

2.20 K

Проф. Г. Оств.

607
007

УЧЕБНИКЪ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

переводъ съ 4-го нѣмецкаго изданія

ПОДЪ РЕДАКЦІЕЙ

проф. В. Ѳ. Тимоѳеева.

Книжная Полка
Денисьевскаго Б. С.
Отдел <u>32-3</u>
№ <u>1</u>

8мввдн

Отдѣлъ технологии сельскохозяиственныхъ п... дктвъ переработанъ
проф. И. А. Красускимъ, отдѣлъ металлурги проредактиро-
ванъ проф. В. П. Ижевскимъ.

Съ 249 рисунками и 4 таблицами.



Handwritten signature



Издание М. и С. Сабашниковыхъ
1903.



Дозволено Цензурою. Кіевъ, 19 Апрѣля 1903 г.

ПРОСМО
1903 г.

Кіевъ.

Тип. С. В. Бульженко, Пушкинская улица. собственный домъ № 4.
1903.



6n7
007

Отъ Редакціи.

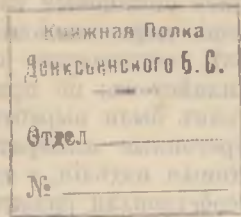
Въ предлагаемомъ русскомъ переводѣ учебникъ химической технологии Оста, выдержавшаго въ Германіи уже 4 изданія, допущены нѣкоторыя отступленія отъ подлинника, а именно опущены нѣкоторыя детальныя (главнымъ образомъ статистическія) свѣдѣнія, имѣющія специальный интересъ для Германской промышленности и наоборотъ помѣщены данныя для Россіи, а также приведена русская техническая литература; затѣмъ отдѣлъ технологии сельскохозяйственныхъ продуктовъ въ извѣстной степени дополненъ и измѣненъ проф. Харьковскаго Технологическаго Института И. А. Красускимъ (съ сохраненіемъ впрочемъ плана изложенія и по возможности размѣровъ отдѣльныхъ частей подлинника). Рисунки и таблицы остались такіе же, какъ и въ нѣмецкомъ подлинникѣ съ той только разницей, что нѣкоторыя таблицы введены въ текстъ, вслѣдствіе чего число ихъ (кажущимся образомъ) уменьшилось; кромѣ того добавленъ одинъ рисунокъ (конверторъ) изъ прежняго изданія Оста, почему то опущенный въ 4-мъ изданіи. Наконецъ, вслѣдствіе нѣкоторыхъ чисто случайныхъ обстоятельствъ измѣнена послѣдовательность отдѣловъ технологии, а именно технология крашенія, клееваренія и дубленія изложена раньше технологии сельскохозяйственныхъ продуктовъ, между тѣмъ, какъ въ подлинникѣ принять обратный порядокъ.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

	Стр.
Введеніе	1
* Теплоа	5
Теплопроизводительная способность—6. Температура—8. Твердое топливо—11. Приборы для сжиганія топлива—15. Жидкое топливо—21. Газовое отопленіе—22. Воздушный или генераторный газъ—22. Водяной газъ—26. Смѣшанный газъ—28. Кислородъ—30.	
Производство холода	31
* Технологія воды	35
Вода для пивья—35. Вода для паровыхъ котловъ—37. Вода для другихъ техническихъ цѣлей—39. Сточные фабричныя воды—40.	
Сѣра и сѣрная кислота	42
Сѣра—42. Сѣрная кислота—43. Камерный процессъ—44. Сѣрный ангидридъ—55.	
Поваренная соль	58
Сода, сульфатъ и соляная кислота	63
Сульфатъ—63. Соляная кислота—68. Сода по Леблану—72. Ёдкій натрѣ—78. Содовые остатки—79. Амміачная сода—82.	
Соли калия	90
Хлористый калий—92. Сѣрноокислый калий—94. Побочные продукты—97. Бромъ—98. Поташъ—99. Калиевая и натрѣвая селитры—103. Азотная кислота—105. Іодъ—108. Цианистый калий—109. Хромовокислые калий и натрїи—110. Бура—111. Соединенія барія—111.	
Хлоръ, хлорная известь и хлорноватокислыя соли	113
Способъ Вельдона—114. Способъ Дикона—118.	
Электролизъ	122
Квасцы и соединенія глинозема	130
Сѣрноокислый алюминій—132. Ультрамаринъ—134	
Искусственныя удобренія	139
Фосфорнокислыя удобренія—141. Шлаки Томаса—144. Азотное, калийное и смѣшанное удобренія—146. Костяная мука—147. Гуано—148.	
Взрывчатыя вещества	149
Гремучая ртуть—152. Обыкновенный порохъ—153. Нитроглицеринъ—156. Динамитъ—157. Пироксилинь—159. Бездымный порохъ—162. Пикратный порохъ—165. Спички и фосфоръ—166.	
Известь и цементы	168
Известь—168. Воздушные цементы—172. Гидравлическіе цементы—174. Портландскій цементъ—174. Романскій цементъ—181. Гипсъ—184. Растворимое стекло—185.	

Стекло	188
Обыкновенное известковое стекло—190. Художественное стекло, хрусталь, свинцовое стекло—203. Стекло для физических инструментов—205. Непрозрачное, безцветное стекло—206. Цветное стекло—208. Стеклянные зеркала—212.	
Глиняная издѣлія	214
Глина—215. Печи для обжиганія глиняныхъ издѣлій—219. Фарфоръ—223. Каменный товаръ—229. Фаянсъ—230. Строительные матеріалы—231. Огнеупорные матеріалы—232.	
(Сухая перегонка)	235
Свѣтильный газъ—237. Ауеровскій калильный свѣтъ—249. Карбурированный свѣтильный газъ—250. Апетилентъ—252. Коксъ—253. Каменноугольная смола—257. Амміакъ—264. Очистительная масса; цианистыя соединенія—268. Нефть—270. Керосинъ—274. Бензинъ—276. Нефтяные остатки и смазочныя масла—277. Парафинъ—279. Земляной воскъ—283. Асфальтъ—284. Сухая перегонка дерева—285. Древесный уксусъ—287. Древесный спиртъ—290. Терпентинъ—291. Щавелевая кислота—291.	
Жиры	293
Добываніе жировъ—295. Высыхающія масла, лаки и олифа—302. Молоко и масло—304. Изслѣдованіе жировъ—309. Мыло—310. Стеаринъ и свѣчи—315. Глицеринъ—322.	
Красящія вещества	325
Минеральныя краски—328. Органическіе пигменты естественныя—332. Органическіе пигменты искусственныя—335. Производныя трифенилметана—337. Азопигменты—345. Антраценовые пигменты—353. Индиго—356. Пигменты, относящіяся къ различнымъ группамъ—359.	
Крашеніе и печатаніе тканей:	362
Волокна—363. Бѣленіе—365. Крашеніе—367. Крашеніе основными пигментами—371. Крашеніе кислотными пигментами—373. Крашеніе субстантивными пигментами хлопчатобумажныхъ тканей—373. Крашеніе протравными пигментами—374. Крашеніе пигментами, образуемыми на волокнахъ—379. Печатаніе тканей—382. Аппретура—388.	
Приложеніе: Чернила.	388
Дубленіе	391
Дубленіе дубильными кислотами—392. Выдѣлка замши—396. Дубленіе минеральными солями—397. Дубленіе хромомъ—398.	
Клей.	399
Углеводы	403
Тростниковый сахаръ	410
Сахарная свекла—412. Свеклосахарное производство—414. Добываніе сока—415. Очищеніе диффузионнаго сока—419. Сгущеніе сока—427. Переработка утфеля—433. Рафинированіе сахара—436. Извлеченіе сахара изъ патоки—438. Сахаръ изъ сахарнаго тростника—444.	
Крахмаль и виноградный сахаръ	447
Картофельный крахмаль—450. Пшеничный крахмаль—452. Виноградный сахаръ—455. Инвертный сахаръ—457. Декстрины—458.	
Клѣтчатка, целлюлоза	459
Технологія броженія	466
Энзимы—466. Броженіе—468. Дрожжи—470. Бактеріи—472. Плесневые грибы—474.	
Вино, винная кислота, плодовое вино.	474
Пиво	482
Приготовленіе солода—482. Приготовленіе сусла—487. Броженіе—492.	

Спиртъ	496
Сырыя матеріалы—497. Алкоголометрия—499. Картофельное и хлѣбное винокуреніе—499. Паточное винокуреніе—505. Прессованныя дрожжи—506. Отгонка спирта—507. Очистка сырого спирта—512. Уксусная кислота изъ спирта—515. Молочная кислота—516. Искусственныя сладкія вещества—516.	
Металлургія	518
Руды—518. Сухіе металлургическіе процессы—520. Мокрыя металлургическіе процессы—521. Металлургическіе аппараты для сухихъ методовъ (печи)—522. Металлургическіе продукты—527. Желѣзо—528. Свинець—545. Мѣдь—550. Серебро—558. Золото—570. Платина—577. Ртуть—579. Цинкъ—582. Олово—585. Мышьякъ—588. Сурьма—589. Висмутъ—591. Никкель—592. Алюминій—596. Натрій и калий—598. Магній—598.	
Указатель	600



Введение.

Предметъ технологии составляетъ изученіе различныхъ производствъ; та наука знакомитъ насъ съ переработкой сырыхъ матеріаловъ, доставляемыхъ намъ природою, въ продукты непосредственнаго потребленія, т. е. въ товары.

Переработка дерева въ утварь, свинца въ трубы, растительныхъ волоконъ въ ткани и бумагу—суть производства, входящія въ область *механической технологии*, такъ какъ при этомъ происходитъ только измѣненіе физическаго вида сырого матеріала, совершающагося согласно законамъ физики и механики. Превращеніе же поваренной соли въ соду, свинца въ винцовыя бѣлила, крахмала въ сахаръ и спиртъ суть производства, относящіяся къ *химической технологии*, 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 сгущаются 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—относятся 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 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 усовер-

шенствованія 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 были выработаны подходящіе аппараты. Новѣйшіе выпарныя и перегонныя аппараты, центробѣжки, кольцевыя печи, газовыя топки, шамотовыя издѣлія, а также высоко усовершенствованныя паровыя машины способствовали развитію химической технологіи не менѣе, чѣмъ успѣхи чистой химіи.

Рѣдко случается, чтобы годный къ употребленію продуктъ изготовлялся на фабрикѣ изъ сырыхъ природныхъ матеріаловъ при помощи одного только процесса. Какъ и въ механическихъ производствахъ, такъ и въ химической технологіи существуетъ цѣлый рядъ производствъ для полученія 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.

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 идеаль 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, вскорѣ 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, вошелъ теперь въ видѣ фосфорной кислоты томасовскихъ 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 магнія, а въ воздухъ—тысячи центнеровъ сѣры въ видѣ сѣрнистаго газа.

Сырые материалы.

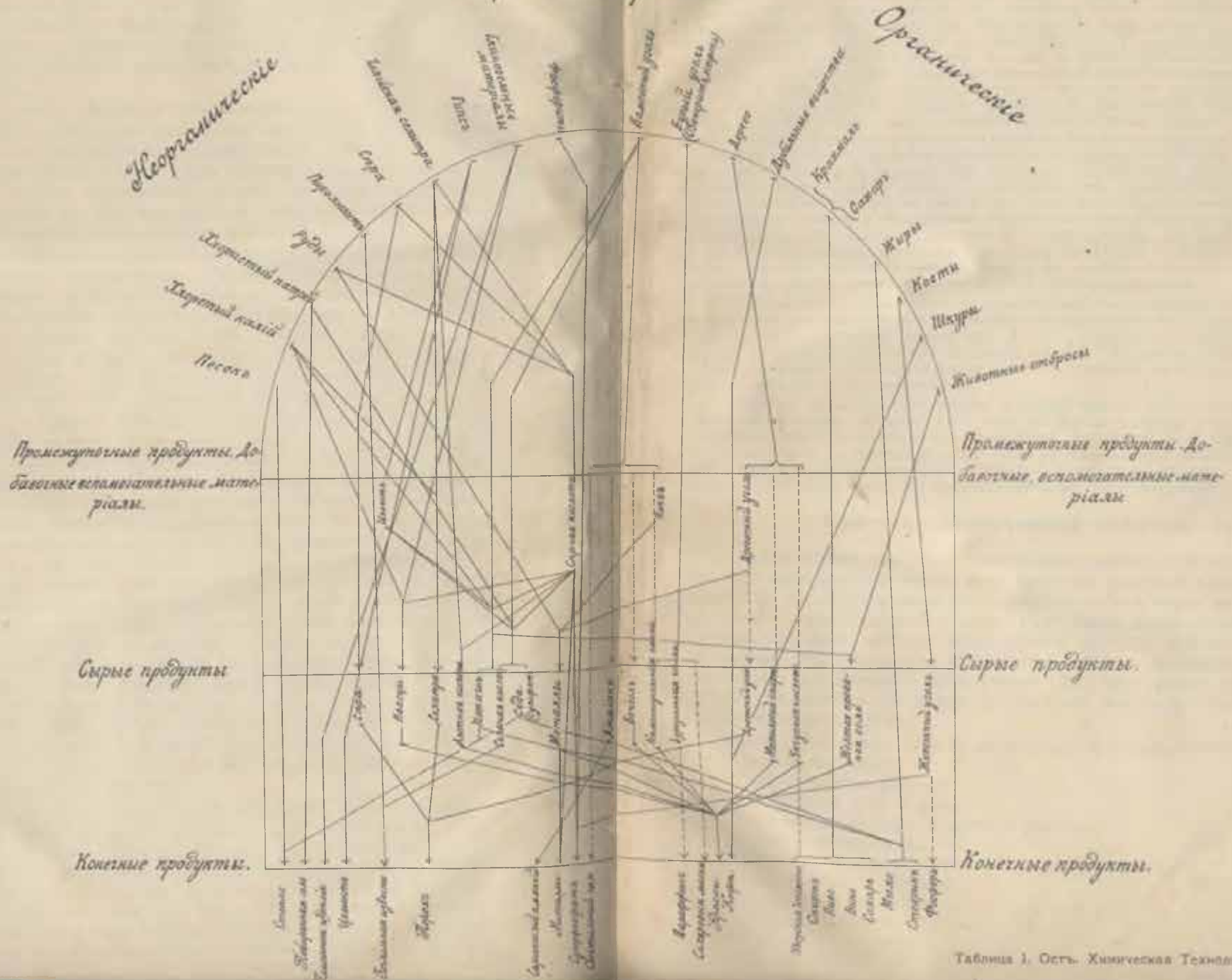


Таблица 1. Ост. Химическая Технология (къ стр. 2).

Въ каждой отрасли промышленности экономическая точка зрѣнія является руководящей и потому химическая технология связана въ известной степени съ политической экономіей. Продукты должны имѣть себѣ сбытъ, на нихъ долженъ быть спросъ, и они должны предлагаться по соответствующимъ рыночнымъ цѣнамъ. Измѣненія въ спросѣ производятъ значительныя измѣненія въ самомъ производствѣ; примѣненіе томасовскихъ шлаковъ для цѣлей удобрения, рѣдкихъ металловъ для калийнаго освѣщенія, нитрокльтчатки для бездымнаго пороха—сразу придадо 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 обжигательныхъ металлургическихъ печей повело за собой необычайное пониженіе цѣнъ 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. Современныя промышленныя государства вырабатываютъ массу продуктовъ главнымъ образомъ для цѣлей вывоза, который поддерживается соотвѣтственными 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, назначая вывозныя преміи, какъ, напр., это имѣетъ мѣсто для сахара. Перемены тарифовъ или таможенныхъ воишь съ сосѣдними государствами, могутъ поставить цѣлыя отрасли промышленности въ затруднительное положеніе. Внутреннія пошлины (акцизы) на спиртъ не позволяютъ въ Германіи развиваться винокурению изъ свежловицы, 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 стѣненія на промышленность, ограничивая женскій и дѣтскій трудъ, налагая обязанность заботиться о престарѣлыхъ и увѣчныхъ рабочихъ, укорачивая рабочій день и проч. Общественная гигиена требуетъ обезвреживанія отбросовъ и уничтоженія дымовыхъ 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 операции, какъ, напр., въ такихъ случаяхъ, когда рафинированной поваренной соли предпочитается крупно-зернистая соль, крахмалъ въ палочкахъ—крахмалу въ порошокѣ и т. д.; фактомъ же, еще болѣе заслуживающимъ сожалѣнія, является, напр., необходимость, вызванная акцизными требованіями, искусственно загрязнять зловонными веществами чистый спиртъ, если онъ предназначается для цѣлей нагрѣванія.

Система химической технологии.

Распределеніе всей совокупности производствъ химической технологии въ известную 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 распределеніи приходится руководствоваться отчасти назначеніемъ самихъ фабрикатовъ, отчасти общностью подвергаемаго переработкѣ сыраго матеріала, отчасти же сходствомъ химическихъ процессовъ. Въ виду этого весь матеріалъ химической технологии можно разбить на слѣдующіе болѣе или менѣе самостоятельные отдѣлы:

Технологія тепла; горючіе матеріалы; производство холода.

Технологія воды.

Сѣра и сѣрная кислота.

Поваренная соль и сода.

Соли калия; селитра и азотная кислота.

Хлоръ; электролизъ.

Квасцы и соединенія глинозема; ультрамаринъ.

Искусственные удобрения.

Взрывчатые вещества.

Известь; цементы.

Стекло.

Глиняныя издѣлія.

Сухая перегонка; свѣтильный газъ; коксованіе; каменноугольный деготь; амміакъ; нефть; парафинъ; сухая перегонка дерева.

Жиры; мыла; стеариновыя свѣчи.

Углеводы; сахаръ и крахмалъ.

Бродильныя производства; вино, пиво, спиртъ.

Красящія вещества; крашеніе, бѣленіе и печатаніе тканей.

Кожевенное производство; клей.

Металлургія.

Литература. Бунге. Курсъ химической технологіи 1895—1900 г. Вып. 1—4. (Въ этихъ выпускахъ помѣщены всѣ отдѣлы минеральной технологіи и технологія горючихъ матеріаловъ). *Любавинъ.* Техническая химія. Томы 1 и 2. 1897—1899. (Технологія металлоидовъ и легкихъ металловъ). *Ваннеръ Фишеръ.* Химическая технологія. Переводъ съ 14-го нѣм. изданія Тизенгольца. *Dammer.* Handbuch der chemischen Technologie. 5 томовъ, 1895—1899. *Musprat-Stohmann.* Theor. pract. und anal. Chemie in Anwendung auf Künste u. Gewerbe, 4 изданіе, 1888—1901. Появилось пока 7 томовъ).

По техническому анализу. *Постель.* Руководство къ химико-техническому анализу. *Канонниковъ.* Руководство къ анализу питательныхъ и вкусовыхъ веществъ. *Vöckmann-Lunge.* Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 3 тома. 1899—1900. *Post.* Chemisch-technische Analyse 2 т.

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 опубликовываются во всеобщее свѣдѣніе.

Т е п л о т а .

Лит.: *Th. Beckert*, Feuerungskunde, 1898.—*F. Fischer*, Technologie der Brennstoffe, 1896.—*Muspratt*, Encyclopedie, Artikel: Heizstoffe, 1893. *Lederbur*, Die Gasfeuerungen für metallurgische Zwecke, 1891.—*v. Reiche*, Anlage und Betrieb der Dampfkessel.—*Häussermann*, Industrielle Feuerungsanlagen, 1896. *Менделѣвъ*. Основы фабрично-заводской промышленности. Вып. 1.

Въ современной промышленности теплота является главнымъ источникомъ для получения 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 наступающаго 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 средства. Теплоту получаютъ помощью топлива, т. е. горючихъ веществъ, которыя, 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 и нефтяныя остатки.

в) *Газообразное топливо*. Природныя газы, выдѣляющіяся изъ земли, и искусственныя: генераторный газъ, колошниковый газъ, водяной, полуводяной и свѣтильный газъ.

Наряду съ этимъ топливомъ, содержащимъ большія или меньшія количества углерода, применяются какъ топливо въ болѣе рѣдкихъ случаяхъ:

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

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

3) Теплота, развивающаяся при *гашеніи извести*, применяется, напр., при дефекаціи сахарныхъ соковъ; 1 кгр. СаО, соединясь съ водой въ Са(ОН)₂, развиваетъ 277 калорій.

4) Теплота горѣнія *алюминія* (см. стр. 10) служитъ для полученія высокыхъ температуръ.

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

Теплопроизводительная способность и температура.

Тепловой эффект топлива измѣряется либо количествомъ развивающагося тепла, выраженнымъ въ калоріяхъ, т. е. измѣряется теплопроизводительная способность—„абсолютный тепловой эффектъ“: или же интенсивностью тепла, выражаемой въ градусахъ Цельсія или Реомюра, т. е. измѣряется температура или „пирометрическоз дѣйствіе“.

А. Теплопроизводительная способность.

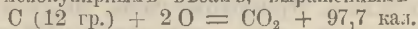
Количество теплоты выражается въ калоріяхъ; калорія или единица теплоты есть то количество тепла, которое способно повысить температуру одного килограмма воды съ 0° до 1° Ц.; ея механическій тепловой эквивалентъ равенъ 424 килограммо-метра, ея электрическій эквивалентъ=4170 вольт-амперовъ.

Теплопроизводительная способность главныхъ видовъ топлива слѣдующая:

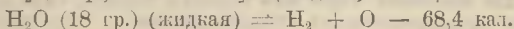
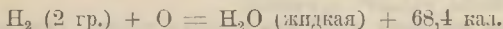
1 кгр. углерода, въ видѣ чистаго древеснаго угля даетъ .	8,140 кал.
1 » сѣры, ромбической, при сгораніи въ сѣристую кислоту	2,220 »
1 » водорода, при сгораніи въ жидкую воду	34,200 »
1 » » » » водяной паръ	28,800 »
1 » древеснаго угля, при сгораніи въ окись углерода .	2,440 »
1 » окиси углерода, при сгораніи въ углекислоту . .	2,440 »
1 » болотнаго газа, CH_4 , сгорая въ углекислоту и жидкую воду	13,340 »
1 » этилена, C_2H_4 , сгорая въ углекислоту и жидкую воду	12,070 »

Фавръ и Зильберманъ, давшіе въ началѣ 50-хъ годовъ рядъ тщательныхъ опредѣленій теплотъ горѣнія многихъ веществъ, нашли, что теплота горѣнія аморфнаго углерода=8,080 кал.; по всѣмъ 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 различной теплотой горѣнія. Моноклиническая сѣра при переходѣ въ ромбическую развиваетъ количество тепла, равное разности теплотъ горѣнія обоихъ видоизмѣненій; такое же явленіе имѣетъ мѣсто и 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 расходуетъ тепло на испареніе воды, а именно для превращенія 1 кгр. воды при 0° въ паръ при 0° требуется 606,5 кал.; для испаренія 9 кгр. воды, получающейся при сгораніи 1 кгр. водорода требуется около 5,400 кал., такъ что $34,200 - 5,400 = 28,800$ калорій.

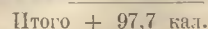
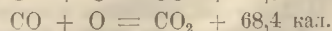
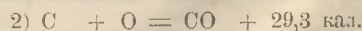
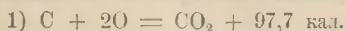
Тепловые эффекты, выражаемые при помощи термохимическихъ формулъ, относятся всегда къ атомнымъ или молекулярнымъ вѣсамъ, выраженнымъ въ граммахъ, напр.:



Уже Лавуазье и Лавласъ высказали законъ, по которому количество тепла, потребное для разложенія вещества на составныя его части, совершенно таково же, какъ и количество тепла, выдѣляющееся при образованіи этого соединенія изъ его составныхъ частей. Такъ:



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—разу, или будетъ раздѣлена на произвольное число фазъ, такъ, напр.:



Термохимия представляет собой научное основание экономической стороны химических процессов; въ особенности она важна въ области такихъ вопросовъ, какъ производство тепла, электрохимическіе процессы, работа взрывчатыхъ веществъ и учение о питаніи. Послѣ работъ Фавра и Зильбермана появился обширный рядъ изслѣдованій Бертелю, Штомана и Томсона, доставившихъ обильный и цѣнный опытный матеріалъ.

При помощи вышеприведенныхъ, добытыхъ путемъ опыта, чиселъ, можно точно подсчитать теплопроизводительную способность такого топлива, химическій составъ котораго извѣстенъ, напр., газообразнаго топлива. 1 кгр. водянаго 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. водянаго 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:

$$\text{Теплопроизвод. способность} = \frac{8,140C + 28,800(H - \frac{1}{8}O) + 2,220S - 600W}{100}$$

гдѣ W выражаетъ въ процентахъ гигроскопическую воду, С—углеродъ, Н—водородъ, О—кислородъ и S—сѣру. Формула построена на предположеніи, что весь кислородъ въ углѣ связанъ съ соотвѣствующимъ количествомъ ($=\frac{1}{8}O$) водорода въ видѣ воды. 600 кал. нужны для испаренія 1 кгр. воды.

Примѣръ. Каменный уголь Рурскаго бассейна слѣдующаго состава:

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

по формулѣ Дюлонга обладаетъ теплопроизводительностью =

$$\frac{8,140 (80,97) + 28,800 (4,05) + 2,220 (0,41) - 600 (1,52)}{100} = 7,757 \text{ калорій.}$$

Подобный подсчетъ конечно не исполнѣ точенъ, такъ какъ составныя части угля не находятся въ немъ въ видѣ простыхъ элементовъ, а въ видѣ разнообразныхъ, мало изслѣдованныхъ соединений. Эти соединения, прежде чѣмъ сгорѣть, должны подвергнуться разложенію съ поглощеніемъ тепла. Кромѣ того здѣсь не принята во вниманіе теплота, расходуемая на испареніе водорода, а также кислородъ неправильно считается соединеннымъ съ водородомъ въ воду. Угли, тождественные по процентному составу, могутъ обладать различной теплопроизводительностью. Въ общемъ приведенный подсчетъ даетъ для каменныхъ углей ошибку въ $\pm 3\%$ или менѣе въ сравненіи съ истинной теплопроизводительной способностью (Малеръ и Бунте); для топлива же, богатаго кислородомъ, какъ, напр.: дерево, торфъ и бурые угли, онъ не примѣнимъ.

Характерной особенностью формулы Дюлонга является членъ $-\frac{1}{8}O$, который не дѣлаетъ различія между гигроскопической водой (W) и той, которая образуется при соединеніи кислорода топлива съ частью содержащагося въ немъ водорода, т. е. $\frac{9}{8}O$. Если теплопроизводительная способность вычисляется на жидкую воду, то примѣнима болѣе простая формула $81,4 C + 34,2 (H - \frac{1}{8}O)$ (не принимая въ расчетъ сѣру).

Точнымъ опредѣленіемъ теплопроизводительной способности производятся въ калориметрахъ—водяномъ калориметрѣ Фавра и Зильбермана или болѣе удобнымъ способомъ въ калориметрической бомбѣ Бертелю-Малера.

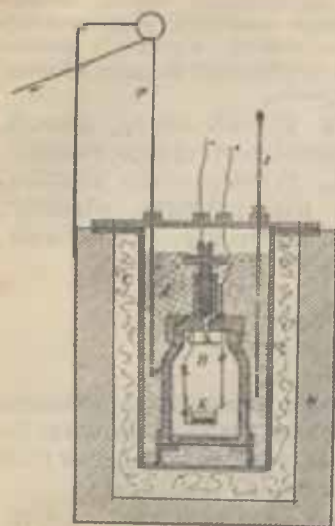


Рис. 2.

Бомба Бертелло-Малера представлена на рис. 2. Сожигание точно отвѣшеннаго (около 1 гр.) количества угля производится въ толстостѣнномъ, стальномъ, внутри эмалированномъ, сосудѣ (бомбѣ) В, который наполняется кислородомъ подъ давлениемъ 15—25 атмосферъ. Герметическое закрытие крышкой сосуда В достигается помощью свинцоваго кольца I. Уголь К, спрессованный въ плитку, заключаетъ внутри себя платиновую проволочку и воспламеняется электрическимъ токомъ, пропущеннымъ черезъ проволоку, раскаливающуюся при этомъ. Сгорание происходитъ моментально и доходить до конца (подъ атмосфернымъ давлениемъ сгорание не полно). Теплота, развивающаяся при сгорании угля, передается окружающей бомбу водѣ въ мѣдномъ стаканѣ А и по приращенію температуры воды вычисляется теплота горѣнія въ калоріяхъ. Часть тепла поглощается металлическими частями калориметра, поэтому это количество (перечисленное на воду) необходимо заранѣе вычислить или же опредѣлить опытнымъ путемъ. Наружный сосудъ Н предупреждаетъ излученіе тепла, r—мѣшалка (она изображена схематически), t—термометръ. Для опредѣленія теплопроизводительной способности газовъ инженеръ Гуго Юнкеръ предложилъ особый весьма удобный водяной калориметръ.

В. Температура.

Температура, или „пирометрический тепловой эффектъ“ измѣряется градусами Цельсія, Реомюра и др.. Въ некоторыхъ производствахъ, напр., при плавленіи тугоплавкихъ металловъ, при обжиганіи фарфора и въ стеклянномъ производствѣ, получение возможно высокихъ температуръ важно, чѣмъ полученіе наибольшаго количества тепла изъ даннаго топлива.

Какое либо количество тепла (выраженное въ калоріяхъ) способно нагрѣть разныя тѣла до весьма различныхъ температуръ; 1 калорія нагрѣваетъ 1 килограммъ воды на 1° , 1 килогр. Нг—до 30° , 1 килогр. желѣза до 9° , такъ какъ *теплоемкости* или удѣльныя теплоты веществъ весьма разнообразны. Если положить теплоемкость воды = 1, теплоемкость ртути будетъ = 0,032, желѣза 0,111, чугуна 0,241, мѣди 0,093, древеснаго угля 0,241, льда 0,480 и т. д. Теплоемкости наиболее часто встрѣчающихся газовъ въ промежуткѣ отъ 0° до 200° слѣдующія (по Реньо).

	При постоян. давленіи.	При постоян. 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°)	0,184	0,141
» (при 10° — 200°)	0,217	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 H 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.

Развивающаяся при горѣніи топлива температура можетъ быть опредѣлена какъ частное отъ дѣленія количества полученнаго тепла на теплоемкость продуктовъ горѣнія. 1 кгр. водорода, сгорая, развиваетъ 28,800 кал., которыя идутъ на нагрѣваніе 9 кгр. водяного пара, удѣльная теплота

котораго = 0,48, а потому температура гремучаго газа будетъ $\frac{28,800}{9 \times 0,48} = 6,670^\circ \text{Ц}$. При сгораніи 1 кгр. углерода въ чистомъ кислородѣ теоретически должна получиться температура въ $10,230^\circ \text{С}$, а именно: 1 кгр. С даетъ $3\frac{2}{3}$ кгр. CO_2 , выдѣляя 8,140 калорій; $T = \frac{8,140}{3\frac{2}{3} \times 0,217^1)} = 10,230^\circ$.

Въ случаѣ горѣнія 1 кгр. С въ обыкновенномъ воздухѣ, выдѣляющаяся теплота въ 8,140 кал. нагрѣваетъ кромѣ $3\frac{2}{3}$ кгр. CO_2 еще и 8,82 кгр. N, а потому $T = \frac{8140}{3\frac{2}{3} \times 0,217 + 8,82 \times 0,244^2)} = 2770^\circ$.

При горѣніи въ воздухѣ пирометрической эффектъ гораздо меньше, 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 притоки воздуха.

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

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

2) Теплоемкости газовъ углекислоты и водяного пара при высокихъ температурахъ гораздо больше, чѣмъ указанная выше. Этотъ фактъ есть главнѣйшая причина отступленій отъ вычисленной температуры; если теплоемкость водяного пара въ пламени гремучаго газа будетъ вдвое болѣе теплоемкости при 100° , то температура этого пламени будетъ уже не 6670° , а 3335° .

3) При высокихъ температурахъ имѣетъ мѣсто явленіе диссоціаціи. Температура, при которой начинается диссоціація, зависитъ въ сильной степени отъ свойствъ стѣнокъ сосуда и отъ давленія. Водяной паръ по В. Майеру начинаетъ диссоціировать въ платиновомъ сосудѣ при 1200° , но даже при 3000° по наблюденіямъ Ле-Шателье имѣтъ полного его разложенія (по изслѣдованіямъ же другихъ ученыхъ полное разложеніе наступаетъ уже при 2500°). Ле-Шателье показалъ, что углекислота въ употребляемыхъ нами печахъ и въ пламени газовыхъ горѣлокъ (при температурахъ ниже 2000°), разлагается въ очень небольшомъ количествѣ (не болѣе 10%) на окись углерода и кислорода; при 2600° она, по наблюденіямъ другихъ ученыхъ, не можетъ уже существовать. Окись углерода представляетъ собой болѣе прочное соединеніе.

Когда желаютъ получить высокую температуру, то выбираютъ плотное топливо съ большой теплопроводительной способностью — бѣдные кислородомъ каменные угли или металлургическій коксъ — и сжигаютъ его въ струѣ воздуха, пагнетаемаго 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

¹⁾ 0,217 теплоемкость CO_2 при температурахъ ниже 200° и при атмосферномъ давленіи.

²⁾ 0,244 — теплоемкость азота при постоянномъ атмосферномъ давленіи.

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. Сожиганіе 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.

По способу Гольдшмита, для полученія высокихъ температуръ внутри небольшого пространства пользуются весьма значительной теплотой горѣнія алюминія, которая (если считать на эквиваленты) превосходитъ по величинѣ теплоту горѣнія всѣхъ металловъ кромѣ Na, Ca и Mg. Кромѣ того при горѣніи алюминія не получается газообразныхъ продуктовъ горѣнія (какъ это имѣетъ мѣсто для углей), которые уносятъ съ собою массу тепла. Если тщательно перемѣшать порошокъ алюминія съ пористокислыми окисями желѣза, марганца или хрома, то при закиганіи эта смѣсь горитъ съ возстановленіемъ указанныхъ окисловъ, причѣмъ получаются чистые, не содержащіе углерода желѣзо, марганецъ или хромъ въ сплавленномъ видѣ и кромѣ того образуется сплавленная, кристаллизованная масса окиси алюминія, обладающая большою твердостью и употребляемая для шлифованія. Такимъ способомъ можно получать весьма значительныя количества чистыхъ металловъ. Горючая смѣсь, составленная изъ алюминія, окиси желѣза и песку, и только спекающаяся при горѣніи, употребляется для нагрѣванія металлическихъ частей, напр., болтовъ, заклепокъ и т. д., для сплавленія и для свариванія между собою отдѣльныхъ резцовъ, и т. д.

Наивысшія температуры получаютъ при помощи электрической вольтовой дуги. Электрическія плавильныя печи Сименса, Муассана и т. д. представляютъ собою или графитовыя тигли или вообще лицики, футерованные изнутри углемъ, а снаружи кусками извести. черезъ стѣнки которыхъ могутъ быть вставляемы два подвижныхъ угольныхъ электрода. Въ такихъ печахъ можно плавить такіе тугоплавкіе металлы какъ платина, изготовлять алюминій и карбидъ кальція, плавить и даже испарять известь, кремнекислоту и углеродъ. Полагаютъ, что температура въ такихъ печахъ можетъ превышать 3000°.

Наивысшая температура, достигаемая въ доменныхъ печахъ, считается въ 1800°—2000°, но вообще слѣдуетъ замѣтить, что всѣ измѣренія температуры выше точки плавленія платины (1770°) не отличаются точностью.

Пирометрія. Для измѣренія высокихъ температуръ употребляются пирометры. Точны только газовые пирометры, баллоны которыхъ наполнены газомъ (N, H); объемы этихъ сосудовъ измѣняются пропорціонально температурѣ и давленію. Плавкость матеріала (платина, фарфоръ), изъ котораго сдѣланы баллоны пирометровъ, допускаетъ употребленіе ихъ при температурахъ не болѣе какъ въ 1600—1700°. **Электрическій пирометръ** Сименса заключается въ себѣ платиновую проволоку, измѣняющееся съ температурой сопротивленіе которой измѣряется. Пирометръ Де-Шателее заключается въ себѣ термо-электрическую пару изъ платины и сплава платины съ родіемъ; въ немъ измѣряется измѣненіе силы тока этого элемента. Пирометръ Де-Шателее исчисляетъ до температуры 1600°. **Оптическіе пирометры** опредѣляютъ температуру по силѣ свѣта каленія, которая при данной температурѣ одинакова для всѣхъ твердыхъ тѣлъ. Болѣе обширное примѣненіе имѣютъ **калори-пирометры**. При измѣреніи ими температуры кусокъ металла (платины, мѣди) вносятъ щипцами въ пламя, температуру котораго хотая измѣрять, 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 кусочки чистыхъ металловъ или сплавовъ съ опредѣленной температурой плавленія (Ресслеръ во Франкфуртѣ), напр.

Zn	темпер. плавл.	412°Ц.	3 Au + 1 Pt . .	темпер. плавл.	1220°Ц.
Al	" "	620 "	1 Au + 1 Pt . .	" "	1385 "
4 Ag + 1 Cu . .	" "	850 "	1 Au + 3 Pt . .	" "	1570 "
Ag	" "	970 "	Pt	" "	1775 "
Au	" "	1070 "			

Въ керамикѣ и стеклодѣліи примѣняются нормальные пироскопы (конусы) Зегера. Это небольшія трехгранныя пирамидки, составленныя изъ смѣси глинны съ другими веществами, температура спеканія которыхъ возрастаетъ съ содержаніемъ въ нихъ глины. Королевскій фарфоровый заводъ выпускаетъ ихъ въ 35 номерахъ. № 1 начинаетъ осѣдать уже при 1150°, а № 35, состоящій изъ чистаго каолина, осѣдаетъ лишь при температурѣ плавленія платины. Вторая серія конусовъ съ номерами 01—022 употребляется для низшихъ температуръ. Для относительнаго опредѣленія температуры эти пирамидки весьма пригодны, для абсолютнаго—нѣтъ, такъ какъ продолжительность нагрѣванія оказываетъ вліяніе на спеканіе конуса.

Температура темнокраснаго каленія 600°—700°, ярко-краснаго 1000°—1100°;—бѣлаго 1300°—1500°.

Т О П Л И В О .

А. Твердое топливо.

Дерево. Элементарный состав 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). Сѣбѣе (зеленое) дерево содержитъ 30—50% воды, высушенное же на воздухѣ содержитъ до 25%. Удѣльный вѣсъ буковаго дерева=0,77, сосноваго—0,47; 1 кубич. метръ дерева, плотно уложеннаго, вѣситъ отъ 300 до 500 кгр. (18—30 пудовъ). Вслѣдствие большаго содержанія кислорода теплопроизводительная способность не велика, а именно 1 кгр. дерева, высушеннаго на воздухѣ, развиваетъ при горѣннн около 3000 калорій. Температура горѣннн 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 стеклодѣлнн и въ фарфоровомъ производствѣ. Большія количества дерева перерабатываются на древесный уголь, представляющій болѣе плотное топливо (см. сухая перегонка).

