлъ въ электрической казильной осмевой лампѣ Ауэра; ѣдкая осмевая кислота  $\text{OsO}_4$ —въ медицинѣ.—*Родій*, не растворяющійся въ царской водкѣ, употребляется въ видѣ комбинаціи платины со сплавомъ родія и платины, какъ термоэлементъ въ пирометрѣ Ле-Шателье.

## Р т у т ь.

Впервые ртуть упоминается около 300-го года до Р. Х. подъ названіемъ  $\text{ὄψαλρος}$ , живое серебро. Его оригинальныя свойства весьма интересовали алхимиковъ, прозававшихъ его меркуріемъ: въ ихъ глазахъ меркурій представлялъ собой металлическое начало всѣхъ металловъ. Еще во времена римлянъ его добывали на Альмаденскихъ рудникахъ въ Испаніи; около 1500-го года его стали добывать въ Идріи (Крайна) и около 1850-го въ Новомъ-Альмаденѣ (Калифорнія). Эти три мѣсторожденія доставляютъ главную часть общаго количества ртути: небольшія количества ея добываются въ Никитовкѣ (Южная Россія), Тосканѣ и Мексикѣ. Годовое производство ея выражается цифрой въ 3-4000 тоннъ; въ 1906-мъ году было добыто—3,300 тоннъ, изъ которыхъ 32% доставили Соединенные Штаты, 25%—Испанія, 17%—Австро-Венгерія, по 10%—Италія и Россія. Стоимость одной бутылки=34,5 кгр. 140 марокъ.



Рис. 269.

Важнѣйшей ртутной рудой является *киноварь*, сѣрнистая ртуть,  $\text{HgS}$ , ярко-краснаго цвѣта, почти всегда вкрапленная въ твердыя горныя породы; совершенно чистая киноварь содержитъ 86,2%  $\text{Hg}$ ; въ смѣси со смолой она но-

ситъ названіе печеночной ртутной руды, коралловой руды, идралита.—Самородная ртуть,  $\text{Hg}$ , въ видѣ мельчайшихъ капель весьма часто сопровождаетъ киноварь.—Ртутная блеклая руда содержитъ  $4\text{HgS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  (стр. 572), количество ртути въ ней составляетъ 1—2%, рѣдко до 15%.—Амальгама ртути  $\text{HgAg}$  и ртутная роговая руда  $\text{HgCl}$  встрѣчаются рѣдко. Пригодныя для переработки руды содержатъ 0,2 до 10%  $\text{Hg}$ , по большей части менѣе 5%.

*Ртуть* добывается всегда сухимъ путемъ—обжиганіемъ руды въ струѣ воздуха; при этомъ сѣра выгораетъ, а ртуть перегоняется и улавливается въ пріемникахъ. Для обжиганія и перегонки применяются печи простыя шахтныя для кусковой руды, печи съ наклонными выступами, по которымъ сваливается сверху внизъ обжигаемая руда для рудной мелочи (Schüttöfen), и перекатныя печи. Во всѣхъ этихъ печахъ топочные газы проходятъ надъ рудой и смѣшиваются съ парами ртути и сѣрнистымъ ангидридомъ; вслѣдствіе этого конденсація сильно разбавленныхъ паровъ ртути весьма затруднительна и сопряжена съ потерями. Дальнѣйшія потери ртути происходятъ вслѣдствіе прониканія паровъ ея въ стѣнки печи и вслѣдствіе растворенія въ кислой конденсаціонной водѣ.

На ряду съ такимъ обжиганіемъ, раньше применялось также прокаливаніе киновари съ известью или съ металлическимъ желѣзомъ въ закрытыхъ желѣзныхъ ретортахъ:  $4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$  и  $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{Hg} + \text{FeS}$ . При такомъ способѣ выдѣляющіеся пары ртути легче подвергаются конденса-

ции, но зато остатки от прокаливания содержат еще порядочное количество ртути, такъ что потери ея не меньше, чѣмъ при процессѣ обжиганія; при извлеченіи остатковъ отъ прокаливания изъ ретортъ рабочіе подвергаются большой опасности отравленія ртутными парами; стоимость производства также довольно высока, такъ что его можно примѣнять только къ очень богатымъ ртутнымъ рудамъ, а потому такой ретортный способъ добыванія ртути нигдѣ уже не примѣняется.

Въ Альмаденѣ еще и въ настоящее время ведутъ работу въ *алудельныхъ печахъ*. Вертикальная шахтная печь, въ 6—9 метровъ высоты и 1,2—2 метра ширины, раздѣлена на двѣ половины горизонтальнымъ рѣшетчатымъ сводомъ. Въ верхнюю половину загружается кусковая руда съ среднимъ содержаниемъ 9% Hg, въ нижнюю помѣщаютъ топливо, раньше—хворостъ, теперь—каменный уголь. Топочные газы, содержащіе избытокъ воздуха, проходятъ черезъ руду и уносятъ съ собой  $\text{SO}_2$  и пары ртути; нѣсколько позже сама руда при горѣннѣ развиваетъ столько тепла, что нижній огонь можетъ быть потушенъ. Для конденсаціи паровъ ртути служатъ *алуделы* (рис. 269)—небольшія бутылки изъ обожженной глины, которые, будучи открытыми съ двухъ сторонъ, могутъ быть вставлены одна въ другую, образуя такимъ образомъ длинную цѣпь. Къ каждой печи примыкаютъ 12 такихъ длинныхъ рядовъ алуделей, за которыми слѣдуютъ конденсаціонныя камеры, при чемъ ртуть собирается въ нихъ частью въ жидкомъ видѣ, частью же въ вилѣ—«ступы» — налета, состоящаго изъ сажи, ртутныхъ соединений (окиси, сѣрнистой ртути и др.), воды и продуктовъ сухой перегонки топлива и пропитаннаго мельчайшими капельками ртути. Работа ведется періодически; каждая перегонка длится около трехъ дней.

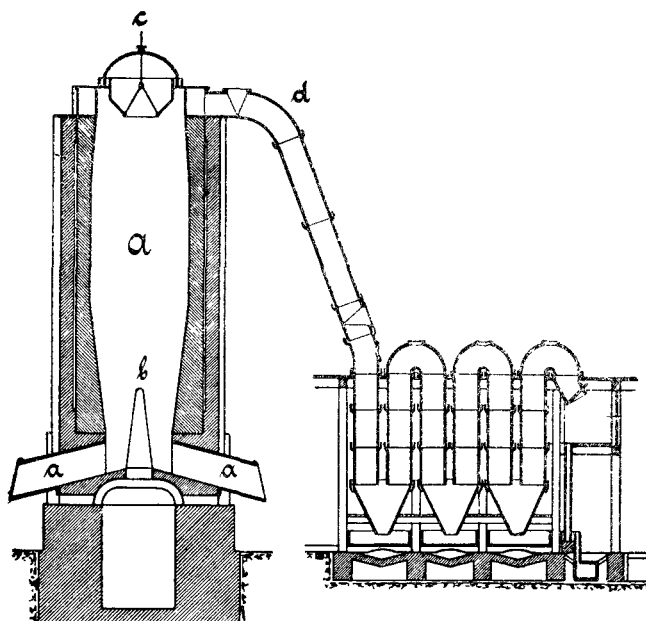


Рис. 270.

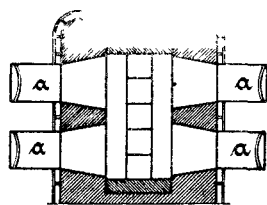


Рис. 271.

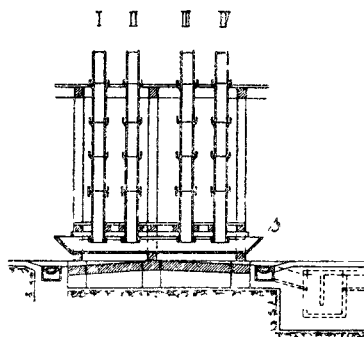


Рис. 272.

За послѣднія 30 лѣтъ въ добываніи ртути произошелъ полный переворотъ. Въ Идріи возникли современныя печи для непрерывнаго производства и новыя конденсаціонныя установки, которыя начинаютъ вытѣснять алудельныя печи и въ Альмаденѣ. Существуютъ разныя системы новыхъ печей: *шахтныя* печи—

для кусковой руды и *шюттофены* (печи съ пересыпающей рудой)—для рудной мелочи. Шахтные печи представляют собой вертикальныя шахты въ 5—10 метровъ вышины, въ которыя, какъ и въ домнахъ, загружается одновременно и руда и топливо (лучше всего древесный уголь); для шюттофеновъ устраиваются особыя топки. Рисунки 270—272 изображаютъ примѣняющуюся въ Идріи шахтную печь Новака съ конденсаціей Чермака, въ которой обжигаются мѣстныя, бѣдныя ртутью ( $0,3—0,4^0$ ), руды въ кускахъ съ поперечникомъ въ 2—10 сант.

На рис. 270 изображена прямоугольная шахтная печь *A* съ приспособленіемъ *c* для загрузки руды и древеснаго угля; внизу находится четыре отверстія *a* для выгребанія обожженной руды; газы уходятъ по трубопроводу *d*. Воздухъ для горѣнія поступаетъ въ подогрѣтомъ состояніи черезъ многочисленныя отверстія въ крутомъ конусѣ *b*, по стѣнкамъ котораго руда скатывается къ выгребнымъ отверстіямъ *q*. Три печныя шахты обшиты вмѣстѣ однимъ общимъ кожухомъ изъ желѣзныхъ плитъ и поставлены на желѣзномъ основаніи съ цѣлю удержанія просачивающейся черезъ кладку ртути. Потеря паровъ ртути устраняется высасываніемъ газовъ изъ печи вентиляторами, которые поддерживаютъ и въ печи и въ конденсаціи небольшое разрѣженіе воздуха; это обстоятельство весьма предохраняетъ также рабочихъ отъ отравленія.

Конденсація происходитъ въ стоячихъ керамиковыхъ колѣнчатыхъ трубахъ Чермака; ихъ ставятъ въ 4 ряда, по 6 штукъ вмѣстѣ; трубы эти сильно сплюснуты и поливаются сверху водой (рис. 270 и 272); чугунныя трубы, даже при внутренней обкладкѣ ихъ меномъ и т. д., быстро разрушаются кислой конденсаціонной водой; вертикальныя трубы дѣйствуютъ лучше, чѣмъ косо поставленныя. Трубы эти снизу открыты и погружены въ ящикъ съ водой (изъ желѣза, покрытаго слоемъ цемента), въ которомъ собирается ртуть, ступа и конденсаціонная вода. За этими холодильниками идутъ длинныя, плотно сколоченныя изъ досокъ каналы, затѣмъ широкія изъ кирпичной кладки камеры и на концѣ подземныхъ каваловъ передъ вытяжной трубой поставленъ вентиляторъ.

Рудная мелочь обжигается въ шюттофенахъ Чермака и Спирека. Это низкія, въ 3 метра вышины, шахты, внутри которыхъ расположенъ пѣлый рядъ горизонтальныхъ шмотовыхъ полокъ, по которымъ рудная мелочь скатывается внизъ, какъ въ герстенгоферовской печи (стр. 556), а топочные газы изъ особо устроенныхъ топокъ поднимаются навстрѣчу вверхъ. Выработанный въ Идріи типъ шюттофеновъ введенъ въ настоящее время на всѣхъ ртутныхъ заводахъ.

Сгустившаяся ртуть только отчасти находится въ жидкомъ состояніи, главная же ея часть является въ видѣ *ступпы* (славянское ступа—пыль), напоминающей сажу, черной смѣси мельчайшихъ капелекъ ртути,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgSO}_4$ , сажи, смолы и рудной пыли вмѣстѣ съ кислой водой; ртути въ ней отъ 15 до  $80^0$ /. Количество ея тѣмъ болѣе, чѣмъ бѣднѣе ртутью руда; изъ очень бѣдныхъ рудъ образуется только одна ступпа. Сгущается она съ большимъ трудомъ и большей частью въ самыхъ отдаленныхъ частяхъ конденсаціонной установки. Мокрую массу ступпы смѣшиваютъ для удаленія воды съ известью и обрабатываютъ ее въ ступповыхъ прессахъ съ вращающимися ножами, при чемъ болѣшая часть ртути выдавливается изъ ступпы въ жидкомъ видѣ. Остатки отъ отжиманія возвращаютъ въ обжигательную печь.

Въ Идріи изъ мѣстной руды съ среднимъ содержаніемъ въ  $0,5—0,75^0$   $\text{Hg}$  получается жидкой ртути  $20^0$ /, при отжиманіи ступпы  $56^0$ /, и при новой перегонкѣ остатковъ отъ ступпы еще  $15^0$ /.; такимъ образомъ, общая потеря ртути составляетъ  $9^0$ /.—Въ Коттербахѣ (Верхняя Венгрія) мѣстный шпатовый желѣзнякъ содержитъ нѣкоторое количество блеклой ртутной руды, ртуть которой раньше при обжиганіи терялась въ воздухъ безслѣдно. Въ настоящее время желѣзную руду толкутъ и промывкой выдѣляютъ по возможности блеклую руду, содержащую  $2^0$   $\text{Hg}$ ,  $10^0$   $\text{Cu}$  и  $3^0$   $\text{Sb}$ . Последнюю обжигаютъ въ шюттофенахъ на ртуть, а огарки переплавляютъ на мѣдь и сурьму. Иногда представляется выгоднымъ выдѣлять ртуть изъ рудной пыли печей, въ которыхъ обжигается цинковая обманка.

Ртуть-металлъ — серебристо-бѣлаго цвѣта, уд. в. 13,6; при  $-39,4^0$  она затвердѣваетъ, кипитъ при  $360^0$ ; обладаетъ небольшою летучестью уже при  $0^0$ .

Жидкая ртуть обладает большим сцеплением; твердая ртуть может подвергаться проковке. При нагревании она медленно окисляется в окись ртути, которая при дальнейшем накаливании распадается на ртуть и кислород; в азотной и горячей крепкой серной кислотѣ она растворяется, в  $\text{СН}$ —нѣтъ. Съ большинствомъ металловъ она даетъ *амальгамы*, твердые или жидкіе сплавы; въ особенности легко образуются амальгамы  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ , труднѣе  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Pt}$ ;  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  не даютъ амальгамъ.

Ртуть перевозится в желѣзныхъ бутылкахъ, вѣсъ которыхъ (брутто) = 34,5 кгр. Она примѣняется для добыванія золота и серебра по способу амальгамации (спросъ въ этомъ направленіи постепенно уменьшается), для физическихъ инструментовъ и химическихъ аппаратовъ, при работѣ въ послѣднихъ съ газами. Оловянная амальгама  $23\text{Sn}:77\text{Hg}$  примѣнялась раньше для покрытія зеркалъ.—Изъ соединений ртути наибольшее значеніе имѣютъ *киноварь*,  $\text{HgS}$ , искусственно изготавливаемая,—какъ прекрасная краска (стр. 463). *гремучая ртуть* (стр. 179), и медицинскія снадѣвья—растворимая в водѣ *сулема*,  $\text{HgCl}_2$ , и нерастворимая—*каломель*,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .—При вдыханіи паровъ ртути начинаютъ разрушаться десны, дыханіе становится зловоннымъ и, наконецъ, разстраивается нервная система; при втираніи в кожу ртутной мази излѣчивается сифилисъ. Весьма ядовитая сулема в сильно разбавленномъ растворѣ (1 на 2000) является превосходнымъ дезинфекционнымъ средствомъ.

### О л о в о.

Олово было извѣстно еще в доисторическія времена в Индіи, Китаѣ, Египтѣ и Британіи и примѣнялось для изготовленія бронзы; у древнихъ оно носило названіе *χαλκίτερος*, *plumbum album*, бѣлый свинецъ и его часто смѣшивали со свинцомъ (*plumbum nigrum*, черный свинецъ). Около 1500-го года, кромѣ Англіи (Корнваллисъ) и Малакки, олово весьма производительно разрабатывалось еще и в Рудныхъ горахъ (Граупенъ, Альтенбергъ); теперь тамъ производство почти прекратилось. Начиная съ 1725-го года до послѣдняго времени наибольшую часть олова доставляли Банка и Биллитонъ (голл.), розсыпи (*straits settlements*) около Сингапура (англ.) и Боливія. Мировая добыча олова в 1906-мъ году выражается цифрой в 98,500 тоннъ; изъ этого количества на долю *straits settlements* приходится 60%, Англіи 14,6%. Банки и Биллитона 12%, Германіи 6,4%, и Австраліи 7%. Добываемое в Англіи олово на  $\frac{3}{5}$  получается изъ боливійскихъ рудъ, которыя также служатъ главнѣйшимъ сырымъ матеріаломъ для производства олова в Германіи. Послѣ благородныхъ металловъ олово, наравнѣ съ никелемъ, является однимъ изъ цѣннѣйшихъ металловъ, употребляющихся в обществѣ; цѣны на него в послѣднее столѣтіе постоянно колебались в предѣлахъ 100—300 марокъ и в 1906-мъ году возросли до 380 марокъ за 100 килограммъ.

Изъ оловянныхъ рудъ практическое значеніе имѣетъ только *оловянный камень*, касситеритъ,  $\text{SnO}_2$ , съ содержаніемъ 76,7%  $\text{Sn}$ , твердыя тетрагональныя буроватыя зерна, напоминающія в химическомъ отношеніи кварцъ ( $\text{SiO}_2$ ) и изоморфный рутилъ ( $\text{TiO}_2$ ), но гораздо болѣе тяжелыя (уд. в. 6,9). Оловянный камень встрѣчается какъ в видѣ розсыпей, такъ и в первичныхъ мѣстоорожденіяхъ в видѣ горнаго олова в гранитѣ и слюдяномъ сланцѣ. Старыя руды Корнваллиса и Рудныхъ горъ были розсыпями; в индійскихъ мѣстоорожденіяхъ олово добывается также, главнымъ образомъ, изъ розсыпей.

*Добываніе олова* изъ рудъ производится всегда при помощи возстановительной плавки съ углемъ в шахтныхъ или пламенныхъ печахъ. Возстановленіе идетъ только при высокой температурѣ; но, если руда достаточно чиста, оно не представляетъ никакихъ затрудненій. Добываніе олова изъ нечистаго

горного олова уже болѣе затруднительно, и руда, прежде чѣмъ подвергнуть ее выплавкѣ, должна быть предварительно очищена.

*Подготовка руды.* Въ индійскихъ мѣсторожденіяхъ олова розсыпь подвергается сначала только промывкѣ, которая даетъ возможность отдѣлить, благодаря его тяжести, довольно чистый оловянный камень съ содержаніемъ около 70% олова. Въ Рудныхъ горахъ и Корнваллисѣ перерабатывается горная оловянная руда, содержащая часто всего  $\frac{1}{2}\%$  Sn; ее измельчаютъ и обогащаютъ мокрымъ путемъ: полученную тяжелую руду, содержащую оловянный камень, желѣзный, мѣдный и мышьяковистый (FeAsS) колчеданы, магнитный желѣзнякъ, вольфрамовую и висмутовую руду, обжигаютъ, при чемъ мышьякъ ( $As_2O_3$ ) осаждается въ дымовыхъ каналахъ. Послѣ этого желѣзо и мѣдь выщелачиваются слабой сѣрной кислотой, висмутъ (если онъ имѣется)—соляной кислотой; въ случаѣ остатокъ отъ обработки содержитъ еще мышьякъ, его вторично обжигаютъ.

Въ особенности трудно происходитъ удаленіе вольфрамита  $Fe(Mn)WO_4$ ; его выбираютъ руками или же сплавляютъ съ содой для образованія вольфрамовокислаго натрия, который затѣмъ выщелачивается водой. Послѣ ряда этихъ операций руда, первоначально содержавшая  $\frac{1}{2}$ —2% Sn, доводится до 50—60% Sn и тогда уже выплавляется.

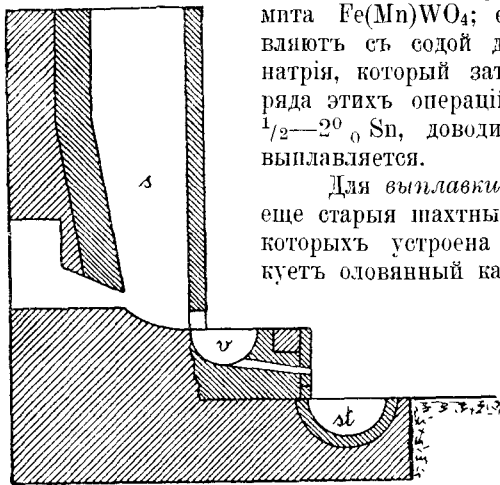


Рис. 273.

Для выплавки олова въ Альтенбергѣ употребляются еще старыя шахтныя (рис. 273), шпуровыя печи, шахта которыхъ устроена изъ гранита (шамоть сильно плавится оловянный камень), имѣетъ въ вышину 2,8 метра и трапециoidalный разрѣзъ. Оловянный камень загружаютъ въ печь вмѣстѣ съ древеснымъ углемъ, а не съ коксомъ, ибо въ послѣднемъ много золы, и, кромѣ того, добавляютъ куски шлаковъ отъ прежнихъ плавокъ. Воздухъ подается съ задней стороны печи двумя фурмами. Плавъ, стекающій по шпuru, собирается въ переднемъ

гнѣздѣ *v*, гдѣ происходитъ раздѣленіе металла отъ шлаковъ: послѣдніе стекаютъ сверху въ сторону, а металлъ выпускаютъ отъ времени до времени въ ниже лежащій приемникъ *st*. Если олово-сырецъ содержитъ много (какъ это часто случается) желѣза, то въ приемникѣ образуется тяжелый, трудноплавкій сплавъ желѣза и олова—Härtling, который отдѣляютъ отъ олова-сырца и возвращаютъ въ плавку. Желѣзо восстанавливаетъ оплаковавшееся олово и само образуетъ силикатъ закиси желѣза.

Шлаки состоятъ изъ силикатовъ Fe, Mn, Ca, Al и Sn; въ нихъ всегда содержится много окиси олова, которая съ  $SiO_2$  даетъ силикаты, а съ основаніями стannаты, и, кромѣ того, включены зерна металлическаго олова; ихъ поэтому еще разъ переплавляютъ съ углемъ, при чемъ выдѣляется „шлаковое“ олово; полученный шлакъ измельчаютъ (если это требуется), промываютъ и вновь переплавляютъ нѣсколько разъ, пока олово не будетъ въ достаточной степени изъ него выдѣлено. При выплавкѣ въ шахтныхъ печахъ надо считать потерю олова при шлакованіи и отъ улетучиванія равной 10—15%.

Въ Англіи, а также на новомъ (самомъ крупномъ во всемъ мірѣ) оловянноплавильномъ заводѣ Пуло Брани въ Сингапурѣ выплавку ведутъ въ пламенныхъ печахъ, такъ какъ онѣ вмѣщаютъ большія количества руды, чѣмъ шахтныя печи, не требуютъ дутья и даютъ возможность примѣнять для восстановленія тощій каменный уголь; потеря плава отъ улетучиванія въ нихъ меньше, чѣмъ въ шахтныхъ печахъ, отъ шлакованія же—большее. Относительно сравнительнаго преимущества пламенныхъ и шахтныхъ печей мнѣнія довольно разногласны. Плавку ведутъ безъ прибавки шлаковъ, перемѣшиваютъ, нагреваютъ возможно сильнѣе, даютъ олову отсѣсть и спускаютъ олово-сырецъ черезъ выпускное отверстіе

въ переднее гнѣздо, а шлаки черезъ шлаковое отверстіе. Весьма богатые содержаніемъ олова шлаки нѣсколько разъ переплавляются, часто съ добавкой желѣза также въ пламенной печи.

На Зондскихъ островахъ до сихъ поръ еще работаютъ старыя китайскія печи—низкія, воронкообразныя, сложенныя изъ глины шахтныя печи съ первобытнымъ ручнымъ дутемъ. На островѣ Банкъ и Билитонѣ вмѣсто нихъ примѣняются новѣйшія флаандеревскія печи: это шахтныя печи въ 3 м. высоты, съ дутемъ (три фурмы), четырехугольныя, типа шпуровыхъ печей. Изъ имѣющейся тамъ оловянной руды, содержащей послѣ промывки 70% олова, перѣдко прямо получается продажное олово.

*Рафинированіе.* Сырое олово содержитъ обыкновенно лишь 97—98% Sn и должно подвергнуться рафинированію. Последнее производится посредствомъ *зейгерования*. Еще жидкое олово сырецъ вычерпываютъ ковшами изъ приѣмника и нѣсколько разъ заставляютъ стекать по желѣзной плитѣ, покрытой раскаленными древесными углями и носящей названіе „зейгеровальнаго горна“; чистое олово стекаетъ внизъ, а на плитѣ остаются тугоплавкія настыли—„зейгерныя крецы“. Изъ этого остатка, содержащаго большія количества желѣза, а также W, Cu, As и пр., отжимается олово, и затѣмъ онъ снова идетъ въ дѣло при рудной или шлаковой плавкѣ. Рафинированіе производится затѣмъ посредствомъ „выдразниванія“: сильно нагрѣтый жидкій металлъ помѣщается палками изъ свѣжаго, не засохшаго дерева, при чемъ при бурленіи вмѣстѣ съ большимъ количествомъ олова окисляются и примѣси; снимаемые сверху окислы точно такъ же идутъ снова въ плавку. *Рафинированное олово* содержитъ 99,6—99,9% Sn, а олово съ острова Банки—даже до 99,99%. Въ продажу оно поступаетъ въ видѣ прутьевъ, штыковъ и свернутыхъ въ свитки листовъ.

*Олово, получаемое электролитически.* Въ Германіи для извлеченія олова путемъ электролиза идетъ ежегодно 30,000 тоннъ обрѣзковъ бѣлой жести съ 2—3% Sn; при этомъ примѣняется щелочной процессъ (Т. Гольдшмидтъ въ Эссенѣ). Обрѣзки бѣлой жести (только новой) подвѣшиваются въ проволочныхъ корзинкахъ въ 8—10%-номъ натронномъ щелоѣ и служатъ анодами; катодами же служатъ стѣнки желѣзнаго корыта и подвѣшенные желѣзные листы. Электролизъ производится при температурѣ 70° и при напряженіи тока въ электролитической ваннѣ въ 1,5 вольтъ; жидкость въ ваннѣ поддерживается въ движеніи. Разлагаемый сначала токомъ фдкій натръ при помощи своихъ аніоновъ OH растворяетъ олово въ оловянноокислую соль  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , тогда какъ его катионъ Na осаждаетъ олово:  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 4\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sn} + 6\text{NaOH}$ ; при недостаточномъ количествѣ фдкаго натра можетъ, вслѣдствіе прямого электролиза оловянноокислой соли, образоваться аніонъ ( $\text{SnO}_3$ ), который разряжается тогда на анодѣ въ видѣ  $\text{Sn}(\text{OH})_4 + \text{O}$ . Олово выдѣляется на катодахъ въ кристаллически-губчатой формѣ; оно загрязнено свинцомъ, получающимся въ растворѣ изъ припоя жестяныхъ обрѣзковъ въ видѣ плумбатовъ; очищаютъ его посредствомъ переплавки съ углемъ или же перерабатываютъ на оловянную соль. Щелоѣ, въ которомъ получается много соли и загрязняющихъ примѣсей, долженъ довольно часто возобновляться. Желѣзо, оставшееся послѣ извлеченія олова, идетъ на желѣзодѣлательные заводы. Старыя покрытыя оловомъ коробки отъ консервовъ обрабатываютъ для полученія  $\text{SnCl}_4$  сухимъ газообразнымъ хлоромъ.