Торфъ есть продуктъ подводнаго разложенія торфяниковыхъ мховъ (виды Sphagnum'a и Hurmum'a), которые развиваются въ тонкихъ болотистыхъ мѣстностяхъ умѣреннаго пояса. Эти растенія по хѣрѣ умирания нижнихъ слоевъ, продолжаютъ расти вверхъ и часто поднимаются надъ поверхностью воды, всасывая ее въ себя снизу вверхъ (возвышенныя болота). Подъ поверхностью воды на болотистыхъ мѣстахъ образуются нижніе торфяники. Оширные торфяники встрѣчаются въ Ганноверѣ (120 кв. миль), Баваріи, Богеміи, Ирландіи и т. д. Въ Россіи добывается торфа всего около 1,400,000 тоннъ; наилучшій торфъ и торфяной коксъ вырабатывается на Кулебакскомъ горномъ заводѣ (Нижег. губ.), при Николаевской мануфактурѣ С. Морозова (Владим. губ.), при Роменской мануфактурѣ Малютина (Моск. губ.) и у Карнѣва (Моск. губ.). Торфъ добывается различными способами: вырѣзываніемъ лопатой—„рѣзанный торфъ“; кешеромъ, черпательными машинами или паровыми пугами—„машинный торфъ“; въ послѣднемъ случаѣ его прессуютъ въ плитки и высушиваютъ, причемъ происходитъ большая потеря въ вѣсѣ. Въ зависимости отъ того, насколько разложились торфяниковые мхи, различаютъ „волокнистый торфъ“, „болотный торфъ“ и „слоистый торфъ“ послѣдній имѣетъ землштый видъ и въ немъ уже едва замѣтна растительная структура. Для увеличенія плотности торфъ обыкновенно перерабатываютъ: раздробляютъ, просѣиваютъ, отмучиваютъ и прессуютъ—„пресованный торфъ“.

Вслѣдствие высокаго содержанія кислорода и воды (въ высушенномъ на воздухѣ торфѣ содержаніе воды доходитъ до 20—30%), золы (5—10%, а иногда и выше 20%) и малой плотности торфъ, какъ топливо, имѣетъ только мѣстное значеніе; равнымъ образомъ и пресованный торфъ не нашедъ себѣ всеобщаго употребленія. Его теплопроизводительная способность равна 3000—4000 калорій. Въ большомъ количествѣ торфъ примѣняется для подстилокъ, а торфяная мелочь для дезинфекціи. Кроме того изъ торфа готовятъ еще коксъ; послѣднее время въ нѣкоторыхъ мѣстахъ этотъ коксъ стали примѣнять для производства карбида кальція.

Бурые и каменные угли суть продукты постепеннаго измѣненія болотныхъ и наземныхъ растений, произраставшихъ въ отдаленныя эпохи (мховъ, тростниковъ, сигилларій, хвощей и т. д.), которыя будучи снесены водою въ одно мѣсто, а иногда занесенные на мѣстѣ произрастанія водою и иломъ, подверглись продолжительному процессу разложенія, подобному тому процессу, которому въ настоящее время подвергается торфъ. Залежи бурыхъ углей третичнаго періода находятся въ мѣстностяхъ, изобиловавшихъ когда-то внутренними озерами, и представляютъ собою остатки растительности, постепенно разраставшейся отъ берега къ озеру. Въ то время какъ у каменныхъ углей весьма рѣдко замѣчаются остатки древесной структуры, у бурыхъ углей, напротивъ, часто можно наблюдать формы древесныхъ стволовъ и листьевъ. Весьма трудно предположить, чтобы въ процессѣ обугливанія принимала участіе и возвышенная температура, такъ какъ при искусственномъ обугливаннн дерева не удалось получить продукта, тождественнаго съ каменнымъ углемъ. При естественномъ процессѣ обугливанія т. е. превращенія дерева въ уголь, постепенно выдѣляется кислородъ съ нѣкоторой частью водорода и углерода въ видѣ

воды, углекислоты, окиси углерода, углеводородовъ и т. д., такъ что происходитъ постепенное увеличеніе содержанія углерода; подобный процессъ совершается и теперь, какъ то показываютъ скопленія рудничнаго газа въ каменноугольныхъ копяхъ. Конечнымъ продуктомъ этого процесса является наиболѣе богатый углеродомъ (большей частью встрѣчающійся въ силурійской и девонской формаціяхъ) *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 выключены вода и зола):

Дерево.	Торфъ.	Бурый уголь.	Камен. уголь.	Антрацитъ.
C 50 ^o / _o	60 ^o / _o	70 ^o / _o	82 ^o / _o	94 ^o / _o
H 6 "	6 "	5 "	5 "	3 "
O 43 "	32 "	24 "	12 "	3 "
N 1 "	2 "	1 "	1 "	слѣды.

Бурый уголь. Значительныя залежи бурыхъ углей находятся въ Богеміи (Рудныя горы) и въ Германіи: въ провинціяхъ Саксоніи (Цейтль-Мейзельвицъ, Вейсенфельзъ, Нахтерштедтъ, Виттерфельдъ), въ Лаузицѣ (Зенфтенбергъ), въ окрестностяхъ Гельмштедта и т. д.; залежи эти большей частью представляютъ отдѣльные пласты, мощностью въ 30 и болѣе метровъ; весьма часто они расположены у самой поверхности земли, что упрощаетъ ихъ выработку. Въ Россіи находятся многочисленныя залежи бурого угля, напр., въ губерніяхъ Кіевской, Херсонской и Волынской, но они мало разрабатываются.

Цвѣтъ бурого угля отъ бурого до темно-бурого; онъ даетъ бурюю черту и растворяется въ ѣдкомъ натрѣ съ бурой окраской (отличіе отъ каменнаго угля). Онъ весьма богатъ смолистыми летучими составными частями, содержитъ азотъ, довольно много золы, а именно гипса и колчедана, а также много воды. Нѣмецкій бурый уголь большей частью землистый, богатъ водою (40—60^o/_o) и золой, такъ что теплопроизводительная способность его часто едва достигаетъ 2,500 калорій, влѣдствіе чего перевозка его на далекія разстоянія оказывается невыгодной. При отопленіи имъ обыкновенно употребляютъ топки со ступенчатой рѣшеткой. Въ настоящее время весьма часто его подвергаютъ сушкѣ и затѣмъ изъ него изготовляютъ брикеты. Весьма цѣнный, богатый смолистыми составными частями, сортъ бурого угля называется „дегтярнымъ углемъ“ (Schweelkohle); изъ него добываютъ парафинъ (см. парафинъ). Лучшій сортъ представляетъ богемскій бурый уголь; онъ бѣднѣе водой и золой, плотнѣе, теплопроизводительная способность его = 6000 калорій и больше. Смолистымъ углемъ (Pechkohle) называется болѣе древняго происхожденія бурый уголь, стоящій близко къ каменному углю; онъ почти чернаго цвѣта, весьма плотенъ, имѣетъ раковистый изломъ, и часто легко полируется. „Лигнитъ“ или волокнистый бурый уголь позднѣйшаго происхожденія и обладаетъ ясно выраженной древесной структурой.

Каменный уголь есть наиболѣе важный видъ топлива. Большія залежи его находятся въ Англіи, Сѣверной Америкѣ, Китаѣ (еще почти не разрабатываются) и въ Германіи. Въ Германіи Рурскій бассейнъ, обладающій 65 пластами угля мощностью общимъ счетомъ въ 65 метровъ, доставляетъ около $\frac{3}{4}$ всего вырабатываемаго угля. Верхняя Силезія съ ея единственнымъ пластомъ, мощностью до 14 метровъ, доставляетъ около $\frac{1}{8}$, а осталь-

ное количество добывается въ области Саара, въ нижней Силезіи, Цвикау и т. д. Добываніе угля производится при помощи взрывовъ; для устранения взрывовъ рудничного газа и угольной пыли примѣняютъ предохранительныя лампочки, безопасныя взрывчатые вещества, а также поливаютъ водой шахтенныя ходы.

Въ Россіи существуетъ нѣсколько каменноугольныхъ бассейновъ. 1) Западный (польскій, Домбровский) бассейнъ имѣетъ весьма ограниченное протяженіе. Мощность пласта доходитъ до 5 сажень; уголь относится къ числу слабоспекающихся. 2) Сѣверный или подмосковскій бассейнъ занимаетъ громадное пространство (22,000 кв. в.), но мощность пластовъ въ большинствѣ случаевъ очень мала. Уголь содержитъ много воды и золы и горитъ длиннымъ пламенемъ, годится для отопленія, нагреванія паровиковъ, для добыванія свѣтлительнаго газа и для пудлинговыхъ печей. 3) Восточный (Уральскій) бассейнъ представляетъ практическій интересъ въ мѣсторожденіяхъ, расположенныхъ по западному склону Урала (Дуневскій интересъ въ мѣсторожденіяхъ, расположенныхъ по западному склону Урала (Дуневскій интересъ въ мѣсторожденіяхъ, расположенныхъ по западному склону Урала (Дуневскій интересъ въ мѣсторожденіяхъ, расположенныхъ по западному склону Урала). Уголь не спекающійся и качествомъ выше подмосковскаго угля по меньшему содержанию воды и золы. 4) Южный или Донецкій бассейнъ (самыя важныя мѣсторожденія въ Россіи) занимаетъ площадь около 40,000 кв. верстъ. Мощность пластовъ вообще незначительная (въ среднемъ 0,8—1,1 метра, максимумъ—2,2 метра), но за то здѣсь можно встрѣтить всѣ сорта углей отъ неспекающихся пламенныхъ углей до антрацита. Приводимъ здѣсь главныя группы мѣсторожденій каменнаго угля: а) *Грушевская* группа (З. Войска Донскаго). Антрациты (прекрасныхъ свойствъ), въ которыхъ содержание углерода доходитъ до 98%. 2) *Каменская* группа (З. Войска Донскаго по сѣверному Дону). Верхніе пласты содержатъ богатые углеродомъ кузнечные угли, нижніе—полуантрацитовые угли и антрациты. 3) *Успенская* и 4) *Голубовская* (въ Славяносербскомъ уѣздѣ Екатеринос. губ.) группы содержатъ первая—чистые, сильно спекающіеся (коксовые) угли, вторая—менѣе спекающіеся. 5) *Лисичанская* (Бахмутскій уѣздъ) группа довольно богата пластами слабо спекающихся углей, годныхъ для паровиковъ, пудлингованія и газового производствъ. 6) *Никитовская* (Бахмутскій уѣздъ). Группа состоитъ изъ 7 главныхъ пластовъ, содержащихъ сильно спекающіеся угли. Большой частью уголь добывается въ видѣ мезочи и содержитъ много (до 20%) золы; потому коксованіе обыкновенно ведется съ предварительной промывкой угля. 7) Группа рѣки Кальмиуса содержитъ сильно спекающіеся угли, часто сопровождаемые желѣзными рудами. 8) Группа отдѣльныхъ мѣсторожденій по рѣкамъ казенному Торцу и Быку имѣетъ второстепенное значеніе (пламенные угли). Въ не Европейской Россіи можно указать на *Ткабульское* мѣсторожденіе около г. Кутанса, громадный *Кузнецкій* бассейнъ (мощные пласты превосходнаго угля) въ Алтайскомъ горномъ округѣ, рядъ мѣсторожденій въ восточной Сибири, на Сахалинѣ, въ Туркестанскомъ округѣ и въ Киргизскихъ степяхъ.

Цвѣтъ каменнаго угля всегда черный, черта его—чернаго или чернобураго цвѣта; большей частью онъ легко раскалывается, вслѣдствіи слоистости; иногда онъ волокнистъ и обладаетъ большимъ или меньшимъ блескомъ (блестящіе и матовые угли). Составъ его (безъ золы) колеблется между слѣдующими числами: 73—93% С, 6—4% Н, 20—3% О, 0,2—2% N; кромѣ того онъ содержитъ до 10% и болѣе золы и 1—4% воды. Зола каменнаго угля, большей частью наноснаго происхожденія, отличается отъ древесной золы преобладаніемъ сѣрнокислыхъ солей, силикатовъ и желѣзнаго колчедана; послѣдній встрѣчается отчасти въ видѣ желваковъ, но чаще въ видѣ тонкихъ или толстыхъ прослоекъ между пластами угля. Вслѣдствіе не прекращающагося процесса разложенія каменный уголь содержитъ въ себѣ газы: CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , N и др. Ближайшія составныя части каменныхъ углей неизвѣстны, такъ какъ вода, спиртъ и щелочи ничего не извлекаютъ изъ угля, эфиръ же извлекаетъ только слѣды смолистыхъ веществъ. При лежаніи на воздухѣ каменный уголь медленно окисляется, причѣмъ это окисленіе въ большихъ кучахъ угля при высокой лѣтней температурѣ и въ особенности въ присутствіи влаги и FeS_2 , можетъ дойти до самовоспламененія изнутри наружу; даже разрабатываемые пласты иногда загораются такимъ путемъ. Свойства и примѣненіе каменныхъ углей очень разнообразны; знаніе элементарнаго состава даетъ въ этомъ отношеніи мало указашій, болѣе цѣнныя данныя представляютъ собой пробы на образованіе кокса. Коксованіемъ, т. е. прокаливаніемъ безъ доступа воздуха, можно опредѣлить количество и качество выдѣляющихся газовъ и остающагося кокса. Между каменными углями встрѣчаются „изо-

мерные угли“ одинаковые по элементарному составу, но дающие выхода кокса, которые разнятся между собою на 10⁰/о.

Различают двѣ главныя группы углей: 1) тощія угли и 2) жирныя и пламенные угли. Тощія угли, иначе называемые углями съ короткимъ пламенемъ, при накаливании развиваютъ мало газовъ и горятъ короткимъ пламенемъ, они большей частью бѣдны Н и О, коксъ ихъ неспекающійся, почему ихъ называютъ также „песчаными“ углями. Они не пригодны для получения газа и кокса, хороши какъ топливо; не дымить и не даютъ копоти и воспламеняются трудно, чѣмъ другіе сорта углей. Наибольше характерными и цѣнными тощими углями являются *антрацитовыя* угли, которыми Германія бѣдна, Англія же (а въ особенности сѣверная Америка) имѣетъ громадныя залежи ихъ; они служатъ между прочимъ для приготовления водяного газа и для отопленія комнатъ (печами съ медленнымъ горѣніемъ—à combustion lente). *Жирныя* и *пламенные* угли при накаливании даютъ много газа. Жирныя угли (Рурскій бассейнъ, Гельзенкирхенъ) могутъ быть и длинно-пламенными и коротко пламенными, но выделяемые ими газы всегда богаты углеродомъ и горятъ сильно коптящимъ пламенемъ. Образующий ими коксъ (выходъ кокса—60—70⁰/о взятаго для коксованія угля) спекшейся или сплавившейся, а потому жирныя угли занимаютъ главное мѣсто въ производствѣ кокса, на который перерабатывается болѣе половины углей этого типа. Если угли длинно-пламенные, то они годны и для получения свѣтильнаго газа. Къ числу жирныхъ углей причисляется также, близко-стоящій къ бурымъ углямъ, англійскій *Кеннелскій* уголь, который богатъ смолистыми составными частями и даетъ много прекраснаго свѣтильнаго газа. Обыкновенныя, не жирныя пламенные угли (Верхняя Силезія, Рурскій бассейнъ) даютъ порошокатый и мало спекающійся коксъ, но за то много газа съ большей или меньшей свѣткостью. Лучшіе сорта, *газовые* угли, въ Германіи служатъ преимущественно для получения свѣтильнаго газа; всѣ они вполнѣ пригодны для всевозможныхъ случаевъ нагрѣванія, а именно: для пламенныхъ печей, пудлинговыхъ, фарфоро-обжигательныхъ и для топокъ паровыхъ котловъ.

Въ виду громаднаго разнообразія каменныхъ углей является весьма желательной рациональная ихъ классификація. Наиболее общепринята классификація на 5 группъ, предложенная Грисперомъ, въ основаніе которой положены слѣдующіе признаки: удѣльный вѣсъ, содержаніе углерода, отношеніе содержанія О + N къ содержанію Н, выходъ кокса и свойства послѣдняго.

У г л я и .	Уд. в.	C ⁰ /о	$\frac{O + N}{H}$	Выходъ кокса.	Свойства кокса.
Сухіе пламенные .	1,25	75—80	4—3	50—60	Неспекающ. и сохран. форму угля.
Жирныя пламенные	1,30	80—85	3—2	60—68	Слегка спекающ., порошок. сложене.
Жирныя кузнечныя	1,30	84—89	2—1	68—74	Спек. въ видѣ мелочи въ плотную массу.
Коксовыя	1,3—1,35	88—91	1,1—1	74—82	Спекается въ плотн. массу.
Тощія антрацитовыя	1,35—1,4	90—93	1	82—90	Едва спекается, часто порошокатый.

Каменные угли выпускаются въ продажу обыкновенно въ томъ видѣ, въ какомъ они были получены, иногда же ихъ сортируютъ по величинѣ кусковъ, просѣивая для удаленія мусора. Теплопроизводительная способность каменнаго угля равна 6000—8000 и больше калорій. Органическая же часть углей (т. е. не принимая въ расчетъ содержаніе золы) обладаетъ теплопроизводительной способностью до 9000 кал. и болѣе. 1 тонна угля

въ Вестфалии на копяхъ стоитъ 8—11 марокъ, въ Берлинѣ вдвое дороже. Къ сожалѣнію еще не вошло въ обычай покупать уголь, основываясь на анализѣ его (опредѣленія золы, теплопроизводительной способности, сѣры), а между тѣмъ уголь можетъ содержать 10 и болѣе % золы и 3—5% сѣры (железныи колчеданъ), которая очень вредна.

Брикеты (каменноугольные кирпичи). Получающаяся при добычаніи и сортированіи каменнаго угля каменноугольная мелочь имѣеть въ такомъ видѣ цѣхой сбытъ, поэтому ее перерабатываютъ либо на коксъ, либо на брикеты. Чтобы получить изъ угольной мелочи прочные брикеты, ее перемѣшиваютъ съ 5% какого-нибудь связывающаго, цементирующаго вещества, какъ напр. дегтя, асфальта, смолы, патоки, 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. Буроугольную мелочь, по отдѣленіи отъ нея кусковъ, сушатъ въ паровыхъ тарелочныхъ печахъ на круглыхъ съ двойными стѣнками, прогреваемыхъ паромъ пластинахъ, 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%; затѣмъ прессуютъ въ прочныхъ стальныхъ формахъ Экстеровскаго прессы подъ давленіемъ 1000—1500 атмосферъ (съ охлажденіемъ водой) при температурѣ въ 75°; при этомъ смола бураго угля цементируетъ всю массу въ прочные брикеты. Брикеты, спрессованные изъ невысушеннаго угля, легко крошатся; впрочемъ и вполнѣ высушенные брикеты также мало прочны. Въ Саксоніи и Тюрингіи ежегодно производится до 3 мил. тоннъ такихъ буроугольныхъ брикетовъ; ими весьма охотно пользуются для комнатнаго отопленія въ виду дешевизны ихъ и возможности болѣе опрятно производить топку помѣщеній. Теплопроизводительная способность ихъ доходитъ до 5000 калорій. Недавно стали формовать въ брикеты высушиваемыи и спрессовываемыи также и древесныя опилки.

Статистика. Годичное производство каменныхъ и бурыхъ углей равнялось въ Англіи въ 1898 г.—205,3 мил. тоннъ (только каменный уголь), а въ 1875 г.—134 мил. тоннъ.

въ Соединенныхъ Штатахъ въ 1898 г.—189,5 мил. тоннъ (изъ этого числа 48 мил. тоннъ антрацита въ Пенсильваніи), а въ 1874 г.—46 мил. тоннъ;

въ Германіи въ 1898 г.—128 мил. тоннъ (изъ нихъ 32 мил. тоннъ бураго угля) а въ 1874 г.—47 мил. тоннъ;

въ Австро-Венгріи въ 1897 г.—36 мил. тоннъ (изъ нихъ 24,5 мил. тоннъ бураго угля)

во Франціи въ 1898 г.—32 мил. тоннъ (большей частью на сѣверѣ Франціи);

въ Бельгіи въ 1898 г.—22 мил. тоннъ;

въ Россіи въ 1898 г.—12,35 мил. тоннъ (въ Донецкомъ бассейнѣ—7,6 мил. тоннъ, въ Дюбровскомъ—4,1 мил. тоннъ); въ 1855 г. въ Россіи было добыто всего 156,000 тоннъ.

Наибольшее возрастаніе добычи каменнаго угля наблюдается въ теченіи послѣднихъ 20 лѣтъ въ Соединенныхъ Штатахъ, а затѣмъ въ Германіи. Цѣнность добытаго въ Германіи каменнаго угля въ 1898 году въ размѣрѣ 96 мил. тоннъ равнялась 710 мил. марокъ, цѣнность 32 мил. тоннъ бураго угля—73 мил. марокъ. Добыча каменнаго угля почти цѣлкомъ идетъ на удовлетвореніе внутренняго потребленія; хотя небольшая часть каменнаго угля вывозится изъ страны, но зато существуетъ значительный ввозъ бураго угля изъ Богеміи. Расходъ угля на одну голову населенія въ годъ равенъ 2¼ тоннамъ (въ Англіи вдвое больше), причеиъ только ¼ этого количества идетъ на домашнее отопленіе.

Ввозъ въ Россію иностраннаго угля затрудненъ довольно высокой таможеннои пошлиной; тѣмъ не менѣе въ 1898 году было ввезено 3 мил. тоннъ угля и кокса. На одного жителя въ годъ приходится около 8 пудовъ угля (2/3 тонны). По вычисленіямъ Нассе запасы каменнаго угля (считая ихъ до предѣльной глубины, дальне которой разработка становится невозможной) составляютъ 200,000 мил. т. въ Англіи, 112,000 мил. т. въ Германіи, 360,000 мил. т. во всей Европѣ, сверхъ того 684,000 мил. т. въ Соединенныхъ Штатахъ. Запасъ каменнаго угля въ Донецкомъ бассейнѣ опредѣляется въ 15,000 мил. тоннъ.

Приборы для сожиганія топлива.

Полученіе тепла и его утилизація производится въ печахъ, которыя раздѣляются на:

1. *Печи безъ рѣшетки*, въ которыхъ топливо смѣшивается съ нагреваемымъ веществомъ; сюда относятся *шахтенныя* печи для металлургическихъ цѣлей, какъ, напр., доменные печи; многія печи для обжиганія из-

вести, кольцеобразныя печи, этажныя печи Дитца. Во многихъ изъ этихъ случаевъ имѣется въ виду также и химическое дѣйствіе топлива, какъ, напр., возстановительное дѣйствіе его въ домнахъ на руды.

2. *Печи съ колосниковой рѣшеткой:* а) *пламенные печи* горизонтальныя и вертикальныя: нагреваемое тѣло приходитъ здѣсь въ соприкосновеніе только съ горящими газами, которыя проходятъ или въ горизонтальномъ направленіи, или въ вертикальномъ (сверху внизъ или обратно); сюда относятся пудлинговыя печи, содоплавильныя, известеобжигательныя, печи для обжиганія глиняныхъ издѣлій, фарфора и т. д. б) *печи съ отдѣльнымъ нагревательнымъ помещеніемъ;* печи для нагреванія ретортъ, котловъ, муффелей разныхъ типовъ; въ этихъ печахъ нагреваемое тѣло помещается 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 топki съ колосниковой рѣшеткой—А, 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—i слегка выпуклый.

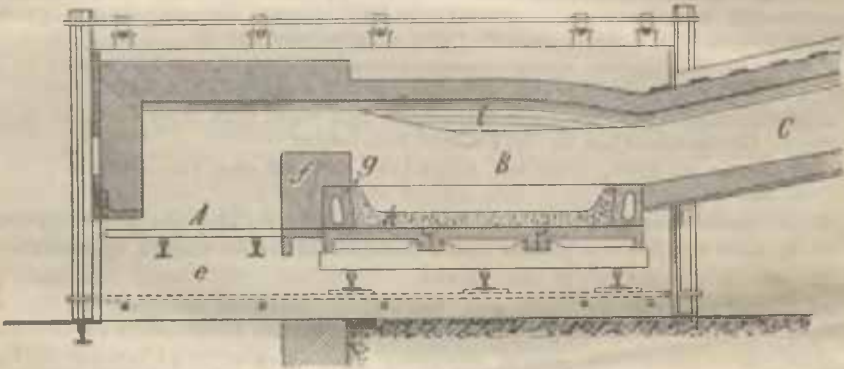


Рис. 3.

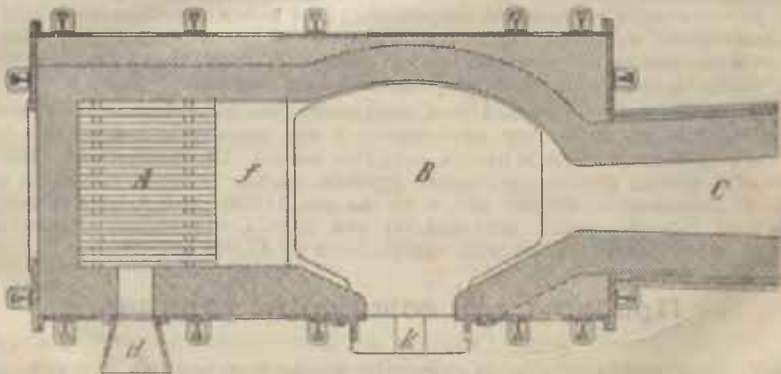


Рис. 4.

Плоская рѣшетка представляетъ собою рѣшетчатую поверхность, составленную изъ желѣзныхъ прутьевъ (колосниковъ), на которой горитъ слой топлива. Небольшія рѣшетки дѣлаютъ изъ желѣзныхъ, большія—составляютъ изъ ряда параллельно положенныхъ чугунныхъ (рѣже желѣз-

ныхъ) брусевъ, *колосниковъ*, которые какъ то показано на рисункѣ, лежатъ своими концами на двухъ полосахъ. Необходимый для горѣнія воздухъ поступаетъ снизу черезъ зольникъ и затѣмъ проходитъ черезъ угольный слой; 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 каменного угля) площадь прозоровъ должна равняться $\frac{1}{3}$ общей поверхности рѣшетки; при другихъ, напр., многоугольныхъ формахъ колосниковъ, она можетъ быть немного болѣе; но такіе колосники трудно очищаются отъ шлаковъ.

Поступающіе съ рѣшетки горячіе газы проходятъ надъ порогомъ, сдѣланнымъ изъ огнеупорныхъ кирпичей и отдѣляющимъ рѣшетку отъ пода; благодаря суженію поперечнаго сѣченія у порога горячіе газы хорошо перемѣшиваются съ воздухомъ, подобно тому, какъ это достигается въ ламповыхъ стеклахъ суженіемъ послѣднихъ. Печной *подъ* состоитъ изъ толстыхъ чугунныхъ плитъ и полого чугуннаго 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 много окиси 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—горячіе газы или воздухъ. Пространство надъ *подомъ* должно быть достаточно широкимъ, дабы достигался „свободное развитие пламени“, т. е. полное сгораніе.

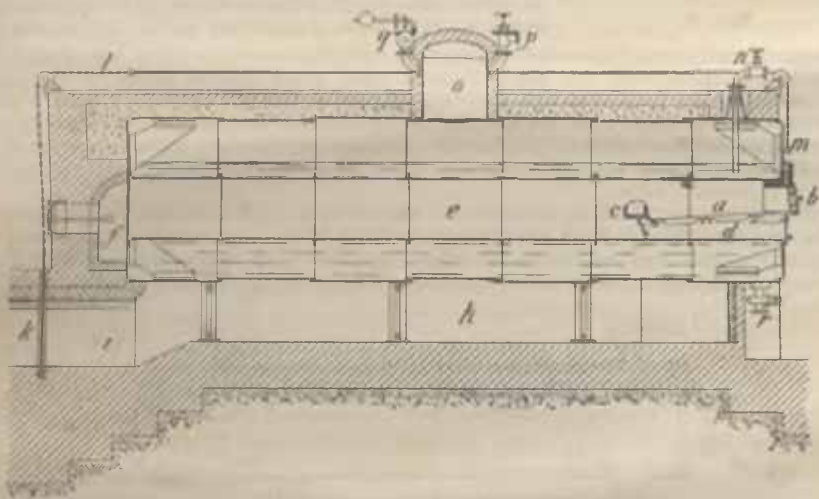


Рис. 5.

Газообразные продукты горѣнія, состоящіе изъ 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 (SO_2) въ высшіе слои атмосферы. Всасывающее дѣйствіе трубы (тяги) обуславливается теплотой дымовыхъ газовъ, которые, расширяясь, производятъ тягу; сила тяги возрастаетъ пропорціонально корню квадратному изъ разности температуръ наружнаго воздуха и газовъ, находящихся въ трубѣ, и пропорціонально корню квадратному изъ высоты трубы. Тягѣ оказываетъ противодействие значительное треніе газовъ о стѣнки каналовъ 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 вводятъ въ дымовую трубу—трубу парового эжектора, или же вдуваютъ струю воздуха снизу изъ подъ колосниковъ. Для правильнаго регулированія тяги и притока воздуха служатъ заслонка (дымовой клапанъ) въ дымовомъ каналѣ, а главнымъ образомъ задвижная дверка, закрывающая зольникъ.

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 двухтопочныхъ котловъ, которые представляютъ собой цилиндрическіе, лежачіе, 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 разрез *двух-топочного котла* съ внутренней топкой. Какъ самый котель, такъ и обѣ пролетныя жаровыя трубы склепаны

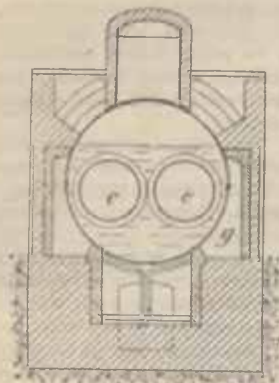


Рис. 6.

производится при помощи дымовой заслонки *k*, прикрѣпленной къ цѣпи *l* *m*. Самый низкій допускаемый уровень воды въ котлѣ долженъ быть выше *огневоы лини*, т. е. наивысшей черты, охватываемой пламенемъ или горячими газами; указателемъ уровня служитъ *водотурная 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*; *спусковой кранъ* *r* служитъ для выпускающаго остаточнаго содержимаго котла.

Въ паромъ клапанѣ *o*, собирающемъ образующійся паръ, имѣется предохранительный клапанъ, запираемый пружиной или грузомъ; клапанъ этотъ открывается автоматически, когда внутреннее давленіе пара перейдетъ извѣстные предѣлы. Для предупрежденія слишкомъ высокаго подъема температуры въ котлѣ применяется другого рода предохранительная мѣра при

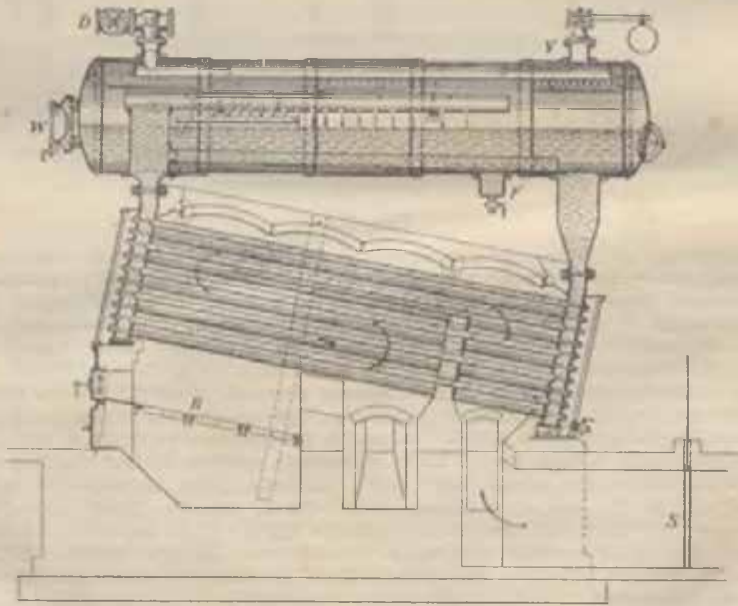


Рис. 7.

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 охлаждения) оболочкой.

Для получения пара высокаго давленія, въ 8 и болѣе атмосферъ, служатъ водотрубные котлы, въ которыхъ пламя обогрѣваетъ гораздо большую нагревательную поверхность и бла-

годаря этому паръ получается въ нихъ быстрѣе, чѣмъ въ цилиндрическихъ котлахъ. Комбинацію обоихъ описанныхъ типовъ представляетъ котель Штейнмюллера (рис. 7). Питательная вода поступаетъ черезъ питательный клапанъ (не изображенный на рисункѣ) въ верхній котель, стекаетъ по вертикальнымъ трубамъ въ нижній трубчатый котель—рядъ *кипятильныхъ* трубокъ, выходящихъ съ обѣихъ сторонъ въ водяныя камеры—и поднимается слѣва наверхъ; вслѣдствіе наклоннаго положенія трубъ достигается усиленная циркуляція воды, а потому и быстрое поступленіе вверхъ пузырьковъ пара. Въ верхнемъ котлѣ паръ отдѣляется отъ воды и поступаетъ въ сухомъ видѣ къ паровому вентилю D. Нагрѣваніе нижняго котла производится топкой K: 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 отсѣдаютъ 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 утилизаціи теплопроизводительности топлива; равнымъ образомъ выпускаемые топочныя газы должны содержать по возможности незначительное количество дыма и сѣристой кислоты. И та, и другая цѣль достигается въ настоящее время далеко не вполне. Дымъ состоитъ изъ мелкихъ частичекъ твердаго угля, перемѣшанныхъ съ парами дегтя и легкой золой; онъ образуется отъ неполнаго сгоранія углеводородовъ, которые выдѣляются въ газообразномъ видѣ изъ углей при сухой перегонкѣ послѣднихъ. Чѣмъ жирнѣе и богаче газомъ угли, тѣмъ легче они коптятъ: столь распространенное на практикѣ періодическое забрасываніе топлива также благоприятствуетъ увеличенію дыма. При новой загрузкѣ свѣжаго топлива и при наступающей немедленно сухой перегонкѣ послѣдняго, топка сильно охлаждается и иногда до того, что пламя тухнетъ; развивающіеся въ громадномъ количествѣ горючіе газы сгораютъ не вполне, отчасти вслѣдствіе недостатка въ воздухѣ, отчасти вслѣдствіе низкой температуры—и труба дымитъ. Притокъ холоднаго воздуха черезъ открытую дверку топки или сзади порога несколько не помогаетъ; лишь послѣ того какъ печь снова нагрѣлась, труба перестаетъ усиленно дымить.

Потеря въ теплопроизводительности топлива благодаря образованію копоти не особенно велика, но она возрастаетъ, когда кромѣ того съ дымомъ уходитъ несорѣвшіе газы. Гораздо большія потери тепла происходятъ обыкновенно въ топкахъ съ колосниками всякихъ системъ, вслѣдствіе доступа въ печь избытка воздуха. При правильномъ веденіи топки воздухъ впускается въ вдвое большемъ противъ теоретическаго количествѣ, въ большинствѣ же случаевъ воздуха впускаютъ гораздо больше. Излишній воздухъ или притекаетъ черезъ колосники, въ томъ случаѣ, когда угли значительно уже выгорѣли надъ рѣшеткой, или еще въ большемъ количествѣ поступаетъ черезъ открытыя дверцы или черезъ щели въ печныхъ ходахъ. Весь воздухъ, не принимающій участія въ горѣніи, забираетъ тѣмъ не менѣе съ собою тепло и уноситъ его черезъ трубу безъ всякой пользы для отопленія.

Забрасываніе топлива на плоскую рѣшетку должно производиться возможно чаще и равномернѣе небольшими количествами угля въ кускахъ небольшой величины. Теоретически самой совершенной въ этомъ отношеніи является непрерывная засыпка угля съ помощью механическихъ приспособленій, подвижныхъ цѣпныхъ рѣшетокъ, сотрясающихся колосниковъ, или особыхъ приспособленій для непрерывнаго разбрасыванія углей по рѣшеткѣ. Нѣкоторыя изъ такихъ приспособленій оказались удобными на практикѣ, въ большинствѣ же случаевъ они часто подвергаются порчѣ, мало производительны и затрудняютъ удаленіе шлаковъ. Чтобы уничтожить охлажденіе топки, лучше всего (но практически невыполнимо) было бы проводить воздухъ сквозь угли сверху внизъ. Рѣшетки Шульца, этажныя рѣшетки даютъ возможность доставлять на рѣшетку свѣжій слой углей подъ горячіе уже угли, вслѣдствіе чего образующіеся углеводороды должны проходить черезъ слой раскаленныхъ углей. Нѣкоторые предлагаютъ предварительно подогрѣвать угли или проводить нагрѣтый воздухъ по полямъ колосникамъ прямо за порогъ печи (трубчатые колосники Кадди) и т. д.

Непрерывная засыпка углей идетъ проще и даетъ хорошіе результаты при употребленіи *ступенчатыхъ* и вообще *наклонныхъ* рѣшетокъ. Ступеньчатая или лѣстничная

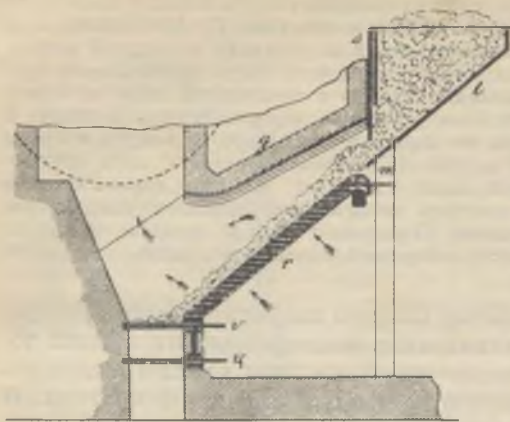


Рис. 8.

ными для сжигания топлива имѣютъ топки Тен-Бринка, Доннееля, Шомбурга, Карю и т. д.

Еще въ периодѣ опытовъ находится сжиганіе каменногоугольной пыли, дуваніемъ ея подъ 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 нефть.

Задача рациональнаго сжиганія угля (въ соответственныхъ заводскихъ печахъ), безъ излишняго притока воздуха и безъ образованія дыма,—еще не рѣшена и едва-ли можетъ быть разрѣшена вполне. Большое разнообразіе въ качествахъ углей и требуемая иногда усиленная дѣятельность печей существенно затрудняютъ рѣшеніе этого вопроса.