*Олово*—бѣлый, почти какъ серебро, сильно блестящій металлъ, удѣльнаго вѣса 7,3; точка плавленія его 232°. Вслѣдствіе кристаллическаго сложенія олова при сгибаніи оно издаетъ характерный трескъ (крикъ олова). Оно весьма тягуче и можетъ прокатываться въ очень тонкую фольгу (станніоль); при 200° оно становится хрупкимъ и его можно растолочь въ порошокъ; твердость и сопротивленіе разрыву незначительны. При болѣе низкой температурѣ, начиная отъ +20°, оно можетъ переходить въ „сѣрое“ видоизмѣненіе удѣльнаго вѣса 5,8; при 20° превращеніе идетъ быстрѣе; при такомъ переходѣ происходитъ сильное увеличеніе объема и металлъ распадается въ порошокъ, представляющій аллотропическое видоизмѣненіе; появленію этой „оловянной чумы“, поражающей иногда органичныя трубы и пр., способствуетъ зараженіе. Олово не поддается дѣйствію воздуха, воду разлагаетъ при калильномъ жарѣ; крѣпкая соляная кислота растворяетъ его; такъ же, но медленно дѣйствуютъ горячія щелочи; азотная кислота окисляетъ его въ метаоловянную кислоту.

Прежде олово, въ качествѣ полублагороднаго металла, шло на изготовленіе утвари, тарелокъ, кубковъ; въ настоящее же время оно употребляется лишь для сплавовъ. Въ глубокой древности извѣстны были *бронзы* (стр. 565). Въ настоящее время оловянные предметы дѣлаются изъ сплавовъ Sn и Pb. Посуда для ѣды и питья, а также дѣтскія игрушки не должны содержать больше 10% Pb. Плавящийся при невысокой температурѣ *мягкій припой*, содержащій 70—40% Sn и 30—60% Pb, служитъ для спаиванія металловъ; наиболѣе низкой точкой плавленія 180° обладаетъ эвтектическій сплавъ съ 33% Sn и 67 Pb. (Твердые—„крѣпкіе“—припои представляютъ собой сплавы Cu и Zn). *Бѣлый металлъ*, бѣлый сплавъ, металлъ для подшипниковъ—такъ называются сплавы изъ 80—90% Sn, 8—15% Sb и 2—8% Cu; болѣе дешевые сорта бѣлаго металла, содержащіе свинецъ, менѣе хороши. *Британскій металлъ*, состоящій изъ 90—94% Sn, 4—8% Sb и 0—3% Cu, служитъ для изготовленія посуды; сурьма повышаетъ его твердость.—Важное значеніе имѣетъ извѣстная съ 1620 года *бѣлая жестъ*, т. е. ковкое желѣзо, покрытое оловомъ; оно идетъ на кухонную посуду, лейки, жестянки для консервовъ; покрываютъ оловомъ также и желѣзную проволоку. Для покрыванія оловомъ желѣзо прокаливаютъ безъ доступа воздуха, протравляютъ кислотой и нашатыремъ и погружаютъ въ расплавленное олово; такое желѣзо гораздо устойчивѣе по отношенію къ кислотѣ, чѣмъ оцинкованное.

Въ большихъ размѣрахъ примѣняется окись олова, такъ называемый *циннашъ*, оловянная зола,  $\text{SnO}_2$ , для глазурей и эмалей (стр. 238 и 243); оловянная соль,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , употребляется въ качествѣ протравы при крашеніи тканей (стр. 507); хлорное олово  $\text{SnCl}_4$  служитъ аперетурой для шелковыхъ тканей (стр. 498); сусальное, муссивное золото,  $\text{SnS}_2$ , примѣняется для наведенія подѣльной позолоты.

## Ц и н к ъ.

Какъ отдѣльный металлъ цинкъ не былъ извѣстенъ въ древности; но онъ входилъ въ употреблявшуюся уже тогда латунь, получавшуюся изъ мѣдныхъ рудъ и „*cadmia*“, т. е. галмее. Въ Европѣ въ XVI вѣкѣ цинкъ получался въ видѣ рѣдкаго металла изъ Восточной Азіи; выплавка цинка въ Европѣ началась въ XVIII вѣкѣ; болѣе же значительные размѣры она приняла здѣсь лишь послѣдніа лѣтъ сто, послѣ того какъ стала извѣстна способность цинка прокатываться при 100—150°. Въ настоящее время цинкъ является важнымъ металломъ, получившимъ широкое примѣненіе. Во главѣ странъ, производящихъ цинкъ, стоятъ Германія (Верхняя Силезія, Рейнскія земли), а послѣдніа нѣсколько лѣтъ и С. А. Соединенные Штаты. Изъ общаго производства 1906-го года (702,000 тоннъ) на Германію приходится 29,2% (главнымъ образомъ, изъ мѣстныхъ рудъ), на Соединенные Штаты—28,8%, на Бельгію—22% (почти исключительно изъ привозныхъ рудъ), на Англію—7,5%, на Францію и Испанію—7,7%. 100 килогр. въ 1906-мъ году стоили 55 марокъ.

*Цинковыя руды.* Важнѣйшей рудой вездѣ является *цинковая обманка*,  $\text{ZnS}$ , въ чистомъ видѣ содержащая 67% Zn: встрѣчается она почти всегда въ сопровожденіи свинцоваго блеска, желѣзнаго и мѣднаго колчедана.—Благородный *галмей*, цинковый шпатъ,  $\text{ZnCO}_3$ , въ чистомъ видѣ содержащій 52,2% Zn, встрѣчается съ примѣсами изоморфныхъ углекислыхъ солей Fe, Mn, Ca и Mg; по большей части руда эта уже выработана (Альтенбергъ, около Аахена), въ Силезіи же она еще имѣется. *Кремнецинковая руда* (кремнистый галмей),  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и *виллемитъ*—тотъ же кремнекислый цинкъ, но безводный. Рѣже встрѣчается красная цинковая руда,  $\text{ZnO}$ , и франклинитъ, состоящій изъ



$ZnO$  вмѣстѣ съ  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  и пр.—Всѣ цинковыя руды содержатъ нѣкоторое количество *кадмія*.—Сырымъ матеріаломъ для получения цинка служатъ также „печныя выломки“ изъ мѣдно-свинцово-и желѣзоплавильныхъ шахтныхъ печей.

*Полученіе* цинка ведется сухимъ путемъ посредствомъ возстановленія окиси углемъ и одновременной *перегонки* металла; въ этомъ отношеніи металлургія цинка существенно отличается отъ способовъ получения всѣхъ другихъ тяжелыхъ металловъ, кромѣ ртути. Руды при этомъ требуютъ предварительной подготовки; кислородныя соли, галмей и кремнецинковая руда, обжигаются для удаленія изъ нихъ углекислоты и воды, цинковая обманка—для превращенія въ окись. Такъ какъ выдѣленіе цинка прямо изъ бѣдныхъ рудъ вообще не выгодно, то сначала производится тщательная механическая подготовка руды и возможно полное раздѣленіе на цинковую, свинцовую, мѣдную и желѣзную руды и пустую породу.

*Подготовительныя операціи.* Цинковую обманку измельчаютъ и обжигаютъ обыкновенно въ муфельныхъ печахъ (стр. 49) съ утилизаціей получаемыхъ при обжигѣ газовъ для производства сѣрной кислоты; нѣкоторые цинкоплавильные заводы (Гамборнъ, Лининъ) получаютъ сѣрную кислоту контактнымъ способомъ, другіе производятъ жидкій  $SO_2$ . Если обжигъ ведется въ открытыхъ пламенныхъ печахъ, напр., въ перекатныхъ печахъ (стр. 556), то получаемые при обжигѣ газы вслѣдствіе слишкомъ малой концентрации (1 объемный процентъ  $SO_2$ ) едва ли возможно утилизировать и ихъ приходится съ большими затратами обезвреживать, конденсируя при помощи известняка со стекающей по нему водой. Для получения цинка необходимо, чтобы обожженный матеріалъ былъ совершенно освобожденъ отъ сѣры, чего при богатыхъ цинкомъ обманкахъ достигнуть не трудно, такъ какъ  $ZnSO_4$  не выдерживаетъ краснокалильнаго жара ( $900^\circ$ ).

*Галмей и кремнецинковая руда обжигаются* для удаленія углекислоты и воды, а также для разрыхленія руды и приданія ей вида, болѣе удобнаго для возстановленія. Обжигъ ведется подобно тому, какъ обжигается известъ, въ шахтныхъ печахъ, шахта которыхъ загружается одновременно рудой и углемъ, или же въ шахтныхъ печахъ съ боковыми колосниковыми топками; сильно измельченная руда обжигается въ перекатныхъ печахъ. Температура не должна доходить до ярко-краснаго калильнаго жара, во избѣжаніе возстановленія металла; вслѣдствіе этого обожженный галмей содержитъ еще нѣкоторое количество  $CO_2$ . На рис. 274 изображена *обжигательная печь для галмеевъ въ кускахъ*; шахта *a*, имѣющая овалное въ вертикальномъ разрѣзѣ сѣченіе, устраивается изъ шамотаго кирпича и снаружи окружена каменной кладкой *b*; обожженная руда опускается внизъ къ конусу *c*, скользя по которому, достигаетъ четырехъ выгребныхъ отверстій *d*.

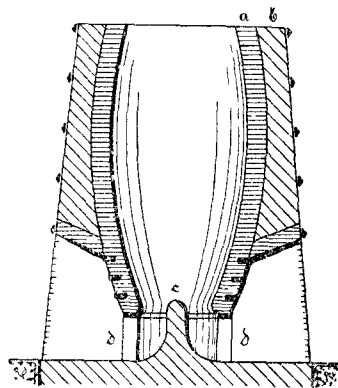


Рис. 274.

*Перегонка.* Возстановленіе окиси цинка углемъ требуетъ высокой температуры ( $1100$ — $1300^\circ$ ), значительно превышающей температуру кипѣнія металлическаго цинка ( $930^\circ$ ). Такъ какъ цинкъ въ парообразномъ состояніи на воздухѣ сейчасъ же сгораетъ, а также окисляется водянымъ паромъ и углекислотой, то его необходимо перегонять изъ закрытыхъ ретортъ при избыткѣ углерода такъ, чтобы получалась только окись углерода. Особенныя затрудненія представляетъ конденсація паровъ цинка въ приемникахъ; если послѣдніе находятся въ холодномъ состояніи, получается только цинковая пыль; жидкій металлъ конденсируется лишь при температурѣ выше  $420^\circ$ , т. е. выше точки плавленія цинка; при температурѣ же выше  $550^\circ$  большое количество пара остается не сгущеннымъ. При сильномъ разведеніи паровъ цинка газами и при температурѣ выше  $420^\circ$  получается только пыль. Нѣкоторое количество цинка содержится въ остаткахъ отъ перегонки; нѣкоторое количество связывается веществомъ шамотовыхъ ретортъ въ видѣ алюмината; часть улетаетъ въ парообразномъ состояніи черезъ поры и трещины ретортъ; наконецъ, не кон-

денсировавшіеся пары сгораютъ при опорожненіи ретортъ. Такимъ образомъ, современный способъ получения цинка являлся однимъ изъ самыхъ несовершенныхъ металлургическихъ процессовъ: потеря цинка доходитъ до 10—25%. Благодаря усовершенствованію ретортъ и топокъ (теперь повсюду введены газовыя топки), выходъ цинка нѣсколько повысился, а издержки производства уменьшились; но всѣ попытки замѣнить весь ретортный процессъ другимъ болѣе совершеннымъ до сихъ поръ не имѣли успѣха.

На рис. 275 изображена силезская ретортная печь. *Реторты* изготавляются изъ шамота въ формѣ трубокъ, въ поперечномъ разрѣзѣ имѣющихъ форму □; въ Силезіи ихъ дѣлаютъ въ 1,5—2 метра длиной, 50 сант. высотой и 20 сант. шириной; 60—80 ретортъ располагаются въ одной общей печи въ одной плоскости двумя рядами, при чемъ другъ къ другу реторты обращены плоской задней стѣнкой; въ печь изъ регенераторовъ поступаютъ нагрѣваемые газы и накаливаетъ ее до-бѣла. Въ Рейнской провинціи приняты реторты меньшаго размѣра, напр., 30 сант. высоты и 15 сант. ширины; въ одной печи ихъ помѣщается 200—300, въ трехъ одинъ надъ другимъ расположенныхъ рядахъ. Реторты дѣлаются изъ наилучшей огнеупорной массы, составляемой изъ сырой глины, толченого шамота и нѣкотораго количества кокса въ

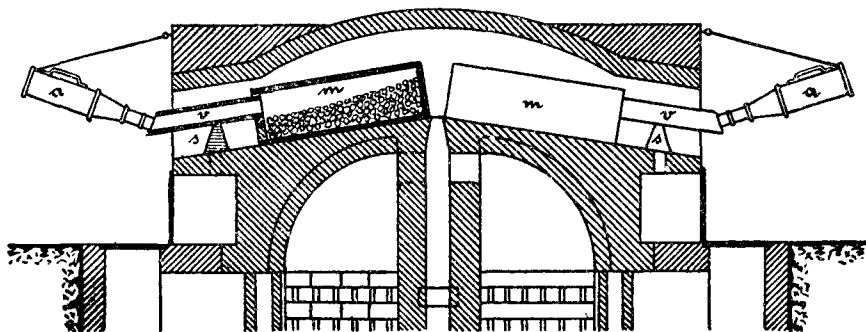


Рис. 275.

порошкѣ; формуются онѣ съ помощью гидравлическаго пресса, медленно сушатся, нагрѣваются и раскаленные до-красна вставляются въ печь. Передній открытый конецъ реторты закрытъ шамотовой пластинкой и къ нему приставляется шамотовый приѣмникъ *v* для собиранія перегоняемаго цинка; приѣмникъ этотъ на половину находится въ огнѣ, такъ что нагрѣвается приблизительно до 500°. Газы (CO), улетучивающіеся черезъ небольшое отверстіе въ крышкѣ приѣмника, проходятъ еще черезъ „аллонжъ“ *a* изъ листового желѣза; здѣсь сгущается цинковая пыль. Газы, выдѣляющіеся отсюда, направляются въ дымоулавнитель, чтобы предохранить рабочихъ отъ дѣйствія паровъ цинка и свинца, и проводятся въ конденсаціонныя камеры, гдѣ осаждается еще нѣкоторое количество окиси цинка.

Матеріалъ, загружаемый въ реторты, состоитъ изъ тѣсной смѣси цинковой руды (ZnO) и 40—60% измельченнаго кокса или тошаго каменнаго угля („циндера“); эта смѣсь вносится въ реторты черезъ приѣмникъ при помощи ложки съ длинной ручкой. По окончаніи перегонки жидкій цинкъ вычерпывается изъ приѣмника посредствомъ желѣзнаго ковша и тотчасъ же отливается въ формы, при чемъ съ поверхности снимается состоящая изъ окисловъ окалина—„крепы“. Затѣмъ извлекаютъ остатки изъ ретортъ, и послѣднія тотчасъ же вновь заряжаются. Періодъ, въ теченіе котораго идетъ перегонка одного и того же матеріала, вездѣ равенъ 24 часамъ. Муффель выдерживаетъ 30—50 дней. Потеря цинка изъ рейнскихъ рудъ, содержащихъ 45% Zn, составляетъ 10—15%, а изъ силезскихъ съ содержаніемъ 30% Zn до 20%—и болѣе (на 100 Zn); для переработки рейнскихъ рудъ требуется на 1 тонну сырого цинка 3 тонны угля для нагрѣванія и 1 тонна угля для возстановленія; для переработки силезскихъ рудъ нужно уже почти вдвое больше.

*Цинковая пыль*, сгущающаяся въ аллонжахъ, состоитъ изъ весьма мелкихъ частичекъ металлическаго цинка вмѣстѣ съ нѣкоторымъ количествомъ окиси цинка, свинца и нѣсколькими процентами кадмія; послѣдній болѣе летучъ, чѣмъ Zn, и перегоняется сначала; сырой цинкъ содержитъ обыкновенно лишь слѣды кадмія. Цинковую пыль нельзя сплавлять въ металлическій цинкъ, но она такъ же, какъ снимаемая кресты, идетъ обратно въ реторты.—*Остатки*, извлекаемые изъ ретортъ, содержатъ 2—5% цинка, котораго изъ нихъ уже нельзя извлечь; если руда содержитъ много свинца, то она перерабатывается на свинецъ (и Ag); но болѣе значительное содержаніе свинца представляетъ опасность для ретортъ.—Черепки ретортъ, очень богатые ZnO, употребляются въ качествѣ шамота для изготовления новыхъ ретортъ.

*Сырой цинкъ* содержитъ обыкновенно 97—98% Zn и 1—3% Pb, а кромѣ того нѣкоторое количество Fe, As, Sb, Cd и суспензированныхъ въ металлѣ окисловъ. Рафинированіе производится посредствомъ переплавки; при 450° цинкъ сплавляется только съ 1—1½% свинца, при болѣе высокой температурѣ съ болѣе большимъ % свинца; избытокъ же послѣдняго опускается на дно. Между слоями цинка и свинца образуется еще тонкій промежуточный слой содержащаго желѣзо „твердаго цинка“. Въ небольшой пламенной печи осторожно сплавляютъ сырой цинкъ въ восстановительномъ пламени такъ, чтобы цинкъ не выгоралъ; нѣкоторое количество ZnO растворяется въ металлѣ и дѣлаетъ его хрупкимъ; затѣмъ металлу даютъ отстояться, снимаютъ окислы, вычерпываютъ очищенный цинкъ ковшами и отливаютъ въ штыки. *Рафинированный цинкъ* содержитъ еще около 1% свинца вмѣстѣ съ небольшими количествами Fe и As. Не содержащій свинца цинкъ получается (рѣдко) изъ свободныхъ отъ свинца рудъ, напр. изъ американскихъ кремнецинковыхъ рудъ.

*Цинкъ, полученный электролитически*. Если растворъ сѣрнокислаго цинка, легко получаемого изъ слабо обожженной обманки, подвергать электролизу при анодахъ изъ перекиси свинца или если производить электролизъ хлористаго цинка при угольныхъ анодахъ, то возникаютъ затрудненія, обусловленные слѣдующими двумя обстоятельствами: большой склонностью цинка выдѣляться въ губчатой формѣ и большой затратой энергіи. Рыхлый губчатый цинкъ поддается сплавленію лишь съ большими затратами; осажденіе плотнымъ слоемъ получается при высокой плотности тока и при концентрированномъ слабо-кисломъ и чистомъ электролитѣ (однако и въ этомъ случаѣ успѣхъ не всегда обезпеченъ); большое количество свободной кислоты обуславливаетъ развитіе большихъ количествъ водорода на катодѣ; кислота должна при этомъ постоянно связываться ZnO. Причиной большой затраты энергіи является сильно электроположительный характеръ цинка; для электролиза сѣрнокислой соли требуется напряженіе тока въ ваннѣ въ 4 вольта, благодаря чему, если генераторъ тока потребляетъ уголь, расходъ угля на 1 тонну цинка, получаемого электролитически, *болѣе*, чѣмъ на полученіе 1 тонны цинка посредствомъ перегонки. Фирма Бруниеръ-Мондъ въ Винниптонѣ получаетъ цинкъ посредствомъ электролиза хлористаго цинка, при чемъ хлоръ утилизируется на производство хлорной извести.

Значительно меньше тока требуетъ работа съ растворимыми анодами изъ сырого цинка; при этомъ можно осаждаъ на катодѣ чистый цинкъ при напряженіи тока въ ваннѣ въ 1 вольтъ. При помощи электролиза получается цинкъ, содержащій свыше 99,9% Zn и почти свободный отъ свинца; не разъ дѣлались попытки такого электролитическаго полученія цинка, но послѣдній не можетъ выдержать конкуренціи съ обыкновеннымъ рафинированнымъ цинкомъ изъ не содержащихъ свинца рудъ. Объ электролитическомъ полученіи цинка изъ сплава цинка съ серебромъ см. стр. 583.—На возможность электролитическаго полученія цинка въ большихъ количествахъ до сихъ поръ надежды мало.

*Цинкъ* имѣетъ синеvато-бѣлый цвѣтъ; удѣльный вѣсъ его отъ 7,1 (литого) до 7,2—7,3 (прокатаннаго); точка плавленія 419°, точка кипѣнія около 930°. Онъ не такъ твердъ, какъ мѣдь, имѣетъ листовато-кристаллическій изломъ, хрупокъ при обыкновенной температурѣ, а при 205° его можно даже расгнать въ порошокъ. Напротивъ, между 100—150° онъ легко прокатывается въ тонкіе листы и вытягивается въ проволоку; только со времени открытія этого свойства цинкъ сталъ цѣннымъ металломъ и получилъ широкое примѣненіе. Въ сухомъ воздухѣ цинкъ остается блестящимъ, въ сыромъ же покрывается матовымъ слоемъ гидрата окиси и углекислой соли, предохраняющимъ металлъ отъ дальнѣйшаго развѣданія. При калильномъ жарѣ цинкъ легко разлагаетъ воду; всѣ кислоты легко растворяютъ его, ѣдкій натръ также—но медленно. Изъ своихъ растворовъ цинкъ не осаждается другими металлами.

Примѣняется цинкъ въ видѣ прокатанныхъ цинковыхъ листовъ для крышъ, ваннъ, ведеръ, холодильныхъ шкафовъ; изъ литого цинка дѣлается посуда, ламповые пьедесталы, орнаменты, части для гальваническихъ элементовъ; цинковое литье во многихъ случаяхъ замѣняетъ болѣе дорогое латунное литье.— *Латунь* (стр. 565) готовится всегда сплавленіемъ мѣди и цинка. Большая часть сортовъ *бронзы* содержитъ нѣкоторое количество цинка; содержитъ его и металлъ для подшипниковъ.—Большое значеніе имѣетъ *оцинкованіе* желѣза; электроположительный цинкъ лучше предохраняетъ желѣзо отъ ржавленія, чѣмъ всякій другой металлическій или не металлическій слой, покрывающій желѣзо („гальванизированное желѣзо“); оцинковываются телеграфные провода и желѣзные листы; при этомъ сначала производится тщательное очищеніе поверхности металла кислотами,  $ZnCl_2$  и нашатыремъ, а затѣмъ металлъ погружается въ расплавленный цинкъ.—Значительное примѣненіе находятъ также *цинковыя бѣлила*,  $ZnO$  (стр. 462), *литопонъ* (стр. 462), *цинковый купоросъ*,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  и *хлористый цинкъ*  $ZnCl_2$  (стр. 475).

#### К а д м і й.

Кадмій извѣстенъ съ 1818-го года. Получается онъ металлургически въ Верхней Силезіи; ежегодная добыча его около 15 тоннъ. Цѣна 1 кгр. составляетъ около 5 марокъ. Большая часть цинковыхъ обманокъ содержитъ 0,1—0,3%  $Cd$ , который при перегонкѣ цинка переходитъ съ первоначально перегоняющейся цинковой пылью. Получаемая при этомъ „кадмевая пыль“, содержащая, примѣрно, 5%  $Cd$ , обогащается посредствомъ повторной дробной перегонки съ углемъ, пока, наконецъ, не получится чистый сплавленный кадмій съ содержаніемъ 99,5%  $Cd$ . Металлъ этотъ походитъ на цинкъ; онъ болѣе тягучъ, легче плавится и ниже кипитъ; удѣльный вѣсъ его 8,6, точка плавленія  $322^\circ$ . Онъ примѣняется для полученія легкоплавкихъ сплавовъ (см. отдѣлъ о висмутѣ) и для приготовленія кадмевой желтой краски,  $CdS$  (стр. 464).

#### Н и к е л ь.

Слова никель и кобальтъ раньше были пренебрежительными названіями рудъ, утилизировать которыя не умѣли. Уже съ XVI в. китайцы изготовляли никелевый сплавъ „пакфонгъ“; чистый никель извѣстенъ уже лѣтъ 150; массовое же производство его начинается со времени открытія никелевыхъ рудъ въ Новой Каледоніи и Канадѣ, 30 лѣтъ тому назадъ. Большая часть этихъ рудъ перерабатывается въ Соединенныхъ Штатахъ и Канадѣ, меньшая—въ Англіи, Германіи и Франціи. Мировое производство никеля составляетъ 10—12 тысячъ тоннъ въ годъ. 1 килогр. стоитъ 3—4 марки.

*Никелевыя руды.* Новокаледонская руда *гарньеритъ*, добываемая во французскихъ колоніяхъ Новой Каледоніи, представляетъ собой силикатъ никеля и магнезіи,  $NiO(MgO) \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ; въ ней много желѣза, но нѣтъ мѣди и сѣры; никеля она содержитъ 7—15%. Мѣсторожденіе *Сэдбэри* въ Канадѣ состоитъ изъ содержащаго никель магнитнаго и мѣднаго колчедана; никеля въ ней 1—6% и столько же мѣди.—Въ Рудныхъ горахъ найденъ *красный никелевый колчеданъ*, купферникель,  $NiAs$ ; *бѣлый никелевый колчеданъ*,  $NiAs_2$ , *никелевый колчеданъ*  $NiS$  и др.—Сырымъ матеріаломъ для полученія никеля служатъ еще получаемыя въ мѣдно- и свинцовоплавильныхъ печахъ *шпейсы*, богатые мышьяковистымъ никелемъ.

*Полученіе никеля* ведется, главнымъ образомъ, сухимъ путемъ; однако примѣняются также способы полученія мокрымъ и электрохимическимъ путемъ; вся металлургія никеля еще довольно не разработана. Такъ какъ никель обыкновенно содержится въ рудѣ въ небольшихъ количествахъ, то обычный способъ

выплавки направленъ прежде всего на концентрацію его въ „штейнъ“ въ видѣ сѣрнистаго никеля—точно такъ же, какъ это дѣлается при выплавкѣ мѣди. Никель и мѣдь обладаютъ большимъ сродствомъ къ сѣрѣ, чѣмъ желѣзо, а потому при ограниченномъ содержаніи сѣры она связывается только съ Си и Ni, тогда какъ желѣзо въ видѣ окисла легче соединяется съ кремнекислотой, т. е. шлакуется. Если въ рудѣ нѣтъ сѣры, какъ напр. въ гарньеритѣ, то дѣлается присадка сѣрнистыхъ соединений; съ другой стороны, колчеданы до плавки подвергаются частичному обжигу.

*Новокаледонскій гарньеритъ*, содержащій въ среднемъ 7—8% Ni, свободный отъ Си и S, перерабатывается въ Англіи. Гаврѣ и Изерлонѣ. Руду эту мелютъ, смѣшиваютъ съ гипсомъ и углемъ или съ остатками отъ леблановскаго процесса производства соды (CaS), прессуютъ въ брикеты и плавятъ въ печахъ высотой въ 3—4 метра, снабженныхъ водянымъ кожухомъ. Помимо шлака, получается „никелевый роштейнъ“, содержащій 35—50% Ni, 25—40% Fe и 15—20% S и свободный отъ мѣди. Для удаления желѣза роштейнъ подвергается окислительной плавкѣ съ содержащими кремнекислоту присадками въ пламенныхъ печахъ, а еще лучше—въ такихъ же конверторахъ, какіе применяются при бессемерованіи мѣди (стр. 560); часть сѣры сгораетъ, желѣзо шлакуется въ видѣ силиката закиси и получается бѣдный желѣзомъ никельштейнъ—концентрированный штейнъ, состоящій, главнымъ образомъ, изъ сѣрнистаго никеля NiS. При этомъ нельзя освобождать никель отъ сѣры въ конверторѣ, какъ это дѣлается при выплавкѣ мѣди, такъ какъ реакція  $NiS + 2NiO = 3Ni + SO_2$  не идетъ.

Такъ какъ чистота никеля зависитъ въ значительной степени отъ чистоты концентрированного штейна, то роштейнъ послѣ частичнаго обжига обыкновенно плавятъ сначала въ шахтной печи на концентрированный штейнъ, содержащій, примѣрно, 65% Ni, 15% Fe и 20% S; а затѣмъ черезъ такой концентрированный штейнъ продуваютъ въ конверторѣ воздухъ, послѣ чего получается *рафинированный штейнъ (фейнштейнъ)* съ содержаніемъ 75—78% Ni, 0,3% Fe и 20—24% S. Но избѣжать шлакованія никеля можно лишь при высокомъ содержаніи въ штейнѣ желѣза; вслѣдствіе этого при вышеприведенномъ составѣ концентрированного штейна въ шлакъ переходитъ уже 2% Ni; при рафинированномъ же штейнѣ, вовсе не содержащемъ желѣза, въ шлакъ оказывается до 10% Ni въ видѣ силиката закиси; поэтому шлаки концентраціонной плавки должны снова подвергаться плавкѣ на роштейнъ съ прибавками сѣрнистыхъ соединений.