Только тощіе угли и коксъ сгораютъ обыкновенно безъ дыма, но они также требуютъ притока избытка (противъ теоріи) воздуха, дороже и менѣе пригодны для котельныхъ топокъ и пламенныхъ печей, чѣмъ пламенные угли. Неудобства, причиняемые копотью, могутъ быть устранены путемъ запрещенія употреблять пламенные угли въ тѣхъ случаяхъ, когда это позволяютъ цѣны на топливо. При оталливаніи коксомъ одновременно устраняется и вредъ, приносимый сѣрнистой кислотой, которая теперь въ громадныхъ количествахъ выпускается изъ трубъ въ атмосферу, и составляетъ въ современныхъ промышленныхъ городахъ болѣе важное зло, чѣмъ относительно безвредная копоть.

Полезное дѣйствіе котельной топки опредѣляется количествомъ пара, образуемаго при сжиганіи въ топкѣ 1 кгр. угля. Такъ какъ для обращенія 1 кгр. воды въ паръ подъ давленіемъ нѣсколькихъ атмосферъ ¹⁾, въ среднемъ требуется 600—650 калорій, 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. Большая часть этой потери составляетъ то тепло, которое уносится съ дымомъ въ трубу; небольшую часть потери составля-

рѣшетка (рис. 8) состоитъ изъ плоскихъ колосниковъ, расположенныхъ другъ надъ другомъ въ видѣ лѣстницы; изъ воронки *г* съ заслонкою *з* угли постоянно скатываются внизъ (причемъ они должны быть въ кускахъ одинаковой величины и не спекаться); по временамъ необходимо кочергой проталкивать угли въ *т* и между колосниками. Внизу эта рѣшетка закапчивается двойной задвигной рѣшеткой *в* и *в*₁, которая облегчаетъ удаленіе золы, не вводя избытка воздуха; воздухъ, такимъ образомъ, вынужденъ проходить исключительно черезъ ступеньчатые колосники. Эта топка часто употребляется для тощихъ углей, въ особенности же для ильменскихъ землистыхъ бурыхъ углей; для внутреннихъ топокъ она слишкомъ объемиста. Другіе типы удобныхъ, но сложныхъ наклонныхъ рѣшетокъ съ остроумными приспособле-

¹⁾ По Ренью 1 кгр. воды при 0° для обращенія въ паръ температуры *t*⁰ требуетъ затраты 605,5 + 0,305 *t* 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.

ютъ несгорѣвшіе газы (СО), сажа и тепло, уходящее съ золой; наконецъ, значительное количество тепла теряется черезъ лучеиспусканіе и теплопроводность.

Въ случаѣ идеальнаго горѣнія чистый углеродъ долженъ дать топочный газъ, состоящій изъ 79 объема. % N и 21 объема. % CO₂, 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. % CO₂ 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 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., эти газы содержатъ 10 об. % CO₂, 11 об. % O и 79 об. % N или на 100 гр. CO₂—80 гр. O и 503 гр. N, то на 1 кгр. сгорѣшаго угля (съ содержаніемъ C=80%) въ трубу поступаетъ: 2,93 кгр. CO₂, 2,35 кгр. O и 14,74 кгр. N. Если температура газовъ при этомъ—200° Ц. (т. е. на 200° выше, чѣмъ температура вводимаго въ топку воздуха), то потеря въ теплѣ равна:

	Теплоемкость.	Температура.	
2,93 кгр. CO ₂	× 0,24	× 200°	= 140,6 кал.
2,35 " O	× 0,22	× 200°	= 103,4 "
14,74 " N	× 0,25	× 200°	= 737,0 "
Итого . . .			981,0 кал.

Если теплопроизводительная способность угля=7500 кал., то эта потеря составляетъ 13%; такая потеря въ большинствѣ случаевъ необходима для поддержанія тяги. Если газы выходятъ изъ трубы съ температурой=300°, то потеря въ теплѣ уже будетъ=19,5%. Съ пониженіемъ содержанія CO₂ до 5%, т. е. при сжиганіи топлива съ четвернымъ количествомъ вычисленнаго воздуха, потеря для температуры въ 200° составляетъ 25,7%, а для 300° 38,5% общей теплопроизводительности угля. Эти числа приблизительны, такъ какъ не принято во вниманіе содержаніе въ углѣ водорода. Обыкновенно потери тепла опредѣляютъ по содержанію углекислоты (п об. %) въ дымовыхъ газахъ, по формулѣ Лунге: для 1 кгр. сожженного угля потеря=1,854 t × 0,45 + 1,854 t × $\frac{100-p}{11}$ × 0,31 кал.

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 CO ₂	8,4 об. %	4,8 об. %
Температура дым. газовъ	240° С.	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) СО 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 исполнители и дѣлаются опредѣленія содержанія углекислоты и температуры, то значительныя потери тепла несомнѣнно могутъ быть устранены.

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. Пароходы на Каспійскомъ морѣ и на Волгѣ,

локомотивы и многія фабрики въ южной Россіи и приволжскихъ губерніяхъ топятъ мазутомъ. Подобное топливо доставляетъ также американская нефть и германскіе парафиновые заводы; каменноугольный же деготь менѣе пригоденъ въ этомъ отношеніи. Мазуть или нефть доставляется въ топку въ распыленномъ видѣ при помощи пульверизатора (*форсулки*), который состоитъ изъ двухъ вставленныхъ одна въ другую трубокъ; по внутренней трубкѣ протекаетъ нефть, по наружной же проходитъ струя пара, 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 калорій и объемъ ея меньше; кромѣ того оно не даетъ золы и требуетъ меньшаго персонала истопниковъ. Морскія министерства многихъ странъ заняты въ настоящее время вопросомъ о введеніи жидкаго топлива на броненосцахъ и торпедныхъ лодкахъ; на нѣкоторыхъ нѣмецкихъ военныхъ судахъ уже примѣняется для этой цѣли бурогоугольный деготь. Главный недостатокъ жидкаго топлива въ данномъ случаѣ—возможность легкаго воспламененія при паденіи на него боевыхъ зажигательныхъ снарядовъ.

Спиртъ представляетъ собой также жидкое топливо, но вслѣдствіе дороговизны примѣненіе его весьма ограничено; онъ употребляется для данной цѣли только въ домашнемъ хозяйствѣ.

С. Газообразное топливо. Газовое отопленіе.

Обыкновенное отопленіе углемъ сопряжено съ однимъ крупнымъ недостаткомъ, а именно: для полнаго сгоранія топлива требуется неизбѣжно значительный избытокъ воздуха, причиняющій большой расходъ тепла; между тѣмъ при сжиганіи газовъ, которые легко могутъ быть перемѣшиваемы съ воздухомъ, избытокъ послѣдняго можно довести до минимума. Обыкновенно при этомъ затрачиваютъ всего отъ 1,1 до 1,3 вычисленнаго количества воздуха. Кромѣ того, газовое отопленіе имѣетъ еще и слѣдующія преимущества:

а) какъ горючіе газы, такъ и воздухъ потребный для сгоранія легко могутъ быть предварительно нагрѣты, вслѣдствіе чего достигается весьма высокая температура горѣнія, даже при употребленіи плохого топлива (Сименсовскіе собиратели тепла).

б) легкое регулированіе горѣнія: смотря по надобности пламя можно дѣлать или окислительнымъ или восстановительнымъ.

в) горѣніе происходитъ гораздо чище; пламя не содержитъ ни золы, ни копоти и можетъ непосредственно соприкасаться съ такими предметами, какъ стекло, фарфоръ и др.

Должно впрочемъ замѣтить, что устройство газоваго отопленія стоитъ довольно дорого, такъ что оно примѣняется только въ большихъ заводскихъ предпріятіяхъ.

Воздушный или генераторный газъ.

Первымъ поводомъ къ устройству газоваго отопленія послужили опыты Фабера Дюфора, въ Вассеральфингенѣ, въ 1837 году, который при-

мѣнилъ для нагрѣванія колошниковые газы, богатые окисью углерода; составъ этихъ газовъ былъ изслѣдованъ Бунзенемъ. Опыты Бишофа (въ Мѣгдешпрингѣ въ 1839 г.) привели къ полученію газа (независимо отъ доменныхъ печей), богатаго окисью углерода—воздушнаго или генераторнаго газа. Воздушный газъ, представляющій собою главнымъ образомъ смѣсь окиси углерода и азота, получается въ особыхъ топкахъ—генераторахъ или газопроизводителяхъ—не полнымъ сжиганіемъ высококачественнаго и раскаленнаго слоя угля при помощи воздуха (*первичный воздухъ*); этотъ генераторный газъ проводится въ настоящее топочное пространство, гдѣ собственно и происходитъ сгораніе его въ углекислоту при помощи новаго количества воздуха (*вторичный воздухъ*).

Этотъ новый видъ топлива получилъ болѣе широкое примѣненіе, благодаря новому изобрѣтенію В. и Фр. Сименсовъ, а именно—изобрѣтенію *регенераторовъ* или собирателей тепла, которые, забирая тепло отходящихъ изъ печи топочныхъ газовъ, отдаютъ его горючимъ газамъ и воздуху, потребному для ихъ сжиганія и такимъ образомъ нагрѣваютъ ихъ передъ вступленіемъ въ топочное пространство. Въ настоящее время такое газовое отопленіе широко и съ большимъ успѣхомъ примѣняется на заводахъ свѣтлignaго газа, въ металлургіи (для плавленія и свариванія металловъ), для обжиганія стронціанита, извести, въ керамикѣ и во многихъ другихъ производствахъ.

Получающійся при сжиганіи кокса въ недостаточномъ количествѣ воздуха, 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 даютъ 41,6 об. CO на 79,2 об. N или 34,4% на 65,6%.

При приготовленіи генераторнаго газа углеродъ долженъ сгорать въ окисъ углерода, а не въ углекислоту; для достиженія этого необходимо, чтобы слой, черезъ который протекаетъ первичный воздухъ, былъ достаточно высокъ и сильно раскаленъ. При температурѣ ниже 1000° даже при избыткѣ угля получается исключительно углекислота, которая только при бѣломъ каленіи реагируетъ съ углеродомъ и даетъ окисъ углерода; если же слой угля наваленъ до бѣла въ мѣстѣ притока воздуха, то даже при избыткѣ послѣдняго образуется исключительно окисъ углерода. На практикѣ генераторный газъ всегда содержитъ нѣсколько процентовъ углекислоты и тѣмъ болѣе, чѣмъ холоднѣе идетъ генераторъ; наряду съ возрастаніемъ количества углекислоты возрастаетъ и нормальное содержаніе азота. При полученіи генераторнаго газа, изъ всей теплоты горѣнія углерода выдѣляется только 30%—2440 кал. изъ 8140. Если бы эта часть тепла терялась, то генераторное отопленіе оказалось бы мало экономнымъ, но при правильномъ веденіи генератора теряется только малая часть этой теплоты „газованія“ и потери эта можетъ быть легко покрыта путемъ возможно совершеннаго использованія получающагося горячаго газа.

Существуетъ различіе между генераторнымъ газомъ изъ кокса или древеснаго угля и газомъ изъ сырыхъ горючихъ матеріаловъ—каменнаго и бурого угля, торфа и дерева. Газъ изъ кокса, примѣняемый исключительно на заводахъ свѣтлignaго газа, содержитъ кромѣ окиси углерода и азота еще около 2—6% по объему углекислоты. Генераторы ведутся горячимъ ходомъ, вся теплота газовой выдѣляется въ генераторахъ и свѣтлignyй газъ выходитъ изъ реторта съ температурой въ 500°—1000°. Чтобы не потерять эту теплоту, генераторы строятъ рядомъ съ газовой печью. Весьма часто для умѣренія „горячаго хода“ и слѣдовательно для

сохранения генератора, въ него впускаютъ вмѣстѣ съ первичнымъ воздухомъ нѣсколько водяного пара, вслѣдствіе чего образуется съ поглощеніемъ тепла водяной газъ (см. смѣшанный газъ).

Генераторный газъ изъ каменнаго угля чаще всего примѣняется въ металлургіи и стеклодѣліи; для него обыкновенно употребляются песпекающіеся каменные угли. Сначала уголь въ генераторѣ подвергается сухой перегонкѣ и продукты этой перегонки—водородъ, метанъ, этиленъ и пары дегтя—смѣшиваются съ генераторнымъ газомъ, получающимся при собственномъ газообразованіи (сжиганіи С въ СО), благодаря чему значительно возрастаетъ теплопроизводительная способность газа. При газообразованіи происходитъ выдѣленіе тепла, а при сухой перегонкѣ поглощеніе—весьма важный процессъ,—вслѣдствіе котораго генераторъ имѣетъ „холодный ходъ“ и, дѣлаящаяся при этомъ скрытой, теплота, переходитъ съ продуктами сухой перегонки (Н, СН₄ и т. д.) въ топочное пространство и выдѣляется тамъ при горѣніи газа. Бурые угли, торфъ и даже дерево (опилки и стружки) даютъ хорошій газъ, но при большомъ содержаніи воды въ топливѣ температура генератора можетъ настолько понизиться, что въ газѣ оказывается большое содержаніе углекислоты. Изъ генератора газы выдѣляются съ довольно низкой температурой 300°—600°, благодаря чему проведеніе ихъ по длиннымъ каналамъ (что часто бываетъ необходимо) не сопровождается значительной потерей тепла.

Генераторный газъ изъ кокса (I) и газъ изъ каменнаго угля (II) имѣютъ, напр., такой составъ (въ процентахъ по объему):

	СО	Н	СН ₄	СО ₂	О	Н
I	25,7	0,7		4,0	0,6	69 = 100,0
II	23,7	6,5	1,9	5,3		62,6 = 100,0

1 куб. метръ 1-го газа съ 26,4 об. % горючихъ составныхъ частей обладаетъ теплопроизводительной способностью въ 785 кал., 2-го же газа съ 32,1 об. % горючихъ составныхъ частей—въ 1000 кал. Одинъ килограммъ кокса, каменнаго угля и бурого угля даетъ соответственно 6, 4 и 2—3 куб. метра генераторнаго газа.

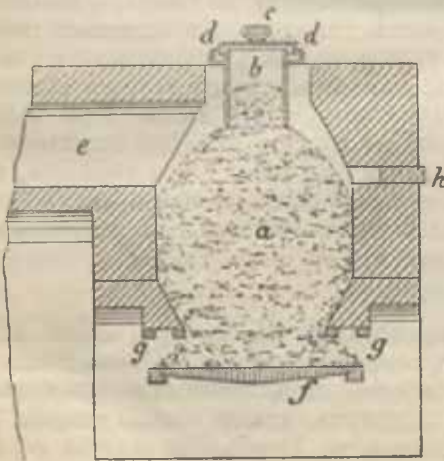


Рис. 9.

Генераторная печь состоитъ изъ 1) генератора, 2) газоотводнаго канала, 3) нагрѣвательнаго пространства, 4) собирателя тепла (регенератора, рекуператора), 5) дымовой трубы. Генераторъ *a* (рис. 9) представляетъ шахту, наполненную углемъ, который загружается черезъ желѣзную воронку *b*: воронка эта закрывается герметически крышкой *c*, входящей своими краями въ желобъ *dd*, наполненный пескомъ; чаще примѣняютъ (лучше дѣйствующую) воронку съ двойнымъ затворомъ (рис. 10), которая позволяетъ производить загрузку безъ потери газа. Снизу находится колосниковая рѣшетка *f*, которую можно очищать отъ шлаковъ черезъ боковыя отверстія *g*. Часто, для улучшенія условий образованія газа, снизу вдуваютъ воздухъ. Чтобы устранить бесполезное прохожденіе воздуха по стѣнкамъ шахты, послѣднюю суживаютъ книзу. Образующійся газъ уходитъ черезъ каналъ *e*; отверстие *h* служитъ для перемѣшанія углей кочергой.

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

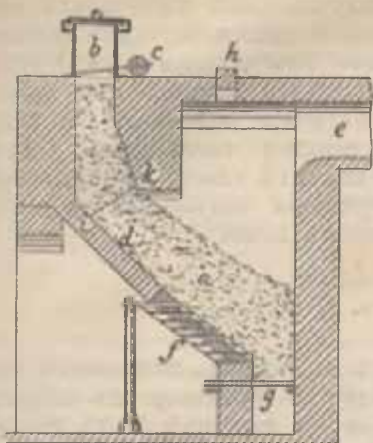


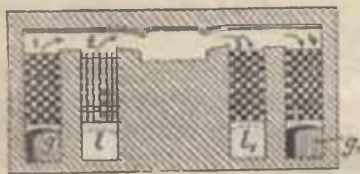
Рис. 10.

Генераторъ со ступенчатой рѣшеткой (рис. 10) служитъ обыкновенно для превращенія въ газъ плохихъ и порошковатыхъ сортовъ бурого угля и торфа. Топливо скатывается внизъ по стѣнкѣ *d* къ ступенчатымъ колосникамъ, которые заканчиваются внизу небольшой плоской, рѣшеткой; газъ выдѣляется черезъ трубу *e*. Если предстоитъ отводить газъ по длиннымъ каналамъ, то весьма часто генераторъ охлаждаемъ введеніемъ въ него водяного пара, (напримѣръ ставятъ подъ рѣшеткой ящикъ съ водою). Весьма часто нѣсколько генераторовъ питаютъ одну печь.

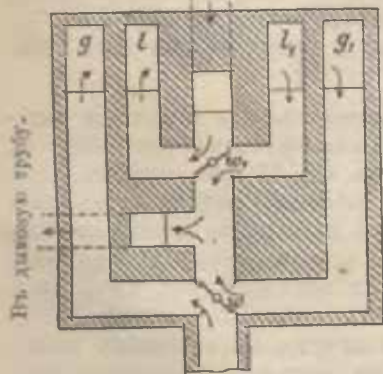
Генераторный газъ идетъ затѣмъ по длиннымъ или короткимъ каналамъ въ нагревательное пространство, куда также приводится по второму каналу „вторичный воздухъ“. Для болѣе тщательнаго перемѣшиванія газа съ воздухомъ входныя отверстия обоихъ каналовъ помѣщаются въ известномъ относительномъ положеніи, такъ чтобы происходило полное сгораніе газа. Передвигая заслонку, можно легко сдѣлать пламя окислительнымъ или восстановительнымъ. 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 нагреванія вторичнаго воздуха, а также и генераторнаго газа. Благодаря этому во первыхъ достигается большая экономія топлива и во вторыхъ—въ печи получается болѣе высокая температура. Сименсовскіе 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 1 и 2, и отдаютъ свою теплоту кирпичамъ; черезъ нѣкоторое время эти газы направляютъ во вторую пару камеръ (3 и 4), передъ этимъ охладившуюся, тогда какъ черезъ первую и вторую камеры начинаютъ проходить генераторный газъ и снаружи вторичный воздухъ, которые, нагреваясь, поступаютъ затѣмъ въ печь; такимъ образомъ обѣ

Рис. 11.



Газъ.



Воздухъ.
Рис. 12.

пары камеръ работаютъ попеременно. Газопроводные каналы, соединяющіе между собой генераторъ, регенераторы, нагревательное пространство и трубу, такъ расположены, чтобы, чередуясь два клапана *w* и *w'* (рис. 12) или лучше вентиль съ водянымъ запоромъ, можно было попеременно направлять газы въ каналы *g* и *l* или *g1* и *l1*. Эти регенераторы имѣютъ тотъ недостатокъ, что кирпичныя рѣшетки съ теченіемъ времени засориваются золою и дегтемъ и что желѣзные клапаны не переносятъ слишкомъ горячаго газа; поэтому они болѣе удобны при генераторахъ съ холоднымъ ходомъ и длинными газопроводами.

Если генераторъ имѣетъ горячій ходъ, то целесообразнѣе примѣнять вмѣсто 4 камеръ 2-хъ камерные воздухонагреватели, такъ называемые *рекуператоры*, системъ Понсара, Незе и др. Отходящіе газы 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 нагреванію. Предварительное же нагреваніе (въ сущности горячаго) генераторнаго газа въ данномъ случаѣ не примѣняется. По этой системѣ всѣ три тока газовъ идутъ всегда по одному и тому же направленію, такъ что клапаны, переменяющіе направленіе, являются излишними. Такая система топокъ примѣняется вообще на газовыхъ заводахъ, для варки стекла въ ваннахъ и потому будетъ подробнѣе описана въ соответственномъ мѣстѣ.

Колошниковые (доменные) газы. Газъ, получающійся въ домнахъ при возстановленіи окиси желѣза углемъ, въ существенныхъ чертахъ, напоминаетъ генераторный газъ, но содержитъ болѣе (въ среднемъ 10%) углекислоты и обладаетъ меньшей теплопроизводительной способностью; кромѣ того весьма неудобнымъ обстоятельствомъ является содержаніе въ немъ колошниковой пыли. Газъ, забираемый въ верхней части домы, богаче содержаніемъ углекислоты, чѣмъ изъ болѣе низкихъ слоевъ ея. Колошниковые газы служатъ обыкновенно для нагрѣванія вдуваемого въ домцу воздуха (см. подробности въ статьѣ о доменныхъ печахъ).

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) въ серединѣ 70-хъ годовъ американцемъ Лове. Въ Соединенныхъ Штатахъ наряду съ залежами хорошихъ газовыхъ углей находятся большія залежи антрацита, а также богатыя нефтяныя мѣсторожденія; изъ антрацита получаютъ водяной газъ, безвѣтное пламя котораго дѣлаютъ свѣтищимся, карбюрируя газъ нефтяными остатками (см. свѣтильный газъ).

Водяной паръ и углеродъ при 1000°—1200° реагируютъ съ образованіемъ равнаго числа молекулъ водорода и окиси углерода $C + H_2O = CO + H_2$, тогда какъ при болѣе низкой температурѣ образуется также и углекислота $C + 2H_2O = CO_2 + 4H$. 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“, „газованіе“. Угли при этомъ, благодаря затратѣ тепла, сильно охлаждаются и черезъ нѣкоторое время должны быть вновь раскалены вдуваніемъ воздуха; такимъ образомъ работа ведется попеременно. Водяной и генераторный газъ собираютъ отдѣльно.

Рис. 13 (по Лангеру) представляетъ аппаратъ для полученія водяного газа по системѣ Бласса. Коксъ загружаютъ въ желѣзный генераторъ А, 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 g открытъ для выхода образующагося водяного газа. Такъ какъ послѣдній выходитъ очень горячимъ, то вентиль охлаждають водой. Холодное дутье продолжается 5 минутъ, горячее—10 минутъ. Перестановку всѣхъ вентиляхъ производитъ одинъ рабочій, вращая вправо или влѣво ручное колесо H. E—воронка для загрузки, K—круговая труба для охлаждения (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, за-

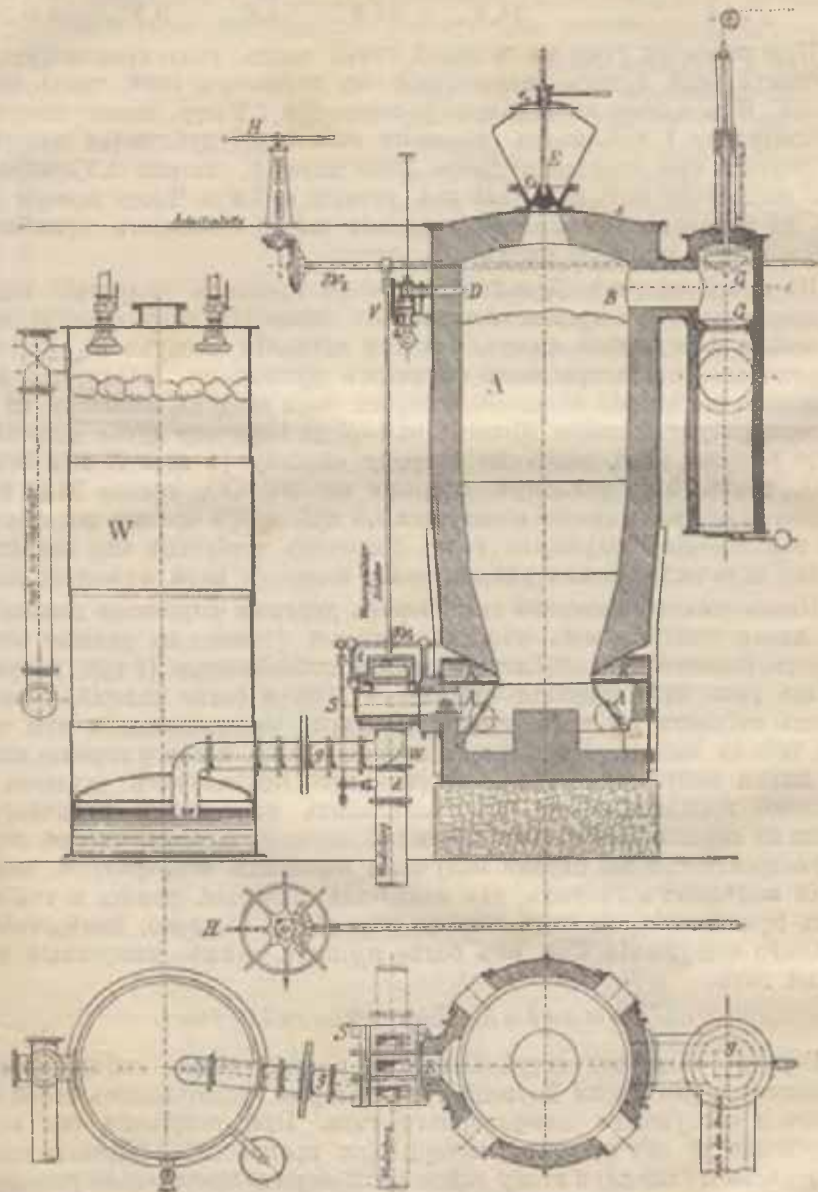


Рис. 13.

тѣмъ проходитъ черезъ конденсаторы и очиститель, наполненный опилками, гдѣ освобождается отъ жидкихъ и твердыхъ примѣсей (напр., отъ SiO_2 изъ SiH_4) и наконецъ собирается въ газометръ. Получаемый при этомъ воздушный газъ служитъ для пагрѣванія котловъ.

Составъ водяного газа въ различные моменты холодного дутья слѣдующій:

	H	CO	CO ₂	CH ₄	N
Черезъ 1 минуту . .	44,8 ⁰ / ₀	45,2 ⁰ / ₀	1,8 ⁰ / ₀	1,1 ⁰ / ₀	7,1 ⁰ / ₀
„ 2 ¹ / ₂ „ . .	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 углерода (= 1,2 кгр. кокса) получается приблизительно 1 куб. метръ водяного газа и 3,7 куб. метра воздушного газа; первый при сжиганіи даетъ 2800 калорій, второй $3,7 \times 850 = 3150$ кал., а всего 5950 кал. изъ 8140 кал. угля, т. е. 73⁰/₀. Часть потери (12⁰/₀) идетъ на испареніе введеннаго водяного пара. Стоимость производства равняется 3—5 пфен. за одинъ куб. метръ.

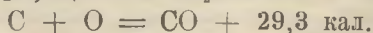
По новой системѣ Дельвика-Флейшера процессъ полученія водяного газа значительно усовершенствованъ. Въ основаніи этого способа лежитъ тотъ весьма интересный фактъ, что при вдуваніи воздуха въ обыкновенные коксовые генераторы подъ сильнымъ давленіемъ, образуется только углекислота, вслѣдствіе большой быстроты тока воздуха, несмотря на высокую температуру. Такимъ образомъ въ періодъ горячаго дутья потребляется гораздо меньше угля, чѣмъ по старому способу (1 кгр. С при сгораніи въ CO₂ даетъ 8140 кал., при сгораніи же въ CO, только 2440 кал.) и изъ одного килограмма кокса образуется 2,5 куб. метра чистаго водяного газа (безъ образованія воздушнаго газа). Впрочемъ требуется еще затрата нѣкотораго количества тепла для полученія водяного пара и сжатаго воздуха.

Преимущество водяного газа передъ другими горючими газами и въ томъ числѣ свѣтильнымъ газомъ, который (считая на равные объемы) обладаетъ большей теплопроизводительной способностью (1 куб. метръ свѣтительнаго газа при сгораніи выдѣляетъ 5000 и болѣе калорій) главнымъ образомъ состоитъ въ томъ, что температура, развивающаяся при его горѣніи, весьма высока. Въ пламени водяного газа, которое гораздо меньше, чѣмъ пламя свѣтительнаго газа, взятаго при одинаковомъ давленіи и въ одинаковой горѣлкѣ, можно легко расплавить платиновую проволоку, въ пламени же свѣтительнаго газа это почти невозможно. Поэтому чистый водяной газъ употребляется въ случаѣ полученія высокихъ температуръ, для свариванія желѣзныхъ листовъ, для плавленія платины, золота и стали. Въ общемъ примѣненіе его какъ топлива не особенно обширно. Вслѣдствіе значительнаго содержанія CO, онъ болѣе ядовитъ, чѣмъ воздушный и свѣтильный газъ.

Смѣшанный, Доусоновскій газъ.

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

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

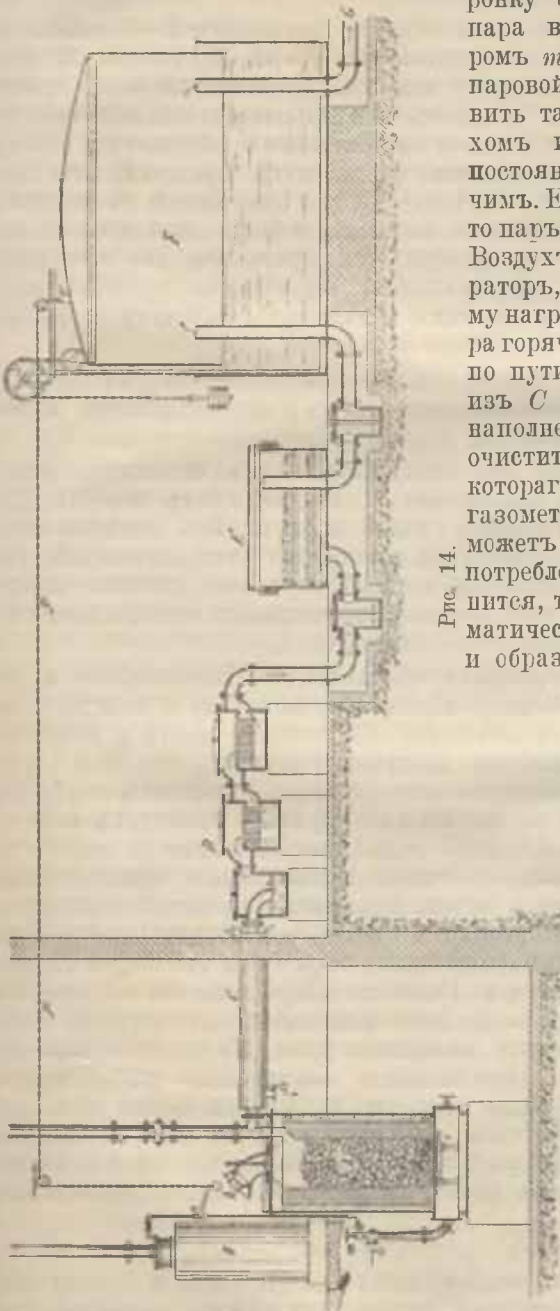


не только уравновѣшивались, но и покрывали потерю тепла вслѣдствіе

лучеиспускания и проводимости тепла. Чѣмъ выше держится температура въ генераторѣ, тѣмъ менѣе газъ содержитъ углекислоты и тѣмъ болѣе его теплопроизводительная способность.

На рис. 14 изображенъ приборъ для получения смѣшаннаго газа по системѣ Бр. Кертингъ. Желѣзный генераторъ *A*, выложенный внутри шамотовыми кирпичами, загружается коксомъ или антрацитомъ черезъ воронку *b*. 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 нагрѣванію выходящимъ изъ прибора горячимъ газомъ въ нагрѣвателѣ *C* по пути l_1, l_2 до l_3 . Смѣшанный газъ изъ *C* поступаетъ въ промыватель *D*, наполненный водою, проходитъ сухой очиститель *E*, на сѣтчатыхъ полкахъ котораго лежатъ опилки, и входитъ въ газометръ *F*, откуда по трубѣ *G* онъ можетъ быть направленъ къ мѣсту потребленія. Когда газометръ наполнится, то цѣпная передача *орп* автоматически запираетъ паровой кранъ *e* и образованіе газа останавливается.

Рис. 14.



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 нагрѣванію выходящимъ изъ прибора горячимъ газомъ въ нагрѣвателѣ *C* по пути l_1, l_2 до l_3 . Смѣшанный газъ изъ *C* поступаетъ въ промыватель *D*, наполненный водою, проходитъ сухой очиститель *E*, на сѣтчатыхъ полкахъ котораго лежатъ опилки, и входитъ въ газометръ *F*, откуда по трубѣ *G* онъ можетъ быть направленъ къ мѣсту потребленія. Когда газометръ наполнится, то цѣпная передача *орп* автоматически запираетъ паровой кранъ *e* и образованіе газа останавливается.

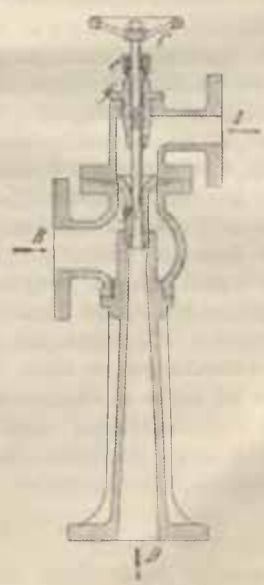


Рис. 15.

На рис. 15 изображенъ паровой инжекторъ Бр. Кёртингъ, который весьма часто примѣняется для передвиженія газовъ при помощи пара, какъ въ видѣ инжектора, такъ и эксгаустора. Паръ поступаетъ въ А, воздухъ—въ В. Благодаря трубчатой насадкѣ, паръ входитъ въ середину струи воздуха, наполняющей трубку, и уноситъ ее по направленію къ D. При помощи винтового клапана С можно регулировать притокъ пара, а слѣдовательно и скорость струи воздуха.

Смѣшанный газъ состоитъ изъ 1 объема водяного и 2—3 объемовъ воздушнаго; въ 100 объемахъ его содержится 10—15 об. Н, 22—27 об. СО, 3—6 об. СО₂ и 50—55 об. N. Одинъ куб. метръ его (стоимостью около одного пфеннига—менѣе $\frac{1}{2}$ копѣйки), обладаетъ теплопроизводительной способностью въ 1250—1350 кал., въ чемъ и состоитъ его преимущества передъ воздушнымъ или генераторнымъ газомъ. Газъ этотъ представляетъ прекрасный источникъ элергіи (для нагрѣванія и для двигателей въ мелкихъ производствахъ), и поэтому начинаетъ все болѣе и болѣе вытѣснять болѣе дорогой свѣтильный газъ. Въ особенности онъ пригоденъ для отопленія газовыхъ двигателей, которые представляютъ несомнѣнное преимущество передъ паровыми машинами на мелкихъ кустарныхъ заводахъ и фабрикахъ и для производства электрическаго освѣщенія.

Генераторный газъ, получаемый при помощи водяного пара (стр. 24), есть въ сущности также смѣшанный газъ, но въ немъ содержится менѣе горючихъ газовъ и менѣе азота.

Обыкновенный *свѣтильный 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 обширному распространенію газовыхъ заводовъ. Теплопроизводительная способность его довольно значительна: 5000—5500 кал. на 1 куб. метръ. Сравнительная дороговизна мѣшаетъ примѣненію его въ большихъ производствахъ.

Естественный газъ. Въ нефтяныхъ мѣстностяхъ Пенсильваніи и въ Баку изъ земли выдѣляются большія массы горючаго газа и иногда подъ значительнымъ давленіемъ; онѣ являются спутниками нефти и состоятъ главнымъ образомъ изъ метана, съ примѣсью водорода, этана и азота. Въ Пенсильваніи эти газы добываютъ изъ буровыхъ скважинъ, глубиною въ нѣсколько сотъ метровъ, и по желѣзнымъ трубамъ проводятъ ихъ на разстоянія до 60 километровъ. Съ 1883 года промышленная дѣятельность Питсбурга и окрестностей пользуется этимъ газомъ, какъ топливомъ для паровыхъ котловъ, стекловарныхъ печей, пудлинговыхъ печей, солеваренныхъ заводовъ и для домашняго обихода. Теплопроизводительная способность его больше, чѣмъ у всѣхъ остальныхъ горючихъ газовъ, а именно около 8000 калорій на 1 куб. метръ. Годичное потребленіе его въ западной Пенсильваніи доходило одно время до 3000 милліоновъ куб. метровъ, соотвѣтствующихъ 3,7 милліона тоннъ каменнаго угля. Но съ 1891 года количество естественнаго газа въ Пенсильваніи значительно уменьшилось; наоборотъ въ Огіо и Индіанѣ были открыты новые источники газа, повсюду въ сопровожденіи нефти; газы въ Огіо, такъ-же какъ и мѣстная нефть, содержатъ вопочія сѣрнистыя соединенія. Вслѣдствіе слабой свѣтлости пламени естественный газъ мало пригоденъ для цѣлей освѣщенія.

Добавленіе: кислородъ.

Полученіе кислорода для техническихъ цѣлей, въ особенности для производства тепла, еще не рѣшенная задача. Для нуждъ лабораторій, для нѣкоторыхъ видовъ освѣщенія (цирконовое освѣщеніе) его изготовляютъ

фабричнымъ способомъ изъ атмосфернаго воздуха (при помощи перекишен барія по способу Л. и А. Брина въ Лондонѣ, Парижѣ и Берлинѣ), сжимають въ стальныхъ цилиндрахъ до 100 атмосферъ и въ такой упаковкѣ пускають въ продажу. Способъ этотъ состоитъ въ томъ, что окись барія умѣренно накалываютъ въ высокихъ, узкихъ желѣзныхъ цилиндрахъ и нѣкоторое время пропускають черезъ нее воздухъ. Послѣ того, какъ образовалось болѣе или менѣе значительное количество перекиси барія, токъ воздуха останавливаютъ и, не прекращая нагрѣвать, выкачиваютъ кислородъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ; затѣмъ вновь пропускають токъ воздуха и такъ работаютъ попеременно. Воздухъ долженъ быть тщательно очищенъ отъ пыли и углекислоты, для того чтобы окись барія могла дѣйствовать долгое время; кислородъ, получаемый по этому способу, не дешевъ: одинъ куб. метръ сгущеннаго въ бомбѣ кислорода стоитъ 8 марокъ (около 4 руб.).

Большія надежды подаеть способъ Линде, по которому атмосферный воздухъ сначала сгущается въ жидкость сжатіемъ и охлажденіемъ (путемъ чисто механическихъ приѣмовъ); при испареніи же жидкаго воздуха сначала улетучивается легче кипящий азотъ, такъ что остатокъ содержитъ уже большее количество кислорода, чѣмъ воздухъ.

Производство холода.