Не содержащій желѣза никелевый штейнъ,—рафинированный штейнъ—обжигается затѣмъ окончательно въ перекатныхъ печахъ, что не представляетъ затрудненій, такъ какъ при достаточно высокой температурѣ сѣра изъ NiS выгораетъ совершенно; несмотря на это, требуется вторичное обжиганіе тонко перемолотаго штейна. Послѣ обжига остается *закись никеля*, NiO; послѣдняя перемалывается, смѣшивается въ тѣсто съ порошкомъ древеснаго угля и небольшимъ количествомъ муки; тѣсто это рѣжется на кубы, сушится и накаливается до яркокраснаго каленія въ тигляхъ или въ стоячихъ шамотовыхъ трубкахъ, при чемъ возстановленный металлъ спекается въ *кубики никеля* размѣрами въ 1 куб. сант. Содержаніе Ni въ такомъ металлѣ доходитъ, обыкновенно, до 99%.

Сѣрнистыя, содержащія мѣдь, *канадскія никелевыя руды*, въ которыхъ имѣется въ среднемъ 3% Ni и 3% Cu, подвергаются частичному обжиганію—такъ, чтобы оставалось достаточно сѣры для Ni и Cu; затѣмъ обожженная такимъ образомъ руда вмѣстѣ съ коксомъ и прибавками плавится въ печи съ водянымъ кожухомъ на никелево-мѣдный роштейнъ съ содержаніемъ 15—25% Ni, такого же количества мѣди, 25—35% Fe, 20—30% S и 1% Co; получающійся шлакъ, почти совершенно не содержащій никеля, спускается. Роштейнъ пе-

перерабатывается въ конверторѣ посредствомъ продуванія воздуха на бѣдный желѣзомъ *никель-купферштейнъ*, въ которомъ большая часть мѣди содержится въ видѣ металлической мѣди, а никель въ видѣ сѣрнистаго соединенія; получающійся при этомъ шлакъ, содержащій большое количество никеля, снова идетъ въ дѣло при плавкѣ руды.

При дальнѣйшей переработкѣ затруднительнымъ является *отдѣленіе никеля отъ мѣди*. По способу *Орфорда* никель-купферштейнъ, въ которомъ должно еще содержаться нѣкоторое количество желѣза, сплавляется въ шахтныхъ печахъ съ сѣрнистымъ натріемъ и углемъ, при чемъ, съ одной стороны, получается болѣе чистый никельштейнъ  $NiS$ , а съ другой—внизу собирается въ видѣ неустой жидкости соединеніе сѣрнистой мѣди съ сѣрнистымъ натріемъ (вмѣстѣ съ  $FeS$ ); эту операцію нужно повторить нѣсколько разъ, пока не получится чистый сѣрнистый никель, который обжигается, какъ описано выше, до полного превращенія въ закись и восстанавливается въ металлъ углемъ.—Д. Мондъ на своемъ заводѣ въ Англіи отдѣляетъ мѣдь отъ никеля посредствомъ полученія летучаго *никель-карбонила*  $Ni(CO)_4$ , представляющаго жидкость, кипящую при  $46^\circ$ : это соединеніе образуется изъ пористаго никеля и газообразной окиси углерода при невысокой температурѣ (еще легче при давленіи) и снова распадается при  $180^\circ$ . Мондъ обжигаетъ окончательно никелькупферштейнъ, содержащій мало желѣза, выщелачиваетъ большую часть мѣди разведенной сѣрной кислотой (при чемъ  $NiO$  не растворяется), восстанавливаетъ остатки водянымъ газомъ при  $200-300^\circ$ , переводитъ никель въ особые „башни для улетучиванія“ въ летучій  $Ni(CO)_4$  при  $100^\circ$  и разлагаетъ послѣдній въ „башнѣ для разложенія“, пропускающая его надъ раскаленнымъ зерненымъ никелемъ. Эти операціи необходимо повторять нѣсколько разъ; окись углерода вновь идетъ въ работу. „Никель Монда“ содержитъ  $98-99\% Ni$  при  $0,3-0,9\% Cu$ .

Часто отдѣленіе никеля отъ мѣди вовсе не дѣлается, а изъ окончательно обожженного бѣднаго желѣзомъ купферникельштейна прямо получается при помощи угля или водяного газа чистый *мѣдноникелевый сплавъ*, содержащій, напр.,  $50\% Cu$  и  $49\% Ni$  и идущій на фабрики нейзильберовыхъ издѣлій. Добываемая въ Рудныхъ горахъ *никелевая руда, содержащая мышьякъ*, послѣ частичнаго обжиганія сплавляется на „шпейсу“, состоящую, главнымъ образомъ, изъ мышьяковистаго никеля,  $Ni_2As$ , вмѣстѣ съ мышьяковистымъ желѣзомъ; если въ рудѣ есть мѣдь, то послѣдняя концентрируется въ видѣ  $Cu_2S$  въ одновременно образующемся штейнѣ; никель отличается особенно сильнымъ сродствомъ къ мышьяку. „Изъ сырой шейсы“ при помощи вторичнаго обжиганія ( $As_2O_3$ ) и плавки получается рафинированная шейса; послѣдняя обжигается окончательно на закись никеля.—При этомъ обыкновенно примѣняется *мокрый способъ*, позволяющій получить одновременно и кобальтъ, всегда находящійся при никелѣ. До конца обожженный штейнъ растворяютъ въ соляной кислотѣ, при чемъ остается большая часть  $Fe_2O_3$ ; изъ раствора осаждаютъ сѣрородородомъ  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $Bi$  и проч.; затѣмъ желѣзо окисляется хлоромъ и осаждается посредствомъ  $CaCO_3$  въ видѣ  $Fe(OH)_3$ ; вмѣстѣ съ желѣзомъ осаждается и мышьяковая кислота. Изъ вполне нейтральнаго раствора осаждаютъ *кобальтъ* въ видѣ черной окиси  $Co_2O_3$  при помощи вычисленнаго количества хлорной извести; избытокъ послѣдней осаждаютъ и  $Ni_2O_3$ . Затѣмъ изъ фильтрата при помощи фѣдой извести получаютъ гидратъ закиси никеля  $Ni(OH)_2$ , который прокачиваютъ, очищаютъ  $HCl$  и, наконецъ, восстанавливаютъ древеснымъ углемъ.

*Никель, полученный электролитически.* Электролизъ примѣняется какъ для рафинированія сырого никеля, такъ и для раздѣленія металловъ въ мѣдноникелевыхъ сплавахъ; работа ведется съ растворимыми и нерастворимыми анодами, съ сѣрнистыми и солянокислыми растворами; однако удовлетворительныхъ результатовъ до сихъ поръ не получено. Если электролизъ производить съ анодами изъ мѣдноникелеваго сплава, то въ растворъ переходятъ оба металла и на катодѣ сначала осаждается чистая мѣдь. Но какъ только электролитъ становится богаче никелемъ и бѣднѣе мѣдью, растворъ надо удалить изъ ванны и выдѣлить изъ него мѣдь мокрымъ путемъ (съ помощью  $H_2S$ ); его нужно также освободить отъ присутствія желѣза. Затѣмъ можно продолжать электролизъ очищеннаго никелеваго раствора, пользуясь нерастворимыми анодами; при этомъ при достаточномъ нагреваніи раствора получается довольно компактный и чистый никель, но затрачивается большое количество электрической энергіи. Настолько же выгодно можно осаждать чистый никелевый растворъ съ помощью извести и пр. Электролитическое отдѣленіе никеля отъ желѣза и кобальта невозможно.—Болѣе выгоденъ электролизъ черной мѣди, очень богатой мѣдью и бѣдной никелемъ, при чемъ главнымъ продуктомъ электролиза является мѣдь.

*Чистый никель.* Очистка сырого никеля затруднительна; съ помощью окислителей можно удалить лишь  $Si$ ,  $C$  и  $Fe$ . Очень вредно присутствіе въ металлѣ закиси никеля, дающей съ послѣднимъ сплавъ, подобно  $Cu_2O$  съ  $Cu$ , и дѣлающей металлъ хрупкимъ; вредно дѣйствуетъ и окись угле-

рода, образующаяся из  $\text{NiO}$  и углерода; она сначала растворяется в никель и при прокатке образует в нем пузырьки. Со времени открытия Флейтманна (в 1878 г.) вредное действие  $\text{NiO}$  и  $\text{CO}$  устраняется посредством прибавления 0,1—0,05% магния; кубики никеля с прибавлением 0,05%  $\text{Mg}$  плавят при блон калении в графитовых тиглях, снабженных шамотовой набойкой, и отливают никель; получаемый продукт представляет собой чистый никель, превосходно поддающийся прокатке и сварке. Он содержит 99,0—99,5% никеля и до 1% кобальта.

Никель блон, почти как серебро; удельный вес его 8,8, точка плавления  $1455^\circ$ ; он прочен, как железо, и настолько тигуч, что из него можно прокатывать листы толщиной 0,1 мм и вытягивать проволоку тонкую, как волос; он очень устойчив по отношению к действию воздуха и кислот жидкостей. Применяется никель в *сплавах*, преимущественно с медью, цвет которой при этом легко маскируется; такой сплав идет, напр., на *никелевые монеты*; последние в Германии содержат 75%  $\text{Cu}$  и 25%  $\text{Ni}$ . По образцу древняго китайскаго пакфонга, представляющаго собой сплав  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Zn}$ , составляются современные *нейзильберы*, аргентан, альфенид, альпака, содержащие 50—70%  $\text{Cu}$ , 10—20%  $\text{Ni}$  и 5—30%  $\text{Zn}$  (обыкновенно 5:2:2); они отличаются серебристо-блым цветом и особенно пригодны для гальваническаго никелирования.—Наибольшее количество никеля идет в настоящее время на изготовление *никелевой стали*, содержащей 3—6%  $\text{Ni}$ , на панцирные плиты и машинныя части (стр. 552). Чрезвычайно прочна утварь из прокатаннаго „чистаго никеля“, кастрюли для варки, ванны и более дешевая—из „никелированнаго“ железа, изготовляемаго посредством сварки никеля и железа, сложенных поверхностями, совершенно очищенными от окислов (Шверте, Берндорф). Меньшей прочностью обладает слой никеля, осажденный гальваническим способом; впрочем, никель хорошо пристает к меди, латуни, цинку и железу.

## К о б а л ь т ь.

Все никелевыя руды содержат некоторое количество кобальта; рже встрчаются кобальтовыя руды: шпейсовый кобальт  $\text{CoAs}_2$ , кобальтовый блеск  $\text{CoAsS}$  и землистый кобальт (кобальтомарганцевая руда) с 3—6%  $\text{Co}$ , встрчающіеся в Новой Каледоніи. Металлическій кобальт почти вовсе не добывается; но зато в больших количествах получают *окись кобальта*  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , идущая для живописи по фарфору, и *шмальта*—синее калиное стекло с закисью кобальта, содержащее 2—7%  $\text{CoO}$ ; в молотом видѣ шмальта применяется в качестве краски (стр. 241). На саксонскихъ фабрикахъ синихъ красокъ (Обершлемма, Нидерфайнентиль) уже лѣтъ 400 производится шмальта посредством сплавления обожженной руды с кварцемъ и поташомъ, при чемъ железо и никель образуютъ с мышьякомъ шпейсу, а кобальтъ даетъ темно-синій шлакъ—шмальту. Чистая окись кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$  получается мокрымъ путемъ и идетъ для живописи по фарфору. Уже древніе египтяне пользовались соединениями кобальта для окрашиванія стекла.

## Марганецъ, хромъ, вольфрамъ.

Эти металлы добываются в больших количествах для изготовления ихъ сплавовъ с железомъ. *Марганецъ* в наибольшихъ количествахъ получается в доменномъ производствѣ в формѣ железомарганцевыхъ сплавовъ, а именно: в видѣ зеркальнаго чугуна с содержаниемъ 20%  $\text{Mn}$  и ферромангана с 30—90%  $\text{Mn}$ , также содержащаго углеродъ. Чистый марганецъ, металлъ удельнаго веса 8,0 и с точкой плавления  $1245^\circ$ , получается по способу Гольдшмидта посредствомъ зажитанія смѣси окиси марганца с порошкомъ алюминія (стр. 10); онъ служитъ, между прочимъ, для изготовления марганцевой бронзы.

*Хромъ*, идущій на производство хромовой стали, в которую входитъ 1—3%  $\text{Cr}$  (и 5—8%  $\text{C}$ ), получается обыкновенно в видѣ феррохрома также сухимъ путемъ посредствомъ восстановительной плавки хромистаго железяка,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , в тиглѣ, мартеновской или электрической печи. Чистый хромъ, полученный по способу Гольдшмидта, при которомъ в то же время образуется содержащій хромъ очень твердый и цѣнный корундъ, имѣетъ удельный весъ 6,8; онъ блон цвѣта, очень блестящъ и более тугоплавокъ, чѣмъ платина. 1 кгр. стоитъ в настоящее время 10 марокъ.

*Вольфрамъ*, идущій на изготовленіе весьма цѣнной инструментальной стали, обладающей высокой естественной твердостью (стр. 552), до сихъ поръ добывается съ большими затрудненіями, чѣмъ хромъ. Способъ Гольдшмидта, благодаря недостаточно высокой температурѣ, развивающейся при немъ, даетъ металлъ, содержащій алюминій. Металлическій вольфрамъ получается посредствомъ накаливанія вольфрамовой кислоты  $WO_3$  съ древеснымъ углемъ и смолой въ шамотовыхъ тигляхъ; при этомъ восстановленный металлъ получается въ видѣ сѣраго порошка, который трудно освободить отъ присутствія сѣры; получаемый металлъ съ 96—97% W поступаетъ на сталелитейные заводы; онъ служитъ также для освѣщенія въ вольфрамовыхъ лампахъ (стр. 287). Вольфрамъ крайне тугоплавко; онъ плавится въ электрической печи, обладаетъ твердостью алмаза; удѣльный вѣсъ его 19,1. Сырые матеріалы, служащіе для его полученія: вольфрамитъ  $FeO(MnO).WO_3$  и шеелитъ  $CaO.WO_3$ , переводятся въ растворимое состояніе посредствомъ сплавленія съ содой въ калильной печи, выщелачиваются водой и затѣмъ изъ раствора осаждается сѣрной кислотой желтая вольфрамовая кислота.

Такъ же, какъ вольфрамъ, получается и *молибденъ*. Молибденовый блескъ  $MoS_2$  обжигается въ молибденовую кислоту  $MoO_3$ ; это дѣлается осторожно, такъ какъ послѣдняя при болѣе высокой температурѣ летуча. При накаливаніи съ углемъ въ тиглѣ молибденовая кислота даетъ порошокъ металлическаго весьма тугоплавкаго молибдена; послѣдній также идетъ на стальные сплавы. — *Танталъ*, идущій на изготовленіе танталовыхъ лампъ (Болтонъ), получается восстановленіемъ его окисловъ натріемъ и плавкой въ электрической печи между танталовыми электродами (уголь при этомъ образуетъ карбидъ). Это очень твердый, тягучій металлъ, плавящійся при  $2300^\circ$ .

### В и с м у т ь.

Висмутъ извѣстенъ еще съ XV вѣка, но металлургическое полученіе его началось лишь лѣтъ 100 тому назадъ. Главными производителями его являются Саксонія и Англія; саксонскія фабрики синихъ красокъ перерабатываютъ руды Рудныхъ горъ, англійскіе же заводы (Джонсонъ, Матей и К<sup>о</sup>) работаютъ на сѣверо- и южно-американскихъ и на австралійскихъ рудахъ. Общее производство составляетъ лишь нѣсколько тоннъ въ годъ. 1 кгр. металла стоитъ около 10 марокъ (большія колебанія цѣны). Висмутъ встрѣчается и самородный, по большей части при никелевыхъ и кобальтовыхъ рудахъ. Изъ *рудъ* слѣдуетъ указать на висмутовый блескъ  $Bi_2S_3$  и продуктъ его вывѣтриванія — висмутовую охру  $Bi_2O_3$ . Кромѣ того, матеріаломъ для полученія висмута служить еще богатый висмутомъ абстрихъ, получаемый при плавкѣ свинца — „висмутовый шлетъ“ (стр. 577) — и содержащіе висмутъ оловянные камни.

Для *полученія висмута* пользуются преимущественно сухимъ способомъ. Изъ рудъ, богатыхъ самороднымъ висмутомъ, большая часть металлическаго висмута можетъ быть извлечена при помощи зейгерова, посредствомъ накаливанія въ желѣзныхъ трубкахъ. На саксонскихъ фабрикахъ синихъ красокъ висмутовые руды, всегда содержащія мышьяковыя соединенія никеля и кобальта, обжигаются для удаленія сѣры и мышьяка и затѣмъ плавятся въ стеклоплавильныхъ горшкахъ, служащихъ для полученія шмальты, съ прибавкою угля (для восстановленія), желѣза (для освобожденія отъ сѣры) и шлаковъ. Висмутъ выдѣляется въ металлическомъ видѣ; кобальтъ, никель и желѣзо въ соединеніи съ мышьякомъ образуютъ собирающуюся надъ висмутомъ шпейсу, а пустая порода переходитъ въ шлакъ. Сплавленная масса спускается въ желѣзный котелъ, откуда, послѣ застыванія шпейсы и шлака, можно выпустить висмутъ, болѣе долго остающійся жидкимъ. Сѣрнистый висмутъ или переводится посредствомъ обжиганія въ окись, подвергаемую затѣмъ восстановительной плавкѣ, или же безъ обжиганія разлагается въ пламенныхъ печахъ посредствомъ сплавленія съ желѣзомъ. Кислородныя руды подвергаютъ восстановительной плавкѣ въ тигляхъ или пламенныхъ печахъ.

Сырой висмутъ долженъ еще подвергнуться очисткѣ. Сурьма изъ него можетъ быть выдѣлена посредствомъ выдразниванія; при этомъ образуется богатый сурьмой абстрихъ, содержащій еще, конечно, висмутъ; дальнѣйшее выдѣленіе сурьмы можно производить посредствомъ сплавленія съ содой и



сѣрой. Вредный съ медицинской точки зрѣнія мышьякъ удаляется посредствомъ сплавления съ содой и селитрой, а свинецъ—путемъ сплавления съ жѣднымъ натромъ и съ хлорокисью висмута, при чемъ сплавъ сверху прикрывается слоемъ поваренной соли.

*Мокрый способъ.* Содержащій 5—20% Bi (стр. 577) глетъ перемалываютъ и въ течение шести часовъ выщелачиваютъ при частомъ помѣшиваніи въ каменныхъ горшкахъ, въ каждый изъ которыхъ помѣщается 50 кгр. глета, 65—70 кгр. не очищенной соляной кислоты и 10 килогр. воды; въ растворъ переходятъ окись висмута и отчасти окись свинца, а хлористый свинецъ и серебро остаются въ осадкѣ. Отстоявшійся растворъ спускается въ деревянные бочки и здѣсь посредствомъ разведенія его водой осаждаютъ хлорокись висмута  $\text{BiOCl}$ . Для удаленія свинца увлекаемаго осадкомъ, послѣдній еще два раза растворяютъ въ соляной кислотѣ и осаждаютъ водой, затѣмъ сушатъ и возста-навливаютъ въ желѣзныхъ тигляхъ известью и углемъ.

*Висмутъ* хрупокъ, имѣетъ металлическій блескъ съ краснымъ отливомъ; удѣльный вѣсъ его 9,8, точка плавления  $268^{\circ}$ ; вслѣдствіе такой низкой температуры плавления онъ примѣняется для „легкоплавкаго припоя“ и для другихъ сплавовъ, напр.: металла Розе, состоящаго изъ 2Bi, 1Pb, 1Sn (по вѣсу) и имѣющаго точку плавления  $94^{\circ}$  металла Вуда, содержащаго 7—8 Bi, 4Pb, 2Sn, 1—2 Cd и плавящагося при  $70^{\circ}$  металла Липовица, состоящаго изъ 15 Bi, 8Pb, 4Sn, 3Cd, съ точкой плавления  $60^{\circ}$ .—Наибольшее примѣненіе висмутъ находитъ въ медицинѣ, въ видѣ *magisterium bismuti*—основной азотновисмутовой соли—и въ видѣ дерматолы—основной соли висмута и галловой кислоты. Хлорокись висмута  $\text{BiOCl}$  служитъ краской для живописи: окись  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  употребляется при золоченіи фарфора.

### С у р ь м а.

Встрѣчающаяся въ природѣ сѣрнистая сурьма, *stibium*, цѣнилась въ древности, какъ средство для сурьмленія бровей; уже Василию Валентину была извѣстна металлическая сурьма и многочисленные сурьмянистые препараты, употреблявшіеся въ медицинѣ. Сѣрнистая сурьма называлась и теперь еще называется „*antimonium crudum*“, антимоній, металлическая же—„*regulus*“. Современное производство сурьмы составляетъ 26,000 тоннъ руды и 7,000 тоннъ металла. 100 кгр. металла стоятъ 100—140 марокъ. Наиболее важной рудой является *сурья сурьмяная руда*, сурьмяный блескъ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , лучисто-кристаллическая масса, чернаго цвѣта. *Сурьмяной цвѣтъ*, сенармонтитъ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , встрѣчается въ Алжирѣ. Рѣже встрѣчается *красная сурьмяная руда*  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ . Большое количество сурьмы выплавляется на свинцовоплавильныхъ заводахъ изъ богатыхъ сурьмой абстриховъ, при чемъ прямо получается сурьмянистый свинецъ (стр. 576).

*Полученіе сурьмы.* Богатые руды перерабатываются прямо на металлъ; изъ болѣе бѣдныхъ обыкновенно сначала посредствомъ зейгерованія выдѣляется сѣрнистая сурьма. Руду накаливаютъ въ глиняныхъ горшкахъ или стоящихъ глиняныхъ трубкахъ до краснокалильнаго жара; плавящееся сѣрнистое соединеніе вытекаетъ черезъ отверстіе внизу въ пріемникъ. При слишкомъ высокой температурѣ сѣрнистая сурьма испаряется: еще больше бываетъ потеря при плавкѣ въ открытыхъ пламенныхъ печахъ. Получаемый продуктъ есть *antimonium crudum*.—Металлъ получается изъ сѣрнистаго соединенія или съ помощью „осадительной плавки“ посредствомъ разложенія металлическимъ желѣзомъ, или же посредствомъ обжиганія въ окись и восстановленія углемъ. Мокрые или электролитическіе способы, напр. осажденіе металла изъ раствора сульфосоли  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ , не примѣняются.

*Осадительная плавка* пригодна для переработки чистой сѣрнистой сурьмы. 100 частей послѣдней сплавляются въ графитовыхъ тигляхъ съ 40—45

частями желѣзныхъ стружекъ, а также обрѣзковъ жести, при чемъ прибавляется нѣкоторое количество угля и глауберовой соли. Уже при умѣренномъ накаливаніи желѣзо отнимается у сѣрнистой сурьмы всю сѣру и сѣрнистое желѣзо образуетъ съ сѣрнистымъ натріемъ легкій шлакъ, безъ труда отдѣляемый отъ королька сурьмы. Содержимое тигля сливаютъ въ желѣзные формы, въ которыхъ дѣлается указанное отдѣленіе, и тигель тотчасъ же снова загружается смѣсью. Такъ какъ въ сурьмѣ растворяется обыкновенно нѣсколько процентовъ желѣза, то ее тотчасъ же еще разъ сплавляютъ въ графитовыхъ тигляхъ съ соответствующимъ количествомъ сѣрнистой сурьмы, при чемъ и это желѣзо переходитъ въ шлакъ.

*Обжигательно-возстановительная плавка.* Сѣрнистая сурьма при осторожномъ обжиганіи переходитъ въ трудно улетучивающуюся сурьмянокислую окись сурьмы  $Sb_2O_4$ . Обжиганіе производится при температурѣ около  $350^\circ$  въ пламенныхъ печахъ при постоянномъ помѣшиваніи—такъ, чтобы плавленіе не наступало. Бѣдныя руды могутъ обжигаться въ летучую окись сурьмы и при *высокой* температурѣ, но тогда  $Sb_2O_3$  улавливается въ конденсаціонныхъ камерахъ. Окись сурьмы, всегда содержащая сѣру, сплавляется затѣмъ въ пламенной или шахтной печи (а также въ тиглѣ) съ углемъ съ прибавкой глауберовой соли (соды) и шлаковъ, при чемъ выдѣляется металлическая сурьма и получается шлакъ, состоящій изъ сѣрнистыхъ соединений металловъ, являвшихся примѣсями въ рудѣ, и сѣрнистаго натрія. При всѣхъ этихъ способахъ происходитъ потеря значительныхъ количествъ сурьмы вслѣдствіе улетучиванія.

*Рафинированіе.* Сырой металлъ содержитъ сѣру, мышьякъ, желѣзо, Cu, Pb; его всегда подвергаютъ рафинированію. Мышьякъ можно удалить посредствомъ сплавления съ содой, мѣдь и желѣзо—путемъ сплавления съ сѣрнистой сурьмой или сурьмянымъ стекломъ (соединеніе окиси сурьмы съ сѣрнистой сурьмой), сѣру—съ помощью соды или сурьмяного стекла; удаленіе свинца представляетъ затрудненія. Металлъ сплавляютъ въ тигляхъ или въ пламенныхъ печахъ сначала съ содой; удаляютъ шлакъ и сплавляютъ остатокъ еще съ сурьмянымъ стекломъ, получаемымъ изъ  $Sb_2S_3$  и  $Sb_2O_3$ , а также съ содой или глауберовой солью. Рафинаціонный шлакъ—„звѣздчатый шлакъ“—содержитъ много сурьмы и снова идетъ для добыванія сурьмы. Подъ этимъ шлакомъ чистая сурьма застываетъ въ видѣ „*regulus stellatus*“, со звѣздчатыми фигурами на поверхности; послѣднихъ при нечистомъ металлѣ не появляется. Обыкновенно металлъ содержитъ около 1% приѣсѣй (As, Pb, Fe, Cu, S).

Сурьма, представляющая собой полуметаллъ, имѣетъ оловянно-бѣлый цвѣтъ и грубо-кристаллическое сложеніе: она тверда, хрупка и можетъ быть раздроблена въ порошокъ; удѣльный вѣсъ ея 6,8, точка плавленія  $440-450^\circ$ . Чистая металлическая сурьма не находитъ техническаго примѣненія; употребляются же ея сплавы, которые отъ сурьмы дѣлаются тверже (и хрупче). *Гартблей—сурьмянистый свинецъ*—есть свинецъ, содержащій 0—25% Sb; *типографскій металлъ* есть сплавъ свинца съ 15—25% Sb и 10—15% Sn. Оловянные сплавы—британскій металлъ и бѣлый металлъ—также содержатъ обыкновенно сурьму (стр. 600).—Многія соединенія сурьмы раньше высоко цѣнились въ качествѣ лекарствъ; въ настоящее время употребляется еще въ качествѣ рвотнаго *рвотный камень*, представляющій собой растворимую въ водѣ виннокислую соль окиси сурьмы и калія; большее примѣненіе находитъ онъ въ качествѣ протравы при крашеніи (стр. 502). Оранжевокрасная, *златоцвѣтная сурьма*,  $Sb_2S_5$ , употребляется для вулканизированія и окрашиванія каучука; встрѣчающаяся въ природѣ сѣрая сурьмяная руда  $Sb_2S_3$  примѣняется въ пиротехникѣ для полученія бѣлаго огня; желтый сурьмянокислый свинецъ служитъ краской подъ именемъ неаполитанской желти.

#### Мышьякъ.

Хотя мышьякъ и не принадлежитъ къ числу металловъ, но получение его и его соединеній относится къ металлургіи. Красный и желтый сѣрнистый мышьякъ былъ извѣстенъ еще въ древности: мышьяковистую кислоту знали

уже въ VIII вѣкѣ, а „металлическій“ мышьякъ въ XIII вѣкѣ. Наиболѣе важнымъ продуктомъ является бѣлый мышьякъ, мышьяковистая кислота, которой въ Англіи (Корнваллисъ), Германии (Фрейбергъ въ Саксоніи), Португаліи и Канадѣ добывается 6—7 тыс. тоннъ. 100 килогр.  $As_2O_3$  стоятъ 50—60 марокъ, металлическій мышьякъ приблизительно вдвое дороже.

*Руды.* Самородный мышьякъ; мышьяковый колчеданъ, миспиккель,  $FeAsS = FeS_2 \cdot FeAs_2$ ; мышьяковистое желѣзо,  $FeAs_2$ ; шпейсовый кобальтъ,  $CoAs_2$ ; реальгаръ,  $AsS$ —краснаго цвѣта; аурипигментъ  $As_2S_3$ —желтаго цвѣта. Мышьякъ весьма часто встрѣчается въ мѣдныхъ, кобальтовыхъ, никелевыхъ, серебряныхъ и другихъ рудахъ.

Металлическій мышьякъ получается во Фрейбергѣ посредствомъ накаливанія мышьякаго колчедана въ лежащихъ глиняныхъ трубахъ. Трубы эти—каждая на 350 килогр. мышьяковаго колчедана (съ 35% As)—помѣщаются въ одной печи подобно тому, какъ изображено на рис. 277, въ два расположенныхъ одинъ надъ другимъ ряда; въ качествѣ приемниковъ служатъ сначала свернутые въ трубку желѣзные листы, а затѣмъ глиняные сосуды. Въ болѣе горячемъ желѣзномъ приемникѣ сгущается блестящій металлическій мышьякъ (75 килогр.), а въ глиняномъ сосудѣ—аморфный мышьякъ и сѣрнистый мышьякъ (12 килогр.). Остатки, богатые еще желѣзомъ и содержаще серебро, перерабатываются вмѣстѣ со свинцовыми рудами.

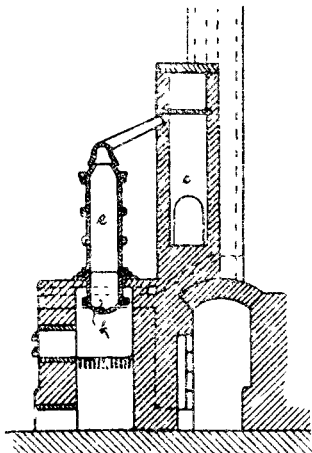


Рис. 276.

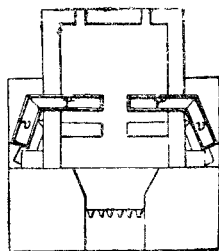


Рис. 277.

*Мышьяковистая кислота, бѣлый мышьякъ,  $As_2O_3$ ,* получается по большей части посредствомъ обжига бѣднаго сѣрой мышьяковаго колчедана, а также изъ содержащей мышьякъ печной пыли, улавливаемой въ обжигательныхъ печахъ при обработкѣ разныхъ рудъ. Обжигательными печами служатъ при этомъ пламенные печи съ не коптящей газовой топкой; къ печамъ примыкаютъ сложенные изъ кирпича каналы съ общей длиной въ 1000 метровъ, образующіе конденсационное пространство (ловушки). Необходимо избѣгать по возможности образованія копоти; однако бѣлый мышьякъ, сгущающійся недалеко отъ печи, всегда нечистъ; только на нѣкоторомъ разстояніи отлагается чисто-бѣлая мышьяковистая кислота въ видѣ муки. „Стекловидная“ мышьяковистая кислота—*мышьяковое стекло*—получается при сгущеніи паровъ мышьяка при высокой температурѣ. Такую мышьяковистую кислоту получаютъ посредствомъ возгонки вышеуказаннаго порошка бѣлаго мышьяка въ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 276. Чугунный котель *k*, рассчитанный на 125—150 килогр. мышьяковистаго ангидрида и снабженный высокимъ колпакомъ *e* изъ листового желѣза, нагревается въ пламени угольной топки; большая часть возго-

няемого мышьяковистаго ангидрида осаждается на желѣзномъ колпакѣ въ видѣ прозрачнаго стекла; осталъная же часть въ видѣ порошка собирается въ камерѣ с.

*Красный сѣрнистый мышьякъ*,  $\text{AsS}$ , получается посредствомъ возгонки мышьяковаго колчедана и сѣрнаго колчедана (съ 15%  $\text{As}$  и 30%  $\text{S}$ ); работа ведется въ трубчатой печи, разрывъ которой приведенъ на рис. 277. Сѣрнистый мышьякъ, сгущающійся въ приемникахъ, бѣденъ сѣрой и имѣетъ некрасивый цвѣтъ; его „очищаютъ“ посредствомъ сплавления въ чугунныхъ котлахъ съ сѣрой, которой прибавляется столько, чтобы на 70—75%  $\text{As}$  приходилось 25—30%  $\text{S}$ . Получающаяся рубиново-красная кристаллическая масса мелется въ тонкій порошокъ въ шаровыхъ мельницахъ. — *Желтый сѣрнистый мышьякъ* получаютъ посредствомъ возгонки  $\text{As}_2\text{O}_3$  (125 частей) съ  $\text{S}$  (2—4 части) въ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 276; продуктъ представляетъ собой желтую стекловидную массу, состоящую изъ большаго количества  $\text{As}_2\text{O}_3$  и небольшого количества сѣрнистаго мышьяка.

„Металлическій“ *мышьякъ*, только что полученный возгонкой, блестя и имѣетъ стально-сѣрый цвѣтъ; на воздухѣ онъ скоро становится матовымъ вследствие образования низшаго окисла. Онъ очень хрупокъ, легко возгоняется при нагреваніи, не плавясь, при чемъ на воздухѣ окисляется въ  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; пзвѣстны нѣсколько аллотропическихъ видоизмѣненій его. Примѣненіе его ограничено; его прибавляютъ къ свинцу для литья охотничьей дроби; употребляется онъ также въ качествѣ отравы для мухъ. — *Мышьяковистая кислота*, диморфная въ кристаллическомъ видоизмѣненіи и стекловидная въ аморфномъ, возгоняется, начиная отъ  $200^0$  и легко восстанавливается углемъ. Она примѣняется для обезцвѣчиванія стекла (стр. 227), для приготовления мѣдныхъ красокъ (стр. 467), для истребленія крысъ и какъ консервирующее средство, а окисленная въ мышьяковую кислоту — для приготовления фуксина (стр. 472). Въ дозахъ отъ 0,2 гр. и даже меньше бѣлый мышьякъ дѣйствуетъ на человека какъ смертельный ядъ. — *Сѣрнистыя соединенія мышьяка* важны, какъ средства для удаленія волосъ изъ выдѣлываемыхъ кожъ (стр. 522); они служатъ также, какъ красящія вещества, и для получения бѣлаго огня въ пиротехникѣ.

Слѣдующее сопоставленіе показываетъ среднія *рыночныя цѣны* за 100 килогр. важнѣйшихъ *металловъ* въ 1895 и 1905 годахъ и сильное повышение цѣнъ для многихъ изъ нихъ за послѣднее десятилѣтіе, продолжавшееся и до 1907 года:

|                        | 1895 г.                               | 1905 г.           |
|------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Никель . . . . .       | 100 кгр. . . . . 700 марокъ . . . . . | 330 марокъ        |
| Олово . . . . .        | „ . . . . . 135                       | „ . . . . . 300 „ |
| Алюминій . . . . .     | „ . . . . . 300                       | „ . . . . . 250 „ |
| Мѣдь . . . . .         | „ . . . . . 95                        | „ . . . . . 150 „ |
| Цинкъ . . . . .        | „ . . . . . 30                        | „ . . . . . 50 „  |
| Свинецъ . . . . .      | „ . . . . . 22                        | „ . . . . . 30 „  |
| Литое желѣзо . . . . . | „ . . . . . 9,5                       | „ . . . . . 13 „  |

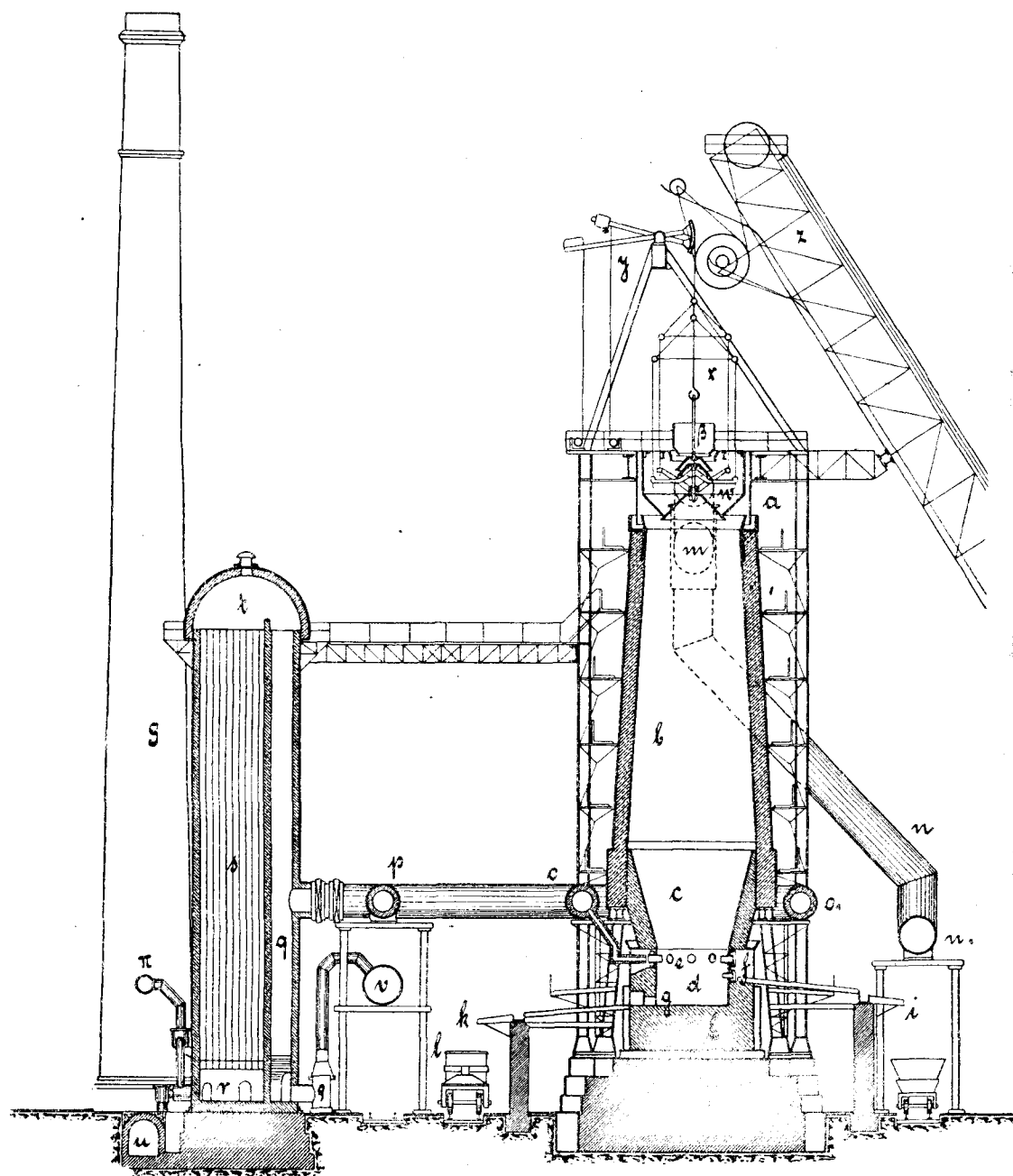


Рис. 241.

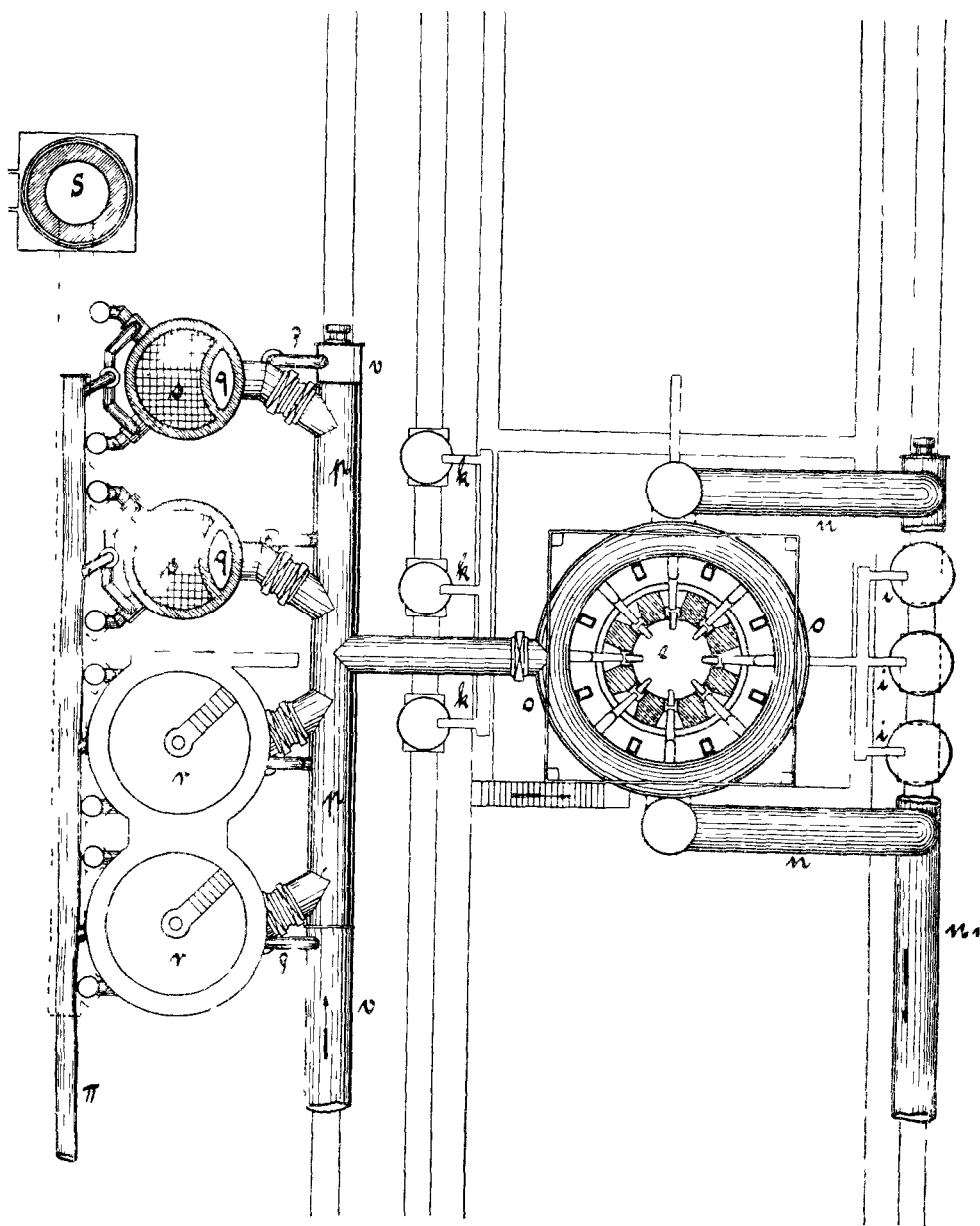


Рис. 242.

Таблица VI. Остѣ. Химическая Технологія, 2 изд. (къ стр. 536).

## Именной указатель.

### А.

Аббе 237.  
Абель 188, 192, 301.  
Аргандъ 278.  
Аспдинъ Джонъ 204.  
Аугустинъ 581.  
Ауэръ 268, 284—287, 442.  
Ахардъ 358.  
Ашлей 232.

### Б.

Баларъ 66.  
Баллингъ 435.  
Банкрофтъ 498.  
Бартъ 494.  
Баумъ 480, 512, 515.  
Баушнгеръ 213.  
Байеръ А. 468, 469, 476, 480, 482, 483, 488, 489.  
Беванъ 410.  
Белль-Колеманъ 36.  
Бенкеръ 57.  
Бердъ 130.  
Берендъ 395.  
Берингеръ 458—459.  
Беркефельдъ 39.  
Бертело 6, 7.  
Бертоллетъ 182.  
Берцеліусъ 54.  
Бессемеръ 545, 546, 548.  
Беттигеръ 483.  
Билле 335.  
Биркеландъ 142.  
Бишофъ 23, 250.  
Бланкенагель 359.  
Блассъ 27.  
Блейбтрей 204.  
Блумъ 145.  
Блюменталь 451.  
Бобринскій 395.  
Боденштейнъ 61.  
Бодуэнъ 336.  
Бокъ 165, 255.  
Болле 238.  
Боме 47.  
Бонтанъ 236.  
Бонъ 488.  
Бось 579.  
Бётгеръ 182, 245.  
Бриксъ 360.

Бринкъ и Гюбнеръ 157.  
Бринъ 30.  
Брөннеръ 410, 484.  
Бруннеръ 49, 603.  
Брюжеръ 191.  
Брюкверъ 579.  
Бубъ 151, 272, 276.  
Бунзенъ 23, 107, 278.  
Бунте 6, 272.  
Бургемейстеръ 51, 333.  
Бухнеръ 414.  
Бюхнеръ 172.

### В.

Ваасъ и Литманъ 35.  
Вагнеръ 160, 259.  
Вальтонъ 331.  
Ваннеръ 10.  
Ван'т-Гоффъ 99.  
Вайнъ 333.  
Веберъ 54.  
Вегелинъ 324, 345.  
Вегелинъ-Гюбнеръ 77.  
Веджвудъ 262.  
Велеръ 60.  
Вельдонъ 115, 118, 121, 123, 125.  
Вельнеръ 375.  
Вемеръ 459.  
Венгамъ 279.  
Венсентъ 149.  
Вергуанъ 468.  
Вейнбергъ 484.  
Видалъ 491.  
Вика 204.  
Вильсманиъ 19.  
Вильсонъ 282, 343, 347, 350.  
Виндгаузенъ 35, 36.  
Виндишъ 424.  
Винклеръ 59, 486.  
Виттенъ 191.  
Виттъ 478, 494, 499.  
Вёлеръ 169.  
Вьелъ 183, 191, 192.  
Вюрцъ и Понтифексъ 35.

### Г.

Гаазъ 133.  
Газенбахъ 62.

Газенклеверъ 123.  
Галланъ 428.  
Галль 134, 170.  
Гавзенъ 416.  
Гаргривсъ 73, 74, 130.  
Гартманъ 57.  
Гартманъ Е. 51.  
Гартманъ и Бенкеръ 157.  
Гассе-Дидъ 272.  
Гатмахеръ 333.  
Гевиттъ 287.  
Гекманнъ 293, 350.  
Гельбригель 161.  
Гельбингъ 425.  
Гемпель 279.  
Генеръ 337.  
Гензель 112.  
Гёнишъ-Шредеръ 50.  
Гентингтонъ-Геберлейнъ 569.  
Генце 444, 445, 448.  
Генфнеръ 563.  
Герберъ 333.  
Гереусъ 56, 170, 238, 287, 592.  
Герресгофъ 48.  
Герстенгоферъ 556, 596.  
Гертеръ 122.  
Геру 170, 551.  
Герцогъ 497.  
Гессъ 6.  
Гейфнеръ 279.  
Гейрманнъ 159.  
Гей-Люссакъ 51, 121, 343.  
Гейманнъ 175, 491.  
Гейнеке 253.  
Гейссерманнъ 128.  
Гильгенштокъ 159.  
Гилькристъ 159, 546.  
Гиме 171.  
Гинанъ 236.  
Гине 465.  
Гирцель 282.  
Гитторфъ 126.  
Гловеръ 52.  
Гмелинъ 171.  
Говардъ 179, 574.  
Голинъ 332.  
Голлефрейндъ 444.  
Гольдшидтъ 10, 267, 599, 607.  
Гонигманъ 87, 90.  
Гонпезейлеръ 414.  
Госседжъ 85.  
Гёферъ 299.

Гофманнъ 175, 197, 199, 200, 253, 289.  
 Гофманнъ А. В. 468, 469, 474.  
 Гребе 468, 485, 487.  
 Грейнеръ 377, 378.  
 Грилло 59.  
 Гриссъ 478.  
 Гриффинъ 206.  
 Гуммель 498.  
 Гутманнъ 183.  
 Гюбль 337.  
 Гюбнеръ 324, 345.  
 Гюссенеръ 288, 290.

**Д.**

Давиель 127.  
 Данненбергъ 388.  
 Дебре 593.  
 Девиль, С. Клеръ 593.  
 Дезормъ 46, 54.  
 Де-ла-Басти 225.  
 Де-Леръ 474.  
 Дельвиъ-Флейшеръ 28, 281.  
 Дельпласъ 56.  
 Де-Милли 343.  
 Демонтенъ, Лемеръ и К°. 592.  
 Деннисъ 526.  
 Дерво-Ренссертъ 41.  
 Деронъ 451.  
 Дѣтшъ 561.  
 Дейссъ 323.  
 Джонсонъ, Матей и К°. 592, 608.  
 Дизе 71.  
 Диковъ 87, 118, 122, 123.  
 Диппергофъ 205.  
 Динпель 163.  
 Диттъ 201, 202, 207.  
 Даръ и Геммингъ 87.  
 Дѳберейнеръ 195, 593.  
 Дѳбнеръ 475.  
 Доусонъ 28.  
 Дреббель 494.  
 Дрери 274.  
 Дрешмитъ 279.  
 Дултонъ 263.  
 Дюбренфо 111, 384.  
 Дюлонгъ 6.  
 Дюрре 111.  
 Дьюаръ 192.

**Е.**

Елинекъ 375.

**Ж.**

Жираръ 474.

**З.**

Зауербрей 104.  
 Зегеръ О. 10, 246, 251, 257, 259, 262.  
 Зельфштрѳмъ 104.  
 Зейфертъ 385.

Зивертъ 232.  
 Зигмонди 242.  
 Зидентофъ 242.  
 Зильберманнъ 6, 7.  
 Зимонъ 201.  
 Зининъ 468.  
 Зиперманнъ 149.

**И.**

Излеръ 57.  
 Ильгесъ 454, 456.

**К.**

Кавендишъ 141.  
 Кадди 19.  
 Каиъяръ-де-Латуръ 414.  
 Карвесь 290.  
 Каріо 19.  
 Каро 478, 485, 492.  
 Карре 35.  
 Карръ 157.  
 Карстенъ 573.  
 Кастнеръ 96, 132.  
 Кастнеръ-Келльнеръ 128, 132.  
 Каульбахъ 219.  
 Кауперъ 537.  
 Кауфманнъ 130.  
 Келльнеръ 131, 406, 407.  
 Кернъ 475.  
 Кертингъ 30, 84, 158, 274, 275, 307.  
 Кесслеръ 57.  
 Кеттсдорфферъ 337.  
 Кисъ 581.  
 Клаусъ 85, 86.  
 Клегъ Самуель 268, 275.  
 Клеманъ 46, 54.  
 Клеммъ 62.  
 Клѳнне 272.  
 Кнабъ 290.  
 Кнаппъ 526.  
 Кнехтъ 499.  
 Книтцъ 58, 59, 60, 119.  
 Коппе 288, 289.  
 Кордюръ 574, 575.  
 Кортъ 542.  
 Корффъ 301.  
 Коръ 205.  
 Кѳттигъ 171.  
 Коффей 451.  
 Крамеръ 251.  
 Крафтъ 342.  
 Кригаръ 541.  
 Крѳнке 578.  
 Кроссъ 410.  
 Крушъ 181, 188, 193, 195, 207, 322, 545, 585.  
 Кунгеймъ 87, 151.  
 Кункель 241, 242.  
 Курціусъ 173.

**Л.**

Лаваль 333.  
 Лавуазье 6, 182.

Ланге 186.  
 Лангеръ 27.  
 Лапласъ 6.  
 Лаутъ 468, 474, 493.  
 Леахъ 19.  
 Лебланъ 71, 72, 73, 79, 108, 109, 115, 116.  
 Лебонъ 268.  
 Леверкусъ 171.  
 Ледебуръ 16.  
 Лексъ 377.  
 Леонарди 517.  
 Ле-Шателье 10, 538, 594.  
 Лейкауфъ 171.  
 Либерманнъ 468, 485.  
 Либихъ 97, 137, 148, 154, 155, 179, 338, 359.  
 Лигель 25.  
 Линде 30, 32, 33, 152, 314.  
 Типовницъ 609.  
 Листеръ 294.  
 Литманнъ и Васъ 35.  
 Лове 26, 281.  
 Ловицъ 440.  
 Лѳнертъ 160.  
 Лоренцъ 157.  
 Лоренцъ Г. 34.  
 Лука-дела-Роббиъ 245.  
 Луковъ 462.  
 Лунге 51, 54, 57, 74, 77, 78, 81, 141, 147.  
 Людвигъ 250.  
 Люкасъ 286.  
 Люрманнъ 536, 537, 547.  
 Лютеръ 174, 206.  
 Ляйтфутъ 509.

**М.**

Мазеръ-Платтъ 512, 513.  
 Макъ-Артуръ и Форрестъ 588.  
 Малеръ 6.  
 Малетра 48, 556.  
 Мальцевъ 359.  
 Мандль 445.  
 Манури 385.  
 Маркграфъ 358.  
 Мартенъ 549, 550.  
 Мартенъ-Сименсъ 23, 28.  
 Марціусъ 492.  
 Маршлевскій 78.  
 Межъ-Муръ 335.  
 Меддола 493.  
 Мендгеймъ 252, 254, 255, 388.  
 Менцель 68.  
 Мердохъ 268.  
 Мерсеръ 497.  
 Мейеръ А. 393.  
 Мейеръ Ф. Г. 313, 314.  
 Мейсслъ 336.  
 Миліусъ 223.  
 Минтонъ 263.  
 Митчерлихъ 406.  
 Михаэлисъ 216.  
 Мѳбіусъ 582.  
 Мѳллеръ 205.



Мёллеръ и Пфейферъ 157.  
Момене 112.  
Мондъ 49, 85, 125, 143, 603,  
606.  
Монтлоръ 134.  
Монье 212.  
Моргентъ 395.  
Мунцъ 565.  
Мусспраттъ 72, 87.  
Мюнкенеръ 395.

**Н.**

Наполеонъ I 358.  
Наполеонъ III 335.  
Негели 393, 414.  
Негрие 57.  
Незе 26, 281, 272.  
Нернстъ 9.  
Неффгенъ 216.  
Ниецкій 482, 483, 499.  
Нобель 182, 184, 192, 193,  
298, 300.  
Новакъ 596.

**О.**

Одуэнъ 274.  
Омъ 127.  
Орфордъ 606.  
Осмондъ 532.  
Отто 289.

**П.**

Паркеръ 204.  
Паркесъ 573.  
Парнакоттъ 331.  
Пассбургъ 383.  
Пастеръ 414, 416, 422.  
Патера 581.  
Паттинсонъ 573.  
Паули 377, 378.  
Пелузь 274.  
Перкинъ 468, 485.  
Петіо 423.  
Петровъ 304.  
Петтенкоферъ 43.  
Пехиней 125.  
Пильцъ 568, 569.  
Пинчъ 282.  
Пирсонъ 295.  
Писториусъ 451.  
Платтнеръ 587.  
Плиний 338.  
Подевильсъ 162, 163.  
Поли 410.  
Полизіусъ 208.  
Поль 61.  
Понсаръ 26.  
Понтифексъ и Вюрцъ 35.  
Поріонъ 449.  
Прево 497.  
Прехтъ 109.  
Прюдоммъ 510.  
Пужаль 129, 261.  
Пфейфферъ 40, 205.