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 сула и при выдержкѣ пива въ погребахъ, для консервированія пищевыхъ средствъ какъ въ промышленности, такъ и въ домашнемъ обиходѣ (бойни, комнатные ледники), при морекой перевозкѣ мяса, рыбы и т. д. Во всѣхъ этихъ случаяхъ назначеніе холода состоитъ въ приостановкѣ развитія микроорганизмовъ, такъ какъ холодъ наравнѣ съ сухостью является превосходнымъ антисептикомъ.—2) для улучшенія условій химическаго взаимодействія: при выдѣленіи глауберовой соли изъ смѣси растворовъ серно-кислаго магнія и поваренной соли, при выдѣленіи парафина и стеарина изъ жидкихъ маселъ и т. д.—3) для охлажденія воздуха въ театрахъ, больницахъ, залахъ засѣданій и т. д.

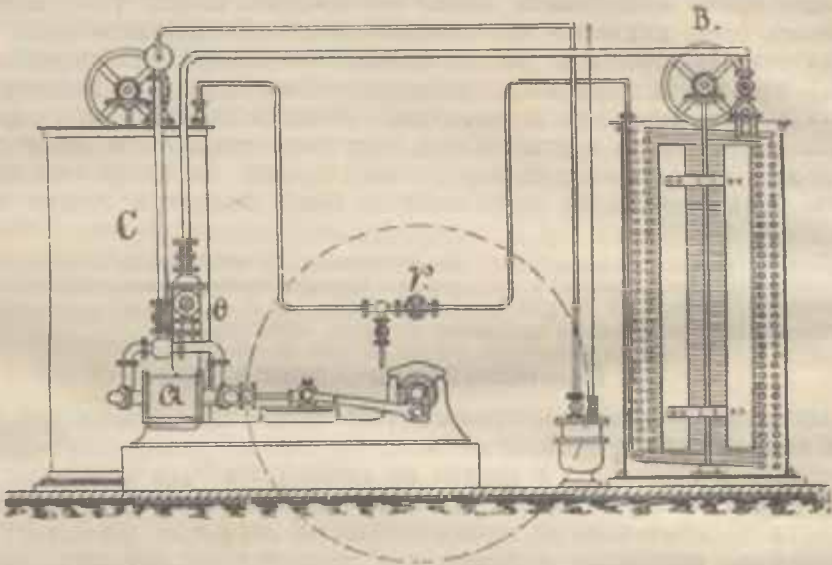
Въ прежнее время для охлажденія пользовались только льдомъ естественнаго происхожденія. Такъ какъ удовлетвореніе постоянно возрастающаго спроса на холодъ является въ данномъ случаѣ очень необеспеченнымъ (метеорологическія условія), то въ настоящее время приготавлиють съ помощью холодильныхъ машинъ искусственный ледъ или же охлажденные до -10° 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 охлаждають 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 вълѣдствіе большого давленія и охлажденія, а затѣмъ дѣйствіемъ разрѣжающаго насоса эти жидкости опять переводятся въ газообразное состояніе. Теплота, затрачиваемая на испареніе, отнимается у солянаго раствора, циркулирующаго по трубамъ. Большинство изъ машинъ для производства холода употребляютъ безводный амміакъ—*амміачныя машины*, напр.,

машина Линде, другія же работают съ углекислотою, труднѣе подвергающейся сжиженію. Сѣрнистая кислота, эфиръ, хлористый метиль, окись метила и т. п. вещества менѣе пригодныя для этой цѣли; они и дороже, труднѣе испаряются и полезное дѣйствіе ихъ незначительно.

Вертикальный разрѣзъ.



Горизонтальный разрѣзъ.

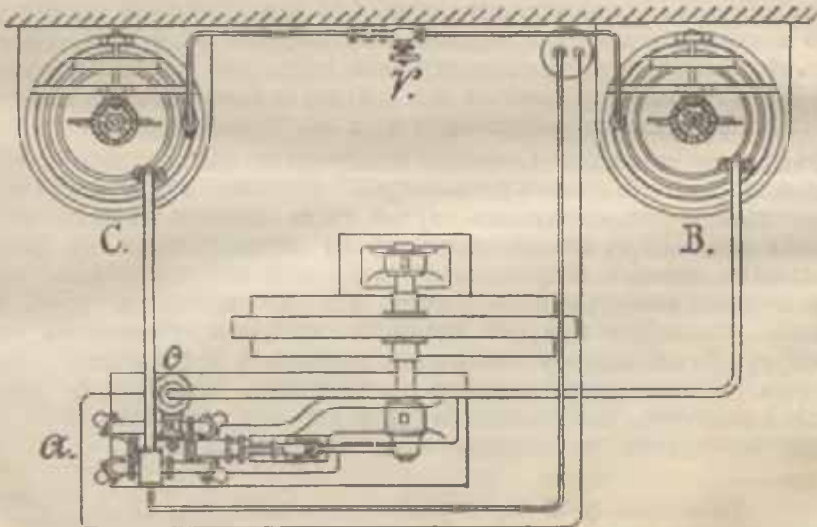


Рис. 16.

Рис. 16 изображаетъ аммиачную машину Линде въ горизонтальномъ и вертикальномъ разрѣзѣ. Насосъ (компрессоръ)—А, ступитель (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 послѣдній переходитъ въ жидкость вслѣдствіе давленія и охлажденія водою; изъ конденсатора жидкій аммиакъ поступаетъ черезъ вентиль V, регулирующий количество протекающей жидкости, въ испаритель С, въ которомъ жидкость подъ дѣйствіемъ разрѣжающаго насоса испаряется

и производить холодъ. 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 въ конденсаторъ. Онъ приводится въ дѣйствіе паровой машиной, съ которой связанъ или прямо или путемъ трансмиссиі.

Какъ конденсаторъ, такъ и рефригераторъ 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 рефригераторѣ трубки помѣщены въ растворъ поваренной соли или хлористаго калыція, которые при этомъ охлаждаются до -10° — -20° . Этотъ охлажденный, неподвергающійся замерзанію, соляной растворъ нагнетается насосомъ во вторую систему трубокъ (не показанную на рисункѣ), которая проведена по помѣщеніямъ, подлежащимъ охлажденію, и затѣмъ возвращается въ рефригераторъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ (напр., въ пивовареніи) для охлажденія употребляется не соляной растворъ, а обыкновенная вода. Если же желаютъ получать при помощи машины искусственный ледъ, то спиральныя трубки рефригератора помѣщаютъ 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 производится при помощи крановъ.

Теплота испаренія жидкаго амміака довольно высока—315 кал. на одинъ килограммъ при 0° ; точка кипѣнія жидкаго амміака— -32° Ц. Упругость пара его слѣдующая:

при -30°	-20°	-10°	0°	$+10^{\circ}$	$+20^{\circ}$	$+30^{\circ}$	$+40^{\circ}$
1,15	1,84	2,83	4,21	6,07	8,51	11,62	15,5
атмосферы.							

Амміачная машина работаетъ такимъ образомъ въ конденсаторѣ при $+20^{\circ}$ подъ давленіемъ 8,6 атм., при $+30^{\circ}$ —11,6 атм.; въ рефригераторѣ при -10° или -20° подъ давленіемъ 3—2 атм. соответственно (2—1 атм. давленія сверхъ атмосфернаго давленія), такъ что во всей системѣ все время существуетъ давленіе наружу, а потому воздухъ не можетъ входить (при работѣ съ эфиромъ послѣднее можетъ случиться). Послѣ продолжительнаго дѣйствія машины часть амміака иногда теряется (хорошо работающая машина не должна давать амміачнаго запаха); въ такомъ случаѣ въ машину прибавляютъ жидкаго амміака, продающагося обыкновенно въ стальныхъ цилиндрахъ.

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

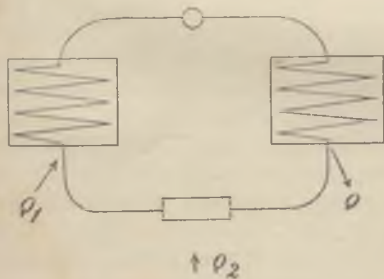


Рис. 17.

въ рефригераторѣ Q_1 , равна теплотѣ Q , выдаваемой въ конденсаторѣ и передаваемой водѣ холодильника, минусъ количество тепла Q_2 , соответствующее работѣ сжатія, такъ что $Q_1 = Q - Q_2$. Полезное дѣйствіе машины тѣмъ выше, чѣмъ больше затрачивается воды на охлажденіе и чѣмъ меньше работа сжатія. Амміачныя машины требуютъ на 20% меньшую работу сжатія, чѣмъ машины съ сѣристой кислотой. Большія машины Линде, работающія до 2000 кгр. льда, производятъ ледъ стоимостью въ 30—40 пфен. (15—20 коп.) за

100 кгр. (6 пудовъ) льда; меньшія машины даютъ болѣе дорогой ледъ.

Машины съ углекислотой (безводной) работаютъ съ гораздо большими давленіями, чѣмъ амміачныя машины, такъ какъ углекислота переходитъ въ жидкое состояніе только при -80° . Упругость пара углекислоты при $-20^{\circ} = 19,9$ атм., при $+20^{\circ} = 58,8$ атм. Впрочемъ эти высокія давленія не представляютъ особыхъ практическихъ затрудненій, почему въ настоящее время машины, работающія съ углекислотой, являются весьма распространенными.

Абсорбционные холодильные машины.

Старейшей ледяной машиной можно считать аммиачную абсорбционную машину Ф. Карре, работающую съ крепким водным аммиакомъ; въ настоящее время ее изготовляетъ въ значительно усовершенствованномъ видѣ лондонская фирма Понтифексъ и Вюрцъ. Водный аммиакъ подвергается нагреванію и выдѣляющійся газъ сгущается въ жидкость подъ своимъ собственнымъ давленіемъ, при чемъ его конечно охлаждають. Пары аммиака затѣмъ поглощаются, находящейся въ особомъ сосудѣ, охлажденной жидкостью (растворомъ хлористаго кальция), что конечно обуславливаетъ быстрое испареніе сгущеннаго аммиака. Машина работаетъ непрерывно и безъ компрессора.

Въ вакуумной ледяной машинѣ Эд. Карре и Виндгаузена воду подвергаютъ испаренію, выкачивая пары ея насосомъ и одновременно поглощая ихъ крепкой сѣрной кислотой: при этомъ въ ледъ превращается около $\frac{5}{6}$ воды. Получающуюся при этомъ разбавленную сѣрную кислоту можно вновь выпарить до 60° Боуме. Подобнаго рода машины примѣняются только для полученія льда и то въ маломъ количествѣ.

Воздушныя холодильныя машины Виндгаузена и Белль-Кольмана производятъ холодъ расширеніемъ сгущеннаго атмосфернаго воздуха. Если сжать воздухъ до трехъ атмосферъ, то онъ нагревается при этомъ болѣе, чѣмъ на 100° ; 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° . Сравнительно съ другими машинами, работающими сжатіемъ газовъ, она представляетъ то неудобство, что, для полученія одинаковаго охлажденія, для нея требуется гораздо болѣе объемъ работающихъ цилиндровъ; съ другой стороны она удобна въ томъ отношеніи, что прямо охлаждаетъ воздухъ рабочихъ помѣщеній, залъ засѣданій, корабельныхъ трюмовъ и т. д.

Технологія воды.

Лит.: *König*, Verunreinigung der Gewässer, 1899. — *F. Fischer*, Das Wasser, 1891. — *Flügge*, Grundriss der Hygiene, 1894. — *Jurisch*, Verunreinigung der Gewässer, 1890.

Естественныя воды можно, смотря по содержанию 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,—но большей части также слѣды азотной кислоты и азотнокислаго аммонія, NaCl, Na₂SO₄, известковыя соли, органическія вещества и пыль во взвѣшенномъ состояніи; а въ городахъ часто также 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 протекаютъ, онѣ содержатъ NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄, гипсъ и въ особенности двууглекислыя соли извести и магнезій. Воды, богатыя углекислотой, такъ называемыя „кислыя“—особенно богаты двууглекислыми солями. Воды ручьевъ и рѣкъ менѣе богаты растворенными веществами, вслѣдствіе обдненія 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 выражаютъ градусами жесткости; нѣмецкій градусъ жесткости равняется 1 миллигр. СаО или эквивалентному ему количеству MgO въ 100 к. с. воды.

1. Вода для питья.

Совершенно чистая вода для питья не годится, она имѣетъ непріятный привкусъ, который улучшается при содержаніи въ ней углекислоты и солей; съ другой стороны морская вода также не годится для питья, благодаря содержанію хлористаго магнія и большого количества поваренной соли. Наилучшая вода—это свѣжая вода горныхъ ключей и источниковъ въ малообитаемыхъ мѣстностяхъ, хорошаго качества которой конечно, какъ въ прѣжнее время, такъ и теперь, имѣли и будутъ имѣть большое значеніе. Вода изъ почвы,

загрязненной человеческими и животными отбросами, может, благодаря содержанию в ней бактерий и продуктов гниения, способствовать распространению эпидемий. Поэтому вода, содержащая в себе во взвешенном или растворенном состоянии органические вещества или продукты их разложения: азотнокислые, азотистокислые и аммиачные соли, или вода, содержащая NaCl, по возможности не должна быть допускаема как питьевая вода. Содержание в водѣ минеральных веществ может колебаться въ весьма широких предѣлахъ. Такъ, напр., водопроводная вода нѣкоторыхъ городовъ содержитъ слѣдующія вещества (количество миллиграммовъ въ литрѣ):

	Плотный остатокъ.	Потеря при прокаливаніи.	CaO	Cl	SO ₃	N ₂ O ₅	Градусы жесткости.	KMnO ₄ въ мгр.
Вюрцбургъ	782	182	227	16	211	9,5	23	1,1
Ганноверъ	580	102	195	72	107,3	2,3	19,3	1,7
Альтона	324	98	76	66	57	0	6,5	14,6
Висбаденъ	82	14	33	7,1	4,3	0	1,6(?)	1,6

Содержаніе воздуха (съ большимъ количествомъ кислорода, чѣмъ въ атмосферѣ), низкая температура (7°—11°), приятный вкусъ и прозрачность также относятся къ необходимымъ признакамъ хорошей питьевой воды.

По Коху и др. тифъ, холера и другія, связанная съ бактеріальными формами, болѣзни распространяются преимущественно при помощи питьевой воды, какъ, напр., въ холерную эпидемію въ Гамбургѣ въ 1892 г., когда вода для питья бралась изъ Эльбы и подвергалась недостаточному фильтрованію. Хотя большинство бактерій безвредно, однако вода, богатая бактеріями, все таки не должна употребляться для питья. Открытіе патогенныхъ бактерій есть задача бактериологическаго изслѣдованія. Присутствіе въ питьевой водѣ мертвыхъ находящихся во взвѣшенномъ или растворенномъ состояніи органическихъ составныхъ частей, количество которыхъ опредѣляется титрованіемъ марганцево-каліевой солью, въ большинствѣ случаевъ не приноситъ прямого вреда прямо, но часто, благодаря своему цвѣту, запаху и вкусу, такая вода внушаетъ отвращеніе, въ особенности, если происходятъ изъ животныхъ или человеческихъ отбросовъ. Воды, бывшія несомнѣнно въ соприкосновеніи съ послѣдними, изъ плохо обложенныхъ камнемъ или открытыхъ колодцевъ въ деревняхъ или городахъ, не должны употребляться для питья. Для разъясненія происхожденія такихъ водъ въ данномъ случаѣ служатъ опредѣленія: азотной и азотистой кислоты, амміака и хлора въ связи съ изслѣдованіями данной мѣстности.

Современные большіе города пользуются обыкновенно для питанія своей водопроводной сѣти источниковой или рѣчной водой. Грунтовая вода населенныхъ мѣстъ не годится для питанія водопроводовъ; при устройствѣ колодцевъ въ такихъ мѣстахъ срубъ долженъ быть сдѣланъ совершенно непроницаемымъ для воды, дабы воспрепятствовать поступленію въ колодезь воды изъ верхнихъ почвенныхъ слоевъ. Грунтовая источниковая вода изъ ненаселенныхъ мѣстъ можетъ употребляться не фильтрованной; слои почвы дѣйствуютъ на нее какъ фильтры и кромѣ того окисляютъ ее содержащимся въ ней кислородомъ, такъ что вода, взятая съ достаточной глубины, является свободной отъ бактерій и бѣдной растворенными органическими веществами. Рѣчная вода всегда нуждается въ тщательномъ фильтрованіи черезъ большіе песочные фильтры (внизу—глубокий булыжникъ, затѣмъ—мелкій, сверху—песокъ), которые, покрываясь постепенно тонкимъ осадкомъ изъ воды при медленной фильтраціи (до 100 мм. въ часъ), задерживаютъ бактеріи, обезвреживая воду. Важнѣе чѣмъ абсолютная чистота является достаточное количество воды для питья и другого употребленія; на человѣка въ день должно приходиться 150 литровъ воды. Содержаніе въ чистой водопроводной сѣти и канализаціи представляетъ наиболѣе вѣрное оружіе въ борьбѣ съ распространеніемъ эпидеміи.

При очисткѣ небольшихъ количествъ воды для удаленія бактерій употребляютъ фильтры изъ песчаника, асбеста, пористыхъ глинныхъ пластинокъ (микромембраны), губчатого желѣза, угля и др.; въ особенности практичны и удобны фильтры Беркефельда изъ инфу-

зорной земли, но рассчитывать на устраненіе ими бактерій можно только въ томъ случаѣ, если они подвергаются частой чисткѣ и стерилизаціи. Болѣе вѣрный приемъ стерилизаціи воды—это продолжительное кипяченіе. При прохожденіи по длиннымъ свинцовымъ трубамъ вода можетъ иногда растворять свинецъ, если она содержитъ кромѣ кислорода еще и свободную углекислоту; въ отсутствіи послѣдней, а также при существованіи въ водѣ значительной жесткости свинецъ не подвергается растворенію. (См. Heyer, „Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser“, Dessau 1888).

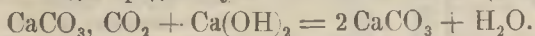
2. Вода для паровыхъ котловъ.

Хорошая вода для паровыхъ котловъ не должна содержать: 1) веществъ во взвѣшенномъ состояніи и по возможности меньше солей, кальція и магнія, 2) азотнокислыхъ, азотисто-кислыхъ и аммиачныхъ солей, сѣрнистыхъ соединений и сѣроводорода, кислотъ или жировъ. Первые образуютъ накипь въ котлахъ, вторыя разъѣдаютъ котельное желѣзо.

Находящіяся во всѣхъ естественныхъ водахъ двууглекислыя соли кальція и магнія разлагаются при нагрѣваніи воды до кипѣнія на свободную углекислоту и средней углекислый кальцій или основную углекислую магнезію, которыя сейчасъ же выпадаютъ въ осадокъ. Гипсъ, растворимый въ 400 частяхъ воды, выдѣляется постепенно при выкипаніи воды въ видѣ плотныхъ корокъ, которыя захватываютъ также осадокъ углекислыхъ солей и крѣпко пристають къ стѣнкамъ котла. Механическое удаленіе накипи весьма затруднительно и очень портитъ котель; теплопроводность котельнаго желѣза вслѣдствіе образованія накипи очень понижается (на одной изъ фабрикъ парообразовательная способность 1 кил. угля, благодаря образованію накипи въ котлахъ, понизилась съ 8½ на 6½ кгр. воды), котельное желѣзо можетъ раскалиться и треснуть, что ведетъ за собой взрывъ котла.

Противъ образованія накипи въ котлахъ предложенъ цѣлый рядъ средствъ какъ механическихъ, такъ и химическихъ. Для олегченія механическаго удаленія накипи внутреннія стѣнки котла покрываютъ дегтемъ, графитомъ или лакомъ, но это не приноситъ особой пользы; болѣе дѣйствительно, хотя и опасно въ пожарномъ отношеніи, смазываніе накипи керосиномъ, отъ чего послѣдняя при послѣдующей топкѣ котла отскакиваетъ. Воды богатыя двууглекислыми солями, но съ малымъ содержаніемъ гипса могутъ быть достаточно очищены простымъ нагрѣваніемъ въ преднагрѣватель, хуже—прямо въ самомъ котлѣ, напр., въ верхнемъ котлѣ съ помощію собирателей осадка (ящичковъ). Частое спусканіе изъ котла все болѣе и болѣе концентрирующаго маточнаго раствора солей и выдуваніе ила всегда очень полезно.

Болѣе вѣрнаго успѣха во всѣхъ случаяхъ, особенно въ водахъ, богатыхъ гипсомъ, достигаютъ путемъ химической очистки воды. Передъ тѣмъ, какъ наполнить котель водою, въ нее прибавляютъ извѣстные реактивы, которые удаляютъ вещества, образующія накипь. Химической чисткѣ конечно долженъ предшествовать анализъ данной воды. Лучшіе очищающіе реактивы—это ѣдкая известь съ содой или ѣдкій натръ. Если прибавить въ воду нѣкоторое количество ѣдкой извести, эквивалентное раствореннымъ двууглекислымъ солямъ, то двууглекислая известь выпадаетъ вмѣстѣ съ ѣдкой известью въ видѣ средней углекислой извести. (Кларкъ 1841):

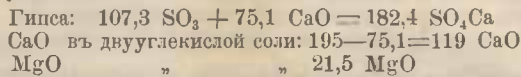


Для удаленія извести, содержащейся въ гипсѣ, прибавляютъ эквивалентное ей количество соды:



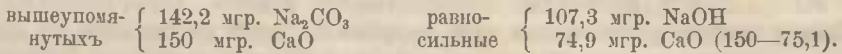
Примѣръ: одна вода (изъ Ганноверскаго водопровода) по анализу содержала въ 1 литрѣ: 195,0 мгр. СаО; 21,5 мгр. MgO; (3,2 мгр. Fe₂O₃+Al₂O₃); 55,3 мгр. Na₂O; 12,0 мгр. K₂O,

72,0 мгр. Cl и 107,3 мгр. SO₃. Прежде всего дѣляется расчетъ на хлоръ, предполагая его связаннымъ съ ѣдкими щелочами; если оказывается излишекъ хлора, то его относятъ къ эквивалентному количеству MgO, если же хлора мало, то принимаютъ, что излишекъ ѣдкихъ щелочей соединенъ съ сѣрною кислотою. Въ данномъ случаѣ количество хлора какъ разъ эквивалентно количеству ѣдкихъ щелочей. Сѣрную кислоту затѣмъ относятъ къ эквивалентному количеству извести; остатокъ извести и магнeзиn считаютъ за двууглекислыя соли. Въ данномъ случаѣ получается:



При очисткѣ надо взять для осажденія двууглекислыхъ солей 119+30,1 CaO (30,1 CaO эквивалентно 21,5 MgO), а всего—150 мгр. CaO; для 182,4 частей гипса: 142,2 мгр. Na₂CO₃.

Такъ какъ ѣдкая известь, реагируя съ содой, даетъ ѣдкій натръ и углекислый кальцій, то въ приведенномъ примѣрѣ 142,2 мгр. Na₂CO₃ даютъ 107,3 мгр. NaOH, а 75,1 мгр. CaO осаждаются въ видѣ углекислосодистой соли и для очищенія слѣдовательно надо употребить вмѣсто



Иногда ѣдкій натръ самъ по себѣ представляетъ лучшее средство для очищенія, именно для тѣхъ водъ, которыя содержатъ въ себѣ приблизительно эквивалентныя ему количества двууглекислыхъ солей и гипса; первые съ ѣдкимъ натромъ образуютъ соду, которая служитъ для осажденія гипса; ѣдкій натръ самъ по себѣ не осаждаетъ гипса. Тѣ воды, въ которыхъ преобладаетъ гипсъ, что случается рѣже, должны очищаться ѣдкимъ натромъ съ содой. Въ большинствѣ водъ, съ большимъ содержаниемъ двууглекислыхъ солей, однимъ ѣдкимъ натромъ будетъ осаждена вся известь, но въ водѣ получается сода, которая при концентрированіи портитъ въ концѣ концовъ желѣзо и пробѣдаетъ заклепочные швы. Существуютъ и другіе способы очистки: ѣдкая известь и хлористый барій (способъ Де-Гаена) и магнeзиn (Боллигъ-Гейне), но они даютъ худшіе результаты и рѣдко примѣняются.

На холоду всѣ эти реакціи протекаютъ медленно, вследствие большого разжиженія. Если очистка ведется холоднымъ способомъ, то слѣдуетъ оставить воду съ прибавленными реактивами на 24 часа; гораздо лучше вести очистку при нагреваніи, лучше всего при температурѣ кипѣнія воды, съ помощью преднагрѣвателей. Углекислая магнeзиn выдѣляется вообще только при нагреваніи и въ видѣ основной углекислой соли; на холоду для осажденія магнeзиn въ видѣ гидрата, какъ изъ углекислой соли, такъ и изъ соединения съ сѣрною или соляной кислотой требуется 2 эквивалента Ca(OH)₂ или NaOH. Въ лучшемъ случаѣ вода послѣ очистки имѣетъ 2 градуса жесткости; само собою разумѣется, что растворимость CaCO₃ (1 въ 28,500) ставитъ предѣлы ея удаленію изъ воды путемъ очистки. Очищенную воду испытываютъ щавелевокислымъ аммоніемъ и хорошей лакмусовой бумагой: первый долженъ показать не болѣе какъ слѣды извести, послѣдняя только очень слабую щелочную реакцію.

Для очистки воды въ большихъ количествахъ предложенъ цѣлый рядъ автоматически дѣйствующихъ аппаратовъ; одинъ изъ такихъ аппаратовъ Дерво-Рейсера изображенъ на рис. 18. Сырая неочищенная вода черезъ край *A* втекаетъ въ ящикъ *B* съ поплавкомъ и оттуда черезъ *b* въ широкую трубку *C* сосуда, въ которомъ происходитъ осажденіе *G*. Въ сосудѣ *D* находится растворъ соды, а въ *E* изготовляется известковое молоко. Растворъ соды проходитъ черезъ сосудъ *d* и сифонную трубку въ трубу *C*; притокъ его урегулированъ развѣ навсегда при помощи поплавка *B*, соединен-

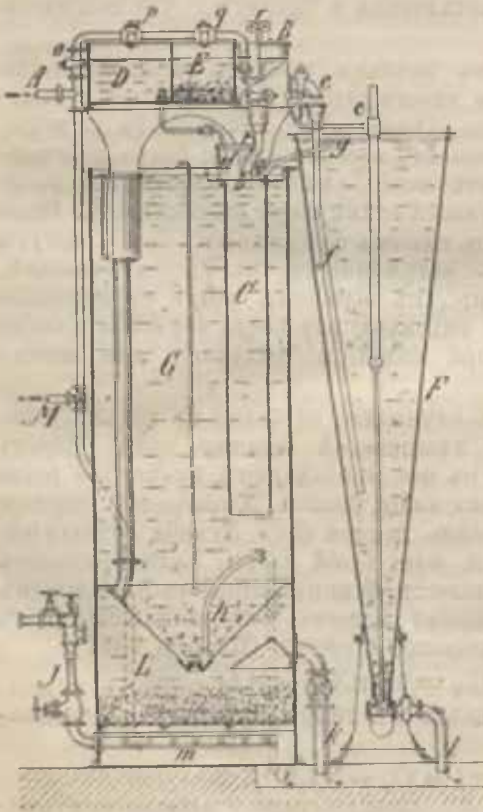


Рис. 18.

наго при помощи цѣпи *г* съ выпускающимъ краномъ. Такъ какъ при непрерывной очисткѣ весьма трудно имѣть известковое молоко одинаковой крѣпости, то Дерво-Рейсертъ употребляетъ вмѣсто известковаго молока прозрачную насыщенную известковую воду, для приготовления которой служитъ конусообразный сосудъ *F*. 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 *e*, взмучивая при этомъ частицы извести; насыщенная известью вода, подымаясь вверхъ, освѣтляется и вливается черезъ трубку *g* въ *C*, тогда какъ нерастворимый осадокъ отъ времени до времени выпускаютъ черезъ трубку *l*.

Осадокъ, образующійся при очисткѣ воды реактивами, отсѣдаетъ на дно сосуда *G* и можетъ быть удаляемъ черезъ *h* и *i*. Вода, постепенно подымаясь вверхъ, перетекаетъ черезъ широкую трубу на кварцовый фильтръ *L* и, освѣтлившись здѣсь окончательно, выходитъ черезъ *M*. Чистка фильтра производится весьма просто: перестановкой крана съ тремя ходами *M* сырая вода пускается снизу фильтра и одновременно вдувается воздухъ при помощи парового инжектора *I* *m*; освѣтившій на кварцовыхъ зернахъ илъ взмучивается и удаляется черезъ *K*.

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

Химическая очистка воды для питанія паровыхъ котловъ выгодна, когда вода относится къ числу жесткихъ водъ, для трубчатыхъ же котловъ—она необходима. Точно также она необходима для прачешныхъ и красильныхъ заводовъ, которые пользуются описанными методами очистки, но кромѣ того должны удалять изъ воды легко растворимыя известковыя и магнезіальныя соли. Еще вреднѣе для котловъ, чѣмъ вещества, образующія накипь, могутъ быть жиры (которые примѣняются при котлахъ какъ смазочныя средства), такъ какъ эти послѣдніе, разлагаясь, выдѣляютъ свободныя кислоты. Точно также большія количества хлористыхъ солей $Mg Cl_2$, или $Na Cl$, мало по малу развѣдаютъ котельное желѣзо. Во всѣхъ случаяхъ примѣненія химической очистки воды необходимо тщательный контроль, особенно когда составъ воды мѣняется; большой избытокъ химическихъ реактивовъ можетъ повредить иногда болѣе, чѣмъ непримѣненіе ихъ для очистки. Благодаря этимъ затрудненіямъ, возникли различныя универсальныя и патентованныя средства противъ котельной накипи, вѣра въ значеніе которыхъ къ счастью уже миновала.

3. Вода для другихъ техническихъ цѣлей.

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

Прачешныя и всѣ промышленныя заведенія, въ которыхъ употребляется мыло, требуютъ мягкую воду, т. е. воду, которая не содержитъ въ себѣ различныхъ, въ томъ числѣ и легко растворимыхъ, солей,—не считая солей щелочныхъ металловъ—потому что всѣ остальные окиси осаждаютъ мыло и уничтожаютъ его дѣйствіе.

Красильныя и *ситце-печатныя* 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, пивоваренныя заводы, а также и кожевенныя заводы требуютъ отсутствія бактерий и вообще органическихъ веществъ, такъ какъ эти послѣднія, способствуя развитію постоянныхъ микроорганизмовъ, вредно вліяютъ какъ на проростаніе, такъ и на самый процессъ броженія. Растворенныя соли точно также оказываютъ вліяніе на проростаніе, броженіе и на вкусъ пива.

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 кристаллизаціи сахара.

Болѣе подробно вопросъ этотъ будетъ затронутъ при соответственныхъ производствахъ.

4. *Сточные фабричныя воды.*

По мѣрѣ возрастанія промышленности въ Англіи произошло усиленное загрязненіе ручьевъ и рѣкъ, которое приноситъ вредъ не только самой промышленности и сельскому хозяйству, не только убиваетъ рыбное населеніе водъ, но и угрожаетъ общественному благополучію. Устройство фабрикъ по близости большихъ рѣкъ, благодаря чему сточныя воды могли бы сейчасъ же подвергнуться сильному разбавленію и черезъ это обезвреживались бы, по большей части невозможно, поэтому сточныя фабричныя воды должны подвергаться очисткѣ. Еще вреднѣе фабричныхъ, являются городскія клоачныя воды, которыя при новыхъ системахъ канализаціи содержатъ не только домашніе и кухонные отбросы, но и фекальныя массы.

Необходимо дѣлать строгое различіе между загрязненіемъ водъ минеральными веществами и органическими. Если минеральныя вещества представляютъ яды, то ихъ не должно вообще отводить въ воду. Мышьяковая кислота, употреблявшаяся раньше вездѣ для приготовленія фуксина, и дающая отбросъ въ видѣ мышьяковистой кислоты, должна быть пущена вновь въ переработку; впрочемъ теперь она почти вездѣ замѣнена въ данномъ производствѣ другими веществами. Свободныя кислоты, напр. въ Стаефуртскихъ послѣднихъ маточныхъ растворахъ, или свободныя основанія должны быть нейтрализованы. Содовые остатки, которые раньше давали, заражающіе окрестности, вонючіе и ядовитые сѣрнистые щелока, теперь перерабатываются на сѣру и соли сѣрноватистой кислоты. Рудничковыя воды, часто содержащія въ себѣ желѣзо и свободную сѣрную кислоту (благодаря окисленію желѣзнаго колчедана), должно осадить известью и затѣмъ дать отстояться. Воды отъ промывки каменнаго угля слѣдуетъ предварительно отстаивать.

Соляные растворы, напр., Стаефуртскіе растворы хлористаго магнія или кальція, если они нейтрализованы и сильно разбавлены, могутъ быть спускаемы въ рѣки безъ особаго вреда; при этомъ должно замѣтить, что количество растворенныхъ щелочныхъ земель въ рѣкахъ при продолжительномъ теченіи постепенно уменьшается; повидимому, онѣ осаждаются или углекислыми или кремнекислыми щелочами или же удаляются путемъ поглощенія ихъ почвою.

Гораздо труднѣе и безуспѣшнѣе очистка сточныхъ водъ, содержащихъ въ себѣ органическія вещества, каковыми являются сточныя воды сахарныхъ заводовъ, бумажныхъ фабрикъ, крахмальныхъ и кожевенныхъ заводовъ, боенъ, мочильныхъ льна, шерстяныхъ моекъ, красильныхъ, бѣлильныхъ, клееваренныхъ и перерабатывающихъ сало и кости заводовъ, а также и городскія сточныя воды. Органическія вещества частью во взвѣшенномъ состояніи, частью растворенныя, скоро начинаютъ гнить и бродить, порождая миллиарды грибковъ и дѣлая воду зловонною и совершенно негодною для многихъ промышленныхъ цѣлей. Такія воды очищаются или химическимъ путемъ или при помощи полей орошенія.

Осадки, производимые химическими реактивами, напр., одной ёдкой известью или ёдкой известью вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ глиноземомъ, желѣзнымъ купоросомъ или другими солями, увлекаютъ съ собою вещества, находящіяся во взвѣшенномъ состоянн, (которые сами по себѣ или слишкомъ медленно осаждаются, или могутъ перейти въ растворъ) и быстро производятъ очищеніе воды. Одновременно известь убиваетъ находящіяся въ водѣ бактеріи. Большого избытка извести впрочемъ должно избѣгать. (Способы Кнауера, Оппермана, Мюлеръ-Наизена, Фридриха, Гульва и т. д.) Осадки, иногда очень обильные, какъ, напр., на сахарныхъ заводахъ, которые принуждены спускать въ 1 минуту по 4 куб. метра воды, можно собирать въ отстойныхъ прудахъ и затѣмъ употреблять какъ удобреніе. Очищеніе сточныхъ водъ посредствомъ осаждающихъ веществъ состоитъ къ сожалѣнію только въ удаленн веществъ, находящихся во взвѣшенномъ состоянн; растворенныя органическія вещества этимъ способомъ не удаляются. Если очищенная вода въ дальнѣйшемъ своемъ теченн выдѣлитъ избытокъ содержащейся въ ней ёдкой извести въ видѣ углекислой извести, то снова начинается развитіе грибовъ и гніеніе и заканчивается лишь по окончательномъ разрушенн органическихъ веществъ.

Растворенныя органическія вещества удаляются посредствомъ полей орошенія, т. е. посредствомъ пропусканія воды черезъ дренажныя поля, а также черезъ пахотныя поля, причѣмъ происходитъ быстрое окисленіе и удаленіе органическихъ веществъ почвенными бактеріями и воздухомъ. Развитіе растительности на поляхъ орошенія значительно ускоряетъ этотъ процессъ. Азотистыя органическія вещества, а также соли калия и фосфорной кислоты въ то-же самое время служатъ хорошимъ удобреніемъ. Всеобщему введенію полей орошенія, также и для очистки городскихскихъ сточныхъ водъ, какъ то имѣетъ мѣсто въ Берлинѣ, Штеттинѣ, Бреславлѣ, Брауншвейгѣ и другихъ городахъ, препятствуетъ необходимость располагать для этой цѣли большой площадью почвы. Для одного сахарнаго завода, перерабатывающаго 1800 берковцевъ свеклы въ день, необходимо около 37 десятищъ полей съ почвой, обладающей средней способностью пропускать воду, чтобы содержаніе органическаго вещества въ 200—500 миллигр. на литръ уменьшить до 20 и менѣе миллигр. Поля орошенія въ Берлинѣ занимаютъ площадь въ 10000 гектаровъ, но собственно говоря на 1 гект. (0,92 десят.) полей орошенія должно приходиться не болѣе 100 жителей. Вода, вытекающая изъ дренажа, не только прозрачна, но и годна для всякаго употребленія.

Если располагаютъ достаточнымъ количествомъ текущихъ водъ, то въ нихъ можно спускать безъ всякой очистки сточныя воды, содержащія въ себѣ органическія вещества и даже городскія канализаціонныя воды, потому что быстро текущая вода, какъ показываетъ опытъ, при помощи поглощаемаго изъ воздуха кислорода, быстро окисляетъ и violentъ разрушаетъ органическія вещества (самоочищеніе рѣкъ).

Опредѣленіе болѣе или менѣе значительнаго содержанія органическаго вещества въ сточныхъ водахъ производится кипяченіемъ изслѣдуемой воды съ двухромокислымъ калиемъ и сѣрною кислотой; полученную углекислоту взвѣшиваютъ.

Сѣра и сѣрная кислота.

Лит.: *Lunge. Handbuch der Soda Industrie. 1893 Т. I. Jurisch. Schwefelsäurefabrication 1893.*— *Федотьевъ. Производство сѣрной кислоты, 1896.*

С ѣ р а.

Сѣра находится въ свободномъ состоянн въ природѣ; въ громадныхъ количествахъ она встрѣчается въ Сициліи—слоями мощностью 30—40 метровъ, залегающими въ третичныхъ отложеніяхъ известняка и гипса; такая руда обыкновенно содержитъ 20—40% сѣры, въ рѣдкихъ же случаяхъ—70—80%; меньшей мощности залежи сѣры находятся на материкѣ Италіи, въ Испаніи, Сибири, на Кавказѣ, а также въ Соединенныхъ Штатахъ и Японіи. По большей части эти отложенія вулканическаго происхожденія; образованіе сѣры до сихъ поръ еще идетъ въ кратерахъ вулкановъ и въ сольфатарахъ возлѣ Неаполя. Въ 1897 году изъ Сициліи было вывезено 360,000 тоннъ сѣры; изъ нихъ вывезено въ С. Америку 123,000, во Францію 89,000, въ Англію 26,000 и въ Германію 23,000 тоннъ; 1 тонна въ Сициліи стоитъ 70—90 лиръ (1 пудъ 37—43 коп.), въ Германіи 100 марокъ (1 пудъ около 80 коп.).