**Р.**

Рабитцъ 218.  
Рашеттъ 568.  
Рашигъ 52.  
Реньо 19.  
Рей 141.  
Реомюръ 226.  
Рейхенкахъ 306.  
Рейхертъ 336.  
Ридманъ 195.  
Рилье 376, 377.  
Ритгаузенъ 397.  
Риттеръ 406, 407.  
Рихтеръ 250.  
Рихтеръ 303.  
Робертъ 363, 374.  
Робертсъ-Остенъ 532.  
Роже 112.  
Розе 455.  
Розебумъ 532.  
Рокфеллеръ 299.  
Ролландъ 87.  
Рорманъ 51, 53, 77.  
Ростъ 201.  
Рунге 468.  
Руссель 581.  
Рутъ 123, 142.  
Рютгеръ 291, 290.

**С.**

Савалль 451.  
Саладенъ 429.  
Севеинъ 232.  
Сегенъ 526.  
Селлье 451.  
Сельвинъ 186.  
Сименъ 538, 550.  
Сименъ бр. 23, 26, 200, 229,  
230.  
Сименъ и Гальске 563, 588.  
Сименъ-Мартенъ 23, 28.  
Сименъ Фр. 225.  
Скраупъ 487.  
Сметъ 290.  
Смитонъ 204.  
Собреро 182.  
Сокслетъ 323.  
Сольвей 66, 72, 87, 89, 94,  
125, 132, 290.  
Сольцинъ 336.  
Сорель 54, 215.  
Спирекъ 596.  
Стассано 551.  
Стефельдъ 579.

**Т.**

Тальботъ 550.  
Таузингъ 438.  
Тведль 47.  
Теленъ 82, 91.  
Тен-Бринкъ 19.  
Теннантъ 117.  
Тейлоръ 331.  
Тисъ 497.

Тинштейнъ 376.  
Томасъ 159, 160, 164, 497, 546.  
Томсонъ 127.  
Траубе 414.  
Трауцль 178.  
Тюрпенъ 190, 191.

**У.**

Уаттъ Дж. 268.  
Уайтъ 579.  
Уайтъ-Фельтонъ 579.  
Урбанъ 410.

**Ф.**

Фавръ 6, 7.  
Фальцманъ 380.  
Фарадей 126, 127.  
Федотьевъ 93.  
Фелингъ 354—356.  
Фельдманъ 145.  
Фельтонъ 579.  
Фентъ 305.  
Ферде 191.  
Ферстеръ 108, 223.  
Феска 379, 396.  
Филнисъ 60.  
Фицнеръ 28.  
Фишеръ Е. 468, 472.  
Фишеръ О. 468, 472, 473.  
Флейшеръ 387.  
Форрестъ 148, 588.  
Франке 580.  
Франкъ 98, 108, 152.  
Фраунгоферъ 236, 237.  
Франъ 301.  
Фремери 410.  
Фуксъ 219.

**Ц.**

Цельтнеръ 171.  
Цирфогель 581.

**Ч.**

Ченъ 237.  
Ченъ-Клаусъ 72, 85, 146.  
Чермакъ 596.

**Ш.**

Шанксъ 81, 115.  
Шардонне 189, 409.  
Шалталь 422.  
Шафнеръ 76, 85.  
Шваннъ 414.  
Шварцъ 223.  
Шварцъ Бертольдъ 179.  
Швейцеръ 356.  
Шеврель 343.  
Шенбейнъ 182.  
Шене 248.  
Шерингъ 108.  
Шефферъ 480.  
Шейблеръ 385, 387.

Шейтгауеръ 307.  
Шиллингъ 271.  
Шиммель 340.  
Шлебушъ 185, 191.  
Шлезингъ 87.  
Шлиппе 463.  
Шлипперъ 512, 515.  
Шомбургъ 19.  
Шоттъ 225, 237, 287.  
Шредеръ 59.  
Шрёттеръ 196.  
Штаркъ 59.  
Штейманнъ 202.

Штейнгель 237.  
Штеффенъ 386, 387.  
Штрассеръ 236.  
Шукертъ 133.  
Шультгенъ 104.  
Шульцъ 15.  
Шульцъ и Кнаудтъ 27.  
Шютценбахъ 458.

**З.**

Эйде 142.  
Экстеръ 15.

Энгель 109.  
Энглеръ 298, 301.  
Эрмиттъ 131.  
Эттель 133.  
Эшерихъ 253.  
Эйсфельдъ 385.

**Ю.**

Юнгъ 306.  
Юнкеръ Гуго 8.

## Предметный указатель.

- А.**
- Абетиновая кислота 317.  
 Абсорбционная машина холо-  
 дильная 35.  
 Абцугъ 576.  
 Абштрихъ 570, 576, 577, 581,  
 608, 609.  
 Авантюринъ 242.  
 Авионскія зерна 467.  
 Автогенное свариваніе 31.  
 Автоклавы 343.  
 Автооксидация 329.  
 Автоматъ газовый 277.  
 Агаръ-агаръ 529.  
 Адсорбція 499.  
 Азбестъ 59, 593.  
 Азобензолъ 478.  
 Азокрасители 468, 469, 478—  
 484, 510, 515.  
 Азотная кислота 51, 136, 139—  
 143, 454, 589.  
 Азотъ 136—137, 143.  
 Акажинъ 283.  
 Аккумуляторъ 347.  
 Аконитовая кислота 361.  
 Акридинъ 472.  
 Алебастръ 217.  
 Ализариновое масло 506, 513.  
 Ализариновый бордо 487, 504.  
 „ голубой 487,  
 504, 507.  
 „ желтый 488,  
 504.  
 „ коричневый  
 486, 507.  
 „ оранжевый 487,  
 504.  
 „ піанинъ 487,  
 504, 507.  
 „ черный 488,  
 507.  
 Ализаринъ 468, 469, 485, 486,  
 498, 500, 504—506, 512,  
 513.  
 Ализарины кислотные 487,  
 507.  
 Алинитъ 161.  
 Алить 210.  
 Алкалоиды трупные 417.  
 Алкогометрия 442.  
 Алкоголь 440, 441.  
 Аллиловый спиртъ 313, 316.
- Аллонжъ 602.  
 Алмазъ искусственный 236.  
 Алудели 595.  
 Альбуминъ 332, 511, 516.  
 Альбумозы 412.  
 Альдегидоспирты 351.  
 Альдегидъ 317, 455.  
 „ бензойный 475.  
 „ муравьиный 504.  
 Альдозы 351.  
 Аלקанна 467.  
 Аלקаннинъ 467.  
 Аלקаразасъ 265.  
 Альпага 496.  
 Альпака 607.  
 Альфа 405.  
 Альфенидъ 607.  
 Альфрейныя работы 219.  
 Алыи 482, 503.  
 „ бибрихскій 480, 482.  
 „ кошенилевый 507.  
 „ кроцеиновый 482.  
 Алюминатъ натрія 166, 168, 169  
 Алюминій 10, 169, 551.  
 „ , окись—я 166—168,  
 170, 171, 205, 226,  
 251.  
 „ , полученіе 169—171.  
 „ роданистый 506.  
 „ , соединенія—я 165—  
 175.  
 „ , славы—я 170.  
 „ сѣрвокислый 165,  
 168, 500, 505.  
 „ уксуснокислый 166,  
 300, 500, 505, 513.  
 „ хлористый 166, 169.  
 Алюнитъ 166, 167.  
 Амальгама 578—568, 579, 594,  
 597.  
 „ золота 586.  
 „ олова 243, 244.  
 „ , перегонка—ы 580.  
 „ серебра 578, 580.  
 Амальгаматоры 585.  
 Амальгамация 522, 572, 577—  
 580, 584, 585.  
 Аметистъ искусственный 241.  
 Амидоазобензолъ 478, 479.  
 Амидоализаринъ 487.  
 Амидоантрахинонсульфоки-  
 слота 487.
- Амидобензолъ 471.  
 Амидобензойная кислота 490.  
 Амидонафтолдисульфокислота  
 Н 484.  
 Амидонафтолсульфокислота G  
 484.  
 Амидосалициловая кислота  
 483.  
 Амидотолуолъ 471.  
 Амидофенолъ 477.  
 Амидъ натрія 149.  
 Амило 448.  
 Амиловый спиртъ 424.  
 Амилдекстринъ 431.  
 Amylomyses Rouxii 419.  
 Аминовые основанія 424.  
 Амины 478.  
 Амміакъ 32, 87, 92, 143—147,  
 273, 290, 505.  
 „ ѣдкій 147.  
 Амміачная вода 144—147, 376.  
 „ машина 32.  
 „ селитра 138.  
 „ сода 72, 87—95.  
 Аммонійазотнокислый 146, 190.  
 „ лимоннокислый 549.  
 „ роданистый 151, 276.  
 „ , соли—я 146.  
 „ сѣрнокислый 95, 143—  
 146, 161.  
 „ углекислый 87, 146,  
 505.  
 „ фосфорнокислый 145,  
 146.  
 „ хлористый 145, 146.  
 Амперъ 126.  
 Анастигматы 237.  
 Ангидритъ 98, 217.  
 Англезитъ 566.  
 Ангобажъ 265.  
 Андалузитъ 247.  
 Анизидинъ 510.  
 Анилиновое масло „ красное“  
 471, 472.  
 „ „ „ синее“  
 474.  
 Анилиновый голубой 473.  
 „ красный 472.  
 „ фіолетовый 468,  
 474.  
 Анилинъ 468, 469, 471—474,  
 482.

- Анилинъ черный 469, 492, 509, 515.  
 Анодъ 127—129, 131—134, 562, 563, 585, 589, 590, 599, 603.  
 Антибензилпиринъ 303.  
 Антимонитъ 459.  
 Антимоній 609.  
 Антисептики 295.  
 Антиокисны 417.  
 Антихлоръ 50, 86.  
 Антрагаллолъ 486, 504.  
 Антрахиловая кислота 490.  
 Антрапурпуринъ 486, 504.  
 Антрахиновсульфокислота 485, 486.  
 Антрахинонъ 477, 485.  
 Антраценовые красители 485.  
 Антраценъ 291, 295, 485.  
 Антрацитъ 12, 14.  
 Апатитъ 156.  
 Аппаратъ выпарной многокорпусный 69, 84, 102, 104, 130, 374—377.  
 „ перегонный 292, 450—456, 580.  
 „ колонный 92, 145, 293, 314, 315.  
 „ Подовила 162.  
 „ Фельдманна 145.  
 Аппретура тканей 516, 600.  
 Арабиновая кислота 361.  
 Арабиноза 354.  
 Арахисовая кислота 327.  
 Аргентанъ 607.  
 Аргентитъ 571.  
 Ареометръ Боме 47.  
 „ Траллеса 442.  
 Арракъ 441, 448.  
 Аррастра 578.  
 Аррорутъ 399.  
 Аскоспоры 415.  
 Аспарагиновая кислота 366, 386, 412.  
 Аспарагинъ 361, 366, 386.  
 Aspergillus glaucus 419.  
 „ niger 419.  
 „ Oryzae 419, 425, 448.  
 Аспиринъ 295.  
 Ассиметрический атомъ углерода 351.  
 Ассимиляция 153, 319.  
 Асфальтъ 296, 310.  
 Аттенуация 437.  
 Ауэровскій калильный свѣтъ 284, 287.  
 Аураминъ 476, 501, 502.  
 Ауриптикарбоновая кислота 476.  
 Ауринъ 476.  
 Аурипигментъ 611.  
 Аффинація 582, 589.  
 Ахродекстринъ 394, 400.  
 Ахроматизмъ 237.  
 Ацеталь 424.  
 Ацетиленъ 282—284, 442.  
 Ацетил-целлюлоза 410.  
 Ацетонитрилъ 145.  
 Ацетонъ 317, 485.
- Б.**
- Бабить 570.  
 Бактеріальныя нити 417.  
 Бактеріи 413, 417.  
 „ клубеньковыя 161.  
 „ маслянокислаго броженія 419, 446.  
 „ молочнаго броженія 418, 446.  
 „ нитрифицирующія 419.  
 „ почвенныя 155.  
 „ уксусныя 418.  
 Bacterium aceti 418, 419.  
 „ clostridium butyricum 353.  
 „ lactici 353.  
 „ Pasterianum 418.  
 Балки 551.  
 Баллингъ 445.  
 Бандажи 524.  
 Баллиститъ 192.  
 Банкетъ 585.  
 Баночка 231.  
 Барабанъ моечный 444.  
 „ сушильный 516.  
 Барбарисовый корень 467.  
 Барботинъ 258.  
 Барда 440, 453, 457.  
 Барилья 71.  
 Баритъ ѣдкій 116.  
 Барій азотнокислый 115.  
 „ , перекись—я 30, 115.  
 „ платиносинеродистый 593.  
 „ сѣрноокислый 115, 500.  
 „ углекислый 116.  
 „ хлористый 115.  
 Барка гарансинная 506.  
 „ красильная 500.  
 Баррель 298.  
 Бастоза 495.  
 Батавскія слезки 225.  
 Бататъ 442.  
 Bacillus acidi lactici 418, 474.  
 „ amylobacter 419.  
 „ butyricus 419.  
 „ cyanogenus 419.  
 „ prodigiosus 419.  
 Бациллы 417.  
 Башня Гей-Люссака 50—53.  
 „ Гловера 50—53.  
 „ плитчатая 51, 77, 140.  
 Бездымный порошокъ 191—195.  
 Безопасныя взрывчатые вещества 190.  
 „ спички 196.  
 Белитъ 210.  
 Бенгальскій розовый 477.  
 Бензалхлоридъ 475.  
 Бензидинъ 483, 484.  
 Бензинъ 294, 302, 303, 323, 324.  
 Бензолъ 281, 290, 291, 293, 468, 471.  
 Бензопурпуринъ 484, 503.  
 Бензойная кислота 474.  
 Бензойный альдегидъ 475.  
 Берберинъ 467.  
 Береза 317, 405.  
 Берлинская лазурь 151, 152, 511.  
 Бертолетова соль 133.  
 Бессемерованіе 546—548, 549, 560, 605.  
 „ , основной способъ 548, 549.  
 Beta vulgaris 359.  
 Бетантъ 361, 384.  
 Бетонъ 212.  
 Бикарбонатъ 83, 91, 95.  
 Бикарбонаты щел. земель 500.  
 Биксинъ 467.  
 Виротація 352, 400.  
 Висквиль 256, 261.  
 Вистръ 465, 510.  
 Висульфатъ 73, 139, 590.  
 Висульфитъ натрія 515.  
 Вланжа 510, 511.  
 Влеськъ висмутовый 608.  
 „ жѣлѣзный 535.  
 „ молибденовый 608.  
 „ мѣдный 554.  
 „ свинцовый 50, 555, 565, 572.  
 „ серебряный 571.  
 „ сурьмяный 609.  
 Влейледеръ 577.  
 Влейштейнъ 568, 569, 572, 578.  
 Вликованіе серебра 577.  
 Бобовая руда 534.  
 Бобовыя растенія 161.  
 Бодуена реакція 327.  
 Бокситъ 166, 167, 247.  
 Болванки чугуна 538.  
 Болотная руда 275, 534.  
 Болхъ 463.  
 Бомба калориметрическая 7.  
 Боме ареометръ 47.  
 Борацитъ 99, 114.  
 Бордо 482.  
 „ ализариновый 486, 504, 534.  
 „ нафтиламиновый 510, 515.  
 Борная кислота 115, 236, 415, 423.  
 Борокальцитъ 114.  
 Боронатрокальцитъ 114.  
 Бражка 451—453.  
 Бразилейнъ 466.  
 Бразилинъ 466.  
 Бразильское дерево 466, 467, 504, 507.  
 Брассидиновая кислота 319, 327.  
 Бризантность 179.  
 Брикетъ 15, 296.  
 Бриксъ 445.

- Броженіе 353, 413—457.  
   " вина 421.  
   " второе 438.  
   " главное 421, 436.  
   " затора 477.  
   " маслянокислое 419.  
   " молочнокислое 353, 418.  
   " пива верховое 426, 435, 436, 438.  
   " " пивное 426, 435, 436.  
   " слизистое 353, 419.  
   " спиртовое 353, 43.  
   " , теорія—я 414.  
   " тихое 421.  
   " укуснокислое 418.  
 Бромъ 107.  
 Бронза 565, 600.  
   " алюминіевая 170, 565.  
   " марганцовая 565.  
   " фосфорная 406, 537, 565.  
 Бубны 508.  
 Букетъ вина 421.  
 Букъ 317, 405.  
 Бумага газетная 404.  
   " пергаментная 409.  
   " писчая 407.  
 Бура 111.  
 Бурая стекляннaя голова 534.  
 Бурты 137, 362.  
 Бусы стеклянныя 220, 243.  
 Бутиленгликоль 413.  
 Бутиловый спиртъ 424, 454.  
 Бутиринъ 337.  
 Бученіе 497, 522.  
 Бѣгуны 77, 181, 206.  
 Бѣлая жель 600.  
 Бѣленіе 133, 496, 497.  
 Бѣлiла баритовыя 462.  
   " вѣнскія 462.  
   " кельнскія 461.  
   " литополь 462.  
   " магнебургскія 461.  
   " свинцовыя 461, 462, 565.  
   " цинковыя 461, 516.  
 Бѣлильные щелока 121, 133.  
 Бѣлокъ 422.  
   " яичный 516.  
 Бѣлый металлъ 600, 610.  
  
**В.**  
 Вагранки 541.  
 Вазелинъ 305.  
 Вакса 296.  
 Вакуумъ-аппараты 102, 140, 149, 162, 377, 426, 522, 528.  
 Валонія 521.  
 Вальволинъ 305.  
 Ванадій хлористый 510.  
 Ванилинъ 340.  
 Варекъ 102.  
 Варка пивного сусла 433.  
   " стекла 228.  
 Варочный котель (пиво) 433.  
 Вата 186, 187.  
 Вау 467.  
 Вашгердъ 592.  
 Вайда 488.  
 Везувинъ 479.  
 Вентиляторъ 53, 596.  
 Веретено 206.  
 Веркблей 566, 569, 572, 573, 575.  
 Верхнякъ 206.  
 Вещества бѣловыя 331, 361, 397, 399.  
   " взрывчат. 176—195.  
   " волокнистыя 494—496.  
   " горючія 11—30.  
   " дубильныя 520, 522.  
   " красящія 460—493.  
   " смазочныя 303—305.  
 Взрывъ, температура 177.  
 Виллемитъ 600.  
 Винная кислота 361, 415, 421, 425, 426, 505, 514.  
 Винный камень 425, 426, 505.  
 Вино 419—425.  
   " , болѣзни—а 422.  
   " , букетъ—а 421.  
   " бѣлое 420.  
   " , выдержка—а 421.  
   " галлизированное 423.  
   " десертное 423.  
   " изюмное 423.  
   " красное 421.  
   " крепкое 420.  
   " ликерное 423.  
   " мальтозное 425.  
   " медицинское 423.  
   " , ожиреніе—а 422.  
   " , освѣтленіе—а 422.  
   " палмовое 425.  
   " , переливаніе—а 422.  
   " петиотизированное 423.  
   " плодое 425.  
   " , прогорклость—а 422.  
   " , скисаніе—а 422.  
   " , созрѣваніе—а 421.  
   " , составъ—а 424.  
   " токайское 423.  
   " , тягучесть—а 422.  
   " , улучшеніе—а 422, 423.  
   " шампанское 423, 441.  
   " шипучее 423.  
   " яблочное 425.  
   " ягодное 425.  
 Виноградная лоза 420.  
   " тля 420.  
 Виноградныя выжимки 421, 423.  
 Виноградный сахаръ твердый 401.  
   " сокъ 419, 420.  
 Винодѣліе 420.  
 Винокуреніе 443—457.  
 Винокуренные заводы 441.  
 Виски 442.  
 Вискоза 410.  
 Висмутъ 563, 577, 608, 609.  
   " , зейгерование—а 608.  
   " , окись—а 608, 609.  
   " , сплавы—а 609.  
   " , хлорокись—а 609.  
 Витеритъ 115.  
 Вишни 441.  
 Вода 37—45.  
   " аммиачная 144—147, 376.  
   " въ крашеніи 500.  
   " газовая 144, 273.  
   " для паровыхъ котловъ 39.  
   " для питья 37.  
   " для технич. цѣлей 42.  
   " жесткая 37, 501.  
   " изъ конденсатора 375.  
   " конденсационная 594.  
   " мягкая 37.  
   " , очистка—ы 40, 41, 43, 44.  
   " осмосная 385.  
   " рудничная 561.  
   " сточная 42—44.  
 Водка 440.  
   " вишневая 411.  
   " генціановая 441.  
 Водородное огниво 195.  
 Водородъ 26, 31, 130.  
 Возгонка 146, 612.  
 Воздухопроводъ 537.  
 Воздухопогребители 26, 537.  
 Воздушные цементы 202.  
 Воздухъ вторичный 23, 25.  
   " жидкій 30.  
   " первичный 23.  
 Волластонитъ 225.  
 Волокнистыя вещества 494—496.  
 Волось, удаленіе—а 522, 525.  
 Вольтамперъ 126.  
 Вольфрамитъ 608.  
 Вольфрамовая кислота 608.  
 Вольфрамъ 608.  
 Ворвань 306.  
 Воскъ горный 306.  
   " земляной 310.  
   " карнаубскій 328.  
   " пчелиный 320, 328, 342, 525.  
   " японскій 328.  
 Вошины искусственныя 310.  
 Вращеніе плоскости поляризаціи 360.  
 Вспучиваніе мѣди при лѣтѣ 563.  
 Всхожесть сѣмянъ 427.  
 Вулканизация каучука 294, 610.  
 Vulcanfiber 409.  
 Вывѣтры 266.  
 Выдразнивание 561, 570, 599, 608.  
 Выпариваніе сах. сока 374.  
 Выпускъ чугуна 538.  
 Выростаніе серебра 583.  
 Вытапливаніе жировъ 321.  
 Вытравка 513, 514.  
 Выхаживаніе ш.  
 Выщелачиваніе

Вѣсы картофельные 395.  
 „ Лих 279.  
 Вѣшала 505.

## Г.

Газгольдеръ 277.  
 Газовые двигатели 29.  
 Газовый заводъ 290.  
 Газолинъ 302.  
 Газомѣръ 277.  
 Газъ аэрогенный 281.  
 „ водяной 26—28, 281.  
 „ воздушный 23, 281.  
 „ генераторный 23, 24, 150, 269—280.  
 „ Доусоновскій 28—30.  
 „ естественный 30.  
 „ колошниковый 26, 537, 538.  
 „ масляный 281, 282, 309.  
 „ очистка сухая—а 275.  
 „ прессованный 286.  
 „ рудничный 190.  
 „ свѣтильный 30, 268—280.  
 „ силовой 29.  
 „ смѣшанный 28—30.  
 Газы въ чугунахъ 541.  
 „ дымовые 17, 21, 22, 555.  
 Гайюанъ 175.  
 Галактинъ 361.  
 Галактоза 351, 353, 355, 413.  
 Галенитъ 565.  
 Галерныя печи 195.  
 Галлацетофенонъ 488.  
 Галлеинъ 477, 504.  
 Галлизация 423.  
 Галловая кислота 477, 488, 493.  
 Галлофлавинъ 488, 504.  
 Галлошанинъ 493, 504.  
 Галмей 600.  
 „ печной 569.  
 Гальваническое осаждение 584.  
 Гальвадостегія 147.  
 Гарансинъ 485.  
 Гарньеритъ 604, 605.  
 Гартблей 570, 576, 610.  
 Garouille 593.  
 Гваяколъ 317.  
 Гексаметиленъ 299.  
 Гексаметилпарарозанилинъ 475.  
 Гексанитрокльбчатка 186.  
 Гексаоксінтрахионъ 487.  
 Гексозаны 353.  
 Гексозы 351—354.  
 Геміантинъ 479.  
 Гематеинъ 466, 498, 518.  
 Гематитъ 535.  
 Гематоксилинъ 466, 518.  
 Гемлокъ 521.  
 Генераторы 23, 30, 229, 272.  
 Генциана 441.  
 Геоцерияновая кислота 306.  
 Гептанафтенъ 299.  
 Гептоза 351, 354.

Геранюль 340.  
 Гидравлика 273, 290.  
 Гидравлическая известь 214.  
 Гидравлическіе цементы 203.  
 Гидравлическій растворъ 211.  
 Гидразобензолъ 483.  
 Гидразонъ глюкозы 352.  
 „ фруктозы 353.  
 Гидроксиламинъ 352, 514.  
 Гидролизъ крахмала 355, 394, 400, 411.  
 Гидросульфитъ 509, 514, 516.  
 Гидроцеллюлоза 410.  
 Гипогиевая кислота 319.  
 Гипосульфитъ 86, 581, 587.  
 Гипсъ 216—218, 422, 500, 516.  
 Гиральдитъ 516.  
 Глазуровка 258.  
 Глазурь 257.  
 „ землистая 257.  
 „ борная 264.  
 „ соляная 263.  
 „ свинцовая 264.  
 Глауберова соль 75, 106, 503.  
 Глетъ 329, 463, 565, 566, 576, 577.  
 „ висмутовый 577, 608, 609.  
 Гликогенъ 412.  
 Гликозоль 354.  
 Гликолевая кислота 352.  
 Глина 109, 205, 246—252, 258, 514, 515, 516.  
 Глиноземъ 168, 224, 245, 500, 505, 506, 513.  
 Глиняныя издѣлія 245—267.  
 Глины горшечныя 247.  
 „ жирныя 248.  
 „ кирпичныя 246.  
 „ огнеупорныя 251.  
 „ плавкія 247.  
 „ пластичныя 219, 246.  
 „ сланцевыя 246.  
 „ тощія 249.  
 Глицериды 319.  
 Глицеринъ 183, 348—350, 413, 414, 424, 448.  
 Глутинъ 527.  
 Глюказа 412, 436.  
 d—Глюкоза 351—353, 400, 412, 515.  
 Глюкозасоль 352.  
 Глюкозиды 353.  
 Глюкозинъ 400.  
 Глюкозоксимъ 352.  
 Глюконовая кислота 352.  
 Глютаминная кислота 366, 384.  
 Глютаминъ 361, 366.  
 Гниеніе 413.  
 Голлендеръ 186, 407, 409.  
 Головка 447.  
 Голубой азоборъ 510.  
 „ ализариновый 487, 504, 507.  
 „ анилиновый 473, 501.  
 „ антрапеновый 487.

Голубой 504, 507.  
 „ ацетиновый 493.  
 „ водный 474, 503.  
 „ діаминный 484.  
 „ діаннзидиновый 510, 515.  
 „ катигеновый 481.  
 „ криогеновый 481.  
 „ Мельдола 493.  
 „ метиленовый 492, 493, 501, 502, 503, 514.  
 „ нильскій 501.  
 „ патентованный 475, 503.  
 „ парафениленовый 493, 501.  
 „ пирогеновый 491.  
 „ прочный 493, 515.  
 „ тиогеновый 491.  
 „ фаянсовый 515.  
 „ чистый діаминный 484.  
 „ „ иммедіаль 491.  
 „ щелочной 474, 503.  
 Горная кислота 306.  
 Горнь 536, 537.  
 „ зейгеровальный 599.  
 „ кричный 542.  
 Горшечная посуда 265.  
 Горшки для стекла 228.  
 Горѣлки Арганда 278.  
 „ Ауера 284—286.  
 „ газовыя 278, 279.  
 Горючесть 11.  
 Градирия 67.  
 Градирий камень 67.  
 Гранаты бризантныя 190.  
 Граненіе стекла 235.  
 Гранитъ 536.  
 Графитъ 6, 12, 305, 465, 532, 534.  
 Гребенная пряжа 495.  
 Гребни виноградныхъ кистей 420.  
 Гремучая вата 188.  
 „ кислота 179.  
 „ ртуть 179.  
 Грибокъ Мото 425.  
 Грибы дрожжевыя 413.  
 „ мицелевыя 413.  
 „ плѣсневые 413, 417, 419.  
 Грудь (у домы) 537.  
 Груша 546.  
 Грушка 467, 504.  
 Гуано 162, 163.  
 „ фосфаты 150.  
 Гудронъ 305.  
 Гулоза 351.  
 Гумми-арабикъ 403, 404, 511, 517.  
 Гумми кристаллическое 404.  
 Гуммилакъ 467.  
 Гумусъ 154, 155.  
 Гуша винная 423, 425.  
 „ заторная 432.

## Д.

- Давление газа 194.  
 Дама 497.  
 Дамаскирование 545.  
 Даменить 191.  
 Дегоржирование 423.  
 Деготь 143, 317.  
 Дегра 326, 524, 525.  
 Декатировка 517.  
 Дезинтегратор 157.  
 Деконкционный способ (пиво) 432.  
 Декстрины 355, 356, 400, 401, 403, 404, 414, 423, 444, 511, 513.  
 Декстроза 400, 401.  
 Дельтауршуринъ 484, 503.  
 Денатурирование 69.  
 Депрессия стекла 238.  
 Дерево бразильское 466.  
 „ кампешевое 466, 504.  
 „ красное 466.  
 „ , обугливание—а 312, 313.  
 „ , пропитывание—а 296.  
 „ , состав—а 11.  
 „ , спирт изъ—а 442.  
 „ , сухая перегонка—а 311.  
 Деревя красильные 466, 467.  
 „ лиственные 405.  
 „ хвойные 405.  
 Держма 519.  
 Дерматоль 609.  
 Держение 522.  
 Дестилляция 450.  
 Дефекационные котлы 320.  
 Дефекация 366.  
 Дефлегматоръ 453.  
 Дефлегмация 451.  
 Дефосфоризация 549.  
 Джинъ 441.  
 Джуть 495.  
 Дибромантрахинонъ 485.  
 Дивидиви 502, 521.  
 Диметиламидоазобензолъ 479.  
 Диметиланилинъ 474—476.  
 Динамитъ желатиновый 185.  
 „ кизельгурный 177, 184, 185.  
 „ целлюлозный 185.  
 Динитроантрахинонъ 487.  
 Динитро- $\alpha$ -нафтолъ 497.  
 Динитробензолъ 189.  
 Динитроглицеринъ 184.  
 Динитронафталинъ 488.  
 Динитротолуолъ 189.  
 Динитрохлоргидринъ 184.  
 Дипараамидодифенилъ 483.  
 Дисазокрасители 482.  
 Диссоциация 9.  
 Дисульфиды 491, 504.  
 Дифениламинъ 192, 479, 491.  
 Диффузионная батарея 364.  
 Диффузионный сокъ, добыва-  
 ние 362.  
 „ очистка 366.  
 Диффузионный сокъ, сгущение 374.  
 Диффузия 368.  
 Диффузоры 363, 364.  
 Диазобензолъ 478.  
 Диазопара-нитранилинъ 516.  
 Диазосоединения 478.  
 Диазосульфаниловая кислота 479, 482.  
 Диазотирование на ткани 504.  
 510.  
 Диамантинъ 267.  
 Диамантъ-фуксинъ 472.  
 Диамидоазобензолъ 479.  
 Диамидостильбенъ 483.  
 Диаминовые красители 483.  
 Дианзидинъ 483, 484.  
 Диастазъ 355, 411, 412, 427, 444.  
 Диафрагмы 128, 129.  
 Диоксидбензолъ 477.  
 Диоксидвинная кислота 479.  
 Диоксикарбонилтрифенилкар-  
 бинолъ 476.  
 Диоксинафталинъ 483.  
 Диоксинафтохинонъ 488.  
 Диоксифлюоранъ 477.  
 Диэтиланилинъ 477.  
 Диэтилметаамидофенолъ 477.  
 Дображивание 447.  
 Доброкачественность сока 361.  
 Долок 231.  
 Доменное производство 535—  
 539.  
 Дома 536—538.  
 Трагопънные камни искусст-  
 венные 236.  
 Древесный уголь 311—313.  
 Дробилки мокрая 205.  
 Дробина 431, 439.  
 Дробь 570.  
 Дробянки 413, 417.  
 Дрожжи 411, 413, 417, 436,  
 439, 446, 447, 449.  
 „ верхового брожения 415.  
 „ винокуренные 415.  
 „ воздушные 449, 450.  
 „ дики 415, 416.  
 „ для винодѣлія 416.  
 „ Saatz 416.  
 „ зрѣлыя 417.  
 „ Карлсбергскія 416.  
 „ культурныя 415.  
 „ молодые 416.  
 „ низового брожения 415.  
 „ пивныя 415.  
 „ прессованныя 415,  
 449.  
 „ старыя 416.  
 „ Frohberg 416.  
 „ , чистая культура—ей 416, 437, 446.  
 „ шаровыя 417, 448.  
 Дубильная кислота 361, 497,  
 500, 520—522.  
 Дубильная хмѣлевая кислота 434.  
 Дубильныя вещества 520—522.  
 Дубление 519—526.  
 „ дубильными кисло-  
 тами 520—524.  
 „ жирами 524, 525.  
 „ минеральными соля-  
 ми 525.  
 „ мѣховъ 526.  
 „ пересыпочное 522.  
 „ хромомъ 525, 526.  
 Дублирование стекла 240.  
 Дубло жидкое 523.  
 Дубовая кора 521.  
 Дубодубильная кислота 521.  
 Дугласитъ 99.  
 Дульцинъ 403.  
 Дульцитъ 353.  
 Дуплексъ машина 512.  
 Дутье 537, 538.  
 Дымъ, вредъ, причиняемый-омъ 21.

## Е.

Ель 405.

## Ж.

- Жавелевая вода 121.  
 Жасперъ 262.  
 Желатина взрывчатая 177, 185.  
 Желатинирование 192, 193.  
 Желатинъ 422, 516, 529.  
 Железы потовыя 520.  
 „ слюнные 520.  
 Желтая кровяная соль 150,  
 151, 510, 515.  
 Желтое дерево 467, 504, 507.  
 Желтокъ яичный 525.  
 Желтъ индійская 467.  
 „ кадмевая 464.  
 „ неаполитанская 464.  
 „ хромовая 330, 463.  
 Желтый ализаринъ 483,  
 488, 504, 507.  
 „ иммедаль 591.  
 „ кислотный 479.  
 „ Маршуса 492, 503.  
 „ метаниловый 479,  
 503.  
 „ нафтоловый 492.  
 „ прочный 479, 503.  
 „ титановый 491.  
 „ хинолиновый 492,  
 503.  
 „ хромовый 511.  
 „ эклипсъ 491.  
 Желтая ягода 467.  
 Желтянка 467.  
 Желчь бычачья 341.  
 Желѣзистосинеродистыя соли 150, 151.  
 Желѣзная кожа 526.  
 Желѣзная руда болотная 275,  
 534.

Желѣзнякъ бурый 534.  
 „ красный 534.  
 „ магнитный 535.  
 „ углистый 534.  
 „ хромистый 113, 607.  
 „ шпатовый 534.  
 Желѣзо 530—553, 561, 562, 569, 579, 594, 598, 599, 620.  
 „ бессемеровское 546—547, 590.  
 „ бетонъ 212.  
 „ гальванизированное 604.  
 „ древеснокислосое 316.  
 „ ковкое 542, 545, 551.  
 „ котельное 551.  
 „ литое 545, 551, 553.  
 „ мартеновское 550.  
 „ мышьяковистое 611.  
 „ никелированное 607.  
 „ оцинкованное 600, 604.  
 „ правильное 232.  
 „ самородное 534.  
 „ сварочное 502.  
 „ уксуснокислосое 316.  
 „ фасовное 551.  
 „ хлористое 561, 590.  
 „ хлорное 561.  
 „ шинное 551.  
 Желѣзосинеродистыя соли 151.  
 Жемчугъ искусственный 243.  
 Жернова 206.  
 Жестъ бѣлая 600.  
 Живица 317, 331.  
 Живопись по стеклу 240.  
 „ по фарфору 259.  
 Жирныя кислоты, перегонка 344.  
 Жированіе кожъ 524.  
 Жиръ кожевенный 326.  
 „ костяной 163, 324, 326  
 „ рыбій 326.  
 „ тресковый 326, 337.  
 „ тюлений 326.  
 „ шерстяной 320, 328.  
 Жиры 319—337.  
 „ , обмыливаніе—овъ 320, 338, 339, 340, 343, 344.  
 Жмыха 320.  
 Жомъ 365.  
 Жуки 557.

## 3.

Зависаніе шихты 539.  
 Загустки 511.  
 акалка стали 533, 552.  
 аковъ Фарадея 126.  
 амзак 140, 219, 331.  
 амша 524.  
 аналъ 179, 180.  
 апариваніе картофеля 444.  
 Запарка 513.  
 Запарникъ Генде 444.  
 Заплевички 536, 539.

Заруханіе 225.  
 Заслонки 17.  
 Затвердѣваніе раствора 203.  
 Затворъ 537.  
 Затираніе солода 431, 432, 443.  
 Заторъ 446, 447.  
 Зацъ 308.  
 Зеленъ брауншвейгская 464.  
 „ бременская 464.  
 „ веронская 465.  
 „ гюинетова 465, 516.  
 „ хромовая 465.  
 „ швейнфуртская 465,  
 Зеленый антраценовый 477.  
 „ горькоминдальный 475.  
 „ кислотный 503.  
 „ малахитовый 468, 475, 501, 502.  
 Зеркала 243, 244.  
 Зерна авиньонскія 467.  
 Зерновые хлѣба 154.  
 Зейгерование 564, 570, 573, 574, 599, 583, 608, 609.  
 Зильберглетъ 577.  
 Зимаз 414.  
 Змѣвники свободные 140.  
 Зола водорослей 112.  
 „ древесная 100, 153.  
 „ костяная 163.  
 „ оловянная 239.  
 Золка кожъ 522, 527.  
 Золото 241, 242, 244, 260, 562, 584—592.  
 „ , аффинація—а, 582, 589.  
 „ , добываніе—а 584—589.  
 „ жильное 584.  
 „ , квартованіе—а 589.  
 „ коллоидальное 591.  
 „ , отдѣленіе отъ серебра 589, 590.  
 „ розсыпное 584.  
 „ самородное 584.  
 „ , сплавы—а 591.  
 „ сусальное 464, 600.  
 „ теллуристое 584.  
 Золоченіе фарфора 260.  
 Зольники 522.  
 Зольникъ 16.  
 Зооглея 418.  
 Зрѣлыя 505, 510, 513, 515.  
 Зубоврачебное дѣло 593.  
 Зумпфогенъ 558, 568.  
 Зумпфъ 558, 567, 569, 570.

## И.

Идоза 351.  
 Идріалитъ 594.  
 Изатинъ 490.  
 Известковое молоко 507.  
 Известковый растворъ 202.  
 Известнякъ 198, 205.  
 Известъ 197—203, 368.  
 „ азотистая 152.  
 „ бѣлильная 119, 514.  
 „ гашеная 197.

Известъ гидравлическая 214.  
 „ жженая 196.  
 „ жирная 198.  
 „ жирнокислая 501.  
 „ тощая 198.  
 „ хлорная 119.  
 „ углекислая 196.  
 „ уксуснокислая 314, 516.  
 Изложницы 551.  
 Изнанка ткани 514.  
 Изобутиленгликоль 424.  
 Изодульцитъ 467.  
 Изолиноленовая кислота 329.  
 Изомальтоза 400.  
 Изомальтозозонъ 400.  
 Изоолеиновая кислота 344, 348,  
 Изопарафины 305.  
 Изопурпуринъ 486.  
 Изохолестеринъ 328.  
 Инверсія 354, 360, 402, 403.  
 Инвертаза 412.  
 Инвертинъ 412.  
 Инвертный сахаръ 354, 360, 402, 403.  
 Индианренъ 487, 508.  
 Индиго бѣлое 489, 509, 515.  
 Индиго красное 480.  
 „ синее 468, 488—491, 500, 507, 508, 509, 515.  
 Индиговая паста 508.  
 „ соль 490.  
 Индиговый клей 488.  
 Индигокарминъ 489, 508.  
 Индигосульфокислоты 489, 517.  
 Индиканъ 488.  
 Индирубинъ 488.  
 Индоксидовая кислота 490.  
 Индоксилъ 490.  
 Индофеноль 491, 493.  
 Индулинь 469, 472, 493, 501, 503, 518.  
 Инжекторъ паровой 30.  
 Инулинъ 402.  
 Инфузионный способъ (пиво) 432, 489.  
 Иридій 593, 594.  
 Иронъ 340.  
 Испаритель 33.

## I.

Иодное число 329, 337.  
 Иодоформъ 317.  
 Иодъ 112.  
 Иононъ 340.  
 Ионы, переносъ—овъ 125.

## K.

Кадмій 601, 603, 604.  
 „ сѣрнистый 241, 464.  
 Казеинъ 332, 511, 516.  
 Каландреніе 516.  
 Каленипы 232.  
 Кали бѣдкое 110, 128—131.



- Калише 137.  
 Калій 96, 153, 161.  
   " азотнокислый 138.  
   " виннокислый 420, 425.  
   " двуххромовокислый 113, 515.  
   " желѣзистосинеродистый 150.  
   " желѣзосинеродистый 151.  
   " іодистый 113, 562.  
   " марганцовокислый 114  
   " , получение—ін 96.  
   " , соли—ін 97—114.  
   " сѣрниокислый 105.  
   " углекислый 109—112.  
   " хлористый 100.  
   " хлорноватокислый 133—135.  
   " хромовокислый 113.  
   " цианистый 148, 588.  
 Каломель 595.  
 Калоризаторъ 145, 364.  
 Калориметрическая бомба 7.  
 Калорія 6.  
 Кальцій азотнокислый 143, 161.  
   " виннокислый 425.  
   " желѣзистосинеродистый 151.  
   " кислый сѣрнистоки-  
   " слый 405, 406.  
   " , окись—я 197.  
   " , преципитатъ—я 528.  
   " сѣрнистокислый 406  
   " сѣрнистый 75, 79, 80.  
   " сѣрниокислый 216, 218.  
   " уксуснокислый 314, 505.  
   " фосфорнокислый 155—160, 163, 528.  
   " хлористый 92, 125.  
 Камедь 511, 518.  
   " арабійская 355.  
   " индійская 511.  
   " сенегальская 511.  
   " трагантовая 511, 514.  
 Каменноугольная смола 291—296.  
 Каменный товаръ 245, 246, 262, 263.  
 Каменный уголь 13—15.  
 Камень адскій 584.  
   " виный 425, 426, 505.  
   " квасцовый 167.  
   " купоросный 59.  
   " лазоревый 171.  
   " оловянный 597.  
   " рвотный 425, 610.  
 Камерная кислота 53, 55.  
 Камерный процессъ 47—55.  
 Камни пемзовые 215.  
   " мостильные 540.  
   " шлаковые 215.  
 Кампешевое дерево 466, 507.  
 Камфора 189, 192.  
 Канифоль 166, 172, 317, 330, 338.  
 Каолинъ 166, 169, 172, 246—248, 256, 257.  
 Каолины, составъ 247.  
 Капелирование 577.  
 Каприновая кислота 319.  
 Капсели для обжига 259.  
 Капсюли 180.  
 Капуста, скисание 419.  
 Карамель 354.  
 Карбазоль 292, 295.  
 Карбидъ 282, 533.  
   " желѣза 533.  
   " кальція 282, 283.  
   " тантала 608.  
 Карболинеумъ 295.  
 Карболовая кислота 294, 295.  
 Карбонаторы 85.  
 Карбонизация 89.  
   " , шерсти 496.  
 Карбонилосимъ 179.  
 Карбонитъ 191.  
 Карбониты 185.  
 Карбурирование газа 280, 281.  
 Кардная пряжа 495.  
 Карминовая кислота 467.  
 Карминъ 465, 516.  
 Карналлитъ 99, 100, 107, 162.  
 Каротинъ 467.  
 Картаминъ 467.  
 Картонъ 409.  
 Картофель 394, 442.  
 Касситеритъ 597.  
 Кассіевъ пурпуръ 241, 242, 260.  
 Катализаторъ 60.  
 Катехинъ 468.  
 Катеховая кислота 468.  
 Катеху 467, 502, 504, 510, 521.  
 Катехудубильная кислота 468, 510, 522.  
 Катодъ 128, 131, 134, 562, 563, 583, 588, 590, 599.  
 Каучукъ 331, 610.  
 Кафли печные 265.  
 Кашемиръ 496.  
 Кашу 467, 510, 521.  
 Кайнитъ 99, 105, 161.  
 Квартование 589.  
 Кварцъ 172, 257, 267.  
 Квасцовальная жидкость 525.  
 Квасцованіе кожъ 525.  
 Квасцовка 506.  
 Квасцовый камень 167.  
   " , сланецъ 167.  
 Квасы 165—167, 500, 525, 527.  
 Квасы бучильные 522.  
 Кверцетинъ 467.  
 Кверцитринъ 467.  
 Кверцитронъ 467, 504.  
 Кегли Зегера 10, 208, 251.  
 Кельпъ 70.  
 Кератинъ 495.  
 Керосинъ 300—302.  
 Кетозы 351.  
 Кетоноспирты 351.  
 Кефиръ 425.  
 Кизельгуръ 18, 184.  
 Кизеритъ 99, 105, 107.  
 Кильнъ 50, 556, 566.  
 Кино 522.  
 Киноварь 463, 516, 594.  
 Кирпичи 201, 265, 266.  
   " , динасовые 267.  
   " , доломитовые 267, 296.  
   " , кислые 267.  
   " , корундовые 267.  
   " , облицовочные 251.  
   " , основные 267.  
   " , песчано-известковые 215.  
   " , пустотѣлые 265.  
   " , угольные 536.  
   " , черные 266.  
 Киртъ 441.  
 Кисловка 497.  
 Кислородъ 30, 31.  
 Кислота Броннера 484.  
   " Вейнберга 484.  
   " Шеффера 480.  
 Кислотные красители 498, 503.  
 Кислоты въ винѣ 424.  
   " , жирныя 413.  
 Клавиатура 524.  
 Клапо 497.  
 Клеверъ 154.  
 Клеенка 331.  
 Клейъ 419.  
 Клерсъ 380, 381, 383.  
 Клейковина 397, 398, 516.  
 Клей 520, 526—529.  
   " , бѣловый 529.  
   " , вишневый 407.  
   " , жидкій 528.  
   " , казеиновый 529.  
   " , клейковинный 529.  
   " , кожный 527, 528.  
   " , костяной 164, 528.  
   " , морской 529.  
   " , мыльный 339.  
   " , растительный 166.  
   " , рыбій 529.  
   " , шелковичный 495, 496, 497, 501, 503, 508.  
   " , шубный 527.  
 Клейковина 398.  
 Клейстеръ 355, 394, 412, 444, 511, 516.  
 Клинкера 208, 209, 263, 266.  
 Cloisons 243.  
 Клетчатка 356, 404—409, 442.  
 Кловка 521.  
 Кношперсы 521.  
 Кобальтъ 606, 607.  
   " , шпейсовый 611.  
 Ковкій чугунъ 544.  
 Ковкость желѣза 551.  
 Коволуиъ 177.

Ковшъ разливной 549.  
 Кожи, двоеіе 524.  
 " , дубленіе 519—526.  
 " продублены 524.  
 " сыроматны 525.  
 " шагреновы 524.  
 Кожная мазь 524.  
 Кожухъ печи 536.  
 Коконъ 496.  
 Коксовальныя печи 288.  
 Коксъ 287—291, 307, 309, 536.  
 Колеса вагоновъ 551.  
 Коллекторъ 547.  
 Коллодій 189.  
 Колонна брагоперегонная 452.  
 " ректификаціонная 455—457.  
 " Фельдмана 145.  
 Колонный аппаратъ 92, 145, 293, 314, 315.  
 Колосники 16, 19.  
 Колофоній 317.  
 Колоша 536, 537.  
 Колошниковая пыль 538.  
 Колошниковые газы 537, 538.  
 Колошникъ 537.  
 Колпачки (въ колоннахъ) 146, 453.  
 Колчеданъ желѣзный 47, 555.  
 " мышьяковій 611.  
 " мѣдный 59, 554, 555.  
 " никелевый 604.  
 " сѣрный 47.  
 Компасрингъ 577.  
 Компрессоръ 33.  
 Конверторъ 546, 547, 560, 569.  
 Конго 483.  
 Конденсаторъ 33—35, 63, 375.  
 Кондиціонированіе 496.  
 Конидій 419.  
 Коношля 495.  
 Контактный способъ 47, 58-63.  
 " ядъ 61.  
 Континю 509, 515.  
 Коньякъ 424, 440, 441.  
 Копра 320, 327.  
 Копролиты 156.  
 Кора дуба кермесоноснаго 521.  
 Кораллинь 476.  
 Кордиль 192.  
 Коричная кислота 489.  
 Коричневый ализариновый 486.  
 " антраценовый 486, 507.  
 " Бисмаркъ 379, 501.  
 " катеху 468, 504, 510.  
 " фениленовый 479.  
 Коринъ 520.  
 Коріумъ 519, 520.  
 Кормленіе куба 508.  
 Корништонъ 262.  
 Коробки отъ консервовъ 599.  
 Корь 523.

Кости, извлеченіе жира изъ—  
 ей 163, 528.  
 " , обработка 168.  
 Косточки пальмовыя 320.  
 Котель двухтопочный 18.  
 " паровой 17.  
 Котлы водотрубные 18.  
 " для варки дерева 406—  
 408.  
 Кошениль 467, 504, 507.  
 Кракингъ-процессъ 500.  
 Крантъ 228.  
 Крантъ масляный 430.  
 " продувной 18.  
 Крапшлакъ 303.  
 Крапшъ 485, 508.  
 Красители альдекативные 498.  
 " , азо—и 468, 469,  
 478—484, 510, 515.  
 " ализариновые 486,  
 487, 507.  
 " альбуминныя 516.  
 " анилиновые 469,  
 471—475, 518.  
 " антраценовые 485.  
 " бензидиновые 483,  
 516.  
 " діаминные 483,  
 503, 514.  
 " естественныя орга-  
 ническія 466—468.  
 " желтыя 467.  
 " изъ каменноуг. смолы  
 468—493.  
 " кислотныя 498, 503,  
 515.  
 " красныя 466.  
 " моногенетическія  
 498.  
 " образуемыя на во-  
 локнахъ 498, 508—  
 510, 515.  
 " основныя 498, 501,  
 514.  
 " полигенетическія  
 498.  
 " протравныя 498, 504,  
 512.  
 " розанилиновые 471.  
 " синіе 466.  
 " соляныя 503.  
 " субстантивныя 498,  
 503.  
 " сѣристыя 491, 500,  
 504, 515.  
 " хиолиновые 492.  
 Краски альбуминныя 511.  
 " бронзовыя 464.  
 " естественныя 461.  
 " искусственныя 461.  
 " лаковыя 465.  
 " ледяныя 484, 510.  
 " литографскія 330.  
 " минеральныя 461—  
 465, 516.  
 " муфельныя 259.

Краски органическія 461,  
 465—493.  
 " подглазурныя 259.  
 " типографскія 296, 330.  
 " эмалевыя 259.  
 Красная кровяная соль 151,  
 511.  
 Красное дерево 466, 504.  
 Красноломкость 552, 563.  
 Красный азифоръ 510.  
 " ализариновый 487.  
 " анилиновый 472.  
 " диаминный 484, 503.  
 " желѣзнякъ 535.  
 " конго 483, 503.  
 " литоловый 465.  
 " магдада 492.  
 " нитранплиновый 465.  
 " паранитранплиновый  
 484, 510, 515.  
 " прочный діаминный  
 482, 503.  
 Красящія вещества 460—493.  
 Крахмальные зерна 392—393.  
 Крахмаль 355, 392—400, 497,  
 513.  
 " зеленый 401, 404.  
 Крахмаль картофельный 392,  
 394, 449.  
 " кислый 398.  
 " маисовый 393, 399.  
 " маниоковый 399.  
 " , осахариваніе-а 401.  
 " , полученіе кислотъ  
 способомъ—а 398.  
 " пшеничный 392, 397.  
 " растворимый 394.  
 " рисовый 393.  
 " саговыя 399.  
 " тапиоковый 399.  
 " щелочной 399.  
 Крашеніе тканей 498—511.  
 Крезолы 295, 317.  
 Кремзервейсъ 461.  
 Кремнекислота 226.  
 Кремній въ желѣзѣ 540, 541,  
 547, 548, 550, 551, 552.  
 Кременетръ 333.  
 Креозотъ 317.  
 Креолинъ 295.  
 Крепшъ 497.  
 Крепы 599, 602, 603.  
 Крешеръ Нобля 179.  
 Кристаллизація дробная 564,  
 573.  
 Крица 542—543.  
 Кріогидратная точка 533.  
 Кріолитъ 166, 169.  
 Кронгласъ 222.  
 Кронъ 114, 463.  
 " желтый 463, 516.  
 " оранжевый 463, 516.  
 Кроцеиновая кислота 480.  
 Крука 156.  
 Ксантораминъ 467.  
 Ксидидны 482.  
 Ксидоза 354, 407.

Ксилолитъ 215.  
Кубленіе 509, 515.  
Кубовое крашеніе 508, 509.  
Кубъ бродильный 508.  
" вайдовый 508.  
" гидросульфитный 509.  
" индиговый 508.  
" купоросный 508.  
" перегонный 450.  
Кулеръ сахарный 402.  
Кумачъ 507.  
Кумидинъ 482.  
Кумысъ 425.  
Купажъ вина 422.  
Купоросное масло 59.  
Купоросъ желѣзный 505, 508, 510, 517, 587, 590.  
" мѣдный 451, 562, 578, 582.  
" цинковый 568, 604.  
Купритъ 554.  
Кушферштейнъ 554, 555, 560, 563, 569, 572, 581, 606.  
Куркума 467.  
Куркуминъ 467.  
Кутикула 495.  
Кучи 64, 555, 561, 566.

## Л.

Лабъ 412.  
Лавриновая кислота 319.  
Лавы 229.  
Лазоревый камень 171.  
Лазурь берлинская 151, 152, 511.  
" мѣдная 464, 554.  
" растворимая 152.  
Лаки 330, 331, 499, 500.  
" асфальтовые 330.  
" вагонные 330,  
" для грунтованія 330.  
" жирные 330.  
" копаловые 330.  
" красильные 501, 502, 513.  
" летучіе 330.  
" половые 330.  
" скипидарные 330.  
" спиртовые 330.  
Лакмусъ 467.  
Лактоденсиметръ 333.  
Лактоза 412.  
Лактолинъ 459.  
Лакъ-дей 467.  
" желѣзный 296.  
" сурьмянодубильный 502.  
" целлюлоидный 331.  
" эозинового 330.  
Lambic 439.  
Ламингова масса 275.  
Лампа увіолева 242.  
Лампочки накаливанія 287.  
Лампы Ауэровскія 286.  
" вольфрамовыя 287, 608.  
" дуговые 287.

Лампы калийныя 287, 593.  
" кварцевыя 257.  
" осрамовыя 187.  
" регенеративныя 278, 279.  
" ртутныя 287.  
" танталовыя 287, 608.  
Лангбейнитъ 107.  
Ланолинъ 328.  
Ланугиновая кислота 499, 505, 526.  
Латунь 565, 604.  
Лайка 525.  
Левулеза 353.  
Ледъ 32.  
Ледяная машина 35.  
Лень 495.  
" , мочка — а 495.  
Лешадъ 536.  
Лейканилинъ 472.  
Leuconostoc mesenterioides 419.  
Лейцинъ 361, 384, 412.  
Лигнинъ 11, 408, 407.  
Лигнитъ 13.  
Лигроинъ 302.  
Лиддять 190.  
Лизоль 295.  
Ликеръ 423.  
Лимонная кислота 361, 514.  
Линза кронгласовая 237.  
" флинтгласовая 237.  
Линзы 236, 237.  
" ахроматическія 237.  
Линноксинъ 329.  
Линоленовая кислота 319, 329.  
Линолеумъ 331.  
Лицаза 339, 413.  
Литейный дворъ 538.  
" сарай 538.  
" чугуны 531, 541.  
Литопонъ 116, 462.  
Литье стальное 551.  
" фасонное 553.  
" чугунное 524.  
Литши красильные 466.  
Ловушка для брызгъ 375.  
Ломъ желѣзный 549.  
Лощеніе мыла 340.  
Лубъ 495.  
Лулулиновая кислота 434.  
Лулулинъ 434.  
Лутеолитъ 467.  
Люминисценція 284.  
Люстръ 242.  
Льняная кислота 319.  
Льняныя волокна 395.