Въ Сициліи сѣра выплавляется изъ руды примитивнымъ способомъ въ „калькаронахъ“; это—обнесенныя стѣнной кучи, лежація на наклонномъ основанн; руда накладывается кучами выше стѣнъ и прикрывается слоемъ выплавленной уже руды; затѣмъ кучу поджигаютъ, причемъ сѣра горитъ при ограниченномъ доступѣ воздуха; эта операція напоминаетъ способъ полученія у насъ древеснаго угля. Отъ $\frac{1}{3}$ до $\frac{2}{3}$ всего количества сѣры сгораетъ; отъ развнваемого при этомъ топла большая половина сѣры выплавляется и стекаетъ внизъ. Рѣже сырую сѣру подвергаютъ выплавкѣ въ закрытыхъ печахъ или желѣзныхъ цилиндрахъ, нагрѣвая ихъ при помощи перегрѣтаго пара.

Сицилійская сырая (*комовая*) сѣра, грязно-желтаго цвѣта съ 2 и болѣе процентами золы очищается перегонкой, частью въ самой Сициліи, частью въ другихъ странахъ. Для этого употребляютъ чугуныя реторты или горизонтально поставленные цилиндры и нагрѣваніе ведутъ на голомъ огнѣ. Сѣра плавится при 112° и кипитъ при 448°. Очищенная такимъ образомъ сѣра очень чиста, не заключаетъ мышьяка, свѣтло-желтаго цвѣта и идетъ въ продажу въ видѣ кусковъ или палочекъ (*черенковая сѣра*), которыя получаютъ, выливая сѣру въ деревянныя смоченныя водой формы. Если пары сѣры пропускать въ большую холодную камеру, въ которой температура остается все время ниже 112°, то сѣра осаждается въ видѣ такъ называемаго *сѣрнаго цвѣта*, который почти всегда содержитъ небольшую примѣсь сѣрной кислоты.

Ганьше, когда сѣра была дороже, было выгодно получать сѣру (перегонкой) изъ пирита FeS₂. 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 стойлахъ, причемъ незначительная часть испаряющейся сѣры осаждается въ свободномъ видѣ и ее собираютъ; главная же часть ея окисляется въ сѣрнистую кислоту. Пиритная сѣра болѣею частью содержитъ мышьякъ и талій.

Изъ содовыхъ остатковъ въ Англн выработывается ежегодно около 30,000 тоннъ чистой сѣры, но можно было бы еще болѣе выработывать.

Съра каменныхъ углей, содержаніе которой въ среднемъ колеблется около 1%, при приготовленіи свѣтлignaго газа улавливается очистительной массой и, послѣ удаленія изъ послѣдней цианистыхъ соединеній, можетъ перерабатываться на сѣрную кислоту. Точно также 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 готовить изъ колчедановъ и вмѣсто обыкновеннаго пороха стали употреблять въ качествѣ взрывчатaго вещества бездымный порохъ и динамитъ. Теперь сѣрой пользуются также для сѣрненія виноградныхъ лозъ, окуриванія винныхъ бочекъ, хмѣля, свекловичнаго сока, шерети и шелка; кромѣ того, она идетъ на полученіе ультрамарина, киноварн, сѣрнистаго углерода, для вулканизированія каучука и для приготовленія замазокъ.

Сѣрная кислота.

Сѣрная кислота, подобно извести, является однимъ изъ самыхъ важныхъ матеріаловъ для всей химической промышленности. Леблановская сода, сульфатъ, хлоръ, сѣрнокислый глиноземъ, азотная кислота, красящія и взрывчатыя вещества, минеральныя масла, въ особенности искусственныя удобрения (суперфосфаты)—все для своего приготовленія нуждаются въ сѣрной кислотѣ. Громадныя количества сѣрной кислоты не поступаютъ въ продажу, а на мѣстѣ расходуются и перерабатываются на дальнѣйшіе продукты.

Для опредѣленія удѣльнаго вѣса и содержанія сѣрной кислоты, а также другихъ кислотъ и соляныхъ растворовъ, въ Германіи пользуются преимущественно ареометромъ Боле (В), скала котораго первоначально была установлена по 10-ти процентному раствору поваренной соли; такой концентрации соответствуетъ точка 10 на скалѣ, а 0 отвѣчаетъ чистой водѣ; разстояніе между 0 и 10 дѣлятъ на 10 равныхъ частей и, откладывая дѣленія выше черты—10, продолжаютъ скалу далѣе. Въ настоящее время подобнаго рода приборы устанавливаются по различнымъ нормамъ и мало надежны. Въ Англіи измѣряютъ градусами Twaddle'я—(уд. вѣсъ—1) \times 200, напр., удѣльн. вѣсъ 1,014 = 2,8° Twaddle. Желательно было бы при опредѣленіи удѣльнаго вѣса всякихъ жидкостей на практикѣ пользоваться ареометромъ, показывающимъ прямо удѣльный вѣсъ (ср. табл. на стр. 57).

Сѣрная кислота была известна уже въ 8-мъ столѣтіи (Геберъ), а можетъ быть уже и въ древности; алхимики ее получали прокалываніемъ квасцовъ или желѣзнаго купороса. Впослѣдствіи ее стали готовить, сжигая сѣру въ присутствіи селитры. Последнюю операцію, для которой раньше употребляли стеклянные сосуды, Ребукъ въ Шотландіи впервые въ 1749 г. провелъ въ малыхъ свинныхъ камерахъ, на днѣ которыхъ находилась вода. Въ 1795 году Клеманъ и Дезормъ во Франціи нашли, что производство этой операціи значительно удешевляется, если вести сжиганіе въ присутствіи кислорода воздуха и только незначительнаго количества селитры. Около 1810 года была выработана въ главныхъ чертахъ нынѣшняя система непрерывнаго сжиганія сѣры въ присутствіи воздуха и паровъ воды; въ 1827 году была введена Гей-Люссаковская, а въ 1859 г. Гловерова башня.

До середины прошлаго столѣтія сѣрная кислота почти исключительно добывалась изъ сицилійской сѣры; но съ того времени какъ при возрастающемъ спросѣ была учреждена въ 1828 году монополія на сицилійскую сѣру и цѣна на нее поысилась съ 100 до 280 марокъ, заводы сѣрной кислоты въ Германіи, сперва въ Окерѣ въ 1841 году, стали примѣнять въ качествѣ сырого матеріала болѣе дешевый желѣзный колчеданъ, преимущественно испанскій и португальскій колчеданы, которые въ настоящее время почти совсѣмъ вытѣснили сицилійскую сѣру.

Въ 1878 году въ Европѣ было выработано около 1 милліона тоннъ сѣрной кислоты, при чемъ на долю Англіи приходилось 600,000, Франціи—200,000, Германіи—112,000 и Австро-Венгріи—45,000 тоннъ. Въ 1898 году въ Германіи (на 70 заводахъ) было выработано уже 846,000 тоннъ сѣрной кислоты 60° Б.; изъ этого количества 67,5% изъ испанскихъ и португальскихъ колчедановъ и 16,2% изъ цинковой обманки. Въ Соединенныхъ Штатахъ было добыто въ 1897 г. около 1,000,000 тоннъ, а въ Россіи 100,000 тоннъ, причемъ въ обоихъ государствахъ производство шло преимущественно изъ сицилійской сѣры.

Такой чрезвычайный ростъ производства въ теченіе 20 лѣтъ зависѣлъ отчасти отъ того, что металлургическіе заводы принуждены сгущать ту сѣрнистую кислоту, которая выдѣляется

при обжиганіи колчедановъ, а отчасти обуславливается мощнымъ развитіемъ производства удобреній, благодаря которому паденіе леблановскаго содоваго процесса оказалось мало замѣтнымъ для производства сѣрной кислоты. 1 тонна сѣрной кислоты въ 60°—66° Боле въ 1897 году стоила 25—30 марокъ, а въ 1899 году, вследствие большого спроса на нее въ производствѣ удобреній, цѣна возрасла больше, чѣмъ вдвое.

Сѣрная кислота, какъ 150 лѣтъ тому назадъ, такъ и теперь, по большей части получается камернымъ способомъ; при этомъ сперва готовятъ камерную кислоту 50—55° Б., а изъ нея сгущеніемъ получаютъ 60—62-градусную «гловерову кислоту» и, наконецъ, 66-градусную кислоту съ 90—95%-нымъ содержаніемъ гидрата. Кромѣ того получаютъ ангидридъ сѣрной кислоты и дымящуюся сѣрную кислоту. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ удалось такъ усовершенствовать синтезъ сѣрнаго ангидрида изъ сѣрнистаго газа и кислорода воздуха по «контактному способу», что оказывается выгоднымъ получать въ большихъ количествахъ и гидратъ изъ ангидрида и воды; такимъ образомъ производство сѣрной кислоты находится наканунѣ полного переворота.

Камерный процессъ.

1. Сырые матеріалы. Производство сѣрнистой кислоты.

Желѣзный колчеданъ (сѣрный колчеданъ, притъ, FeS_2), 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 (Лионъ), 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; испанскій и португальскій колчеданы, съ содержаніемъ сѣры отъ 46 до 50% и заключающіе мѣдь, считаются лучшими и въ послѣднее время примѣняются въ Англіи исключительно и въ Германіи преимущественно.

Богатые сѣрой колчеданы, разъ они зажжены, продолжаютъ горѣть сами по себѣ. Содержащаяся въ нихъ сѣра сгораетъ отчасти въ SO_2 , отчасти идетъ на образованіе SO_4Fe и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; далѣе, происходитъ распаданіе этихъ солей на Fe_2O_3 и соответственно на SO_2 и SO_3 ; остатки отъ горѣнія—огарки—содержатъ еще 3—4% сѣры, въ присутствіи же свинца или цинка—еще большія количества ея, и не годятся для выплавки желѣза. Въ случаѣ болѣе высокаго содержанія цинка въ рудѣ (Зигенскій колчеданъ) иногда бываетъ выгодно перерабатывать остатокъ на сѣрно-кислый или хлористый цинкъ; для этого огарки выщелачиваютъ подкисленной водой, при чемъ удается извлечь только часть цинка; эти огарки идутъ также на изготовленіе краски (желѣзнаго сурика). Въ остальномъ они не представляютъ никакой цѣнности.

Исключеніе составляютъ содержащіе мѣдь испанскій и португальскій колчеданы; громадныя залежи этой руды уже Римлянами перерабатывались на мѣдь. Приблизительно съ 1875 года ихъ стали разрабатывать компаніи Рио-Тинто и другія; въ Германію они вывозятся подъ названіемъ колчедана Рио-Тинто (въ кускахъ) съ содержаніемъ 2—4% Cu , или подъ названіемъ Помаронской колчеданной мелочи съ содержаніемъ 0,5—0,8% Cu ;

последній большою частью на мѣстѣ подвергается вывѣтриванію и выщелачиванію для выдѣленія изъ него мѣди. Огарки этихъ колчедановъ обыкновенно подвергаются дальнѣйшей переработкѣ; такъ, напр., Дюссбургскій мѣдноплавильный заводъ доставляетъ колчеданъ на заводы сѣрной кислоты, а получающіеся огарки беретъ обратно для переработки. Огарки обжигаютъ съ $ClNa$, и выщелачиваютъ мѣдь (Au, Ag), подкисленной водой; лишеныя сѣры остатки годны для выплавки желѣза.

Печи для обжиганія пирита. Колчеданы размельчаютъ, просѣиваютъ и обжигаютъ куски величинной съ грецкій орѣхъ въ печахъ для кускового колчедана, а колчеданную мелочь въ особыхъ печахъ для мелочи; первыя 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

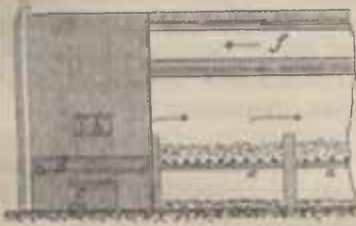


Рис. 19.

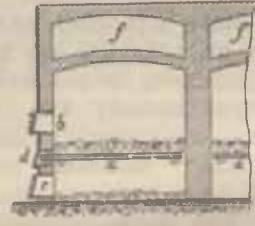
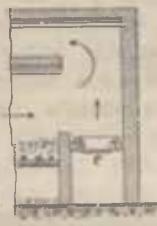


Рис. 20.

при постояннои притоки 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 особое отверстіе забрасываютъ новый слой колчедана, который загорается при соприкосновеніи съ раскаленными кусками обожженного колчедана; газы изъ печей, находящихся между собой въ соединеніи, захватываютъ съ собою пары азотной кислоты, выдѣляющейся изъ *e*—свинцоваго или чугунаго сосуда съ чилийской селитрой и сѣрной кислотой, и затѣмъ по находящемуся вверху каналу *f* направляются въ Гловерову башню. Для правильнаго хода камернаго процесса весьма важно, чтобы въ печныхъ газахъ находился опредѣленный избытокъ воздуха; поэтому для регулированія притока воздуха устраниваются герметически закрывающіеся клапаны *e*.

Для колчеданной мелочи употребляются обыкновенно полочныя печи—Малетра, во Фрейбергѣ же (Саксонія)—печи Герстенгофера. Такая полочная печь изображена на рис. 21 и 22 (по Дунге). Когда печь съ колосниками *a* нагрѣта до каленія, сообщеніе съ топкой

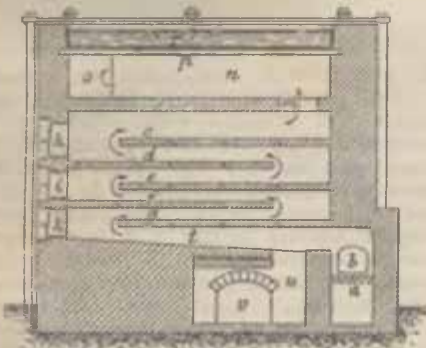


Рис. 21.

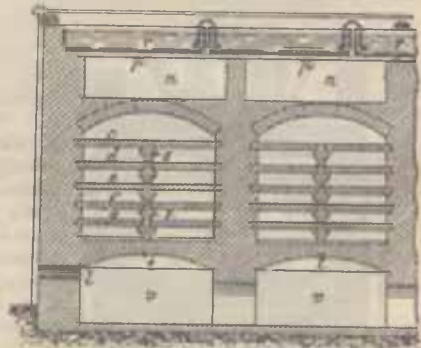


Рис. 22.

закрывается и мелкій колчеданъ забрасываютъ черезъ рабочія отверстія *h, i, k*, на верхнюю шамотовую полку *e*, а оттуда постепенно его перегребаютъ внизъ по полкамъ *d, e, f, g* и вполнѣ обожженный удаляютъ черезъ *l, m* 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 сви-

цовья сковорода *r*, на которыхъ выпаривается камерная кислота. Печь Герстенгёфера описана въ главѣ „Металлургія“.

Тогда какъ пиритъ перерабатывается только на сѣрную кислоту, а иногда также и на мѣдь, цинковая обманка (ZnS) прирейнскихъ странъ и верхней Силезіи перерабатывается главнымъ образомъ на цинкъ и получение сѣрной кислоты составляетъ второстепенную задачу. Цинковые заводы въ Штольбергѣ у Ахена даютъ выжигать 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_2 ; 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 сѣристую кислоту изъ топочныхъ газовъ, поглощая ее известковымъ молокомъ, и сдѣлать такимъ образомъ газы безвредными. Въ недавнее время заводу Rhenania вполнѣ удалось использовать такую сѣристую кислоту для производства сѣрной кислоты, употребляя для обжиганія муфельныя печи.

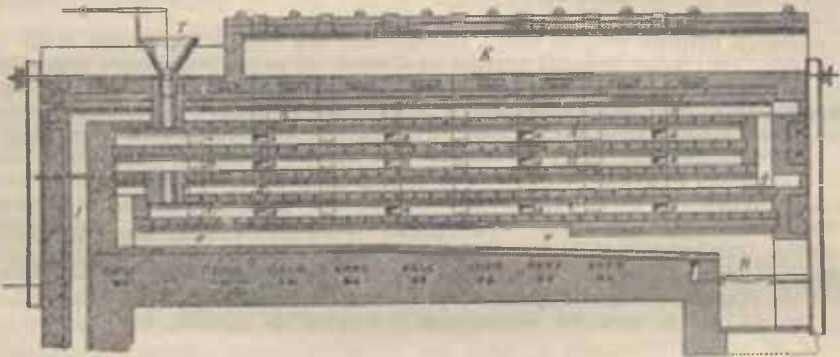


Рис. 23.

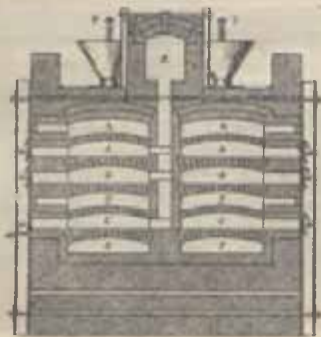


Рис. 24.

На рис. 23 и 24 изображены такія обжигательныя печи, употребляемая 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 муффелей А, В и С; въ нихъ при послѣдовательномъ перегрѣбаніи сверху внизъ черезъ рабочія дверцы *a a* и обжигается, забрасываемая черезъ воронку Т, цинковая руда; сверху, снизу и между муффелями проходятъ каналы *e, g, h* для топочныхъ газовъ; газы отъ топки R черезъ каналы и черезъ J направляются въ дымовую трубу и нагреваютъ муффель до температуры въ 700°—900°. Отверстіе для воздуха, необходимаго для обжиганія руды, находится на концѣ самаго нижняго

муффеля. Муфельные 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 выгребаютъ 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 $CuFeS_2$ и свинцоваго блеска PbS возможно утилизировать только часть общаго количества сѣристой кис-

лоты. 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 „кшльнахъ“; въ нихъ руда въ крупныхъ кускахъ загружается высокимъ слоемъ, обжигается на счетъ собственнаго тепла горѣнія и выдѣляетъ большую часть сѣры въ видѣ SO_2 въ свинцовыя камеры; въ пиритовыхъ печахъ эти руды не горятъ. Очень бѣдныя сѣрой, но богатая свинцомъ руды, а также и такіе промежуточные продукты, какъ свинцовый штейнъ, обжигаютъ на воздухѣ въ стойлахъ и кучахъ (см. Металлургія).

Газы изъ обжигательныхъ печей по выходѣ изъ нихъ содержатъ (при обжиганіи хорошаго колчедана) 8—9% по объему сѣрнистой кислоты; цинковая обманка даетъ меньше 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 SO_2 для переработки въ свинцовыхъ камерахъ (таковы, напримѣръ, газы при обжиганіи ZnS съ 3—6% по объему SO_2), можно съ выгодой перерабатывать на безводную сѣрнистую кислоту по способу Генишъ-Шрёдера. Въ высокихъ, наполненныхъ коксомъ, свинцовыхъ башняхъ сѣрнистую кислоту изъ печныхъ газовъ поглощаютъ водой; затѣмъ, кипяченіемъ воднаго раствора, выдѣляютъ чистую газообразную сѣрнистую кислоту, высушиваютъ и сгущаютъ ее подъ давленіемъ и при охлажденіи. При практической постановкѣ этого способа весьма существеннымъ является использование теплоты горячей воды для предварительнаго нагреванія свѣжаго раствора SO_2 . Сѣрнистый газъ, кипящій при -10° , идетъ въ продажу въ желѣзныхъ цилиндрахъ или въ большихъ котлахъ и благодаря своей дешевизнѣ (100 кил. (6 пудовъ) стоитъ 5—10 марокъ) употребляется для разныхъ цѣлей, между прочимъ и для бѣленія шерсти.

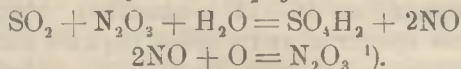
Весьма обширное примѣненіе имѣютъ сѣрнистокислыя соли натрія и кальція. Кислый сѣрнистокислый натръ въ концентрированномъ растворѣ употребляется, какъ *«антихлоръ»* т. е. для уничтоженія послѣднихъ остатковъ хлора послѣ бѣленія; далѣе, соль эта употребляется для бѣленія шерсти и шелка, для консервированія, для осѣрненія 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 SO_2 , или въ пропусканіи черезъ обливаемые водой куски известняка газовъ изъ пиритныхъ печей.

2. Камерный процессъ.

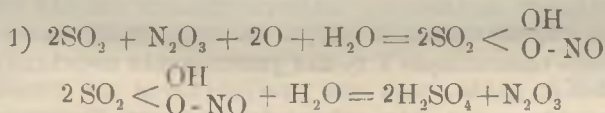
Послѣ того какъ газы изъ обжигательныхъ печей освободились отъ пыли и отъ части мышьяковой кислоты въ особыхъ каналахъ, предназначенныхъ для осѣданія уносящейся съ газами пыли, они поступаютъ съ температурой въ 300° (при обжиганіи пиритовъ; при цинковой обманкѣ температура ниже) въ Гловерову башню, а оттуда въ свинцовыя камеры, гдѣ сѣрнистая кислота превращается въ сѣрную въ $50—55^\circ$ Б. (камерная кислота) на счетъ кислорода воздуха и водяного пара при помощи азотистой кислоты. Остаточные послѣ реакціи газы изъ свинцовыхъ камеръ поступаютъ далѣе въ Гэй-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 изъ Гловеровой башни, достигнувъ крѣпости 60—62° В.—(Гловерова кислота). Потеря азотистой кислоты при производствѣ пополяется прибавленіемъ въ Гловерову башню азотной кислоты или разложениемъ селитры сѣрной кислотой въ особой печи.

Теорія камернаго процесса. По Берцеліусу-Веберу окисленіе сѣрнистаго газа обусловливается главнымъ образомъ дѣйствіемъ азотистой кислоты, которая при этомъ возстановляется въ окись азота; послѣдняя же опять окисляется кислородомъ воздуха въ N_2O_3 :

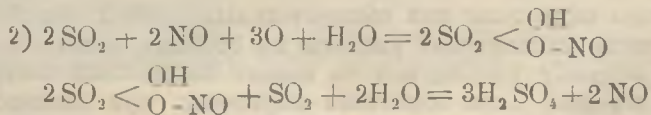


Азотная кислота окисляетъ только сначала въ концентрированномъ состояніи и при болѣе высокой температурѣ, въ процессѣ же, происходящемъ въ камерахъ, она не принимаетъ участія. По новѣйшимъ изслѣдованіямъ Лунге, Сореля и другихъ оказывается, что не во всякомъ мѣстѣ камеръ происходятъ одни и тѣ-же процессы и что несомнѣнно въ данномъ случаѣ играетъ важную роль образованіе нитрозосѣрной кислоты, какъ промежуточнаго продукта. Вездѣ, гдѣ только ни встрѣчаются крѣпкая сѣрная и азотистая кислоты,—получается нитрозо-сѣрная кислота; окись азота также легче вступаетъ въ соединеніе съ кислородомъ въ присутствіи сѣрной кислоты, чѣмъ безъ сѣрной кислоты, образуя азотистую и затѣмъ нитрозо-сѣрную кислоту. Въ серединѣ камеры, гдѣ температура на 10° (и даже болѣе) выше, чѣмъ у стѣнокъ, сгущающаяся въ капли камерная кислота крѣпче, чѣмъ возлѣ стѣнокъ; въ первомъ случаѣ можетъ образоваться нитрозо-сѣрная кислота, которая подъ влияніемъ болѣе слабой кислоты вблизи стѣнокъ камеръ распадается согласно слѣдующимъ уравненіямъ:



Различное направленіе реакціи въ камерахъ не представляетъ ничего удивительнаго, если принять во вниманіе, что температура камеръ, содержаніе въ нихъ азотистой кислоты, упругость пара и окисловъ азота въ разныхъ мѣстахъ камеръ весьма различны.

Кромѣ этихъ главныхъ реакцій протекаютъ еще и многочисленныя побочныя реакціи. Въ самомъ началѣ, въ первой камерѣ, гдѣ газы безцвѣтны, можетъ находиться только окись азота и можно ожидать слѣдующихъ реакцій:



¹⁾ Такъ какъ азотистый ангидридъ N_2O_3 при температурѣ, существующей въ свинцовыхъ камерахъ, врядъ ли устойчивъ и по всей вѣроятности распадается на NO и NO_2 , то вмѣсто N_2O_3 слѣдовало бы поставить $NO+NO_2$ или вмѣсто $N_2O_3+H_2O$ —гидратъ $2NOOH$: такая замѣна не вноситъ никакого измѣненія ни въ данныя, ни въ слѣдующія уравненія.

Напротивъ того, въ концѣ системы, гдѣ газы все болѣе и болѣе окрашиваются въ красный цвѣтъ и гдѣ находятся только незначительные остатки SO_2 , наряду съ азотистой кислотой имѣется и двуокись азота N_2O_4 .

Весь камерный процессъ является экзотермическимъ и протекаетъ съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла.

На рис. 25 и 26 (по Лунге) представлены въ главныхъ чертахъ различныя части англійскаго завода сѣрной кислоты, горизонтальный и вертикальный разрѣзы одной „системы“. А и В—обжигательныя печи; здѣсь онѣ, въ противоположность тому, какъ это изображено на стр. 45, состоятъ изъ отдѣльныхъ одна отъ другой частей. С—печь для азотной кислоты съ двумя

чугунными чашками, D—Гловерова башня, Н—Гей-Люссакова башня, E, F и G—три одинаковой величины свинцовыя камеры, I, K—паровые котлы. Газы изъ печей поступаютъ отчасти черезъ a T въ Гловерову башню, отчасти черезъ печь для азотной кислоты и вертикальную трубу с—въ первую камеру E. Обжигательно же весь газъ направляется черезъ селитрянную печь и Гловерову башню.



Рис. 25.

Свинцовыя камеры представляютъ собою 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 плоскостонный 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 камеру. Верхняя и боковыя стѣнки прикрѣплены къ деревянной клѣткѣ (фонарь) и образуютъ родъ четырехугольнаго колокола надъ дномъ, имѣющимъ видъ сковороды, такъ что камерная кислота, скопляющаяся на днѣ, образуетъ гидравлическій запоръ для этого колокола. На каждый килограммъ сѣры, сжигаемый въ теченіе 24 часовъ, необходимо отъ 1½ до 2 куб. метровъ камернаго пространства. При ускоренномъ производствѣ, при чемъ довольствуются 1 куб.метромъ, камеры выдерживаютъ около 10 лѣтъ, при умѣренномъ—до 20 лѣтъ.

Каждая система заключаетъ по меньшей мѣрѣ 2 (наприм., въ Окерѣ), чаще 3 или 4 и рѣдко 6 отдѣльныхъ камеръ. Производительность системы повышается при большемъ числѣ камеръ, если общій объемъ остается одинъ и тотъ же, но вмѣстѣ съ тѣмъ увеличивается и стоимость оборудованія. На материкѣ обыкновенно все сооруженіе (камеры) помѣщается внутри деревяннаго сарая, въ Англіи же, вслѣдствіе умѣреннаго климата, камеры по большей части стоятъ на вольномъ воздухѣ; онѣ должны быть всегда легко доступны со всѣхъ сторонъ для воздуха уже потому, что нуждаются въ охлажденіи. Широкия свинцовыя трубы соединяютъ отдѣльныя камеры между собой, а спереди также съ Гловеровою 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 видѣ пара (изъ котловъ KJ) въ камеры черезъ отверстія въ стѣнахъ. Крутомъ на боковыхъ стѣнкахъ камеръ ставятъ термометры, а внутри на стѣнкахъ укрѣпляютъ ящики, въ которыхъ собирается, сгущающаяся на стѣнкахъ камеры, кислота и черезъ особое отверстіе выводится наружу въ сосудъ съ ареометромъ для наблюденія крѣпности кислоты. Собирающаяся на днѣ камеръ кислота время отъ времени при помощи сифона перепускается въ одинъ изъ сосудовъ N — NIV.

Для ускоренія камернаго процесса Лунге и Рормаппъ 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 на встрѣчу имъ сверху стекаетъ слабая кислота. Такія „плитчатая башни“, поставленныя между двумя камерами, имѣютъ гораздо большую производительность, чѣмъ равное имъ по объему камерное пространство, но онѣ не могутъ вполне замѣнить камеру и кромѣ того онѣ затрудняютъ правильную тягу газомъ. Бургмейстеръ и Гартманъ устраиваютъ въ камерахъ охладители — широкіе, сверху и снизу открытые свинцовые цилиндры, которые значительно увеличиваютъ поверхность камернаго

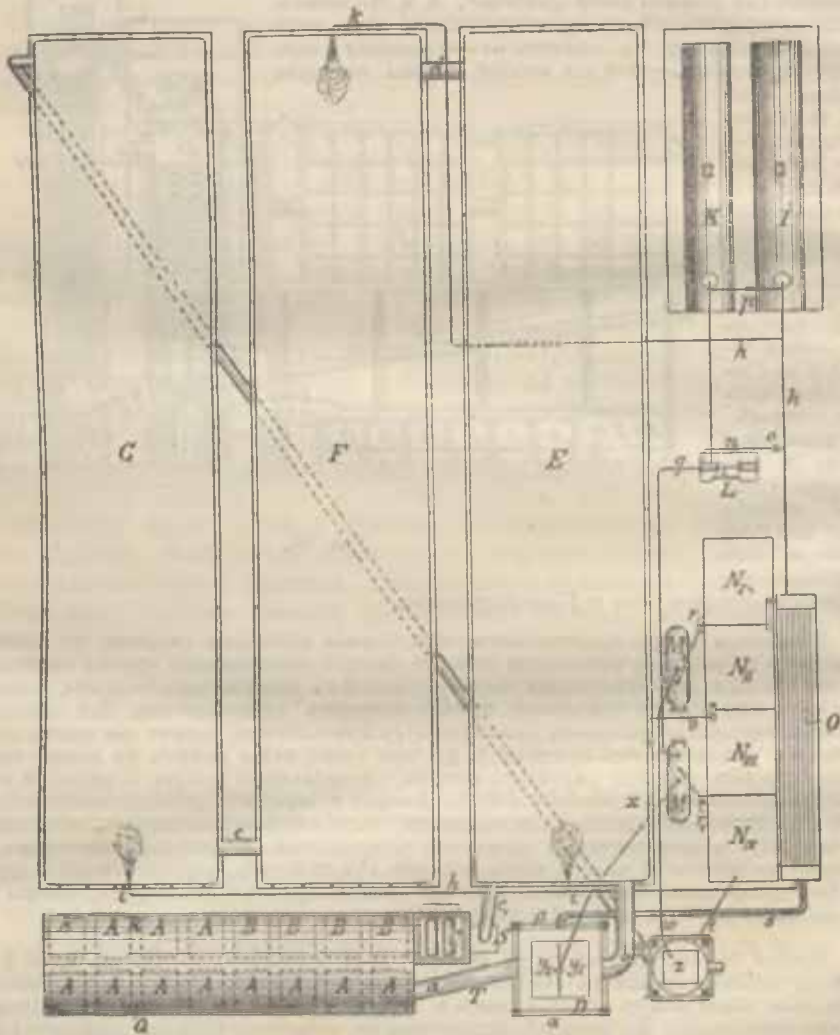


Рис. 26.

пространства, а также и производительность камеръ (помѣщеніе внутрь камеры свинцовыхъ листовъ неудобно, такъ какъ они вслѣдствіе недостаточнаго охлаждения скоро разъѣдаются). Т. Мейеръ устраиваетъ кольцеобразныя камеры, при чемъ заставляеть газы входить въ тангенціальномъ направленіи, а выходитъ по серединѣ камеры; этимъ достигается болѣе полное перемѣшиваніе газомъ и скорость образованія сѣрной кислоты увеличивается.

Гей-Люссакова башня представляетъ собой свинцовую, наполненную кусками плотнаго кокса башню, 2—3 метра въ діаметрѣ и 10—15 метровъ высоты; газы поступаютъ въ эту башню изъ послѣдней камеры по трубѣ *g* (снизу) и промываются черезъ стекающую сверху сѣрную кислоту въ 60—62° В. (Гловерова кислота). Свинцовая крышка башни раздѣлена на большое число участковъ (наприм. на 24), по которымъ сѣрная кислота

равномерно распределяется при помощи особых приспособлений, например, Сегнерово колесо или снабженных зазубренными краями свинцовых или шамотовых тарелок, и от туда уже стекает внутрь башни. При поглощении азотистая кислота образуетъ съ сѣрной—нит-

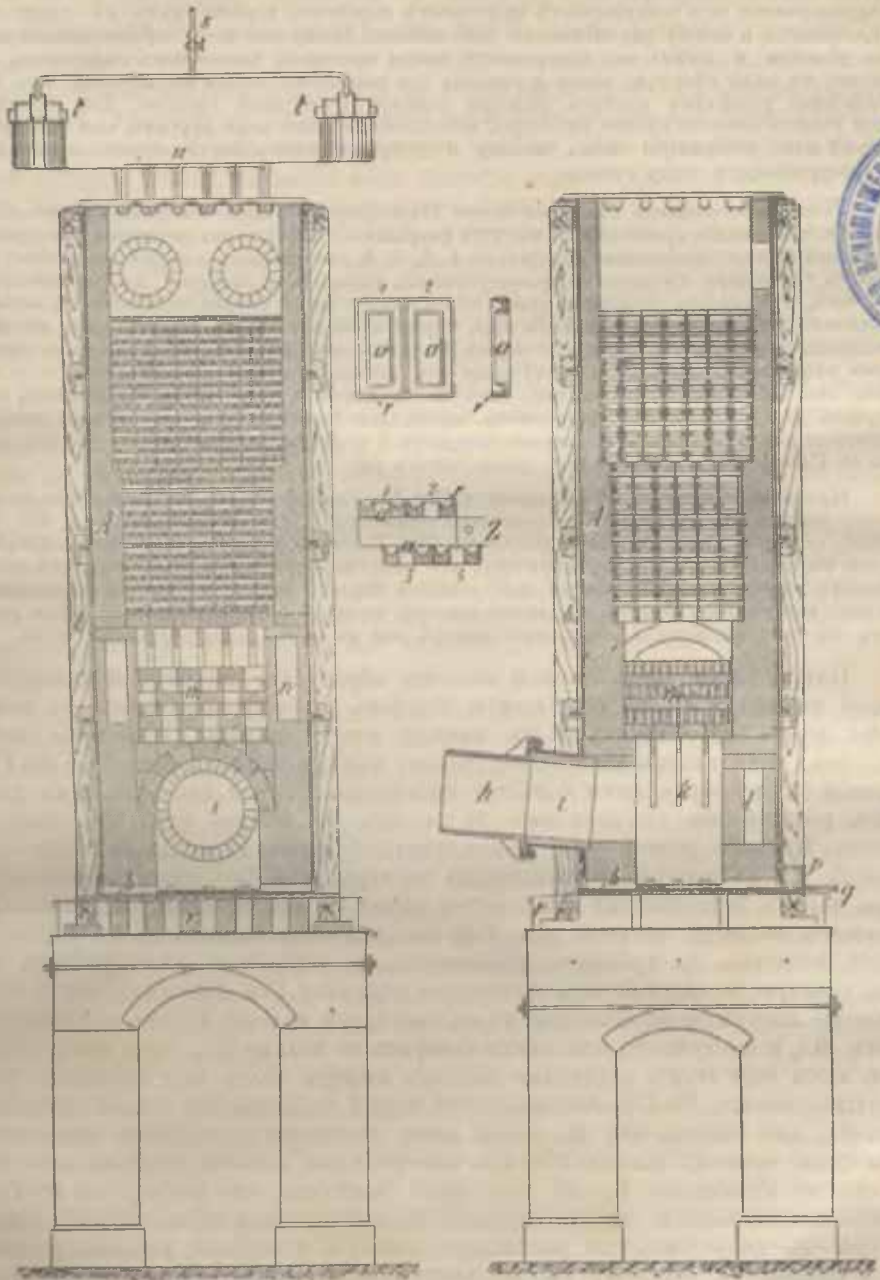


Рис 27.

розилъсную кислоту $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ONO} \end{matrix}$, которая растворяется въ избыткѣ сѣрной кислоты, образуя „нитрозу“. Въ настоящее время, вслѣдствіе дороговизны азотной кислоты, для болѣе полнаго поглощенія окисловъ азота ставятъ рядомъ двѣ Гей-Люссаковыхъ башни одну за другой.

Горячіе газы изъ обжигательныхъ печей поступаютъ снизу въ Гловерову башню и промываются, подымаясь вверхъ и проходя черезъ стекающую сверху нитрозу (поступающую изъ Гей-Люссаковской башни) и камерную кислоту. Гловерова башня — также свинцовая башня, большею частью квадратная; она ниже и шире Гей-Люссаковской башни. Внутреннія стѣнки ея выкладываются изъ огнеупорныхъ шамотовыхъ кирпичей, хорошо другъ къ другу пришлифованныхъ 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 цилиндры, наставленные одинъ надъ другимъ; они равномерно распредѣляютъ стекающую внизъ кислоту и не представляютъ значительнаго сопротивленія току поступающихъ снизу газовъ.

Усовершенствованная Гловерова башня Ниденфюръ-Рорманна изображена на рис. 27 въ двухъ вертикальныхъ (разнящихся на 90°) разрѣзахъ. Внутри она заполнена по примѣру „плитчатой башни“ отдѣльными кирпичами 1, 2, 3, 4, снабженными каждый отверстіемъ *a* и желобомъ *r*, которые съ рядомъ промежуточныхъ кирпичей *Z* сложены въ горизонтальные ряды такъ, что кислота, стекающая внизъ черезъ отверстія *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 помѣщеніе при помощи отверстій *n* можетъ быть легко очищаемо отъ засоряющаго его осадка; надъ *m* находится второй рѣшетчатый сводъ, надъ которымъ уже покоится вся внутренность башни. Вся башня вмѣстѣ съ стѣнами изъ шамотоваго кирпича *A* одѣта свинцовымъ кожухомъ *b* и сверху орошается кислотой изъ сосудовъ *tt*; Гловерова кислота стекаетъ внизъ черезъ *pq*.

Накачиваніе кислоты на Гловерову и Гей-Люссакову башни производится при помощи сжатого воздуха изъ чугунныхъ „кислото-подъемниковъ“ *M* и *M'* (монтжюзовъ), для чего служитъ насосъ *L* (рис. 26). Если работаютъ безъ Гловеровой башни, какъ это, напримѣръ, имѣеть мѣсто въ Фрейбергѣ, благодаря тому, что газы, выходящіе изъ обжигательныхъ печей, проходятъ черезъ длинную камеру для осѣданія пыли и при этомъ сильно охлаждаются, или если хотять получить 66 градусную кислоту, то нитрозу Гей-Люссаковой башни разлагають въ такъ называемой „прихожей“ камерѣ или въ особой денитрирующей башнѣ.