## М.

Магистраль 578.  
Магнаій 170.  
Магнезіальный цементъ 215.  
Магнезія 107, 224.  
" бѣдильная 121.  
Магнитный желѣзнякъ 535.  
Магній 107.

Магній, гидратъ окиси — а 107.  
" , полученіе — а 107.  
" стѣрноокислый 99, 106, 107, 516.  
" хлористый 99—104, 107, 215.  
" , хлорокись — а 215.  
Мадера 423.  
Мазуть 22, 300, 303.  
Мазь кожная 524.  
Маясъ 399, 442, 445.  
Маіолика 245, 264.  
Маклуринъ 467.  
Малага 423.  
Малахитъ 464, 554.  
Малоновая кислота 361.  
Мальпигіевый слой 520, 522.  
Мальтаза 412.  
Мальдокдестринъ 431.  
Мальтоза 355, 394, 400, 412, 416, 431, 435, 444.  
Мальтозавонъ 400.  
Манеры 511.  
Манинъ 353, 419.  
Манноза 351, 353.  
Манноновая кислота 353.  
Манометръ 18.  
Марганецъ 236, 535, 541, 552, 607.  
" , перекасъ — а 121.  
" хлористый 119, 121, 510.  
Марганцовокалиевая соль 114, 514.  
Маргаринъ 335, 336.  
Марена 485.  
Марокенъ 524.  
Марронъ 472, 501.  
Mars 439.  
Мартеновскій процессъ получ. желѣза 549.  
Мартенситъ 532, 533, 552.  
Масла эфирныя 340.  
Масло ализариновое 506, 513.  
" анилиновое 472.  
" антраценовое 293, 295.  
" ацетоновое 317.  
" бужовое 328.  
" вагонное 305.  
" вареное 329.  
" веретенное 304.  
" винное 424.  
" высыхающее 329.  
" газовое 309.  
" гераніевое 340.  
" горькихъ миндалей 340, 441, 475.  
" Диппеля 163.  
" для чистки 302.  
" земляныхъ орѣховъ 327, 335.  
" , изслѣдованіе — а 336.  
" изъ пальмовыхъ косточекъ 327, 337.  
" искусственное 335.  
" какао 328.  
" карболовое 2

- Масло** касторовое 328, 506.  
 „ клещевинное 328.  
 „ кокосовое 327, 337, 341, 344, 441.  
 „ конопляное 329, 341.  
 „ коньячное 441.  
 „ костяное 163, 305, 326.  
 „ коровье 320, 333—337.  
 „ креозотное 308.  
 „ кунжутное 327, 337, 335.  
 „ кукурузное 59.  
 „ лавандовое 340.  
 „ льняное 320, 329, 337.  
 „ маисовое 328.  
 „ маковое 329, 337.  
 „ машинное 304.  
 „ миндальное 328.  
 „ минеральное 304.  
 „ пероли 340.  
 „ оливковое 305, 320, 326, 327, 336, 337.  
 „ ореховое 329.  
 „ пальмовое 319, 320, 327, 337, 344.  
 „ парафиновое 309.  
 „ подсолнечное 329.  
 „ померанцевое 340.  
 „ прованское 326.  
 „ рапсовое 327.  
 „ рициновое 328, 336, 337.  
 „ розовое 340.  
 „ сивушное 448, 454, 457.  
 „ скипидарное 317.  
 „ смазочное 303—305.  
 „ смоляное 305.  
 „ смоляное легкое 293, 307, 317.  
 „ смоляное среднее 293.  
 „ соляровое 308, 309.  
 „ сурьинное 327, 337.  
 „ тошное 334.  
 „ турпантовое 327, 506, 513.  
 „ тяжелое смоляное 293, 317.  
 „ цилиндрическое 304, 305.  
 „ хлопчатобумажное 320, 327, 336, 337.  
 „ эфирное хмелевое 434.  
 „ эфирный—а 340.  
**Масловка** 506.  
**Масляная кислота** 313, 319, 415, 416.  
**Масса** бумажная 407.  
 „ Люкс 168.  
 „ очистительная 150.  
 „ формовочная 551.  
**Массикот** 463.  
**Мастика** 331.  
**Материалы** огнеупорные 266, 267.  
**Матка** 447.  
**Матовое** травление стекла 239.  
**Матерация** 340.  
**Машина** Виндгаузена 36.  
 Линде 33, 34.  
**Машины** воздушные 538.  
**Maizena** 399.  
**Медь** 402.  
**Межклеточное** вещество дегрева 404.  
**Межпорожье** 430.  
**Мезга** картофельная 397.  
**Мездра** 519, 520, 526.  
**Мездрык** 522.  
**Мелинит** 190.  
**Мелочь** колчеданная 556.  
 „ рудная 556.  
**Мельница** Гриффина 206.  
 „ шаровая 160, 174, 181, 206.  
**Мельницы** дробильные для соды 487.  
 „ трубчатые 205, 207, 585.  
**Мельничный** постав 206.  
**Мергель** 205.  
**Меря** 520.  
**Мерейная** доска 524.  
**Мерсеризация** хлопка 410, 493, 497.  
**Метаамидофеноль** 477.  
**Металлография** 532.  
**Металлургия** 530—612.  
**Металл** белый 600.  
 „ британский 600, 610.  
 „ Буда 609.  
 „ Липовица 609.  
 „ Мунца 565.  
 „ типографский 570, 610.  
**Метанитробензойный альдегид** 475.  
**Метан** 30, 270, 292.  
**Метаоловинная кислота** 599.  
**Метиланилин** 471.  
**Метиловый спирт** 311, 474.  
**Метилоранж** 479.  
**Метилхинолин** 492.  
**Механическая масса** древесная 404.  
**Механическая работа** взрыва 177.  
**Миксер** 547.  
**Мильбарс** 543, 544, 553.  
**Минетт** 534.  
**Миристиновая кислота** 319.  
**Миробаланы** 521.  
**Мирозин** 413.  
**Миспикель** 611.  
**Миткаль** 497.  
**Мицелль** 417, 419.  
**Мовени** 468, 492, 501.  
**Могер** 496.  
**Модуль гидравлический** 209.  
**Можжевелик** 441.  
**Мозаика** 243.  
**Молет** 512.  
**Молибденовая кислота** 608.  
**Молибден** 608.  
**Молоко** 331—333.  
 „ женское 331.  
 „ кислое 332.  
**Молоко** коровье 231, 332, 335.  
 „ крахмальное 396.  
 „ сгущенное 332.  
**Молот** паровой 543.  
**Молочная кислота** 413, 415, 418, 446, 458, 459, 505, 514.  
**Монадиль** 285.  
**Mondamin** 399.  
**Монеты** 591, 592, 607.  
**Монжю** 53, 480.  
**Моногенетические красители** 498.  
**Монозы** 351.  
**Морин** 467.  
**Мотыльковые растения** 153.  
**Моча** 114, 525.  
**Мочевина** 153.  
**Мочка** льна 495.  
**Мраморность** мыла 341.  
**Мука** 446.  
 „ костяная 163.  
 „ рыбная 163.  
 „ трупная 163.  
 „ шлаковая 159.  
**Мисор Rouxii** 419, 448.  
**Мумия** 234, 236.  
**Mumme** 438.  
**Муравьиная кислота** 313, 318, 505.  
**Мускус** 340.  
**Муфеля** 173, 260, 544, 545, 601.  
**Мыло** 320, 338—342, 505, 516.  
 „ бастовое 497, 501.  
 „ глиноземное 338.  
 „ глицериновое 341.  
 „ действие—а 342.  
 „ желчное 341.  
 „ зеленое 341.  
 „ известковое 343.  
 „ калийное 338.  
 „ клеющее 340.  
 „ кокосовое 341.  
 „ лощеное 340.  
 „ марганцовое 338.  
 „ медицинское 341.  
 „ мраморное 341.  
 „ мягкое 338, 341.  
 „ наполненное 341.  
 „ натровое 338.  
 „ прозрачное 341.  
 „ свинцовое 338.  
 „ смоляное ядровое 340.  
 „ стекловое 227.  
 „ твердое 338.  
 „ туалетное 340.  
 „ ядровое 338, 339.  
**Мыловка** 513, 514.  
**Мыльный клей** 339.  
**Мышьяковая кислота** 472.  
**Мышьяковистая кислота** 227, 611.  
**Мышьяк** 552, 555, 610—612.  
 „ самородный 611.  
 „ сфрингит 611.  
**Медная лазурь** 554.

Мѣдный колчеданъ 554.  
 „ купоросъ 451, 562, 578, 582.  
 „ рубинъ 241, 242.  
 Мѣль 236, 242, 553—565.  
 „ бесшумное 560, 562.  
 „ , добываніе электролизомъ 562, 563.  
 „ , дѣйствіе морской воды на—ъ, 564.  
 „ желтая 565.  
 „ , закись—и 560, 563.  
 „ зеренная 531, 582.  
 „ льяная 561.  
 „ , обжиганіе хлорирующее 562.  
 „ переспѣлая 560.  
 „ , полученіе мокрымъ путемъ 561.  
 „ , примѣненіи—и 564.  
 „ прокатанная 561.  
 „ рафинированная 560, 561.  
 „ самородная 554.  
 „ сѣрнистая 515, 555—559.  
 „ сѣрнокислая 562, 563.  
 „ хлористая 562.  
 „ цементная 561, 562.  
 „ черная 554, 559—561.  
 „ электролитическая 562.  
 Мѣловка 506.  
 Мѣль 462, 500, 505, 513, 516.  
 Мѣль 506.  
 Микотъ пороховая 180.

## Н.

Набѣвка 511.  
 Набѣжить 584.  
 Нагрѣваемая поверхность 13.  
 Накипъ котельная 40.  
 Наилѣженіе разложенія 126.  
 Насосъ мембранный 77.  
 „ мокрый 375.  
 „ сухой 375.  
 Настиль 559, 570, 599.  
 Насѣвъ жернова 206.  
 Натрій 95, 96.  
 „ азотистокислый 138.  
 „ азотнокислый 137.  
 „ бисульфитъ 515.  
 „ вольфрамовокислый 508.  
 „ двууглекислый 83, 87, 95.  
 „ двухромовокислый 113.  
 „ желѣзистосинеродистый 150.  
 „ жирнокислый 338.  
 „ металлическій 95, 96.  
 „ сѣрнистый 226, 408, 501, 515, 522.  
 „ сѣрноватокислый 36.

Натрій сѣрнокислый 75, 226, 500.  
 „ углекислый 71, 79, 226.  
 „ уксуснокислый 510, 515.  
 „ фосфорнокислый 505.  
 „ фторосурьмяный 502.  
 „ хлористый 65—70, 581.  
 „ хлорноватокислый 133.  
 „ цианистый 148, 588.  
 Натръ жидкій 83, 95, 132, 300, 407, 408, 410, 514, 515.  
 Нафтазаринъ 488.  
 Нафталинъ 276, 292, 295, 479, 490.  
 „ , сульфокислоты—а 479, 490.  
 Нафтенкарбоновые кислоты 299.  
 Нафтенъ 299.  
 Нафтиламинъ 295, 478, 480—483, 504, 510.  
 „ сульфокислоты а—480.  
 Нафтионовая кислота 480, 483.  
 Нафтолсульфокислоты 479, 480, 492.  
 Нафтолъ 292, 295, 479—482, 504, 510, 516.  
 Несахаръ 361.  
 Нефть 297—305.  
 „ лима 297.  
 „ , перегонка 300.  
 „ , происхожденіе—и 298.  
 „ , составъ—и 299.  
 Нефтяной эфиръ 302.  
 Нефтяные остатки 303.  
 Нефтяныя кислоты 299.  
 Нейзильбертъ 607.  
 Нигрозинъ 518.  
 Нижнякъ 206.  
 Никелинъ 519.  
 Никель 552, 604—607.  
 „ , закись—я 605.  
 „ карбониль 606.  
 „ кубиковый 605.  
 „ , славы—я 607.  
 Нитражинъ 161.  
 Нитразоль 510.  
 Нитроализарины 487.  
 Нитро-бензолъ 341, 471, 472, 483, 487, 492.  
 „ бензойный альдегидъ 490.  
 „ глицеринъ 176, 182—185.  
 Нитродифениламинъ 491.  
 Нитроза 50—52.  
 Нитрозилсѣрная кислота 54.  
 Нитрозодиметиламинъ 492, 493.  
 Нитро-клетчатка 186, 409.  
 „ коричная кислота 489.  
 „ красители 469, 492.  
 „ маннитъ 183.  
 „ нафталинъ 480, 491.

Нитро-соединенія 492.  
 „ толуоль 471.  
 „ фенилмоочная кислота 490.  
 „ феноль 401.  
 „ эритритъ 183.  
 Нозеанъ 171.  
 Ноноза 351.  
 Норжинъ 113.  
 Нутроза 335.

## О.

Обдираніе стекла 234.  
 Обжиганіе 555—560, 562, 566—591, 579—581, 587, 569, 598, 601, 605, 606, 608—611.  
 „ хлорирующее 562, 579, 580.  
 Обжигъ фарфора 258.  
 „ фаянса 264.  
 Обманка цинковая 49, 555, 600—602.  
 Обмыливаніе 337, 338.  
 Обогащеніе рудъ 535, 598.  
 Овцы 495.  
 Огарки 47, 535, 562.  
 Огневая линия 18.  
 Огнеупорность глины 250, 251.  
 Огнеупорныя издѣлія 266, 267.  
 Огнью водородное 195.  
 Огурцы кислые 419.  
 Оживленіе окраска 501, 506.  
 „ угля 373.  
 Озозонъ 352, 353.  
 Озокеритъ 310.  
 Oidium Tuckeri 420.  
 Окись азота 141.  
 „ алюминія 166—168, 170, 171, 205, 226, 251.  
 „ барія 116, 224.  
 „ висмута 608, 609.  
 „ желѣза 240, 241, 260, 463, 500, 535.  
 „ кальція 197.  
 „ кобальта 241, 260, 607.  
 „ марганца 224, 465.  
 „ мѣди 240, 241, 260, 559.  
 „ олова 239, 260, 500, 600.  
 „ свинца 570, 576.  
 „ стронція 388.  
 „ торія 284, 285.  
 „ углерода 23—29, 270, 279, 538, 539.  
 „ урана 241, 260.  
 „ хрома 240, 260, 465, 500, 505, 526.  
 „ церія 284.  
 „ цинка 224, 462, 575, 601—603.  
 Оксазимы 493.  
 Оксидазы 413.  
 Оксикислоты 304, 524.  
 Оксистерпъ 344.  
 348.

Оксіантрахиноны 486.  
 Октоза 351.  
 Окуривание сѣрой 422.  
 Олеиновая кислота 319, 348.  
 Оленнъ 319, 337, 343, 348.  
 Олеомаргаринъ 320, 325, 335, 336.  
 Олеонафть 305.  
 Олѣины 299.  
 Олифа 329.  
 Олово 552, 565, 597—600.  
 „ , сплавы—а 600.  
 „ хлористое 515.  
 „ хлорное 468, 507.  
 Оловянная фольга 599.  
 „ чума 599.  
 Оловянноокислая соль 599.  
 Оловянный камень 597.  
 Омыленіе 338, 371.  
 Опаливаніе 497.  
 Оперментъ 522.  
 Опилки 491.  
 Опоекъ 525.  
 Оранжевый ализариновый 487, 504.  
 „ дифениламинный 479, 503.  
 „ иммедіаль 491.  
 „ метиловый 479.  
 „ нафтоловый 482, 503.  
 „ хромовый 511.  
 Орлеанъ 467.  
 Оршеніе, поля—я 43.  
 Орсеинъ 466.  
 Орселловая кислота 466.  
 Орсейль 466, 494, 503.  
 Орсинъ 466.  
 Ортоамидобензолкарбоновая кислота 489.  
 Ортоклазъ 221.  
 Ортонитрофенилпропиоловая кислота 489.  
 Орѣшки чернильные 517, 521.  
 Осахариваніе крахмала 401, 445.  
 Освинцовываніе 572, 584.  
 Освѣщеніе газовое 268.  
 „ калильное 284.  
 „ „ водяно-газовое 286.  
 „ керосиновое 286.  
 „ электрическое 286, 287.  
 Осміевая кислота 595.  
 Осмій 593.  
 Осможенъ 385.  
 Осмозъ 363, 384, 385.  
 Основные красители 498, 501, 514.  
 Отварка шелка 497.  
 Отжиганіе 514.  
 Отливка сѣфонная 550.  
 Отмучиваніе 174, 326, 580.

Отопленіе газовое 22, 202, 229, 253, 271.  
 „ нефтяное 22.  
 „ угольной пылью 20.  
 Отдусъ стали 552.  
 Отруби 491, 508, 513, 525.  
 Отсаливаніе мыла 338.  
 Отстой тарелочный 435.  
 Оттеки съ центрофуги 381.  
 Отяженіе тканей 516.  
 Охра 330, 463.  
 „ висмутовая 603.  
 Очистительная масса 150, 275.  
 „ „ , регенерація ея 275, 276.

## П.

Пакфонгъ 604.  
 Палилка 497.  
 Палисандровая краска 463.  
 Палладій 594.  
 Пальминъ 328, 336.  
 Пальмитиновая кислота 319, 343, 344.  
 Пальмитинъ 319, 327, 337.  
 Панкреатическая железа 412.  
 Папка бумажная 407.  
 Параамидофенолъ 491.  
 Паралейканилинъ 472.  
 Парарозанилинъ 472.  
 Парафенилендіаминъ 483.  
 Парафинъ 295, 299, 303, 306, 309, 342, 516.  
 Паріанъ 262.  
 Паркезированіе 573—375.  
 Парной товаръ 520.  
 Паръ (агроп.) 154.  
 „ водной перегрѣтый 305, 343, 349.  
 Пассиръ 506, 513.  
 Паста ализариновая 486, 505.  
 Пастеризація 422.  
 „ шива 438.  
 Патина 564.  
 Патинсонираваніе 564, 573.  
 Патока 362, 379—382.  
 „ , извлеченіе изъ—и сахара 384—389.  
 „ изъ сахарнаго тростника 441.  
 „ крахмальная 401, 402.  
 „ свекловичная 441.  
 „ черная 389.  
 Пачочный уголь 111.  
 Пахтанье 334.  
 Пачули 340.  
 Пектиновые вещества 356.  
 Пектины 366.  
 Пекъ 293, 296, 307.  
 Пемза 215.  
 „ , камни—вые 215.  
 Penicillium glaucum 419.  
 Пентадеканафтенъ 299.  
 Пентаметаленъ 299.  
 Пентаметилпарарозанилинъ 474.

Пентаоксінтрахинонъ 487.  
 Пентозаны 355.  
 Пентозы 351, 354.  
 Пепсинъ 412.  
 Пептоны 412.  
 Пергаментъ 526.  
 „ растительный 409.  
 Перегонка 145, 292, 300, 343.  
 „ сухая 143, 269, 291, 311.  
 Перекись барія 30, 115.  
 „ водорода 497, 498.  
 „ марганца 118, 119, 121, 122, 227, 240, 241, 535.  
 „ натрия 497.  
 Perenospora viticola 420.  
 Перлвейсъ 461.  
 Перлитъ 533.  
 Перротина 512.  
 Персіо 466.  
 Песокъ 172.  
 „ строительный 203.  
 „ формовочный 542.  
 „ шлаковый 203.  
 Петіотизація 423.  
 Петролейный эфиръ 302.  
 Петить 584.  
 Печатаніе тканей 511—516.  
 Печатные валы 512.  
 Печатныя машины 512.  
 Печи 15, 16, 74, 198, 202, 229, 252—255, 271.  
 „ алудельныя 595.  
 „ бесемсровскія 546.  
 „ ваграночныя 541.  
 „ вращающіяся 86, 579.  
 „ газовыя камерныя 254.  
 „ галерныя 59, 195.  
 „ Гассе-Дилъ 272.  
 „ генераторныя 25, 229, 272.  
 „ Герстенгефера 556, 596.  
 „ гипсовыя 550.  
 „ горшечныя 229.  
 „ Дитша 201.  
 „ для обжиг. галмея 601.  
 „ „ „ глин. издѣлій 252—255.  
 „ „ „ кирпичей 201, 252.  
 „ „ „ цинк. обманки 49.  
 „ доменные 536—558.  
 „ Зимона и Роста 201.  
 „ известьобжигательныя 198, 368.  
 „ калильныя 232.  
 „ канальныя Бока 255.  
 „ Кассельскія 253.  
 „ Клауса 85.  
 „ коксовальныя 287—290.  
 „ кольцевыя Гофманна 199—201, 253.  
 „ костровыя 198, 200, 312.

- Печи Малетра 48, 556.  
 " мартеновская 550, 607.  
 " Мендгейма 254.  
 " муфельная 49, 74, 173, 260, 555, 556, 557, 562, 567, 601.  
 " напольная 252.  
 " Незе 231.  
 " очковая 558.  
 " Отто 289.  
 " перекатная 556, 559, 566, 567, 569, 579, 587, 594, 601.  
 " Пильца 568, 569.  
 " пиритная 48, 555.  
 " пламенная 15, 128, 252, 543, 553, 556, 558, 561, 566, 570, 574, 597, 601.  
 " полевая 198.  
 " Подизюса 208.  
 " правильная 232.  
 " пудлинговая 16, 543.  
 " револьверная 80.  
 " ретортная 271, 602.  
 " рюдерсдорфская 199.  
 " Сименса-Мартена 23, 550.  
 " сиженсовская 229.  
 " содовая ручная 79.  
 " стекловарная 229.  
 " стинная 252.  
 " сульфатная 74, 75.  
 " сь ваннами 230.  
 " сь вращающимся подомъ 562, 569.  
 " сь колосн. рѣшеткой 15.  
 " тигельная 173, 537, 557, 568.  
 " трейбовальная 576, 577.  
 " уотеръ-джакетъ 558.  
 " шахтная 15, 198, 536, 541, 555, 557, 567, 594, 595, 597, 598, 601, 605.  
 " шпуровая 557, 560, 598.  
 " электрическая 170, 551, 607.  
 " этажная 253.  
 " " Дитша 201, 207.  
 " Эшериха 253.  
 " ярусная 253.  
 Пиво 426—439.  
 " баварское 429, 438.  
 " богемское 429, 438.  
 " Вокс 438.  
 " , болѣзнь—а 438.  
 " Вгоунал 438.  
 " бѣлое берлинское 438.  
 " , выдерживание—а 438.  
 " вѣнское 438.  
 " Gose 438.  
 " двойное 438.  
 " зеленое 437.  
 " Lambic 439.  
 " лейпцигское 438.  
 " Mags 439.  
 " мартовское 438.  
 " Muntze 438.  
 Пиво Помбе 439.  
 " ишеничное 438.  
 " Salvator 438.  
 " сладкое 434.  
 " , составъ—а 439.  
 " Fago 439.  
 " экспортное 439.  
 Пивоварение 426—439.  
 Пикратный порошок 190.  
 Пикриновая кислота 177, 189, 295, 469, 492, 503.  
 Пикриновыя соли 190.  
 Пинень 317.  
 Пияккульеръ 260.  
 Пираггирать 571.  
 Пиридиновыя основанія 308.  
 Пиридинъ 295, 485.  
 Пиритъ 47, 554, 561, 587, 588.  
 Пирогаллолфталениъ 477.  
 Пирогаллолъ 317, 518.  
 Пироксилиновый порошок 192.  
 Пироксилитъ 177, 183, 186, 188.  
 Пиролузитъ 118, 535.  
 Пирометрія 10.  
 Пирометры 10, 594.  
 Пироморфять 566.  
 Пировисситъ 307.  
 Пирролъ 163.  
 Плавиковая кислота 239, 593.  
 Плавка обжигающе-возстановительная 567, 610.  
 " " реакционная 566.  
 " " осадительная 569, 609, 610.  
 Плавни 257.  
 Плакирование 584.  
 Пламя, обезцвѣчивание—и 278.  
 " , свѣченіе—и 278.  
 Пластичность глины 246.  
 Пластырь 529.  
 Платина 590, 591, 592—594.  
 " , сплавы—ы 594.  
 Платки 511.  
 Плита для закатыванія стекла 231.  
 Плитки для стѣнъ 263.  
 " метлахскія 263.  
 " энкаустическія 263.  
 Плиты панцирные 551.  
 Пломбина 512.  
 Плотность заряжанія 177.  
 Площадь презоровъ 16.  
 Плумбаты 599.  
 Плюсованіе 502, 510.  
 Плюсовка 502, 506.  
 Подошвенный товаръ 523.  
 Подвѣтка 513.  
 Подъ печной 17.  
 Полевой шпатъ 246.  
 Полигалить 99.  
 Полигенетическіе красители 498.  
 Полирование стекла 234.  
 Полировка 234.  
 Полисахариды 351.  
 Политура 331.  
 Полухрусталь 236.  
 Поляризація 126.  
 Поляриметръ 361.  
 Помбе 439.  
 Пометь коровій 506, 513.  
 " куриный 522.  
 " овечій 506.  
 " собачій 525.  
 Понтія 232.  
 Поулавокъ 228.  
 Порогъ 17.  
 Порохъ бездымный 191—195.  
 " " зернистый 193.  
 " " зернистый 182.  
 " изъ бертолетовой соли 182.  
 " листовой 192.  
 " нитроглицериновый 192.  
 " нобелевскій 192.  
 " обыкновенный 177, 179, 180—182.  
 " пикратный 190.  
 " пироксилиновый 177, 186.  
 " призматическій 182.  
 Норпорино 242.  
 Портвейнъ 423.  
 Портеръ 429, 434.  
 Портландскій цементъ 204—213.  
 Порхлица 206.  
 Послѣбуженіе 421, 436, 437.  
 Постава вальцевый 322.  
 " мельничный 206.  
 Посуда горшечная 265.  
 " магнезальная 267.  
 Поташъ изъ древ. золы 110.  
 " " овеч. пота 112.  
 " " пачоч. угля 111.  
 " " хлор. калия 100.  
 Потенціалъ взрывч. веществъ 177.  
 Потѣнне кожъ 522.  
 Почкованіе 414, 417.  
 Правило Томсона 127.  
 Прессование свек. жома 365.  
 " стекла 231.  
 Прессъ 344.  
 " Говарда 574.  
 " маслостойный 322.  
 " ударный 205.  
 Прессы для выжимки винограда 421.  
 Преципитать 528.  
 Призмы 237.  
 Примрозъ 477.  
 Припой 600.  
 Пробѣлка сахара 383.  
 " хлор. калия 102.  
 Проволока вальцевая 551.  
 Производство клеваваренное 527.  
 Проклейка бумаги 166.  
 " вина 422.  
 Промывка золота 584.