Наибольшая часть сѣрной кислоты образуется въ первой камерѣ; во второй половинѣ ея реакція почти совсѣмъ приостанавливается съ тѣмъ, чтобы опять возобновиться въ началѣ второй камеры. При примѣненіи средствъ, указанныхъ на стр. 50, работа камеръ усиливается. Уже въ Гловеровой башнѣ образуются большія количества сѣрной кислоты, такъ какъ здѣсь реакція по уравненіямъ 2) на стр. 48 быстро слѣдуютъ одна за другой. Главное условіе для правильнаго функционированія системы — это введеніе въ достаточному количествѣ селитры. На 100 частей сжигаемой сѣры черезъ всю систему проводится около 15 частей селитры (главнымъ образомъ въ видѣ нитрозы изъ Гей-Люссаковской башни). Если вводится много селитры, то процессъ ускоряется, но вмѣстѣ съ тѣмъ растетъ потеря селитры, вслѣдствіе недостаточнаго дѣйствія Гей-Люссаковской башни. Если же ввести мало селитры, то въ послѣдней камерѣ будетъ содержаться много SO_2 и наступаетъ опасность потерять не только SO_2 , но и окись азота, такъ какъ при этомъ азотистая кислота можетъ быть восстановлена сѣрнистымъ газомъ. Въ Гей-Люссаковской башнѣ поглощается только азотистая кислота, для поглощенія же окиси азота требуется достаточное количество кислорода; поэтому выходящіе изъ камеръ газы должны содержать 5—7% по объему кислорода. Кромѣ того надо замѣтить, что поглощеніе въ Гей-Люссаковской башнѣ идетъ гораздо энергичнѣе при болѣе низкой температурѣ въ виду того, что распаденіе нитрозы и сѣрной кислоты растетъ съ повышеніемъ температуры; поэтому потеря селитры лѣтомъ значительно больше, чѣмъ зимою. Большое количество воздуха вводить также не выгодно, такъ какъ онъ разжижаетъ газы. Температура въ началѣ первой камеры должна быть около 70°, а въ концѣ послѣдней всего только 30° или даже еще ниже.

Надежную крепость камерной кислоты поддерживают введением водяного пара. По теории на 100 кгр. сѣры требуется 220 кгр. водяного пара; часть этой воды получается изъ камерной кислоты при сгущении ея въ Гловеровой башнѣ. Крепость кислоты въ первой камерѣ не должна превышать 55° Б., а въ послѣдней — 45° Б. Болѣе крепкая кислота растворяетъ много нитрозы и скоро разбѣдаетъ свинецъ, болѣе слабая ведетъ къ образованію азотной кислоты и къ связанной съ этимъ потерѣ въ окислахъ азота. Сохраненіе равномерной тяги при проведеніи большихъ газообразныхъ массъ черезъ всю камерную систему дѣло не легкое, въ особенности лѣтомъ. Обжигательныя печи должны лежать ниже, а камеры выше, чѣмъ Гловерова башня, для того чтобы горячіе газы изъ печей передвигались въ камерной системѣ вполне естественнымъ образомъ; при открываніи дверецъ для загрузки газы должны проявлять легкое давленіе наружу. Слишкомъ сильная тяга ведетъ къ разбавленію газовъ и препятствуетъ равномерному ихъ смѣшенію въ камерахъ. Если система устроена правильно, то установка вытяжной трубы на концѣ является излишней.

Заводской контроль камернаго процесса заключается въ а) опредѣленіи содержанія SO_2 и SO_3 въ газахъ изъ обжигательныхъ печей, б) измѣреніи температуры камеръ, в) опредѣленіи крепости камерной кислоты, г) испытаніи газовъ передъ Гей-Люссаковской башней и послѣ нея на содержаніе кислорода и окраску ихъ е) опредѣленіи въ нитрозѣ и камерной кислотѣ азотистой кислоты и общаго содержанія азота. Выходящіе изъ системы газы на заводахъ въ Германіи могутъ заключать въ 1 кубическомъ метрѣ самое большее 5 гр. общаго количества кислотъ, если производство идетъ на колчеданѣ, и 8 гр. если матеріаломъ является обманка; въ Англіи же максимумъ допускается въ 9,15 грам., если расчетъ вести на SO_3 .

Выходъ сѣрной кислоты на хорошо поставленныхъ заводахъ составляетъ 290—300 частей SO_4H_2 на 100 частей сѣры изъ пирита, т. е. 95—98% теоретическаго выхода; изъ бѣдныхъ сѣрою колчедановъ или обманокъ получаютъ значительно менѣе SO_4H_2 . Еще большее значеніе имѣетъ потеря селитры, значительно увеличивающая стоимость производства; потеря эта доходитъ до 2—4% селитры на 100 частей сжигаемой сѣры. Въ настоящее время еще не рѣшенъ вопросъ, отчего на самомъ дѣлѣ зависитъ эта потеря, является ли она чисто механической, вслѣдствіе недостаточнаго поглощенія окисловъ азота въ Гей-Люссаковской башнѣ, или химической, вслѣдствіе далеко зашедшаго возстановленія и образованія закиси азота, азота или даже амміака; во всякомъ случаѣ установлено, что эта потеря замѣтно уменьшается при болѣе совершенномъ устройствѣ Гей-Люссаковской башни.

3. Очищеніе и сгущеніе камерной кислоты.

1. *Очищеніе.* Камерная кислота въ 50° — 55° Боме, что соответствуетъ 63—70%-ному содержанію H_2SO_4 , заключаетъ различныя вредныя примѣси, въ особенности мышьяковистую и азотистую кислоты. Сѣрную кислоту, совершенно свободную отъ мышьяковистой кислоты, лучше всего изготовлять изъ сѣры; кислота же, приготовляемая изъ пирита, очищается обыкновенно на нѣкоторыхъ заводахъ отъ мышьяковистой кислоты пропусканіемъ сѣроводорода въ неразбавленную или слегка разбавленную камерную кислоту; большая часть мышьяковистой кислоты осаждается и

остаются въ пыльныхъ камерахъ. Окислы азота удаляются сѣрнистой кислотой въ Гловеровой башнѣ; для полного удаленія ихъ на заводахъ примѣняютъ нагрѣваніе съ соответственнымъ количествомъ сѣрнокислаго аммонія, причѣмъ амміакъ разлагается окислами азота съ выдѣленіемъ газообразнаго азота. Полнаго очищенія достигаютъ только при продолжительномъ пропусканіи сѣроводорода въ кислоту, разбавленную по крайней мѣрѣ до 20° Б., или же прибавленіемъ сѣрнистаго барія; такая кислота требуется, напримѣръ, въ электротехникѣ для аккумуляторовъ. Перегонка сѣрной кислоты слишкомъ дорого стоитъ и поэтому ее не примѣняютъ для очищенія.

Сгущеніе камерной кислоты до 60—62° Б. производится теперь главнымъ образомъ въ Гловеровой башнѣ, при чемъ получается кислота темнаго цвѣта и содержащая желѣзо; ее нельзя подвергать дальнѣйшему сгущенію въ платиновыхъ сосудахъ, вслѣдствіе выдѣленія накипи желѣзныхъ солей, для производства же соды по способу Леблана она вполне пригодна. Кроме того кислоту сгущаютъ въ свинцовыхъ чренахъ, нагрѣваемыхъ газами, отходящими изъ обжигательныхъ печей и печей, въ которыхъ нагрѣваются платиновые реторты, или же подвергаютъ чрены прямому нагрѣванію пламенемъ (сверху или снизу чрена) или, наконецъ, ведутъ нагрѣваніе паромъ при помощи свинцоваго змѣевика. Окончательное же сгущеніе до 62—66° Боме обыкновенно производится въ платиновыхъ ретортахъ.

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



Рис. 28.

Горячая крѣпкая сѣрная кислота замѣтно растворяетъ платину; 100 кило 94%-ной кислоты растворяютъ примѣрно 0,28 грамма платины (въ присутствіи окисловъ азота, въ отсутствіи же ихъ всего 0,12 грамма); 96—98%-ная кислота, изготовляемая теперь въ большихъ количествахъ, растворяетъ платину еще въ большихъ размѣрахъ. Фабрика платиновыхъ издѣлій Гереуса въ Гану въ виду этого покрываетъ вышеописанныя реторты внутри плотно наложеннымъ слоемъ золота, которое растворяется въ сѣрной кислотѣ въ семь разъ меньше, чѣмъ платина; это дѣлается такимъ образомъ: расплавленное золото выливаютъ на

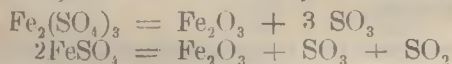
платиновый листъ, нагрѣтый выше температуры плавленія золота, и затѣмъ прокатываютъ прочно сплавившіеся въ мѣстѣ соприкосновенія металлы. Такія реторты оказались на дѣлѣ весьма пригодными.

Чтобы сдѣлать экономію на платинѣ, стоимость которой съ 600 марокъ (1870 г.) за килограммъ возрасла до 2300 (1899 г.), часто соединяютъ по Фору и Кесслеру съ одной платиновой ретортой нѣсколько тонкихъ платиновыхъ чашекъ, снабженныхъ желобчатымъ краемъ, который служитъ гидравлическимъ затворомъ для свинцового, надставленнаго сверху, колпака съ двойными стѣнками, охлаждаемыми водою. Въ чашкахъ сгущается сначала разбавленная кислота, а затѣмъ въ ретортѣ—уже болѣе концентрированная кислота. На заводѣ въ Гриссеймѣ имѣется 8 такихъ системъ, состоящихъ изъ 2 платиновыхъ ретортъ и 2 платиновыхъ чашекъ съ свинцовыми колпаками и стоящихъ около 1 милліона марокъ. На нѣкоторыхъ заводахъ кислоту сгущаютъ въ платиновыхъ чашкахъ до 93%, а дальнѣйшее сгущеніе до 98% ведутъ въ чугунныхъ котлахъ съ свинцовыми шлемами (Америка). Негріе сгущаетъ кислоту, пуская непрерывный токъ ея по террасообразно поставленнымъ фарфоровымъ чашкамъ; Левинштейнъ примѣняетъ для этого болѣе стеклянные стаканы. Въ Англіи уже давно пользуются для сгущенія стеклянными ретортами въ 1 метръ высоты; сгущеніе ведутъ днемъ, за ночь реторты охлаждаются и на утро ихъ опорожняютъ и наполняютъ свѣжей кислотой для сгущенія; можно приспособить такія реторты и для непрерывнаго дѣйствія.

Интереснымъ является полученіе чистаго моногидрата сѣрной кислоты H_2SO_4 посредствомъ кристаллизаціи по Лунге (Гриссеймъ). 97—98%-ную кислоту (менѣе крѣпкая не кристаллизуется) охлаждаютъ на нѣсколько градусовъ ниже 0° при помощи холодильной машины въ такихъ желѣзныхъ цилиндрахъ, какіе употребляютъ при приготовленіи льда; при этомъ выкристаллизовывается чистый гидратъ въ бѣлыхъ призмахъ. Эти кристаллы моногидрата отдѣляютъ отъ маточной жидкости въ выложенныхъ свинцомъ центрофугахъ, затѣмъ расплавляютъ (т. п. $+10,5^\circ$) въ закрытыхъ сосудахъ и пускаютъ въ продажу въ видѣ жидкости съ 99,5% H_2SO_4 . Гидратъ этотъ уже при 40° начинаетъ дымиться, выделяя SO_3 , и при нагрѣваніи до кипѣнія переходитъ въ кислоту, перегоняющуюся при 338° съ 98,5% H_2SO_4 . Перевозка кислоты крѣпостью выше 60° Б. по желѣзной дорогѣ производится въ большихъ чугунныхъ или желѣзныхъ котлахъ, вмѣщающихъ много тоннъ кислоты и поставленныхъ на вагонную тележку; кислоту слабѣе 60° Б. пересылаютъ въ свинцовыхъ цилиндрахъ, а малые количества ея въ стеклянныхъ баллонахъ емкостью въ 50—70 литровъ.

4. Сѣрный ангидридъ.

Новые способы полученія сѣрной кислоты контактными процессомъ. Извѣстная еще въ древности сѣрная кислота получалась преимущественно прокаливаніемъ легко разлагающихся сѣрнокислыхъ солей, а именно сѣрнокислой соли, а также сѣрнокислаго алюминія; при этомъ получается мѣстѣ съ ангидридомъ сѣрной кислоты и сѣрнистый газъ:



Въ присутствіи воды получается жидкая дымящая или «нордгаузенская» сѣрная кислота—растворъ ангидрида въ моногидратѣ или, правильнѣе, растворъ пиросѣрной кислоты $O < \begin{matrix} SO_2 \\ | \\ SO_2 \end{matrix} - OH$ въ моногидратѣ.

Дымящаяся сѣрная кислота получалась въ прежнее время только на Штарковскихъ заводахъ у Пильзена, гдѣ уже съ 1526 г. дѣйствовалъ квасцовый заводъ, позднѣе также и на Гарцѣ. Во время тридцатилѣтней войны заводы эти были уничтожены и только лѣтъ 100 тому назадъ производво было возобновлено Штаркомъ. Возлѣ Пильзена (Громичъ) находится слой купороснаго сланца въ 40 метровъ толщины, т. е. глинистаго сланца съ тонкими прослойками желѣзнаго колчедана, содержаніе котораго доходитъ почти до 10%; этотъ сланецъ, при лежаніи въ кучахъ на воздухѣ окисляется въ присутствіи воды и даетъ сѣрнокислыя соли алюминія и закиси и окиси желѣза; послѣ трехлѣтняго лежанія его подвергаютъ выщелачиванію водою, полученный растворъ выпариваютъ до густоты сиропа, который при охлажденіи застываетъ въ такъ называемый «купоросный камень». Камень этотъ слегка обжигаютъ и (на заводахъ купороснаго масла въ Брауѣ) подвергаютъ сухой перегонкѣ въ цилиндрическихъ глиняныхъ трубкахъ (90 см. длины и 8 см. діаметръ) въ «галерныхъ» печахъ. Въ приемникъ наливаютъ немного обыкновенной сѣрной кислоты и собираютъ въ него перегонъ изъ нѣсколькихъ зарядовъ «камня». При этомъ важно, чтобы сѣрнистой кислоты получалось возможно меньше, такъ какъ, пока она выделяется, сгущеніе ангидрида сѣрной кислоты оказывается невозможнымъ. Остатокъ отъ прокалыванія «caput mortuum» «колькотаръ» идетъ

на приготовление краски (железного сурика); в данном случае онъ является побочнымъ продуктомъ производства.

На другихъ фабрикахъ, именно в Англии, а также в Ганноверѣ главнымъ продуктомъ является весьма цѣнная железная краска; эта краска получается при прокаливании в муфельныхъ печахъ сѣрникоислыхъ солей желѣза, которыя в свою очередь получаютъ изъ пиритовыхъ огарковъ; выдѣляющийся при этомъ ангидридъ можно перерабатывать на обыкновенную сѣрную кислоту только путемъ камернаго процесса.

Ангидридъ сѣрной кислоты SO_3 . Основаніемъ для получения ангидрида в большихъ количествахъ является изслѣдованіе Кл. Вилклеръ, который в 1875 году показалъ, что сѣрнистый газъ и кислородъ в присутствіи платинированнаго азбеста и при нагреваніи соединяются и даютъ ангидридъ сѣрной кислоты— SO_3 ; полное соединеніе происходитъ только в томъ случаѣ, если газы чисты и взяты в определенномъ соотношеніи. Чтобы установить это отношеніе, Вилклеръ сначала исходилъ изъ гидрата сѣрной кислоты, который ему удалось вполне разложить на $SO_2 + O + H_2O$, пуская его по каплямъ на раскаленные шамотовые кирпичи, помѣщенные в чугунномъ цилиндрѣ. В послѣдствіи для этого стали брать болѣе дешевые обыкновенные газы отъ обжигапія пиритовъ; смѣсь ихъ съ определеннымъ количествомъ воздуха пропускали черезъ накаленные платинированные шары изъ бѣлой глины; при охлажденіи часть сѣрнаго ангидрида сгущалась, а оставшіеся газы направлялись для дальнейшей переработки въ свинцовыя камеры. Но до сихъ поръ не удалось такимъ способомъ, окислить весь сѣрнистый газъ в SO_3 . Ангидридъ сѣрной кислоты имѣется в продажѣ или в твердомъ видѣ съ 99½%-нымъ содержаніемъ или в видѣ дымящейся жидкости съ содержаніемъ ангидрида в 90%.

Полученіе гидрата сѣрной кислоты контактнымъ способомъ. В самое послѣднее время синтетической или контактный способъ получения кислоты по Кл. Вилклеру сталъ развиваться весьма энергично. Баденскій анилиновый и содовый заводъ в Людвигсгафенѣ уже съ 1888 года отказался отъ примѣненія камеръ при производствѣ значительныхъ количествъ сѣрной кислоты для своихъ потребностей; уже давно онъ получаетъ большія количества сѣрной кислоты любой концентраціи прямо изъ ангидрида. Заводы в Гехстѣ и Вольгеленѣ (Мангеймъ) недавно выработали съ тою же цѣлью свой контактный способъ и в настоящее время строятся много такихъ заводовъ.

Прежде всего весьма существеннымъ является поддержаніе низкой температуры контактнаго вещества и реагирующихъ газовъ; реакція, согласно уравненію $SO_2 + O = SO_3 + 32.2$ калоріи, протекаетъ съ выдѣленіемъ значительнаго количества тепла, но при томъ вь ограниченныхъ предѣлахъ температуры: при красномъ каленіи ангидридъ (SO_3) распадается и реакція протекаетъ вь обратномъ направленіи до конца; если же установить надлежащую температуру, то даже и сильно разбавленная SO_2 вполне превращается вь ангидридъ сѣрной кислоты. Избытокъ теплоты, развивающейся при реакціи, удаляется или охлажденіемъ аппарата токомъ воздуха, или же употребляется для предварительнаго нагреванія газовъ, поступающихъ изъ обжигательныхъ печей; вь послѣднемъ случаѣ аппараты, послѣ того какъ уже началась реакція, работаютъ самостоятельно и не пуждаются вь дальнейшемъ нагреваніи. На рис. 29 изображена схема способа работы на Баденскомъ анилиновомъ и содовомъ заводѣ.

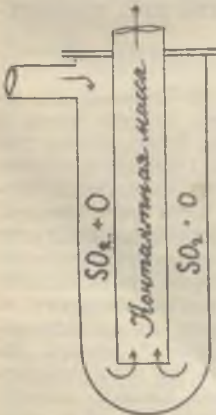


Рис. 29.

Далѣ, весьма важно предварительно освободить газы (изъ обжигательныхъ печей) путемъ особаго приѣма промывки отъ всѣхъ постороннихъ примѣсей, каковыми являются соединенія мышьяка, ртути, селена и теллура; а также отъ паровъ сѣры и уже образовавшейся сѣрной кислоты; при такой предварительной очисткѣ контактное вещество можетъ работать неограниченно долгое время. Въмѣсто платинированнаго азбеста или глины предлагаютъ употреблять платинированные куски растворимыхъ солей (Na_2SO_4 , квасцы), которые потомъ можно очень легко регенерировать. Контактное вещество помѣщается въ контактной трубѣ на многочисленныхъ расположенныхъ одна надъ другой продыравленныхъ пластинахъ такъ, чтобы газы могли проникать черезъ всю толщѣ вещества. Способъ, которымъ работаетъ Баденскій анилиновый и содовый заводъ, можетъ быть поставленъ выше камернаго способа, не только при приготовленіи концентрированной и химически чистой кислоты, но также и слабой сѣрной кислоты. Кислота, приготовленная такимъ путемъ, вовсе не заключаетъ мышьяка.

По новому патентованному способу Маннгеймскихъ химическихъ заводовъ окись желѣза, въ видѣ свѣжихъ остатковъ отъ обжиганія колчедановъ, также представляетъ энергичное контактное вещество; но только газы должны быть совершенно сухими и хорошо перемѣшаны съ воздухомъ.

Удельный вѣсъ растворовъ сѣрной кислоты.

Уд. в. при 15°	Градусы Боѣ	Проценты H_2SO_4	Уд. в. при 15°	Градусы Боѣ	Проценты H_2SO_4
1,000	0	0	1,520	49,4	61,59
1,010	1,4	1,57	1,540	50,6	63,43
1,020	2,7	3,03	1,560	51,8	65,08
1,030	4,1	4,49	1,580	53,0	66,71
1,040	5,4	5,96	1,600	54,1	68,51
1,050	6,7	7,37	1,620	55,2	70,32
1,060	8,0	8,77	1,640	56,3	71,99
1,070	9,4	10,19	1,660	57,4	73,64
1,080	10,6	11,60	1,680	58,4	75,42
1,090	11,9	12,99	1,700	59,5	77,17
1,100	13,0	14,35	1,710	60,0	78,04
1,120	15,4	17,01	1,720	60,4	78,92
1,140	17,7	19,61	1,730	60,9	79,80
1,160	19,8	22,19	1,740	61,4	80,68
1,180	22,0	24,76	1,750	61,8	81,56
1,200	24,0	27,32	1,760	62,3	82,44
1,220	26,0	29,84	1,770	62,8	83,32
1,240	27,9	32,38	1,780	63,2	84,50
1,260	29,7	34,57	1,790	63,7	85,70
1,280	31,5	36,87	1,800	64,2	86,90
1,300	33,3	39,19	1,810	64,6	88,30
1,320	35,0	41,50	1,8-0	65,0	90,05
1,340	36,6	43,74	1,930	65,4	92,10
1,360	38,2	45,88	1,835	65,7	93,43
1,380	39,8	48,00	1,840	65,9	95,60
1,400	41,2	50,11	1,841	65,9	97,00
1,420	42,7	52,15	1,8415	—	97,70
1,440	44,1	54,07	1,841	—	98,20
1,460	45,4	55,97	1,840	—	99,20
1,480	46,8	57,83	1,839	—	99,70
1,500	48,1	59,70	1,8385	—	99,95

Поваренная соль.

Большой спрос на натриевыя соли почти исключительно покрывается поваренной солью, встрѣчающейся въ природѣ въ громадномъ количествѣ или въ растворѣ, или въ видѣ твердой каменной соли. Она употребляется и какъ поваренная соль и какъ матеріалъ для полученія сульфата и соды; обѣ эти важныя въ практическомъ отношеніи соли готовятся въ настоящее время почти исключительно искусственнымъ путемъ. Тоже можно сказать и о другихъ натриевыхъ соляхъ, имѣющихъ въ техникѣ меньшее значеніе: сѣрнистоокисломъ, сѣрноватистоокисломъ, азотинокисломъ, фосфорнокисломъ натріѣ, бурѣ и растворимомъ стеклѣ, и только азотнокислый натрій (Чилийская селитра) является 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, глины и т. д., во всевозможныхъ формаціяхъ: близъ Велички въ Карпатахъ, близъ Ливерпуля, близъ Кордоны (Испанія), въ Альпахъ около Зальцбурга, Берхтесгадена, Галля, Галлейна, Ишля, Аусзее, по всей сѣверогерманской равнинѣ, въ особенности близъ Стасфурта, гдѣ ея залежи достигаютъ мощности 1000 метровъ и болѣе; весьма часто ее сопровождаютъ залежи нефти. Моря представляютъ собой колоссальные резервуары растворовъ поваренной соли.

Залежи каменной соли въ Россіи находятся въ Оренбургской губерніи около г. Илецка, въ Астраханской губерніи — гора Чапчачи, въ Екатеринославской губерніи (Брянковка), 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 2000 озеръ и солончаковъ); особенно важны озера Эльтонское и Баскунчакское, Азовскія, Маньчскія, Крымскія и Черноморскія. Наконецъ, соляные источники, встрѣчающіеся во многихъ мѣстностяхъ Россіи, также иногда служатъ для полученія поваренной соли.

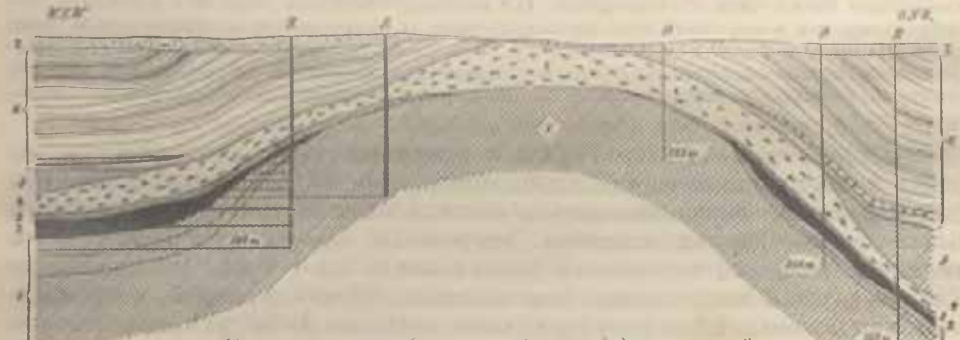
Натрій, находившійся первоначально въ первозданныхъ горныхъ породахъ, напр., въ полевоомъ шпатѣ, вымывается водой, одновременно съ хлористыми соединениями и въ видѣ поваренной соли выносятся водными потоками въ моря и озера, представляющія болѣе или менѣе концентрированные растворы легко растворимыхъ солей, преимущественно поваренной соли и хлористаго магнія.

Въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды содержится:

	Атлант. океанъ.	Нѣмец. м.	Балт. м.	Средиз. м.	Черное м.	Касп. м.	Мертв. м.
Твердыхъ солей:	3,62	3,31	1,77	3,76	1,77	0,63	22,30
Изъ нихъ:							
Na Cl	2,796	2,583	1,499	2,91	1,405	0,367	8,151
Mg Cl ₂	0,285	0,292	0,172	0,32	0,131	0,063	10,079

	Атлант. океанъ.	Нѣмец. м.	Балт. м.	Средиз. м.	Черное м.	Касп. м.	Мертв. м.
MgSO ₄	0,192	0,218	0,088	0,248	0,147	0,124	—
CaSO ₄	0,163	0,125	0,0023	0,136	0,011	0,049	0,100
KCl	0,141	0,069	—	0,051	0,019	0,008	1,019
NaBr + MgBr ₂	0,0472	0,0093	—	0,056	0,0005	—	0,1896
CaCl ₂	—	0,00066	—	—	—	—	2,538
Битуминоз. вѣществ.	—	—	—	—	—	—	0,223

Залежи каменной соли образовались благодаря высыханию прежних доисторических морей. Мертвое море представляет насыщенный маточный раствор соли, изъ котораго большая часть поваренной соли уже выкристаллизовалась; таково же озеро Утахъ съ содержащемъ 33% соли и многія другія степныя озера, изъ которыхъ въ жаркое время года выдѣляется твердая соль (стенная соль). Если бы запереть Бабель-Мандебский проливъ, то Красное море при содержаніи солей 4,2%, глубинѣ 240 м. и ежегодномъ испареніи въ 2½ м. высокою бы черезъ 100 лѣтъ, оставивъ соляныя залежи въ 5 метровъ толщины. Такъ какъ даже наиболѣе глубокия моря не могли бы дать при высыханіи слой мощностью въ 1000 м., какой имѣется въ Стассфуртѣ, то здѣсь процессъ кристаллизаціи долженъ былъ происходить въ бухтѣ закрытой мелью, черезъ которую ежегодно при полноводьи протекала свѣжая морская вода, какъ это сейчасъ наблюдается въ восточной бухтѣ Каспійскаго моря, въ Кара Богазѣ. Дѣйствительно, стассфуртскія залежи, рис. 30, содержатъ между слоями каменной соли мощностью



- 1) каменная соль (древняго образованія) съ прослойками ангидрида; 2) полигалитъ, кизеритъ, въ верхней части карналлитъ (кайнитъ и сильвинитъ); 3) соляная глина; 4) ангидридъ и гипсъ; 5) пластъ новой соли; 6) пестрый триасовый сланецъ; 7) слой наносовъ.

Рис. 30.

въ 8—9 сант. тонкія прослойки ангидрита, настояція годовыя кольца, доказывающія, что въ теченіи 10000 лѣтъ ежегодно происходило поперебънное выкристаллизовываніе NaCl (лѣтомъ) и CaSO₄ (во время наибольшаго притока воды). Послѣ прекращенія сообщенія съ моремъ произошло дальнѣйшее испареніе до суха. Надъ каменной солью и въ перемежку съ ней выдѣлились: *полигалитъ* (2 CaSO₄ + K₂SO₄ + MgSO₄ + 2 H₂O), потомъ *кизеритъ* (MgSO₄ + H₂O) и поверхъ всего *карналлитъ* (MgCl₂ + KCl + 6 H₂O), изъ которыхъ послѣдній въ видѣ слоя мощностью въ 25—40 м. доставляетъ основной матеріалъ для громадной Стассфуртской промышленности калийныхъ солей. Наконецъ, вся залежь прикрыта поверхностнымъ слоемъ глины пропитанной солью, потомъ слоями ангидрида и пестраго песчаника, болѣе или менѣе волнообразно приподнята и мѣстами разуршена. Впослѣдствіи благодаря частичному выщелачиванью образовались пласты болѣе молодой и болѣе чистой каменной соли, а также калийныя соли *кайнитъ* и *сильвинитъ*. По всей Северо-Германской равнинѣ на грунтѣ изъ плитнаго известняка находятся отложенія каменной соли. Въ Величкѣ, Стассфуртѣ и другихъ мѣстахъ добываніе каменной соли производятъ, взрывая въ шахтахъ ея пласты при помощи чернаго пороха.

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, Италиі, Далмаціи, Испаніи, Соединенныхъ Штатахъ, по берегамъ Средиземнаго моря и Атлантическаго Океана. Напримѣръ, на соляныхъ промыслахъ Жиро и Берръ у устья Роны въ глинистомъ морскомъ берегу выкопаны пруды, въ которые весной впускается морская вода. Послѣ того, какъ послѣдняя стужется въ „*echauffoirs*“, занимающихъ поверхность до 850 гек-

таровъ, съ 3,6° Боме до 25° Боме, т. е. до насыщения, при чемъ отчасти осѣдаетъ гипсъ и глина, разсолъ спускается дальше въ «tables salantes»; это рядъ бассейновъ, угранныхъ глиной, занимающихъ площадь въ 250 гектаровъ, глубиною каждый около 30 см. и длиной 140 метр.; здѣсь при дальнѣйшей концентраціи разсола до 27° Боме прежде всего кристаллизуется почти чистый NaCl въ 97% и болѣе. При благоприятномъ времени года ежедневно въ нихъ можетъ образоваться слой соли въ 1 м.м., что въ общемъ составляетъ за годъ 50,000 тоннъ соли, добываемой почти безъ затраты работы.

Когда разсолъ достигъ 27° Б., то маточный растворъ спускаютъ и соль сгребаютъ въ кучи и оставляютъ ихъ на открытомъ воздухѣ; случайные дожди вымываютъ еще небольшое количество магнезіальныхъ солей. Маточный растворъ въ 27° Б. (64 литра изъ 1 куб. м. морской воды) перепускаютъ для дальнѣйшаго сгущенія въ другіе бассейны (40 гектаровъ), при чемъ выдѣляется соль меньшей чистоты. Наконецъ, при 32,5—35° Боме выдѣляются «смѣшанные соли», состояція главнымъ образомъ изъ 60% хлористаго натрія и 40% сѣрнокислаго магнія; растворя ихъ въ водѣ и искусственно охлаждая растворъ, изъ этихъ солей выдѣляютъ Глауберову соль. Маточный же разсолъ смѣшанныхъ солей даетъ подъ конецъ карналитъ, изъ котораго готовятъ хлористый калий; и тотъ и другой процессы производятся совершенно также, какъ въ Стассфуртѣ. Но добываніе калийныхъ солей изъ маточныхъ растворовъ морской воды, благодаря преимуществамъ Стассфуртскихъ залежей, весьма мало развито. Рѣже морскую воду выпариваютъ съ затратой топлива (Нормандія, Англія), иногда предварительно обогативъ ее солью, полученной при выщелачиваніи берегового морского песка, содержащаго выщитрившуюся 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, выкачиваемыхъ во многихъ мѣстахъ изъ глубокихъ слоевъ земли черезъ буровыя скважины. Эти разсолы, образующіеся раствореніемъ каменной соли или естественно просачивающейся (Эгесторфгалль близъ Ганновера) или искусственно накачиваемой (Шбнебекъ) водой, часто представляютъ насыщенные растворы; такъ, напр., въ Лунебургѣ есть разсолъ съ 25-град. т. е. 25% содержащемъ, въ Рейхенгаллѣ съ 23-градуснымъ¹⁾. Обыкновенно же они слишкомъ разбавлены, чтобы ихъ прямо выпаривать при помощи топлива. Если они 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 примѣей, а именно гипсъ и углекислая соли, выдѣляются на хворостѣ въ видѣ *градирнаго камня*. При этомъ значительныя количества поваренной соли уносятся вѣтромъ, насыщая атмосферу (курорты съ леченіемъ воздухомъ около градирень). Во время морозовъ градированіе не производится, такъ какъ тогда поваренная соль и сѣрнокислая магнезія могли бы взаимодействовать съ образованіемъ хлористаго магнія и глауберовой соли съ выдѣленіемъ послѣдней. Въ настоящее время для насыщенія слабыхъ разсоловъ вмѣсто градированія примѣняется болѣе дешевый способъ насыщенія каменной солью. Почти насыщенные растворы выпариваютъ до кристаллизаціи въ плоскихъ, четырехугольныхъ чренахъ, сдѣланныхъ изъ листоваго желѣза и имѣющихъ до 1 м. глубины и 10—20 м. длины.

Рис. 31 и 32 представляютъ одну изъ такихъ солеваренъ въ Шбнебекѣ. Чренъ с лежитъ на стѣнкахъ, раздѣляющихъ каналы, по которымъ идетъ пламя. Отопленіе производится бурямъ углемъ въ двухъ топкахъ з со ступенчатыми рѣшетками. Топочные 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.

¹⁾ 100 частей насыщеннаго раствора поваренной соли при 1—17° содержатъ—26,5% Na Cl, при 100°—28,2%.

Выпаривание производится въ два приема: первый процесс „уваривание до засола или кипячение“ совершается кипячениемъ раствора на предназначенныхъ для того чренахъ с до полного насыщения, дающаго о себѣ знать образованіемъ соляной корки. При этомъ растворъ гѣнится 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 поваренной солью. Въ меньшемъ количествѣ выдѣляется и растворенное желѣзо ($FeCO_3$) въ видѣ водной окиси. Болѣе значительныя количества его удаляются, (если не было предварительнаго градирования), вдуваніемъ воздуха въ разсолъ. Съ цѣлью помѣщать отложенію на стѣнкахъ чренога камня съ успѣхомъ примѣняются круглодонныя коглы съ мѣшалками. Послѣ „кипяченія“ разсолъ переливается въ сковороды для „осажденія“ или „привода“ и „приводится“, т. е. выпаривается далѣе, при чемъ падающая на дно соль выгребается кочергами или лопатами. Въ этотъ періодъ даже изъ нечистыхъ разсолѣвъ выдѣляется чистая или почти чистая соль. Вычерпанную мокрую соль помѣщаютъ на колпакъ къ ладѣ чреномъ, гдѣ съ нея постепенно стекаетъ маточный разсолъ и затѣмъ перемищаютъ ее на сушильныя сковороды.

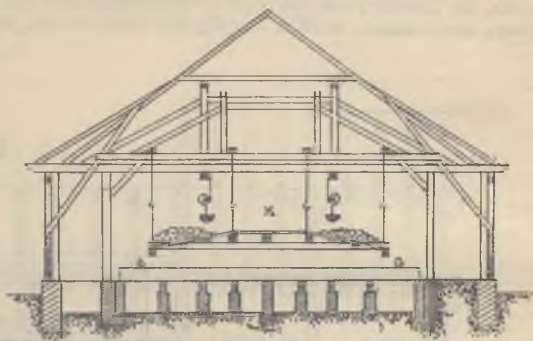


Рис. 31.

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 солоной, 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 магнія и сѣрникоислаго натрія не оказываетъ такого вліянія. 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 (желѣзныхъ или каменныхъ, обогреваемыхъ газами изъ топокъ выпарныхъ чреновъ); на рис. 32 эти сковороды находятъ рядомъ съ чренами для «осажденія» соли; чтобы вѣрнѣе избѣжать образованія комковъ соли, сушку ея производятъ на плетенкахъ въ особыхъ сушильныхъ 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, вдуваемаго въ вылуженные мѣдныя Менцелевскіе цилиндры, въ которыхъ вращается валъ съ крыльями. Болѣе сложные аппараты для сгущенія разсола, напр., вакуумныя котлы Пикара-Вейбеля и др. оказались мало пригодными на практикѣ, такъ какъ, во-первыхъ, металлическія части приборовъ подвергаются развѣданію разсолѣмъ и во-вторыхъ, самое производство сильно затрудняется выдѣленіемъ гипса и другихъ солей, содержащихся въ маточномъ разсолѣ.

Составъ трехъ образцовъ столовой соли:

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

Въ некоторыхъ государствахъ, практикующихъ налогъ на соль, послѣдній налагается только на ту соль, которая идетъ на внутреннее употребленіе, а не для различныхъ заводскихъ цѣлей. Чтобы воспрепятствовать употребленію въ пищу соли, освобожденной отъ налога, ее „денатурируютъ“, т. е. подмѣшиваютъ къ ней различныхъ порціи ея веществъ какъ напр. окись желѣза, глауберову соль, деготь, костяное масло и т. д.

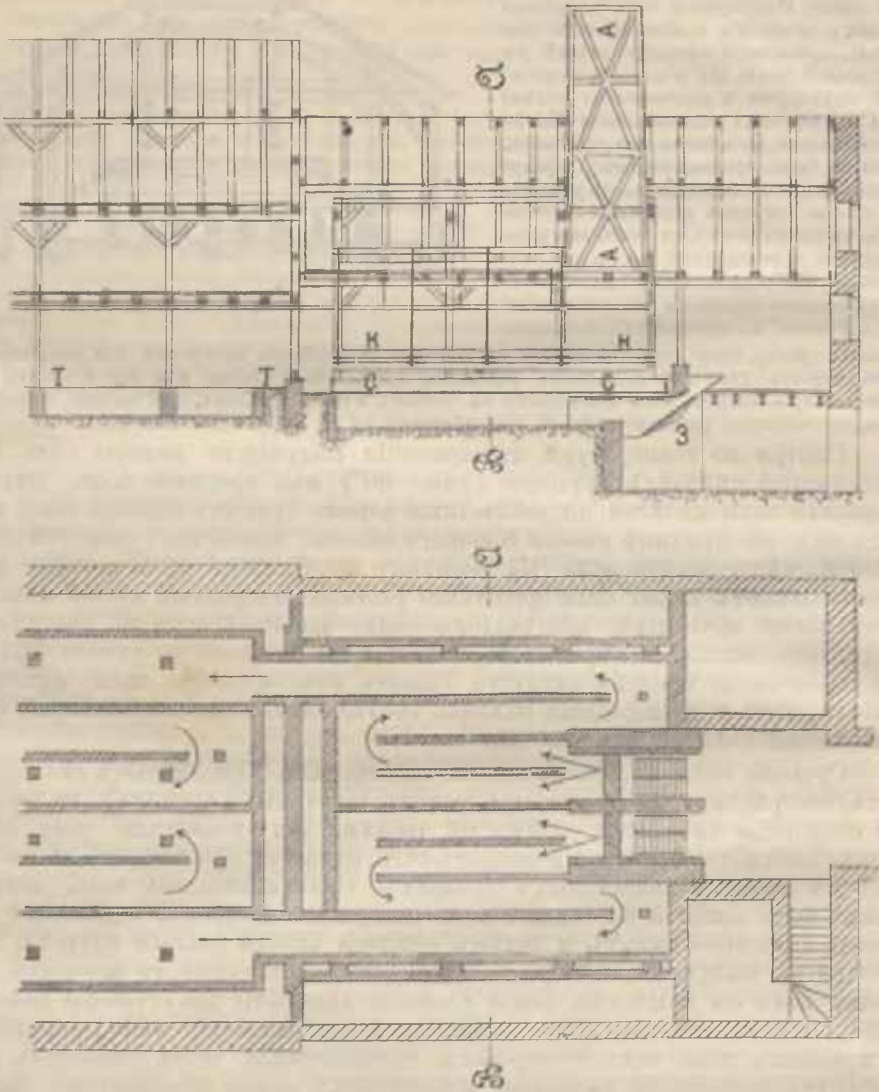


Рис. 32.