- Пропіоновая кислота 313.  
 Пространственные изомеры 353.  
 Протокатеховая кислота 467, 468.  
 Протрава красная 505.  
 Протравление 500.  
 Протравные красители 498, 504, 512.  
 Протравы 500.  
 Проявители 504.  
 Пруститъ 571.  
 Пряжа 495, 500.  
 Птіалінъ 355, 412.  
 Птомяны 417.  
 Пудлингованіе 542—544.  
 Пудра рисовая 400.  
 Пудреть 162.  
 Пульверизаторъ Кертинга 158.  
 Пулька 231.  
 Пунцовый адріанопольскій 494, 506.  
   " ализариновый 513.  
   " кристаллическій 482.  
   " 3 R. 482.  
   " яркій 482.  
 Пуратилень 283.  
 Пурпуринъ 485, 486, 504.  
 Пурпуръ 467.  
 Пудлоланы 204, 214.  
 Пушечные стволы 545.  
 Пшеница 397, 398.  
 Пяльщина 234.
- Р.**
- Разбилникъ 525.  
 Разсолы соляные 66.  
 Разстекловываніе 221, 224, 225.  
 Ракля 512, 513.  
 Раковины 550.  
 Рамнетинъ 467.  
 Распаръ 536.  
 Растворимое стекло 218, 219.  
 Растворъ гидравлическій 211.  
   " известковый 202.  
 Растворы твердые 221, 499, 533, 541, 564.  
 Рафинадъ 382.  
 Рафинированіе веркблея 569.  
   " мѣди электролизомъ 662.  
   " олова 599.  
   " сахара 382—384.  
   " серебра 577, 582.  
   " сурьмы 610.  
   " цинка 603.  
   " черной мѣди 560.  
 Рафиноза 351, 355, 361.  
 Рвотный камень 472, 502.  
 Реактивъ Швейдера 356.  
 Реальгаръ 522, 511.  
 Реверсия 400.
- Регенераторы 23, 25, 229, 550.  
 Регуляторъ давленія газа 277.  
   " пара 453.  
   " стока бражки 453.  
 Резервь 513, 514, 515.  
 Резорсинфталениъ 477.  
 Резорсинъ 477.  
 Ректификація 450, 455, 456.  
 Рекуператоры 26, 57.  
 Рельсы 551.  
 Ремми 520.  
 Рентгеновскіе лучи 593.  
 Реторты газовыя 271, 272.  
   " графитовыя 575.  
 Ретроградированіе фосфорной кислоты 158.  
 Рефрижераторъ 33, 34.  
 Решоферъ 367.  
 Рейхблей 573.  
 Ржавленіе желѣза 552.  
 Рибоза 354.  
 Рись 399, 442.  
 Рициноловая кислота 319, 328, 377, 506.  
 Роговое вещество 520.  
 Роламины 477, 501, 508.  
 Роданистый водородъ 273.  
 Родій 593.  
 Рожъ 442.  
 Розанилинъ 468, 471.  
 Розовый бенгальскій 477.  
   " нафталиновый 492.  
 Розоловая кислота 476.  
 Романскій цементъ 213.  
 Ромъ 440, 441.  
 Ронгалитъ 516.  
 Ростки солодовые 427, 430.  
 Роцеллинъ 482.  
 Роштейнъ 559, 605.  
 Ртутныя соли 415.  
 Ртуть 179, 244, 578, 580, 585, 586, 593, 594—597.  
   " гремучая 179.  
 Руберитриновая кислота 485.  
 Рубинъ золотой 241, 242.  
   " мѣдный 241, 242.  
 Рубіановая кислота 485.  
 Рубіанъ 485.  
 Руда блеклая 554, 572, 594.  
   " бобовая 534.  
   " болотная 275, 534.  
   " коралловая 594.  
   " кремнеципковая 600.  
   " мѣдная красная 554.  
   " " пестрая 554.  
   " письменная 584.  
   " ртутная роговая 594.  
   " свинцовая бурая 566.  
   " " бѣлая 566.  
   " серебряная красная 571.  
   " сурьмяная красная 609.  
   " " сѣрая 609.  
   " цинковая красная 600.  
   " " кремнистая 600.  
 Рудная мелочь 556.  
 Руды висмутовыя 608.
- Руды желѣзныя 534.  
   " золота 584.  
   " мышьяковыя 610.  
   " мѣдныя 554.  
   " никелевыя 604.  
   " оловячныя 597.  
   " платиновыя 592.  
   " ртутныя 594.  
   " свинцовыя 565.  
   " серебра 571.  
   " сурьмяныя 609.  
   " цинковыя 600.  
 Румса 522.  
 Рутеній 593.  
 Рутиль 597.  
 Рыбій клей 529.  
 Рѣзальныя машины для свеклы 363.  
 Рѣшетка плоская 16.  
   " ступенчатая 19.  
 Рюмка 232.
- С.**
- Саго 399.  
 Сажа 296, 330, 465, 516.  
 Саке 425.  
 Саликоръ 71.  
 Салициловая кислота 295, 483.  
 Сало баранье 320, 325.  
   " бычачье 336, 337.  
   " говяжье 320, 335, 344.  
   " гусиное 326.  
   " китайское 325.  
   " прессованное 325.  
   " рыбье 326.  
   " свиное 320, 325, 336, 337.  
 Самоочищеніе рѣкъ 43.  
 Санатогенъ 335.  
 Сандальное дерево 466.  
 Сандаля синій 466, 504, 525.  
 Сандаракъ 331.  
 Саноза 335.  
 Санторинская земля 215.  
 Сатинированіе 516.  
 Сатураторъ 57.  
 Сатураціонная грязь 370.  
 Сатураціонный котель 367.  
 Сатурація 366—369.  
 Сафиrolъ ализаринъ 487, 503.  
 Сафлоръ 467.  
 Сафранинъ 492.  
 Сафранины 469, 501.  
 Сафрозинъ 477.  
 Сафьянъ 524.  
 Сахаратъ известковый 386, 387.  
   " стронціановый 387, 389.  
 Сахараты 361, 366, 386, 389.  
 Сахаринъ 403.  
 Сахарная свекла 359.  
 Сахарное сорго 390.  
 Сахарныя головы 383.  
 Сахарный клень 391.  
   " песокъ 380, 382.  
 Сахаробіоза 354.



Сахароза 360.  
 Сахарозы 351, 354, 360.  
 Сахарокolloиды 351.  
 Сахарометръ Баулинга 435.  
 " Брикса 360.  
 Сахаромицеты 413, 414.  
 Saccharomyces anomalus 417.  
 " apiculatus 416.  
 " cerevisiae 414, 416.  
 " ellipsoideus I 416, 476.  
 " ellipsoideus II 416.  
 " exiguus 416.  
 " Kephir 416.  
 " Marxianus 416.  
 " membranaefaciens 417.  
 " Mycoderma 417.  
 " Pastorianus I 416.  
 " Pastorianus II 416.  
 " Pastorianus III 416.  
 " Pombe 417, 495.  
 Сахарогриоза 354.  
 Сахаръ виноградный 351, 400—402.  
 " въ винѣ 420.  
 " изъ сахарнаго тростника 389, 390.  
 " инвертный 354, 361, 402, 403.  
 " кленовый 391.  
 " крахмальный 401.  
 " молочный 332, 335, 355.  
 " пальмовый 391.  
 " , прибавка къ вину 422.  
 " свежловичный 362—389.  
 " солодовый 400.  
 " тростниковый 351, 353, 354, 389, 390.  
 " фруктовый 351.  
 Обращиваніе 437.  
 Свариваемость желѣза 551.  
 Свекла сахарная 359.  
 Свеклосахарное производство 358—391.  
 Свилъ въ стеклѣ 228.  
 Свиноцъ 565—570, 572—577, 583.  
 " азотвокислый 464, 511.  
 " въ водѣ 39.  
 " крмнефтористоводородный 583.  
 " , примѣшенія—а 570.  
 " , сермянокислый 241, 243.  
 " , сернокислый 566, 599.

Свиноцъ сѣрноокислый 464, 505, 566, 567.  
 " углекислый 461, 464.  
 " уксуснокислый 317, 511, 513, 583, 588.  
 " хлористый 464.  
 " хромовокислый 463, 500.  
 Свиноцъ бѣлила 461.  
 " камеры 50—51.  
 " соли 415.  
 Свиноцъ сахаръ 316, 505.  
 " уксусъ 316.  
 Свищи 550.  
 Свѣтильня 347.  
 Свѣтильный газъ древесный 268.  
 " " каменноугольный 270.  
 " " , составъ 270.  
 " " торфяной 270.  
 Свѣтъ калильный ауеровскій 284, 287.  
 Свѣча нормальная 279.  
 " " Гефнера 279.  
 Свѣчи 347, 348.  
 " восковыя 348.  
 " парафиновыя 347, 348.  
 " стеариновыя 347, 348.  
 " перезиновыя 348.  
 Связываніе раствора 203.  
 Сгуститель смолы 274.  
 Сгущеніе сахарнаго сока 374.  
 Селитра 136, 139, 227.  
 " амміачная 138.  
 " баритовая 138.  
 " калевая 138.  
 " конверсионная 138.  
 " кубическая 137.  
 " натріевая 137.  
 " призматическая 138.  
 " , рафинированіе—ы 138.  
 " чилийская 137, 161.  
 Селитряная мука 138.  
 Сенармонтитъ 609.  
 Сепараторы 333.  
 Сепарация 386.  
 Серебреніе фарфора 260.  
 Серебро 242, 260, 562, 563, 569, 571—584, 587, 589.  
 " рафинированіе 577, 582.  
 " роговое 572.  
 " , сплавы—а 583, 584.  
 " сѣрнистое 578.  
 " сѣрноокисное 581, 582, 590.  
 " теллуристое 571.  
 " хлористое 572, 578, 579, 581.  
 Серебряная иѣна 575.  
 Серебряныя соли 475.  
 Серизъ 472, 501.  
 Серициновая кислота 499.  
 Серицинъ 496.

Сето 262.  
 Сидръ 425.  
 Сиккативъ 329.  
 Сила свѣта, опредѣленіе 279.  
 Силикатъ свинца 568.  
 Силикаты 208, 220, 500.  
 Сильванитъ 584.  
 Сильвинитъ 99, 100.  
 Синее дерево 466, 504.  
 Синильная кислота 273, 441.  
 Синій растравочный 510.  
 Синь бременская 464.  
 " кобальтовая 464.  
 " минеральная 151.  
 " парижская 151.  
 " паровая 151.  
 " помпейская 465.  
 Сиропъ крахмальный 401, 402.  
 " сахарный 374, 508.  
 Сита цилиндрическая 174, 395.  
 Ситцы бѣлоземельные 511.  
 " грунтовые 511.  
 " заварные 513.  
 " запарные 513.  
 Скатерти 511.  
 Скипидаръ 317, 516.  
 Скруббера 273, 274, 282, 290.  
 Сланецъ купоросный 59.  
 " мѣдный 554.  
 " смолистый 14, 143, 298, 306, 309.  
 Сливки 334.  
 Сливовида 441.  
 Сливы 441.  
 Смазочныя масла 303—305.  
 Смола буроугольная 307.  
 " горная 311.  
 " дамарра 331.  
 " земляная 311.  
 " іудейская 311.  
 " каменноугольная 143, 273, 291—296.  
 " " , перегонка—ы 292.  
 " " , составъ—ы 292.  
 " копаловая 330.  
 " хмѣлевая 434.  
 Смолокурни 312.  
 Сода 71, 79—95, 172, 500, 503, 513.  
 " амміачная 72, 87—95.  
 " , выщелачиваніе—ы 80.  
 " кальцинированная 82.  
 " каустическая 83, 95.  
 " кристаллическая 83, 95.  
 " леблановская 79—83.  
 " природная 71.  
 " сырая 80.  
 Содалитъ 171.  
 Содовая печь пламенная 70.  
 " " револьверная 80.  
 Содовые остатки 85, 86.  
 Содовый плавъ 80.  
 " " , выщелачиваніе 80.  
 " целокъ 81.

- Соединение элементов параллельное 127.  
 " " последовательное 127.  
 Соковарь 377.  
 Соковая вода крахмала 396.  
 Соковой парь 376, 377.  
 Сокъ свеколовичный 369, 363, 441.  
 Солеварни 67.  
 Соли азотнокислыя 136.  
 " калия 97—106.  
 " питательныя для растений 153.  
 " фосфорнокислыя 500.  
 Солодовня пневматическая 428, 429.  
 Солодь 426, 444—446.  
 " воздушно-сухой 429.  
 " затирание—а 437, 444.  
 " зеленый 428, 444.  
 " ичменный 427, 444.  
 " поджаренный 429.  
 " , приготовление—а 426.  
 Солома 405, 407, 408.  
 " ржаная 405.  
 " эспарто 405.  
 Соль глауберова 75, 106.  
 " для кормления 163.  
 " желтая кровяная 150.  
 " каменная 65.  
 " красная кровяная 151.  
 " поваренная 65—70.  
 " " , денатурирование ея 69.  
 " стассфуртская 97.  
 " твердая 99, 104.  
 " Шлиппе 463.  
 Соляная кислота 75—79.  
 Сопла 546, 560.  
 Сорбитъ 353.  
 Сорго 390, 441.  
 Сосна 405.  
 Основная кора 521.  
 Спермацетъ 320, 326, 342.  
 Спиртование вина 423.  
 " тканей 497.  
 Спиртъ 413, 439—457.  
 " абсолютный 440.  
 " аллиловый 313, 316.  
 " амиловый 424.  
 " , выходъ—а 447, 449.  
 " гексильовый 424.  
 " гептиловый 424.  
 " , дестилляция—а 450.  
 " древесный 316.  
 " изобутиловый 424.  
 " , концентрирование—а 454.  
 " метиловый 311, 316, 474.  
 " мирциловый 320.  
 " нашатырный 147.  
 " , отгонка—а 450.  
 F " , очистка—а 454, 455.  
 Ре " пропиловый 424.  
 Рев " , смѣси—а " водой 443.  
 Спиртъ сырой 454.  
 Спирты сивушные 413.  
 Спички 195—196.  
 Силавъ антифрикціонный 570.  
 " для подшипниковъ 570.  
 " типографскій 570.  
 Сплавы 564, 583, 584.  
 Споры 415, 417.  
 Спритэозинъ 477.  
 Сталь бессемеровская 549.  
 " вольфрамовая 545, 552.  
 " дамаская 545.  
 " закаленная 552.  
 " инструментальная 551, 608.  
 " литая 549, 551.  
 " марганцевая 545, 552.  
 " мартеповская 553.  
 " никелевая 552, 553.  
 " пудлинговая 544.  
 " сварочная 532, 544, 545, 553.  
 " твердая 533, 552.  
 " тигельная 545, 553.  
 " хромовая 545.  
 " цементная 545.  
 Станніоль 599.  
 Станокъ вальцовый 193.  
 Станъ мильбарсовый 544.  
 " прокатный 551.  
 Стассфуртскія соли 97.  
 Стеариновая кислота 319, 342—344.  
 Стеаринъ 337, 342—347.  
 Стеароптень 340.  
 Стекло 220—243.  
 " авантуриновое 242.  
 " алебастровое 239.  
 " ахроматическое 237.  
 " борносиликатное 237.  
 " бурое 240.  
 " бутылочное 240.  
 " венеціанское 235.  
 " волнистое 234.  
 " глухое 238, 259.  
 " гялітовое 241.  
 " для дублирования 225.  
 " дублированное 225, 240.  
 " желтое 241, 242.  
 " закаленное 225.  
 " зеленое 240.  
 " зеркальное 222, 233.  
 " известковое 222.  
 " иризирующее 243.  
 " іенское 224.  
 " калиевое 222.  
 " кварцевое 238.  
 " кобальтовое 241, 460.  
 " криолитовое 238.  
 " листовое 222.  
 " литое 233.  
 " лунное 233.  
 " люстрованное 242.  
 " , матеріалы для—а 226.  
 " матовое 239.  
 " миллефіорное 243.  
 Стекло молочное 230.  
 " мусселиновое 239.  
 " мышьяковое 611.  
 " натріевое 222.  
 " , обезцвѣчивание—а 227.  
 " опаловое 239.  
 " оптическое 236.  
 " покрывочное 225.  
 " полое 222.  
 " прессованное 222.  
 " проволоочное 234.  
 " растворимое 218, 505.  
 " ретикулированное 243.  
 " свинцовое 222.  
 " синее 240.  
 " темно-розовое 241.  
 " термометрическое 238.  
 " , травление—а 239.  
 " урановое 241.  
 " фіолетовое 241.  
 " филигранное 243.  
 " фосфатное 238.  
 " хромоное авантуриновое 240.  
 " цвѣтное 239.  
 " винковое 224.  
 " черное 240.  
 " шпатовое 239.  
 Стекланная вата 231.  
 " голова 534, 535.  
 Стекланный бой 227.  
 Стекларусъ 220.  
 Степень сбраживания 437, 439.  
 Стереохромія 219.  
 Стойла 555.  
 Стразъ 235, 236.  
 Стригальная машина 497.  
 Стронціанитъ 388.  
 Стронцій сѣрнокислый 388.  
 " углекислый 388.  
 Стружка свекольная 363.  
 Структура стали 552.  
 Ступка Трауцля 178.  
 Ступна 595, 596.  
 Стюкъ 218.  
 Субстантивныя красители 498, 503.  
 Сукно 507.  
 Сулема 597.  
 Сульфаниловая кислота 432.  
 Сульфатная муфельная печь 67.  
 " целлюлоза 408.  
 Сульфатъ 73.  
 " калиино-магнезіальный 161.  
 " калиный 161.  
 " по способу Гаргривса 74.  
 " по способу Леблана 73.  
 Сумахъ 502, 521.  
 Суперфосфатъ 155—159.  
 " двойной 158.  
 Сурикъ 236, 329, 463, 570.  
 Сурикъ желтый

Хлоръ изъ соляной к. 118.  
 „ жидкій 119.  
 „ , разные способы ис-  
 ченія—а 125.  
 „ по способу Вельдо 1  
 118.  
 „ по способу Дикона 22.  
 „ электролитическій . 28.  
 Хлѣбопеченіе 83, 449. }  
 Хлѣбъ 442. }  
 Хмѣлеваягорькая кислота 34.  
 Хмѣль 433.  
 Ходъ домны спѣлый 589.  
 „ „ сырой 539.  
 Холестеринъ 320, 328. }  
 Холодильники (для свѣт. газа)  
 273.  
 „ для сусла 435.  
 Холодильныя машины 32. }  
 Холодильный жиѣвикъ 447.  
 Холодъ, производство—а 32—  
 36.  
 Холява стеклянная 232.  
 Хондринъ 527.  
 Хризаминъ 484, 503.  
 Хризанилинъ 472.  
 Хризенъ 295.  
 Хризондинъ 479, 501.  
 Хромовая киноваръ 464.  
 „ кислота 514.  
 „ кожа 526.  
 „ красная краска 464.  
 Хромовое дубленіе 525, 526.  
 Хромовые квасцы 505.  
 Хромотроповая кислота 433.  
 Хромотропы 483.  
 Хромникъ 113, 504, 505, 510,  
 515.  
 Хромротъ 464.  
 Хромъ 607.  
 „ , окись—а 240, 260, 465,  
 500, 505, 514, 526.  
 „ роданистый 506.  
 „ уксуснокислый 505.  
 514.  
 „ фтористый 505, 507.  
 Хрусталь 235.  
 „ англійскій 235.  
 „ богемскій 235.  
 „ рейнскій 235.  
 „ свинцовый 222, 235.  
 Хрящъ костный 163.

## Ц.

Цвѣтъ куба 508.  
 „ сурьмяный 609.  
 „ сѣрный 64.  
 Целестинъ 388.  
 Целить 210.  
 Целлюлаза 412.  
 Cellulith 409.  
 Целлюлоза 404—409, 495.  
 „ натронная 405,  
 407, 408.  
 „ сульфатная 408.  
 „ сульфитная 408.

Целлюлозидъ 189.  
 Цементация 589.  
 Цементитъ 532, 533.  
 Цементъ бѣлый 214.  
 „ воздушный 202.  
 „ гидравлическій 203.  
 „ золотоносный 585.  
 „ магнезіальный 215.  
 „ , нормы для—а 205.  
 „ портландскій 204—  
 213.  
 „ „ желѣз-  
 ный 213.  
 „ цуцоланскій 204.  
 „ романскій 213.  
 „ шлаковый 213.  
 Центрофуги для нитрованія  
 186.  
 „ для просѣиванія  
 174.  
 „ для утѣла 379—  
 381.  
 Церва 467.  
 Церезинъ 310, 342.  
 Церій 284.  
 Церотиновая кислота 319, 328.  
 Церуленъ 477, 504, 507.  
 Церусситъ 566.  
 Цинкграу 465.  
 Цинковая пыль 508, 509, 514,  
 601, 602, 603.  
 „ пѣна 573—575.  
 „ сѣрая краска 465.  
 Цинковая бѣлила 462, 516.  
 „ стружки 588.  
 Цинкъ 568, 573—575, 583,  
 588, 593, 600—604.  
 „ , очистка сырого—а 603.  
 „ , получение—а 681.  
 „ , соли—а 604.  
 „ сѣрнистый 462, 600.  
 „ сѣрноокислый 568, 575.  
 „ хлористый 296, 475,  
 496, 604.  
 „ электроли-  
 тическій 603.  
 Цитраль 340.  
 Citromyses 419.  
 Ціанамидъ натрія 149.  
 Ціанинъ ализариновый 487.  
 Ціанистый водородъ 275.  
 Ціанистый калий 148.  
 „ натрій 148.  
 Ціанистыя соединенія 147.  
 Ціанъ бромистый 588.

## Ч.

Чанъ бродильный 437, 446,  
 447.  
 „ заторный 432, 445.  
 „ мочильный 428.  
 „ фильтраціонный 492.  
 Часы газовые 277.  
 Череденіе куба 508.  
 Черепица 265.  
 Черпила 296, 517—518.

Чернильные орѣшки 517, 521.  
 Черный азотформный 381.  
 „ ализариновый 488,  
 505, 507.  
 „ ализариновый кислот-  
 ный 483.  
 „ анилинь 469, 492, 509,  
 515.  
 „ брильянтовый 483,  
 505, 507.  
 „ Видала 491.  
 „ діаминный 484, 503,  
 504.  
 „ желѣзный 507.  
 „ иммедіаль 491.  
 „ катигеновый 491.  
 „ кріогеновый 491.  
 „ пирогаеновый 491.  
 „ прочный 491.  
 „ тиогеновый 491.  
 „ хромированный 505,  
 507.

Число ацетильное 337.  
 „ Генера 337.  
 „ іодное Гюбля 337.  
 „ кислотное 337.  
 „ обмыливанія 337.  
 „ Рейхерта-Мейссля 336.  
 Чистая культура дрожжей  
 416, 437, 446.  
 Чрены 67.  
 „ Телена 91.  
 Чугунъ 531, 540—542.  
 „ бессемеровскій 541,  
 546.  
 „ бѣлый 532, 541.  
 „ гематитовый 541.  
 „ зеркальный 532, 541,  
 549, 607.  
 „ ковкій 544.  
 „ коксовый 541.  
 „ литейный 531, 541.  
 „ , передѣлка—а 541.  
 „ пудлинговый 541.  
 „ сѣрый 532, 540.  
 „ томасовскій 541.

## Ш.

Шагреневая кожа 524.  
 Шакша 525.  
 Шамоть 228, 249, 266.  
 Шамуа 510, 516.  
 Шаптализация вина 422.  
 Шасси 511.  
 Швицкамеры 522.  
 Шелковичный клей 495, 496,  
 597, 501, 503,  
 508.  
 „ червь 496.  
 Шелкъ 496, 497.  
 „ ацетатный 410.  
 „ , выварка—а 497.  
 „ , выхаживаніе—а 497.  
 „ искусственный 409.  
 „ кондиціонированіе  
 496.

- Шелк сырец 496.  
 „ флоретовый 496.  
 Шеллак 467.  
 Шёнить 99.  
 Шерсть 495—497, 499—501, 503, 505, 508, 509, 510, 511.  
 „ ангорская 496.  
 „ верблюжья 496.  
 „ вь рунъ 500.  
 „ искусственная 496.  
 „ , карбонизация—и 496.  
 „ кашмирская 496.  
 „ овечья 495.  
 Ширильная машина 516.  
 Шифервейс 461.  
 Шиферная сѣрая краска 465.  
 Шихта 536, 537.  
 Шкала огнеупорности глины 251.  
 Шквара 321.  
 Шкуры 519, 520.  
 Шлаки 535, 536, 537, 539, 540, 568, 598, 610.  
 „ бисиликатные 540.  
 „ доменные 539, 540.  
 „ пудлинговые 544.  
 „ полудторные 540.  
 „ свинцовые 568, 569.  
 „ сингулосиликатные 540.  
 „ Томаса 159, 160, 546, 549.  
 „ трисиликатные 540.  
 Шлаковые отверстия 537.  
 „ фурмы 537.  
 Шламъ 563, 582, 583, 585, 587, 588, 591.  
 Шлифованіе стекла 234, 236.  
 Шлихъ 556, 585.  
 Шлюзы 585.  
 Шлюфъ 248.  
 Шляпы войлочные 528.  
 Шмакъ 506, 521.  
 Шмалта 171, 241, 607.  
 Шмахованіе 265.  
 Шнуръ зажигательный 180.  
 Шодди 495.  
 Шорные издѣлія 525.  
 Шпалы 296.  
 Шпатовый желѣзнякъ 534.  
 Шпаты желѣзные 534.  
 „ известковый 256.  
 „ плавиковый 226, 239, 248.  
 Шпаты полевой 246, 247, 256—259, 262.  
 „ тяжелый 115, 516.  
 „ цинковый 600.  
 Шпейса 557, 568, 572, 579, 604, 606, 608.  
 Шпейзофенъ 555.  
 Шпурофенъ 557, 558.  
 Шпурштейнъ 559.  
 Шпуръ 557.  
 Штейнъ 554—561, 579, 581, 582, 596, 605.  
 Шюттофенъ 596.  
 Щ.  
 Щавелевая кислота 318, 361, 505.  
 Щелока, регенерированіе—овъ 408, 485.  
 Щелокъ калийный 180, 131, 341.  
 „ катодный 130.  
 „ натровый 294, 340, 341, 408.  
 Щелочи 226, 338, 339.  
 Ъ.  
 Ъдкій баритъ 116.  
 Ъдкій натръ 83, 95, 132, 300, 407, 408, 410, 514, 515.  
 Ъдкое кали 110, 337.  
 „ , путемъ электролиза 128—131.  
 З.  
 Эвтектика 533, 564, 573, 583.  
 Экзотермическій процессъ 176.  
 Экразить 190.  
 Экстаусторъ 53, 274.  
 Экстрактъ въ винѣ 424.  
 „ въ пивѣ 431.  
 Экстракты дубильные 467, 523.  
 „ красильные 466, 467.  
 Экстракціонный аппаратъ 323.  
 Экстракція жировъ 323.  
 Элеваторъ 537.  
 Электролизъ хлор. щелочей 125—135.  
 Электропроводность 563, 570.  
 Элами 331.  
 Эль 434.  
 Эмалія 385.  
 Эмали 243.  
 „ цветныя 260.  
 Эмральдинъ 492.  
 Эмтликъ 502, 514, 515.  
 Эмльсинъ 413.  
 Эмльгированіе 336.  
 Эмulsionный способъ 506.  
 Эмльсія 335, 506, 525.  
 Эмтермическія соединенія 176.  
 Эммы 355, 411.  
 „ , обмываніе—ами 338.  
 Эндолюкоза 401.  
 Энципанинъ 424.  
 Эонинъ 477, 498, 507, 518.  
 Эпидемія 39.  
 Эпидерма 519, 520.  
 Эритриновая кислота 466.  
 Эритритъ 466.  
 Эритродекстринъ 394, 400.  
 Эритрозинъ 477.  
 Эродинъ 522.  
 Эссенція жемчужная 243.  
 „ ромовая 441.  
 „ уксусная 316.  
 Этиленъ 270, 442.  
 Этиксибензидинъ 483.  
 Эфиръ 189, 415.  
 „ азотно-гликолевый 183.  
 „ азотно-метиловый 183.  
 „ нефтяной 302.  
 „ уксусный 188.  
 Эфиры кислотъ 480.  
 Эйказинъ 335.  
 Ю.  
 Юкта 524.  
 Я.  
 Яблочная кислота 361, 424.  
 Ягоды желтыя 407.  
 Янтарная кислота 413, 424, 448.  
 Янтарь 330.  
 Яр-мѣдянка 316, 464.  
 Ячмень 427, 444, 526.