Статистика. Въ Россіи въ 1897 г. было добыто 1,562,000 тоннъ поваренной соли, въ Германіи (1898—1899) 1,116,000 тоннъ, въ Англіи и Соединенныхъ Штатахъ около 2,000,000 тоннъ на каждое государство, во Франціи 1,200,000 тоннъ и въ Австріи $\frac{1}{3}$ милліона тоннъ. Потребленіе на одного жителя составляло въ Англіи около 30 кгр., въ Германіи — 17,6 кгр., въ Россіи—около 13 кгр. поваренной соли.

Сода, сульфатъ и соляная кислота.

Лит.: *Lunge*, Handbuch der Sodaindustrie, 1893 Bd. 2 und 3.

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 NaCl . Подобнаго рода и болѣе или менѣе чистая сода выдѣляется въ сухое время года по берегамъ Каспійскаго моря, по Аракеу и изъ многочисленныхъ содовыхъ озеръ подъ тропиками. Весьма богато содой соляное Овеново озеро въ Калифорніи, вода котораго содержитъ въ 1 литрѣ 31 гр. NaCl , 11 гр. Na_2SO_4 и 31 гр. Na_2CO_3 , отчасти въ видѣ двууглекислой соды. Общее содержаніе въ немъ соды „урао“ высчитывается въ 20—50 мил. тоннъ, вслѣдствіе чего разработка его является весьма желательной. Источникомъ образованія такой соды служатъ или натровые силикаты или же сѣрнокислый натрій. Въ Египтѣ она образуется изъ послѣдняго, который, благодаря дѣятельности грибовъ и водорослей, восстанавливается въ Na_2S , а затѣмъ при дѣйствіи на него природной CO_2 переходитъ съ выдѣленіемъ сѣроводорода въ соду.

Какъ извѣстно, сода (и калийныя соли) находятся въ морскихъ и прибрежныхъ растеніяхъ; еще въ началѣ прошлаго столѣтія зола ихъ служила главнымъ источникомъ для добыванія соды. Лучшей считалась сода, добывавшаяся на испанскихъ берегахъ около Аликанте и извѣстная подъ именемъ „барилья“ изъ культивируемаго тамъ растенія *Varilla*; она представляла собой сѣрую твердую массу съ содержаніемъ 25—30% Na_2CO_3 и вывозилась въ большихъ количествахъ во Францію и Англію; ввозъ ея во Францію ежегодно достигалъ 20—30 мил. фр., при чемъ потреблялась она, главнымъ образомъ, для приготовленія извѣстнаго Марсельскаго мыла. Ежегодный вывозъ соды изъ Испаніи въ Англію въ 1834 г. составлялъ еще 12,000 тоннъ, а въ 1864 г. только 1262 т. 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, (стр. 109).

Къ концу прошлаго вѣка стало не хватать естественной соды и естественнаго поташа, добывавшагося изъ золы наземныхъ растеній, для удовлетворенія сильно возросшаго, благодаря развитію хлопчато-бумажной промышленности, спроса на мыло. Задачу искусственнаго полученія соды изъ дешевой повареной соли разрѣшилъ въ 1791 г. Лебланъ, способъ котораго оказался лучшимъ изъ всѣхъ способовъ, предложенныхъ для соисканія преміи,

назначенной французской Академіей. Этотъ способъ состоитъ, какъ извѣстно въ томъ, что поваренная соль прежде всего переводится при помощи сѣрной кислоты въ сѣрнокислый натрій, а этотъ послѣдній при накаливаніи съ углекислымъ кальціемъ и углемъ превращается въ углекислый натрій. Лебланъ испыталъ на себѣ судьбу многихъ великихъ изобрѣтателей; лишенный всякихъ средствъ, онъ умеръ въ 1806 г. въ домѣ призрѣнія бѣдныхъ.

Способъ Леблана сталъ медленно прививаться прежде всего въ Англіи, а именно послѣ отмены высокаго соляного налога. Впервые онъ былъ введенъ въ Англіи Мускатомъ въ 1824 г., но, чтобы ввести въ обиходъ такую соду, ему сначала пришлось дарить ее мыловарамъ. Впослѣдствіи англійская содовая промышленность, благодаря своимъ громаднымъ заводамъ на Тайнѣ (Ньюкестль), Ланкаширѣ (Ливерпуль) и Шотландіи (Гласго), получила такое широкое развитіе, какъ ни въ какой другой странѣ. Начиная съ этого времени и до конца 60-хъ годовъ, Леблановскій способъ, основанія котораго остались неизмѣненными, доставилъ для разцвѣтающей химической промышленности потребныя ей громадныя количества соды. Въ Германіи стали готовить соду по Леблану съ 30-хъ годовъ сначала въ Нейшлоссѣ и Шённебекѣ (Германія), но въ не большихъ количествахъ. За послѣднія же 10 лѣтъ, благодаря быстрому развитію амміачнаго способа, Германія заняла въ содовой промышленности наряду съ Англіей первое мѣсто.

Введеніе Сольвэемъ съ 1866 г. амміачной соды составляетъ цѣлую эпоху въ химической промышленности. Сода по Леблану требовала въ качествѣ сырого матеріала сѣрную кислоту, которая благодаря этому становилась главнымъ исходнымъ матеріаломъ всей химической промышленности и давала, въ качествѣ побочнаго продукта, соляную кислоту, еще и теперь важнѣйшій источникъ для полученія хлорной извести. Напротивъ, при Сольвеевскомъ способѣ сѣрная кислота совершенно ненадобна; точно также онъ не даетъ ни соляной кислоты, ни хлора, хлоръ же поваренной соли переходитъ въ хлористый кальцій и идетъ въ отбросъ.

Амміачная сода обходится дешевле Леблановской и потому цѣна соды упала съ 25 марокъ (1866) до 8 и меньше марокъ за 100 кгр., вслѣдствіе чего стало возможнымъ болѣе широкое ея примѣненіе. Способъ Леблана выдержалъ эту конкуренцію только благодаря своей соляной кислотѣ, вѣриѣ хлорной извести, которая сильно поднялась въ цѣнѣ съ уменьшеніемъ производства Леблановской соды и сдѣлалась почти главнымъ продуктомъ на тѣхъ заводахъ, которые удержали способъ Леблана. Чтобы уничтожить и это преимущество Леблановскаго способа, Сольвэй сдѣлалъ энергичныя попытки получать хлоръ или соляную кислоту при своемъ способѣ приготовленія соды, но пока безуспѣшно. Не имѣли также успѣха и попытки использовать, въ качествѣ источника для полученія хлорной извести, остающіеся при Стассфуртскомъ производствѣ въ видѣ отброса, маточные растворы хлористаго магнія.

Лишь въ самое послѣднее время электролизъ выдвинулъ на сцену новый способъ полученія хлора и хлорной извести, который доставляетъ одновременно и вѣдкій натръ или вѣдкое кали; сильное пониженіе цѣны хлорной извести съ 140 марокъ за тонну до 100 м съ 1897 г. говоритъ уже за его успѣхъ. Электролизъ и амміачная сода, вмѣстѣ взятые, окончательно устраняютъ соду Леблана; производство сульфата впрочемъ удержится, пока послѣдній можно сбывать для стеклиннаго производства и т. д., а соляную кислоту продавать какъ таковую безъ дальнѣйшей переработки. Надо за-

мѣтитъ, что требованіе на соляную кислоту сильно возрастаетъ, электролизъ же доставляетъ только хлоръ, но не соляную кислоту. Вообще развитіе электролиза хлористыхъ щелочей ограничивается производствомъ хлора и хлорной извести; спросъ же на послѣдніе понижается, благодаря введенію на практикѣ электролитическихъ способовъ бѣленія. Такимъ образомъ электролизъ нисколько не угрожаетъ амміачной содѣ.

Многіе изъ старыхъ Германскихъ заводовъ, работавшихъ по способу Леблана, въ настоящее время не выдѣлываютъ болѣе соды, а готовятъ только сульфатъ и соляную кислоту¹⁾; увеличеніе потребленія сульфата для стеклодѣлія очень кетати совпало съ указаннымъ измѣненіемъ въ характерѣ производства. Теперѣ нерѣдко въ прежнихъ содовыхъ печахъ выплавляется хлористый барій. Но въ Англіи сохранились еще крупныя Леблановскіе содовые заводы, именно въ Виднесѣ, Сентъ-Геленѣ около Ливерпуля, а также на Тайнѣ. Съ 1890 г. они, въ числѣ около 40, а также многія солеварни и мыловаренныя заводы соединились въ большое общество «United Alkali company Ltd.» съ капиталомъ въ 180 мил. марокъ. Благодаря централизаціи управленія производство на этихъ заводахъ значительно упростилось и удешевилось. Весьма существенную выгоду принесли имъ дешевый уголь и малые провозныя тарифы, а также нормировка цѣнъ, благодаря образованію картели съ заводами, готовящими соду по амміачному способу. Но несмотря на все, заводы эти неустойчиво клонятся къ упадку.

На ряду съ этимъ въ Англіи, какъ и въ Германіи, Франціи и др. странахъ, развилось еще цвѣтущее производство амміачной соды. Во главѣ ея можетъ быть поставленъ величайшій на земномъ шарѣ содовый заводъ «Бруннера, Монда и К^о» въ Норвичѣ близъ Ливерпуля, дающій 30—100% дивиденда, тогда какъ компанія «United A. C.» даетъ лишь 4—7%. Германскіе Сольвеевскіе заводы имѣли въ 1898 г. на капиталъ въ 10 мил. марокъ чистой прибыли 6 мил. марокъ. Германская содовая промышленность, защищенная сильной покровительственной пошлиной (2,50 мар. за 100 кгр. кальцин. соды съ 1879 г.) и существованіемъ синдиката всѣхъ содовыхъ заводовъ (съ 1885 г.), въ настоящее время не только стала совершенно независимой отъ Англіи, но еще и вывозитъ значительныя количества соды, ѣдкаго натра и даже хлорной извести за границу. Громадныя количества соды, ѣдкаго натра и соляной кислоты Германія потребляетъ сама для сильно развитаго у нея производства красокъ; напротивъ, на стеклодѣліе и мыловареніе означенныхъ матеріаловъ расходуется меньше.

Статистика. Общее производство соды на земномъ шарѣ, включая сюда ѣдкій натръ и двууглекислую соду, составляетъ въ годъ 1¼ мил. тоннъ или около 0,8 кило на человѣка. Распределеніе производства по различнымъ странамъ выражается приблизительно въ слѣдующихъ числахъ:

	Леблан. сода.	1884	Амміачная сода.	Леблан. сода.	1894	Амміачная сода.
Англія	380,000	тоннъ	52,000	тоннъ	340,000	тоннъ
Германія	56,500	"	44,000	"	40,000	"
Франція	70,000	"	57,000	"	20,000	"
Соедин. Штаты	—	"	1,100	"	20,000	"
Австро-Венгрія	39,000	"	1,000	"	20,000	"
Россія	—	"	—	"	10,000	"
Бельгія	—	"	8,000	"	6,000	"
Сумма	545,500	тоннъ	163,100	тоннъ	456,000	тоннъ
	Лебл. соды.		Амм. соды.	Лебл. соды.		Амм. соды.

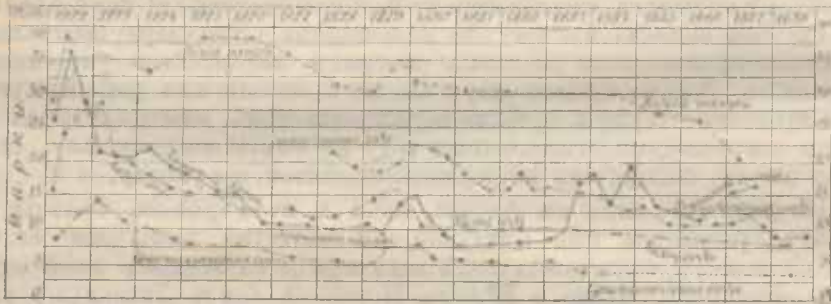
¹⁾ Въ 1897 г. Леблановская сода и ѣдкій натръ получались на заводахъ въ Грисегеймѣ, Штольбергѣ (Рхенанія), Вольгеленѣ и Луизенталѣ (Общество химическихъ заводовъ въ Маннгеймѣ), Шёнбекѣ (Германія), Гейнрихсгаллѣ и Людвигсгафенѣ. Только сульфатъ и соляную кислоту производятъ заводы въ Рейнау, Букау, Гарбургѣ, Линденѣ, Ненбургѣ, Поммерендорфѣ, Силезіи, Гейфельдѣ и т. д.

Числа эти показывают падение Леблановской соды и сильный рост аммиачной, который еще болѣе увеличился послѣ 1894 г. Англія болѣе всѣхъ удержала старыи способъ. Германія въ 10 лѣтъ увеличила свое производство съ 100,000 тоннъ до 250,000 т. соды. Избытокъ ея вывоза надъ ввозомъ за 1898 г. составлялъ:

Сода (по большей части кальцинированная)	38,300 тоннъ по 90 м. за тонну.
Вдкій натръ	4,540 " " 200 " "
Сульфатъ	24,400 " " 30 " " "
Хлорная известь	16,700 " " 105 " " "

Производство хлорной извести составляло за 1888 г. въ Англіи 142,600 тоннъ, на континентѣ же 40,000 тоннъ, хлорноватокалиевой соли—соответственно 6,000 т. и 1, 500 тоннъ. Оптовая цѣна была въ концѣ 1897 г. въ Ливерпулѣ за тонну:

Кальцинированная сода 58% (англ. градус.)	65 мар.
Каустическая сода 70—72%	150 "
Сульфатъ („Salt cake“)	23,5 "
Хлорная известь	105 "
Хлорноватокалиевая соль	700 "



— — — — — Кальцинированная сода
 - - - - - Каустическая сода
 Сульфатъ
 - · - · - · Хлорная известь

Фиг. 33

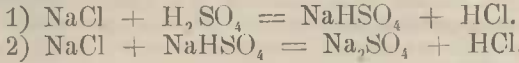
Эти цѣны ниже, чѣмъ приведенныя выше германскія цѣны. Въ Германіи внутреннія цѣны на кальцинированную соду, вслѣдствіе ввозныхъ пошлинъ, равны 110—115 мар. за 100 кгр. Предыдущая таблица даетъ наглядное изображеніе колебанія цѣнъ на продукты содовой промышленности въ критическій періодъ 1872 г.—1888 г.

Общее паденіе цѣнъ, начиная съ 1882 г., не коснулось цѣнъ на хлорную известь; съ 1887 г. цѣна остановилась на 16 м. за 100 кгр. Только благодаря успѣхамъ электролиза и эта цѣна стала колебаться и въ концѣ 1897 при цѣнѣ 11—10 мар. имѣла сильную тенденцію къ пониженію.

С у л ь ф а т ь .

Сѣрниокислый натрій, короче *сульфатъ*, нерѣдко встрѣчается въ природѣ, а именно въ растворенномъ видѣ, въ водѣ нѣкоторыхъ озеръ (см. Овеново озеро стр. 63, заливъ Кара Богазь стр. 59), большими залежами въ видѣ твердой соли близъ Тифлиса и въ Сибири близъ Томска, 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 разложешемъ послѣдняго сѣрной кислотой, рѣже по способу Гаргривса. Меньшія количества сульфата добываются изъ съемочныхъ стассфуртскихъ солей, состоящихъ изъ хлористаго натрія и сѣрниокислой магнезій, которыя перерабатываются на Глауберову соль (см. калийныя соли), или, какъ побочный продуктъ при переработкѣ целестина на углекислый стронцій и т. д. Кислый сѣрниокислый натрій получается въ значительномъ количествѣ при приготовленіи азотной кислоты изъ чилийской селитры; при нагрѣваніи его съ NaCl онъ переходитъ въ сульфатъ.

Обыкновенный сульфатъ по способу Лаблана. Для полученія его употребляютъ грубо измельченную чистую каменную соль или крупнозернистую выварочную, такъ какъ мелкая слишкомъ плотна для этой цѣли. Какъ сѣрную кислоту берутъ Гловерову кислоту въ 60—62 В., болѣе крѣпкая даетъ сильное вспучиваніе смѣси и слишкомъ дорога. 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 для перевода его въ сульфатъ по 2-му уравненію требуется только одна частица NaCl.

Полученіе сульфата производится въ сульфатныхъ муфельныхъ печахъ; соль обливаютъ сѣрной кислотой въ слегка подогревѣтыхъ плоскихъ чугунныхъ или свинцовыхъ чашахъ, а затѣмъ перегреваютъ бисульфатъ въ закрытый муфель, который и нагреваютъ до краснаго каленія.

Рис. 34 (по Лунге) представляетъ одну изъ такихъ муфельныхъ печей. Чугунная чаша А, 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 В изъ шамота для выдѣляющейся соляной кислоты.

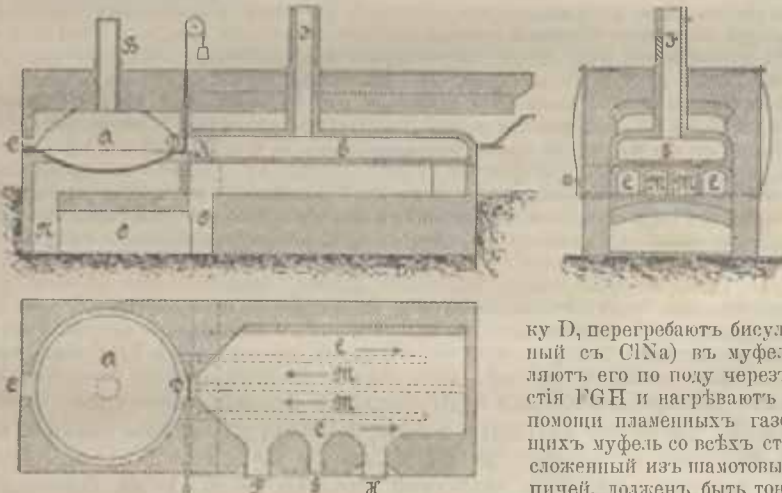


Рис. 34.

Черезъ отверстие С вводится поваренная соль, а на нее черезъ свинцовую трубу сверху наливается сѣрная кислота. Когда выдѣленіе соляной кислоты ослабѣваетъ, то, поднявъ заслонку D, перегреваютъ бисульфатъ (смѣшанный съ ClNa) въ муфель E, распредѣляютъ его по поду черезъ рабочія отверстия FGH и нагреваютъ до каленія при помощи пламенныхъ газовъ, охватывающихъ муфель со всѣхъ сторонъ. Муфель, сложенный изъ шамотовыхъ пантъ 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 В. Пламенные газы, выходя изъ точки со ступенчатой рѣшеткой, сначала проходятъ надъ муфельемъ, спускаются внизъ по каналу K, возвращаются назадъ подъ муфельемъ по ходамъ LL, проходятъ затѣмъ подъ муфельемъ впередъ (по MM), и, наконецъ, прежде чѣмъ поступить въ дымовую трубу N, обогрѣваютъ чашу А; ихъ впрочемъ можно выпускать и черезъ каналъ O.

Сульфатъ нельзя доводить до плавленія; его сдѣдуетъ часто перемѣшивать и разбивать образующіеся большіе комки. Готовый сульфатъ, окрашенный въ горячемъ состояніи отъ примѣси железа въ желтый цвѣтъ и продолжающій выдѣлять кислые пары, выгребаютъ черезъ рабочія отверстия въ подставленные желѣзные ящики съ задвижной крышкой. Въ то же самое время въ чашѣ подвѣшивается разложенію свѣжая загрузка поваренной соли. Средней величины печь перерабатываетъ въ день 12 загрузокъ, окою 500 кгр. каждая. Потомъ 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 болѣе, чѣмъ муфельныхъ и расходъ на уголь меньше. Желѣзныя чаши хорошей отливки могутъ выдержать нѣсколько тысячъ загрузокъ. Для спеці-

альныхъ цѣлей, напр., для заводовъ зеркальныхъ стеколъ, требующихъ сульфатъ по возможности свободный отъ желѣза, вмѣсто желѣзныхъ чашекъ употребляютъ прямоугольныя, толсто-стенныя свинцовыя чашки, площадь дна которыхъ имѣеть около 6 кв. метровъ; послѣднія очень дороги и легко могутъ расплавиться.

Чтобы избѣжать ручной работы, въ Англіи были устроены механическія сульфатныя печи. Печь Дюжона и Уэзліа состоитъ изъ чугунаго пода діаметромъ въ 3—4 метра съ вращающейсѣ мѣшалкой. Магнѣтъ наоборотъ заставляеть подъ вращатьсѣ вокругъ мѣшалку, неподвижно укрѣпленныхъ надъ концентрическими желобами пода. Вся печь какъ сверху, такъ и съ боковъ сдѣлана непроницаемой для газовъ, только наверху находится отводная труба для соляной кислоты и пламенныхъ газовъ, проходящихъ надъ подомъ. Хотя эти печи и сильно страдаютъ отъ кислыхъ паровъ, однако онѣ употребляются на нѣкоторыхъ заводахъ Англіи и материка.

Сульфатъ по способу Гаргривса. Въ 1872 г. Гаргривсъ предложилъ совершенно другой способъ полученія сульфата, а именно, обходя производство сѣрной кислоты и сберегая селитру, путемъ дѣйствія на повареную соль газовъ обжигательныхъ печей (SO_2), воздуха и воды. Поваренная соль (или ея примѣси) при 500° дѣйствуютъ „контактнымъ“ образомъ, соединяя составныя части сѣрнокислаго натрія съ выдѣленіемъ HCl . Способъ этотъ примѣняется на многихъ англійскихъ фабрикахъ, а съ 1890 г. также въ Стольбергѣ и Рейнау (Rhenania).

10 большихъ чугуныхъ цилиндровъ, имѣющихъ 5,5 метра въ діаметръ и 3,7 м. въ высоту и соединенныхъ въ два ряда въ батарею, загружаются повареной солью въ видѣ плитокъ, которые 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; причѣмъ эти газы пропускаютъ черезъ батарею такъ, что источникъ уже (относительно SO_2) газы передъ своимъ выходомъ изъ батареи дѣйствуютъ на сѣрке-загруженный 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° , которая въ среднихъ цилиндрахъ поддерживается благодаря теплотѣ реакціи, въ первомъ же и послѣднемъ необходимо еще внѣшнее нагрѣваніе. Поэтому всѣ цилиндры обнесены стѣнками и снабжены топками. При слишкомъ высокой температурѣ соль плавится и дѣлается пегодной къ дальнѣйшему превращенію въ сульфатъ.

Послѣдній цилиндръ соединяютъ съ вентиляторомъ, высасывающимъ изъ всей системы отработавшіе уже газы, которые теперь содержатъ вмѣсто сѣрнистаго газа около 10% по объему соляной кислоты; газы эти направляются въ конденсаціонное отдѣленіе. 1 об. SO_2 даетъ 2 об. газообразной HCl . Производство это требуетъ самаго тщательнаго надзора и значительныхъ размѣровъ батареи. Батарея, подобная описанной, даетъ ежегодно 7,000 тоннъ сульфата. Каждый цилиндръ вмѣщаетъ 50 тоннъ соли, которые въ немъ остаются около 3 недѣль.

Сульфатъ употребляется для приготоовленія Лебланковской соды, стекла и ультрамарина. Часто его готовятъ только потому, что нужна соляная кислота; цѣна его поэтому низка—до 2 марокъ за 100 кгр. Хорошій сульфатъ можетъ содержать до 1% свободной кислоты (H_2SO_4), до $0,3—0,5\%$ NaCl и $0,1\%$ Fe . Сульфатъ, употребляемый для зеркальныхъ стеколъ, не долженъ содержать больше $0,01—0,02\%$ Fe ; его всегда готовятъ въ свинцовыхъ чашахъ и изъ самыхъ чистыхъ матеріаловъ. Значительная часть сульфата перекристаллизовывается изъ воды и продается въ видѣ *Глауберовой соли* $\text{Na SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ на фабрики красокъ, красильни и въ аптеки.

С о л я н а я к и с л о т а .

Образующійся при полученіи сульфата хлористоводородный газъ въ прежнее время бесполезно уносился въ атмосферу, покрывая облаками, окрестности содовыхъ заводовъ, не смотря на высоту, до 150 м., дымовыя трубы и портя въ концѣ окружающій воздухъ. Въ Англіи этому былъ положенъ конецъ „Alcaliact'омъ“ 1863 года, который заставилъ заводы сгущать соляную кислоту съ потерей не болѣе какъ 5% ¹⁾. Вслѣд-

¹⁾ Газы, выходящіе изъ трубъ, не должны содержать HCl болѣе чѣмъ 0,2 грана въ 1 куб. футѣ, т. е. 0,458 гр. въ 1 куб. м. Точно также газы дымовыхъ трубъ, какого бы то ни было рода, не должны содержать болѣе 4 грановъ SO_2 или равносильнаго количества другой кислоты въ 1 куб. ф., т. е. 9,15 гр. SO_2 въ 1 куб. м. (по требованіямъ „Alcali etc. Works regulation Act“ 1881 и 1892 года).

ствие усилившагося спроса на соляную кислоту, это принужденіе сгущать СН скоро оказалось крайне выгоднымъ; сгущеніе же послѣднихъ остатковъ соляной кислоты (изъ газовъ) довольно затруднительно и не окупается, хотя интересы гигиены этого требуютъ настоятельно. Задачей настоящего времени является сгущеніе всей соляной кислоты (изъ газовъ) и получение ея по возможности въ концентрированномъ видѣ, по крайней мѣрѣ до крѣпости 16—18° В. = 1,125—1,143 уд. в., нужной для приготовления хлорной извести. Сгущеніе СН производится при помощи воды, которая непрерывно течетъ на встрѣчу току газовъ изъ сульфатныхъ печей такъ, что свѣжій газъ приходитъ въ соприкосновеніе съ почти насыщенной кислотой, тогда какъ газъ наиболѣе бѣдный соляной кислотой встрѣчаетъ свѣжую воду. Изъ 100 кгр. хлористаго натрія (97%) получается 180—187 кгр. соляной кислоты въ 20° В., что отвѣчаетъ 95—97% теоретическаго выхода.

Рис. 35 до 33 изображаютъ прекрасно устроенную систему конденсаціи хлористоводороднаго газа на заводахъ Австрійскаго общества химическихъ и металлургическихъ производствъ въ Ауспигъ, соединенную съ сульфатной печью, въ которой перерабатывается въ 24 часа 4800 кгр. Газъ изъ сульфатной печи А отводится по двумъ трубамъ, одной для газовъ изъ чаши (В), другой для газовъ изъ муффеля (В₁) въ двѣ особыя башенки, сдѣланныя изъ песчаника (С и С₁), далѣе въ систему баллоновъ (bombonnes) (D и D₁), оттуда въ Шифферовы башни (E и E₁), гдѣ газъ окончательно освобождается отъ соляной кислоты, и, наконецъ, уходитъ по общей глиняной трубѣ въ дымовую трубу.

Труба (В₁) для болѣе горячихъ муффельныхъ газовъ въ началѣ сложена изъ просмоленныхъ песчаниковыхъ плитъ. Башня С изъ песчаника (рис. 36), куда прежде всего поступаютъ газы, служитъ для первоначальнаго охлажденія ихъ и промыванія. Газъ входитъ снизу черезъ С и пробирается между шалотыми кирпичами, по которымъ сверху стекаетъ вода. Вода удерживаетъ унесенную газомъ пыль и, большую часть сѣрной кислоты, если къ ней прибавлено немного хлористаго барія, и сама стекаетъ внизъ. Слѣдующіе затѣмъ въ числѣ 53 баллона (bombonnes, touries) представляютъ Вульффовы стѣлянки, высотой около 1 м., изъ огнеупорной, сильно обожженной глины, поперечный разрѣзъ которыхъ данъ на рис. 37. Вначалѣ, пока газъ еще горячъ, они расположены въ два параллельныхъ ряда и соединяются между собой при помощи широкихъ глиняныхъ трубокъ. Ихъ устанавливаютъ, ради охлажденія, на открытой плоскости. Черезъ нихъ на встрѣчу току газовъ непрерывно течетъ вода, переходя изъ одного сосуда въ другой при помощи стекляныхъ соединительныхъ трубокъ. Изъ баллона, ближе вѣтъ стоящаго къ промывной башнѣ, готовая соляная кислота спускается въ ту же находящуюся рядъ баллоновъ (G и G₁).

Полное поглощенія послѣднихъ остатковъ соляной кислоты достигаютъ только при помощи коксовыхъ башенъ; по Шаффлеру (рис. 38) ихъ складываютъ изъ широкихъ круглыхъ глиняныхъ колецъ, связанныхъ цементомъ изъ глины и дѣста и наполняютъ въ нѣж-

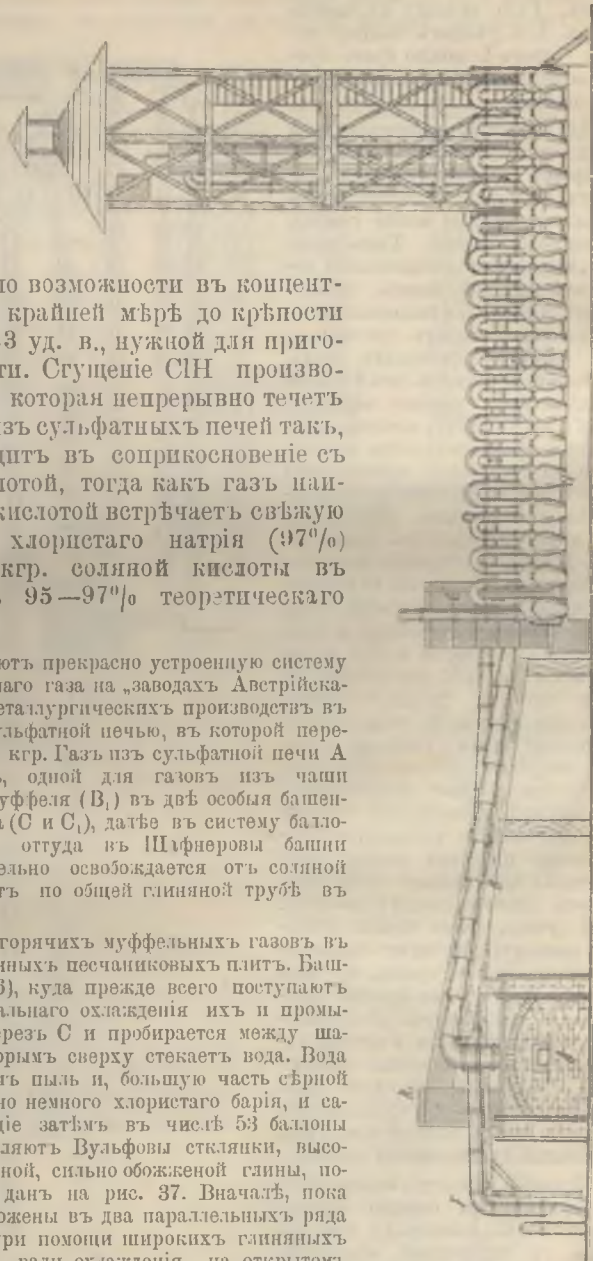


Рис. 35.

ней части шамотными кирпичами, а въ верхней кусками очень твердаго кокса. Изъ бака съ водой (Н) течетъ вода, распределяемая Сегнеровымъ колесомъ и переходитъ затѣмъ изъ нижней части башни въ батарею баллоновъ. Газъ входитъ въ башню снизу въ I, а уходитъ сверху черезъ K. Черезъ L можно брать пробы для опредѣленія содержания соляной кислоты.

Для большаго производства и для всѣхъ тѣхъ сульфатныхъ печей, изъ которыхъ соляная кислота выделяется въ смѣси съ пламенными газами, баллоны гораздо менѣе удобны, чѣмъ коксовыя башни. Такъ называемая „английская“ конденсація состоитъ изъ высокой башни, сдѣланной, какъ и рядъ поставленныхъ передъ ней ящичковъ, изъ песчаника, черезъ которые протекаетъ вода. Каждый ящикъ сложенъ изъ 6 песчанниковыхъ плитъ, хорошо вываренныхъ въ дегтѣ; между плитами кладутся какъ прокладки ленты изъ каучука (для устранения прохождения газовъ) и все скрѣпляется прочными желѣзными скобами. Въмѣсто каучука можно употреблять болѣе дешевый глинино-дегтярный цементъ, смѣсь шамотовой муки съ каменноугольной смолой. Башни строятся также изъ просмоленного песчаника и имѣютъ часто 25 м. высоты и $2\frac{1}{2}$ м. въ квадратномъ разрѣзѣ; внутри онѣ заполнены кусками твердаго кокса. Если, желая получить очень крѣпкую кислоту (для удобства пересылки), стараются употреблять мало воды, то одной башни недостаточно; тогда въ концѣ нѣсколькихъ системъ ставятъ еще общую „промывную башню“, богато питаемую водой; вода эта, вытекая изъ нижней части башни, даетъ слабую соляную кислоту. Гораздо лучше, чѣмъ башни наполненныя коксомъ, дѣйствуютъ *плитчатые* башни Лунге-Рормана, но имъ нельзя придавать такія большыя размеры какъ „английскимъ“ коксовымъ башнямъ. Для поднятія и перепуска воды соляной кислоты служатъ насосы, сдѣланные цѣликомъ изъ вулканизированнаго каучука или изъ шамота (E. March Söhne) или т. наз. перепончатые (мембранные) насосы.

Соляную кислоту поднимаютъ также при помощи сжатого воздуха изъ монжюсовъ, глиняныхъ или чугунныхъ съ внутренней обкладкой изъ твердаго каучука; употребляются и монжюсы съ пульсометрами.

На рис. 39 изображенъ ручной мембранный насосъ для кислотъ (Вегелина и Гюбнера въ Галле). Поршень В ходитъ вверхъ и внизъ въ цилиндрѣ, наполненномъ водой, а зимой растворомъ хлористаго кальція, выгибая при этомъ вверхъ или внизъ каучуковую перепонку А. При сильномъ давленіи жидкость можетъ выходить наружу черезъ клапанъ С. Части насоса подъ перепонкой дѣлаются изъ твердаго каучука, (фарфора, шамота), такъ какъ съ ними соприкасается перепускаемая кислота; передвиженіе

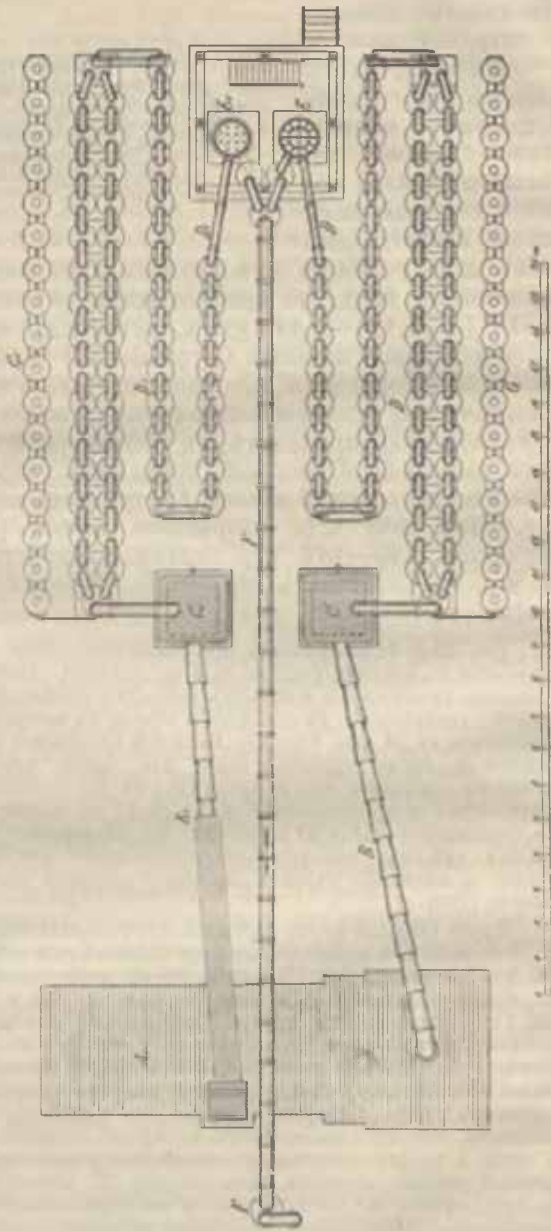


Рис. 35.

последней происходит благодаря опусканию и поднятию мембраны, причем кислота входит через шаровой вентиль D, а выходит через—E. Перевозится кислота в стеклянных баллонах или больших глиняных кувшинах высотой в 1—1½ м. Железные и свинцовые сосуды не употребляются, так как сильно разлагаются кислотой (изъ благородных металлов наиболее кислотоупорно по отношению к соляной кислотѣ оказывается чистая сурьма).

Примѣненіе. Соляная кислота употребляется в концентрации преимущественно 16—18° Б. для приготовления хлорной извести, а в Германіи в значительных количествах идет на фабрики красокъ, в особенности на Рейнѣ; кислота, предназначенная къ перевозкѣ, готовится в 20—22° Б. Очищеніе соляной кислоты от примѣсей: сѣрной кислоты, мышьяка (который всегда в ней находится) хлорнаго желѣза и другихъ солей, сѣрнистой кислоты, хлора и т. д., производится на особыхъ фабрикахъ. Сѣрная кислота отчасти удаляется уже при конденсаціи, оставшая же часть легко удаляется хлористымъ баріемъ. Свободная от мышьяка соляная кислота лучше всего получается при помощи свободной от него сѣрной кислоты, или же мышьякъ можно удалить сѣрводородомъ или хлористымъ оловомъ; при употребленіи послѣдняго выпадаетъ олово, содержащее мышьякъ. Химически чистая HCl получается перегонкой в платиновыхъ сосудахъ.

Свойства. Нижеслѣдующая таблица Лунге и Маршлевскаго показываетъ содержаніе хлористаго водорода в водной соляной кислотѣ:

Уд. вѣсъ при 15°.	Градусы Боуе.	%о-ное содер. HCl вь граммахъ вь 100 гр. вь 100 к. с.		Уд. вѣсъ при 15°.	Градусы Боуе.	%о-ное содер. HCl вь граммахъ вь 100 гр. вь 100 к. с.	
1,010	1,4	2,14	2,2	1,110	14,2	21,92	24,3
1,020	2,7	4,13	4,2	1,120	15,4	23,82	25,7
1,030	4,1	6,15	6,4	1,130	16,5	25,75	26,1
1,040	5,4	8,16	8,5	1,140	17,7	27,66	31,5
1,050	6,7	10,17	10,7	1,150	18,8	29,57	34,0
1,060	8,0	12,19	12,9	1,160	19,9	31,52	36,6
1,070	9,4	14,17	15,2	1,170	20,9	33,46	39,2
1,080	10,6	16,15	17,4	1,180	22,0	35,39	41,8
1,090	11,9	18,11	19,7	1,190	23,0	37,23	44,3
1,100	13,0	20,01	22,0	1,200	24,0	39,11	46,9

Новѣйшіе способы добыванія соляной кислоты будутъ рассмотрѣны вь статьѣ о хлорѣ.

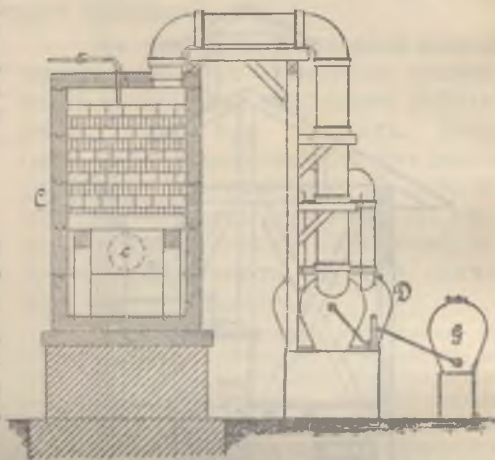


Рис. 36.

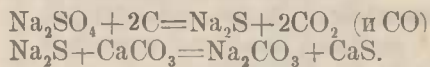


Рис. 37.

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, состоящій преимущественно изъ углекислаго натрія, сѣрнистаго кальція (и ѣдкой извести), такъ называемая „сырая сода“, или „содовый плавъ“, раздѣляется выщелачиваніемъ водой на растворимую соду и нерастворимый сѣрнистый кальцій.

Полученіе содоваго плава.

Углекислый кальцій и уголь всегда берутъ въ нѣкоторомъ избыткѣ съ той цѣлью, чтобы кромѣ углекислаго натрія и сѣрнистаго кальція образовалась и ѣдкая известь. Дюма предполагалъ, что сѣрнистый кальцій CaS растворимъ въ водѣ и что поэтому надо брать на 1 мол. Na_2SO_4 $1\frac{1}{2}$ молекулы CaCO_3 для получения нерастворимаго соединенія $2\text{CaS} \cdot \text{CaO}$. Такое предположеніе оказалось невѣрнымъ; получаемый при плавкѣ CaS нерастворимъ въ водѣ и вышеприведенное отноше-

ніе нужныхъ для сплава веществъ съ избыткомъ углекислаго кальція (и угля) имѣетъ лишь цѣлью получение ѣдкой извести, облегчающей быстрое выщелачиваніе сплава. Для плавки берутъ смѣсь 100 частей сульфата, 90—120 частей



Рис. 38.

углекислаго кальція и 40—80 частей угля. Сульфатъ по возможности

долженъ быть свободенъ отъ хлора, такъ какъ послѣднiй переходитъ въ соду. Углекислый кальцiй употребляется или въ видѣ грубоизмельченнаго известняка или мѣла; изъ его примѣсей особенно вредны кремневая кислота и магнезiя. Какъ источникъ углерода берутъ каменный уголь, рѣже бурый уголь; содержанiе въ немъ азота имѣетъ серьезное значенiе, такъ какъ азотъ ведетъ къ образованiю цианистыхъ соединенiй.

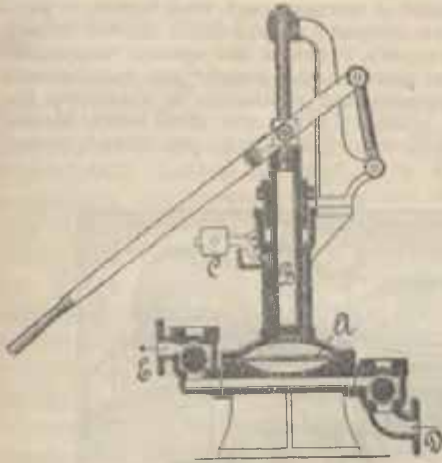


Рис. 39.

Въ этотъ моментъ необходимо непрерывно перемѣшивать массу желѣзными лопатами или кочергами черезъ открытыя боковыя дверцы. Въ надлежащiй моментъ смѣсь выгребаютъ въ зарианте приготовленныя и подвезенныя къ печи тѣлѣжки. При слишкомъ продолжительномъ и сильномъ нагрѣванiи образуется Na_2O , дающiй опять Na_2S и Na_2S_2 , притомъ масса получается болѣе плотной и поэтому трудно выщелачивается.

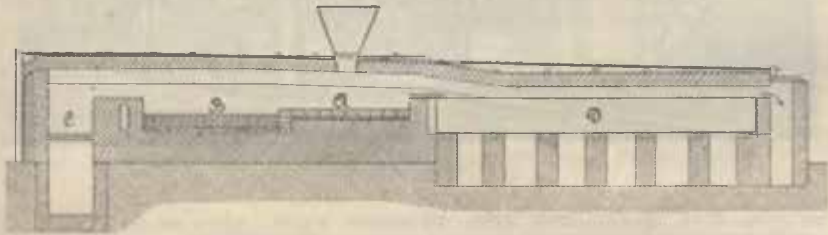


Рис. 40.

Рис. 40 показываетъ одновременную утилизацію топочныхъ газовъ для выпариванiя содоваго щелока; выпариванiе производится верхнимъ нагрѣваемымъ въ чрепѣ D, сдѣланномъ изъ склепанныхъ желѣзныхъ листовъ.

Работа въ ручныхъ содовыхъ печахъ требуетъ очень много ловкости, силы и сообразительности со стороны рабочихъ. При невнимательной работѣ сплавъ легко дѣлается неоднороднымъ и менѣе цѣннымъ; притомъ въ этихъ печахъ можно перерабатывать только небольшiя количества, по 150 кило сульфата, при продолжительности плавленiя въ 50 минутъ. Поэтому теперь на всѣхъ большихъ заводахъ ручныя печи замѣнены *вращательными цилиндрическими „револьверными“* печами въ 5—9 м. длины и 3—4 м. въ диаметрѣ, въ которыхъ за разъ можно сплавить по нѣскольکو тоннъ сульфата въ теченiе 2 часовъ. Такiя револьверныя печи, патентованныя въ 1853 г. были позаимствованы Германiей изъ Англи въ концѣ 1868 года; ручныя содовыя печи на большихъ заводахъ не могутъ уже въ настоящее время конкурировать съ ними. Онѣ даютъ болѣе однород-

ный, лучшего качества содовый плавь, достигают болѣе полной переработки смѣси и требуютъ меньше горячаго материала. Въ настоящее время въ Стольбергѣ (Rhenania) работаютъ двѣ револьверныя печи, а въ Гриссеймѣ одна.

На рис. 41 изображена одна изъ такихъ револьверныхъ печей. Печь эта представляетъ лежащій цилиндръ изъ котельнаго желѣза, выложенный внутри огнеупорными кирпичами и снабженный двумя продольными выступами для лучшаго перемѣшиванія смѣси при вращеніи. Для наполненія и опоражниванія служатъ одно или два отверстія (с). Нагрѣваніе производится изнутри при помощи пламенныхъ газовъ, которые изъ точки d черезъ отверстіе въ передней стѣнкѣ цилиндра попадаютъ въ послѣдній и выходятъ изъ него черезъ e; послѣ этого газы направляются для нагрѣванія чреповъ, въ которыхъ выпаривается содовый щелокъ. Широкая щель, остающаяся между топкой и цилиндромъ, служитъ для привода воздуха, необходимаго для сжиганія газовъ, а лежащее между ними кольцо „глазъ“ для предохраненія цилиндра отъ порчи. Подобная же щель въ e служитъ для наблюденія за пламенемъ. Цилиндръ вращается на двухъ охватывающихъ его кольцахъ a и b изъ литой стали, которые опираются на прочныя стальные колеса ff, и приводится въ движеніе посредствомъ зубчатого колеса g при помощи паровой машины h.

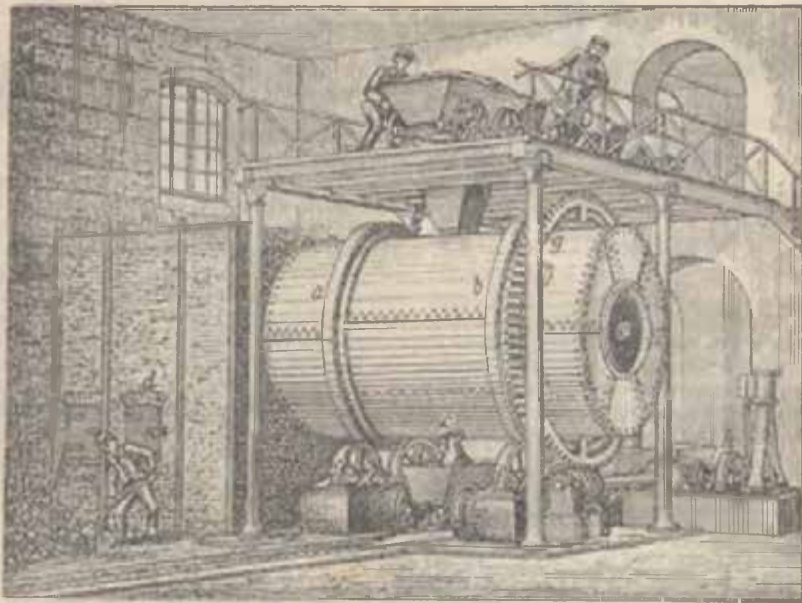


Рис. 41.

Загрузка печи производится здѣсь нѣсколько иначе, чѣмъ въ печахъ для ручной работы; весьма существеннымъ является избытокъ углекислой извести, притомъ не молотой, а въ большихъ кускахъ. На 2 тонны сульфата берутъ 2 тонны известняка и $\frac{3}{4}$ тонны тощаго каменнаго угля. Предварительно въ печь загружаютъ весь известнякъ и $\frac{3}{4}$ всего количества угля и нагрѣваютъ, а черезъ $\frac{3}{4}$ часа загружаютъ все остальное, послѣ чего смѣсь скоро начинаетъ плавиться. Вначалѣ печь вращаютъ со скоростью 1 оборота въ 20 минутъ, потомъ же—1 оборота въ 1 минуту. Сплавъ готовъ, когда масса перетекаетъ спокойно (она всегда остается тѣстообразной) и у выхода изъ печи появляются языки зеленовато-желтаго пламени; его тогда выливаютъ въ подъѣзжающія по рельсовому пути тележки. Нѣсколько минутъ замедленія въ выпускѣ плава могутъ все испортить.

Выщелачиваніе сырой соды.

Сырая сода, «содовый плавь», представляетъ сѣрую, пузырчатую массу, имѣющую приблизительно (по Штоманну) такой составъ:

	Ручная печь.		Револьверная печь.
	1.	2.	
Na_2CO_3	44,4	38,5	43,3
NaOH	—	3,2	—

	Ручная печь.		Револьверная печь.
Na_2SO_4	1,5	1,5	1,1
NaCl	1,4	1,7	1,5
CaS	28,9	27,3	27,7
CaCO_3	3,2	—	7,5
CaO	10,4	10,2	7,1
Уголь	5,3	5,4	5,3
Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , песокъ . . .	5,7	5,4	6,8
Вода	—	6,7	—

Нѣкоторыя составныя части плава трудно опредѣлить, такъ какъ при выщелачиваніи водой наступаетъ рядъ измѣненій. Свѣжій плавъ ѣдкаго натра не содержитъ, съ водой же, вслѣдствіе дѣйствія извести на углекислый натрій (ручная печь 2), онъ получается. Хорошіе плавы не содержатъ сѣрнистаго натра, но при обработкѣ слишкомъ горячей водой онъ образуется изъ сѣрнистаго кальція; количество сѣрнокислыхъ солей увеличивается при доступѣ воздуха, благодаря окисленію сѣрнистаго кальція. Часть натрія находится въ соединеніи съ кремневою кислотой, глиноземею и цѣаномъ; цѣанистаго натрія тѣмъ больше, чѣмъ богаче уголь азотомъ. Для выщелачиванія безусловно необходимы пористость сплава и содержаніе въ немъ ѣдкой извести. Известь, подвергаясь гашенію водой, рветъ на куски содовые караван, такъ что углекислый натрій быстро растворяется, а остатокъ является въ видѣ крупиозернистаго пла. Весьма интересною является исторія постепенной выработки терпешаго процесса выщелачиванія, по которому можно получать насыщенный содовый щелокъ при возможно малой затратѣ воды, работы и времени.

Первоначальные аппараты представляли террасообразно расположенные другъ надъ другомъ ящики со спускными кранами. Содовый плавъ вносили въ нижній ящикъ, содержащій почти насыщенный щелокъ, а затѣмъ перегревали въ сосѣдній верхній ящикъ съ болѣе слабымъ щелокомъ и такъ далѣе до верхняго, изъ котораго остатокъ, уже выщелоченный, выбрасывали вонъ; напротивъ, вода, постепенно насыщаясь, перетекала сверху внизъ. При этомъ способѣ перегреваніе осадка было весьма затруднительно. Для избѣжанія послѣдняго во „французскомъ“ способѣ выщелачиванія Клемана и Дезорма плавъ помѣщали въ висячіе рѣшетчатые ящики, которые въ свою очередь вносились въ террасообразно расположенные сосуды съ водой. Ящики съ содой погружали только подъ поверхность жидкости, благодаря чему болѣе тяжелый щелокъ стекалъ внизъ, а къ рѣшеткамъ поступали новыя количества воды. Этотъ улучшенный способъ быстро распространился посюду, но съ 1860 г. онъ былъ вытѣсненъ способомъ Шанкса (впервые предложенъ Буффомъ и Дюклопомъ); по этому способу масса плава остается неподвижною и перемѣщается только щелокъ.

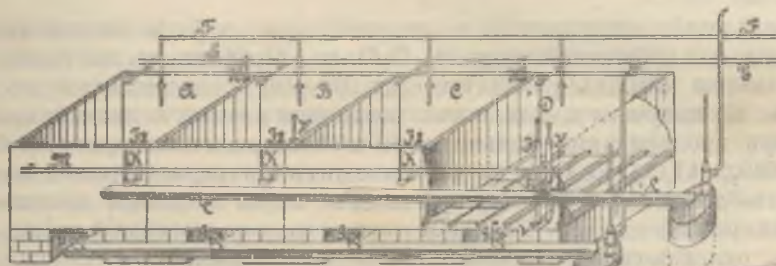


Рис. 42.

Аппаратъ выщелачиванія по Шанксу состоитъ изъ системы 4—6 желѣзныхъ ящиковъ ABCD, расположенныхъ на одинаковой высотѣ (рис. 42 по Лунге); каждый снабженъ приводной трубой для воды E, проводомъ для пара F, отводнымъ краномъ G и двумя перепускными трубами H и J, изъ которыхъ H переводитъ щелокъ изъ одного ящика въ дру-

гой, а J служить для спуска насыщенного щелока через надставленные трубы K (ихъ можно поворачивать) въ спускной желобъ L. Разбитый на куски плавь накладывается на рѣшетчатое дно ящиковъ. Работаютъ одновременно въ 4 ящика, кромѣ одного, который опоражнивается и затѣмъ снова заряжается. Вода изъ провода E течетъ, напр., въ верхнюю часть ящика A, гдѣ встрѣчаютъ почти выщелоченный сплавъ и самый слабый щелокъ, который, какъ болѣе тяжелый, она вытѣсняетъ черезъ нижнюю часть перепускной трубы H въ ящикъ B; находящийся въ B болѣе крупный щелокъ вытѣсняется черезъ H въ C, гдѣ онъ встрѣчаетъ свѣжій плавь; отсюда черезъ перепускную трубу J (H здѣсь закрыта) выливается 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, находящийся въ немъ совершенно слабый щелокъ стекаетъ черезъ кранъ G внизъ и можетъ быть насосомъ накачанъ въ трубу E и употребленъ вмѣстѣ съ свѣжей водой или вмѣсто нея для выщелачиванія. Выщелоченный содовый остатокъ удаляютъ изъ ящика A, который и загружаютъ свѣжей содой и т. д. A и D сообщаются между собой при помощи трубы M.

Благодаря гашенію извести и гидратации соды щелокъ по большей части уже самъ по себѣ достаточно разогрѣвается. Стекающій щелокъ не долженъ имѣть температуру выше 60° , потому что при слишкомъ высокой температурѣ получается все болше и болше сѣрнистаго натра; по той же причинѣ, онъ не долженъ показывать болѣе $30-32^{\circ}$ B. (уд. в. 1,26—1,28), при измѣреніи въ нагрѣтомъ состояніи. Цвѣтъ щелока долженъ быть свѣтло-желтымъ; двойное соединеніе сѣрнистаго натрія съ сѣрнистымъ желѣзомъ окрашиваетъ его въ зеленоватый оттѣнокъ. Плавь долженъ быть весь покрытъ щелокомъ, иначе образуются сѣрноватистыя, сѣрнистыя и сѣрнокислыя соли. Лучшій щелокъ получается тогда, когда онъ стекаетъ непрерывно.

Сырой содовый щелокъ содержитъ, напр., въ 100 вѣсовыхъ частяхъ раствора: 23,6 частей соды и ѣдкаго натра, 0,50 хлористаго натрія, 0,23 сѣрнокислаго натрія, 0,13 сѣрнистаго натра, 0,30 сѣрнистой и сѣрноватистой солей, а также въ болшемъ или меньшемъ количествѣ цианистый, роданистый, желѣзистосинеродистый, кремнекислый натрій, растворъ сѣрнистаго желѣза въ сѣрнистомъ натрѣ и т. д.

Кальцинированная сода.

Сырой содовый щелокъ перерабатывается или на кальцинированную или на кристаллическую соду, или на ѣдкій натръ. По старому англійскому способу (на Гайнѣ) въ видѣ главнаго продукта получалась очень нечистая кальцинированная сода «сода ашъ» выпариваніемъ сырого щелока въ пламенныхъ печахъ, иногда съ прибавкой древесныхъ опилокъ, и прокаливаніемъ остатка до бѣла; опилки доставляютъ угольную кислоту для превращенія ѣдкаго натра сырого щелока въ углекислый натрій. Такой продуктъ содержалъ только 48% Na_2O (см. ниже), зато много сѣрнокислаго натрія (отъ окисленія сѣрнистыхъ соединеній), силикаты, хлористыя соли, желѣзо, глиноземъ и т. д., но для мыловаренныхъ заводовъ онъ былъ достаточно чистъ.

Вслѣдствіе конкуренціи со стороны гораздо болѣе чистой амміачной соды, заводы, работающіе соду по Леблану, готовятъ въ настоящее время очень чистую кальцинированную соду 98—99%, называемую въ Англій «alcali». Ее получаютъ, или вновь растворяя нечистую кальцинированную соду (при прокаливаніи, фильтрованіи и повторномъ выпариваніи большая часть SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. д. переходитъ въ нерастворимое состояніе), или болѣе дешевымъ способомъ, очищая сырой содовый щелокъ передъ его выпариваніемъ. Въ Германіи распространенъ послѣдній приемъ. Сырой щелокъ окисляютъ и «карбонизируютъ» въ желѣзныхъ цилиндрахъ, въ которыхъ подвѣшиваются желѣзныя цѣпи; навстрѣчу щелоку, стекающему тонкимъ слоемъ по поверхности цѣпей, пускаютъ газы пламенныхъ или известково-обжигательныхъ печей, или же воздухъ съ угольной кислотой. Окисленіе имѣетъ цѣлью удалить сѣрнистый натръ, который удерживаетъ въ растворѣ сѣрнистое желѣзо. Окисленіе сѣрнистаго натра въ сѣрнокислую или сѣрноватистую соль достигается съ трудомъ при помощи одного воздуха, но идетъ легко при прибавленіи небольшого количества гидрата

закиси марганца (Гриссгейм); на другихъ заводахъ сѣру удаляютъ окисью цинка, которая переходитъ въ ZnS и потомъ опять регенерируется (Германія). При насыщениі їдкого натра угольной кислотой Al_2O_3 , SiO_2 и Fe_2O_3 становятся нерастворимыми и большая ихъ часть выпадаетъ изъ раствора.

Очищенный и профильтрованный черезъ фильтрпрессы содовый щелокъ выпариваютъ въ желѣзныхъ чренахъ верхнимъ или нижнимъ нагрѣваніемъ, для чего обыкновенно пользуются газами содоплавильныхъ печей. На рис. 40 (стр. 73) изображенъ рядомъ съ ручной содовой печью выпарной чренъ съ верхнимъ огневымъ нагрѣваніемъ. Такой способъ нагрѣванія имѣетъ тотъ недостатокъ, что щелокъ загрязняется пылью, уносящейся пламенемъ; при нагрѣваніи же нижнимъ огнемъ на днѣ осѣдаетъ скоро кора твердой соды, которая сильно мѣшаетъ передачѣ тепла черезъ стѣнки и пригорая къ послѣднимъ, ведетъ къ скорой порчѣ дна чрена. Въ „лодочныхъ“ чренахъ, имѣющихъ въ поперечномъ разрѣзѣ видъ лодки, пламенные газы идутъ подъ чреномъ преимущественно по бокамъ, такъ что самая глубокая часть дна лодки съ пламенемъ не соприкасается. Наиболее удачными оказываются лодочные чрены Телена въ Ренаніи; выдѣляющаяся въ нихъ сода непрерывно удаляется автоматическимъ путемъ.

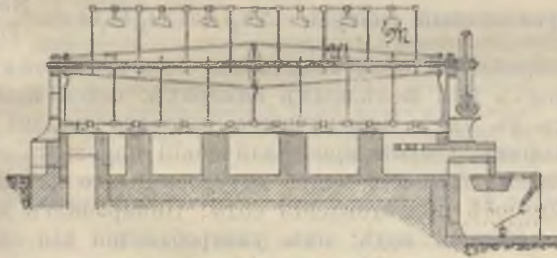


Рис. 43.

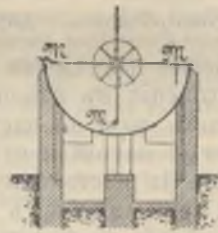


Рис. 44.

Рис. 43 и 44 изображаютъ одинъ изъ такихъ чреновъ Телена, который здѣсь обогрѣвается особой топкой. На вращающейся горизонтальной оси W укрѣплены четыре параллельныхъ побочныхъ оси, на которыхъ насажены, всегда свисающіе внизъ благодаря своей тяжести, скребки M съ косопоставленными лезвіями; послѣднія, какъ показываетъ рис. 44, при вращеніи оси скользятъ по полукруглому дну чрена, мѣшаютъ пригорать выкристаллизовавшейся содѣ и въ то же время сгребаютъ ее къ одному концу чрена, откуда она сбрасывается лопатой въ подставленные рѣшетчатые ящики для стеканія съ нея маточнаго щелока.

Выдѣляющаяся при кипяченіи сода представляетъ маленькія иглы, содержащія 1 мол. воды, $Na_2CO_3 + H_2O$. Ее кальцинируютъ, т. е. удаляютъ изъ нея воду при помощи нагрѣванія, для чего служатъ также чрены Телена съ нѣсколько иначе устроенными мѣшалками и вальцами для раздробленія (см. рисунки на стр. 86-87); если же пужно получить путемъ болѣе сильнаго прокаливанія болѣе плотную соду (напр., для ультрамарина), то примѣняютъ другія печи съ внутренней или внѣшней топкой.

Кальцинированная сода 1-го сорта содержитъ, напр. 98,2% Na_2CO_3 , 0,8% Na_2SO_4 , 0,1% сѣрнистоокислаго и сѣрноватистаго натрія, 0,1% $NaCl$, 0,1% нерастворимаго осадка и 0,7% воды.

Удаляемые отъ времени до времени маточные щелока содержатъ вмѣстѣ съ другими примѣсами и желѣзисто-синеродистый натрій Na_4FeS_6 , который не разрушается окисленіемъ и карбонизаціей щелока, а лишь нагрѣваніемъ до 180° или лучше прокаливаніемъ; въ послѣднемъ случаѣ сода окрашивается въ желтый цвѣтъ. На нѣкоторыхъ заводахъ (Ауссигъ) его удаляютъ кристаллизацией, что однако трудно въѣдѣніе большой его растворимости. Изъ маточныхъ щелоковъ получаютъ нечистую дешевую *секунда-соду* (2-го сорта), на которую существуетъ большой спросъ у мыловаровъ. На нѣкоторыхъ заводахъ перерабатываютъ неочи-

ценный сырой щелокъ, преимущественно на секунда-соду и ѣдкій натръ, при чемъ нерѣдко въ нее подмѣшиваютъ до 50% измельченной каменной соли.

Кристаллическая сода.

Кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ содержитъ 63% воды и потому менѣе пригодна для перевозки на далекія разстоянія. Ее готовятъ для домашняго обихода и стирки бѣлья, главнымъ образомъ въ виду лучшей ея растворимости въ водѣ. Она получается въ очень чистомъ видѣ изъ очищеннаго содоваго щелока кристаллизацией въ чугунныхъ сковородахъ въ видѣ прекрасно образованныхъ большихъ, прозрачныхъ моноклиническихъ кристалловъ, вывѣтривающихся на воздухѣ съ потерей воды. Особенно хорошіе кристаллы получаются, когда въ растворѣ есть немного сульфата. Часто для полученія соды, употребляемой при стиркѣ бѣлья, берутъ нечистые маточные щелока и вывариваютъ до тѣхъ поръ, пока они не закристаллизуются цѣликомъ при охлажденіи; всѣ примѣси при этомъ попадаютъ въ кристаллы. Сода, содержащая 1 молекулу воды, поступаетъ въ продажу подъ именемъ „crystal carbonate“.

Качество соды по большей части опредѣляется процентнымъ содержаніемъ Na_2CO_3 , въ Англіи Na_2O , такъ что 100% сода въ Англіи считается 58,5%-ной, а англійская 48%-ая сода содержитъ 82,1% Na_2CO_3 . Въ 100 частяхъ воды растворяется:

при 0° =	7,1	частей Na_2CO_3	(безводной)	при 32,5° =	59,5	частей Na_2CO_3
„ 10° =	12,6	„	„	„ 80° =	46,1	„
„ 30° =	38,1	„	„	„ 104° =	45,1	„

При 32,5°, температурѣ плавленія кристаллической соды, она наиболѣе растворима въ водѣ.

Бикарбонатъ, двууглекислый натрій, $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{NaO} \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{CO}_2$,

технически получается обработкой кристаллической соды угольной кислотой до насыщенія въ каменныхъ или желѣзныхъ камерахъ; освобождающаяся при этомъ вода стекаетъ въ видѣ насыщеннаго содоваго щелока, унося хлористый натрій и сульфатъ. Сырой кристаллическій порошокъ сушится при 40°. Въ настоящее время большая часть двууглекислаго натрія получается при амміачномъ способѣ приготовленія соды. Бикарбонатъ довольно трудно растворяется въ холодной водѣ; онъ употребляется для содовыхъ шинучихъ порошковъ и (въ Америкѣ) для хлѣбопеченія.

Ѣдкій натръ, каустическая сода.

Въ настоящее время вмѣсто соды все болѣе и болѣе готовятъ ѣдкій натръ. Производство послѣдняго сначала стало развиваться въ Англіи, которая въ 1877 г. выработала 75,000 тоннъ, а въ 1887 г. 170,000 тоннъ. Мыловары, прежде сами готовившіе ѣдкій щелокъ, теперь охотнѣе предпочитаютъ употреблять твердый ѣдкій натръ; онъ требуется также въ большомъ количествѣ на фабрики красокъ (ализарингъ), бумажныхъ фабрики, изготовляющіе ткани, соломенную массу и маслоочистительные заводы. Многіе крупныя содовые (Леблановскіе) заводы, принадлежащіе къ United Alkali Company въ Виднесѣ, въ настоящее время готовятъ не соду, а только ѣдкій натръ; то же самое имѣетъ мѣсто въ Германіи въ Гриссгеймѣ (ежедневное производство ѣдкаго натра 12 тоннъ) и Вольгелгенѣ близъ Маннгейма. Другіе заводы соединяютъ приготовленіе соды и ѣдкаго натра, такъ, что сначала сгущаютъ не карбонизированный сырой содовый щелокъ, пока не выдѣлится—трудно растворимая въ ѣдкомъ натрѣ—сода, а потомъ маточный растворъ сплавляютъ на ѣдкій натръ. Если хотять переработать въ ѣдкій натръ весь сырой щелокъ, то его не карбонизируютъ, а лишь окисляютъ и удаляютъ изъ него сѣру, а потомъ переводятъ въ ѣдкій натръ кипяченіемъ съ известковымъ молокомъ.

Полученіе ѣдкаго натра производится въ круглыхъ желѣзныхъ котлахъ. Въ разбавленный, приблизительно до 18° Б. (= 13% NaOH) щелокъ подвѣшивается въ проволочныхъ корзинахъ жженая известь, благодаря чему утилизируется теплота гашенія послѣдней и

удерживаются въ корзинахъ крупныя куски примѣсей. Щелокъ нагреваютъ паромъ до кипѣнія и перефильтровываютъ, вдвывая снизу воздухъ инжекторомъ Кёртинга черезъ трубу, снабженную массой мелкихъ отверстій. Давъ отстояться, спускаютъ готовый прозрачный щелокъ, а отстой переводятъ на фильтръ изъ песка и раздробленнаго известняка, гдѣ съ него стекаетъ щелокъ, и затѣмъ промываютъ на фильтрѣ водой. Въ щелокѣ содержится еще немного углекислой соли, такъ какъ полное удаленіе угольной кислоты известью возможно только при болѣе сильномъ разбавленіи щелока, которое непримѣняется въ виду слишкомъ большой стоимости выпариванія.

Выпариваніе производится сначала на плоскихъ желѣзныхъ сковородахъ; потомъ, при достиженіи концентрации 30—50° Б., въ полушаровидныхъ толстостѣнныхъ чугунныхъ плавильныхъ котлахъ, которые въ Англіи выдѣляютъ по 10 и болѣе тоннъ ѣдкаго натра. При 50° Б. начинаютъ выдѣляться значительныя количества Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , также NaCl и другихъ примѣсей. Сгущенному щелоку даютъ отстояться въ другихъ закрытыхъ сосудахъ, и затѣмъ переводятъ прозрачный щелокъ опять въ плавильный котель для дальнѣйшаго очищенія.

Теперь выпариваніе натроваго щелока производится гораздо дешевле въ многокорпусныхъ выпарныхъ аппаратахъ, которые стали впервые примѣняться въ сахаровареніи. Такіе вакуумъ-аппараты подробнѣе описаны въ отдѣлахъ „сахаровареніе“ и „электролизъ“; въ данномъ случаѣ ихъ дѣлаютъ цѣлкомъ изъ чугуна. Лучше всего работать съ двумя системами аппаратовъ и выпаривать щелокъ въ первой системѣ, напр. съ 16 до 26° Б., а во второй съ 26 до 40° Б.; выдѣляющіяся при выпариваніи соли удаляютъ при помощи фильтровъ, поставленныхъ между корпусами аппарата. Дальнѣйшее выпариваніе и плавленіе производится, какъ и раньше, въ чугунныхъ плавильныхъ котлахъ.

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 цианистыя соединенія; желѣзо, бывшее въ растворѣ въ видѣ двойныхъ многосѣрниковъ и цианистыхъ соединеній, выдѣляется также въ осадокъ и получается безцвѣтный продуктъ. Азотъ селитры выдѣляется 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, можно удалить въ свою очередь, прибавляя немного сѣры. Свободный отъ азота, но менѣе чистый ѣдкій натръ получаютъ, вдвывая воздухъ въ расплавленный и нагрѣтый до краснаго каленія ѣдкій натръ. Готовый освѣтленный продуктъ вычерпываютъ еще въ жидкомъ видѣ и разливаютъ въ желѣзные барабаны, въ которыхъ онъ и поступаетъ въ продажу.

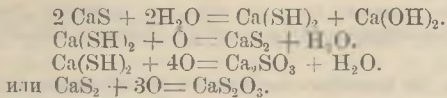
Другой способъ полученія каустической соды т. е. ѣдкаго натра, нагрѣваніемъ соды съ окисью желѣза по Лёвигу, примѣнимъ только для соды въ твердомъ видѣ; объ немъ будетъ упомянуто въ статьѣ объ амміачной содѣ.

Достоинство ѣдкаго натра опредѣляется въ Англіи по процентному содержанію Na_2O , въ Германіи же (что весьма странно) по эквивалентному послѣднему процентному содержанію Na_2CO_3 , такъ что ѣдкій натръ, содержащій 100% NaOH , въ Англіи будетъ обозначаться какъ 77,5 процентный, въ Германіи же какъ 132,5%-ный. Гриссгеймъ поставяетъ ѣдкій натръ 3-хъ сортовъ, въ 120 (= 70 англійскихъ), 126 и 129 процентовъ. Главными примѣсями являются сѣрнокислый, углекислый и хлористый натрій.

Содовые остатки.

Въ прежнее время крупнымъ недостаткомъ Леблановскаго способа полученія 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 вліяніемъ воды и воздуха постепенно выдѣляли растворимыя желтыя сѣрнистыя соединенія и сѣроводородный газъ, которые заражали рѣки и воздухъ. Кромѣ того въ нихъ терялась вся сѣра, введенная въ производство въ видѣ сѣрной кислоты.

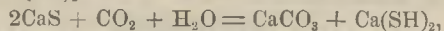
Первый способ, давший возможность регенерировать сѣру изъ содовыхъ остатковъ, былъ предложенъ Шафнеромъ (Ауссигъ) въ 1861 г. и затѣмъ видоизмѣненъ Мондомъ. Сырые содовые остатки окисляютъ, оставляя ихъ долго лежать на воздухѣ, или вдувая сжатый воздухъ (Мондъ), такъ что получаются сульфидратъ, многосѣрнистая, сѣрнистокислая и сѣрноватистая соединенія.



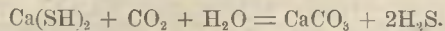
При дальнѣйшемъ окисленіи количество многосѣрнистаго кальція все уменьшается, а сѣрноватистаго увеличивается; послѣдній затѣмъ переходитъ далѣе въ сѣрнистокислую соль CaSO_3 и сѣрнокислую. Массу выщелачиваютъ водою и разлагаютъ растворъ слабой соляной кислотой, которая выдѣляетъ H_2S и SO_2 ; если оба 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 водою въ котлахъ подъ давленіемъ. Этотъ способъ долго примѣнялся въ Штолбергѣ, Ауссигѣ и т. д., пока не сталъ невыгоднымъ, вслѣдствіе паденія цѣны на сѣрную кислоту и вздорожанія соляной. Кромѣ того при этомъ удается регенерировать только 50% и менѣе, введенной въ сульфатный процессъ, сѣры. Способъ этотъ и теперь еще примѣняется въ неизмѣненномъ видѣ въ Гриссеймѣ и Гейнрихсгалтѣ.

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 работалъ Госседжъ, а именно разложеніе сѣрнистаго кальція угольной кислотой. Клаусъ же устроилъ особую печь „Клаусову печь“ съ окисью желѣза, гдѣ смѣшанный съ воздухомъ сѣрководородъ сгораетъ только до сѣры. Способъ Чэнса-Клауса введенъ въ большомъ масштабѣ на заводахъ United Alc. С. трапу и ежегодно доставляетъ около 30,000 тоннъ регенерированной сѣры. Это было послѣдняя попытка поддержать падающее Леблановское содовое производство. Надо впрочемъ замѣтить, что установка этого способа обходится очень дорого, а потому на мелкихъ пѣмечныхъ заводахъ способъ этотъ нигдѣ не примѣняется.

Предварительно измельченные свѣжіе содовые остатки разбалтываютъ съ водою въ жидкую кашу и наливаютъ въ 7 высокихъ желѣзныхъ цилиндровъ, черезъ которые пропускается угольная кислота (съ содержаніемъ 30—35% по объему CO_2) изъ известеобжигательныхъ печей. Въ 1-мъ цилиндрѣ CO_2 насыщаетъ ждкую известь и превращаетъ CaS въ сульфидратъ кальція $\text{Ca}(\text{SH})_2$:



такъ что вначалѣ H_2S совсѣмъ не выдѣляется; лишь при избыткѣ CO_2 образуется свободный H_2S :



Въ слѣдующихъ цилиндрахъ этотъ свободный сѣрководородъ поглощается, образуя сульфидратъ кальція, между тѣмъ какъ азотъ, выходящій изъ известеобжигательныхъ печей вмѣстѣ съ углекислотой, уходитъ наружу. Чэнсъ приспособляетъ этотъ интересный процессъ къ полученію газа богатаго сѣрководородомъ. Онъ выпускаетъ изъ послѣдняго цилиндра азотъ до тѣхъ поръ, пока не начнетъ появляться сѣрководородъ; тогда цилиндръ, наиболѣе богатый $\text{Ca}(\text{SH})_2$, ставятъ въ концѣ системы, вслѣдствіе чего изъ него начинаетъ выходить газъ съ очень большимъ содержаніемъ сѣрводорода, который и собираютъ въ газометръ и т. д. Такой газъ, съ 35% по объему H_2S , легко можетъ быть зажженъ и затѣмъ переработанъ въ свинцовыхъ камерахъ на сѣрную кислоту.

Гораздо выгоднѣе впрочемъ получать изъ него сѣру; при помощи печей Клауса удается сжигать до сѣры даже очень разбавленный газъ. Въ Виднесѣ въ настоящее время (1897) работа ведется слѣдующимъ образомъ: углекислота известеобжигательныхъ печей пропускается черезъ батарею, а газъ, выходящій изъ послѣдняго цилиндра и содержащій около 25% по объему H_2S , смѣшивается съ строго отмѣреннымъ количествомъ воздуха и направляется въ Клаусову печь. Въ данномъ случаѣ не заботятся объ удаленіи азота, благодаря чему самое производство упрощается и одновременно устраняется возможность потери H_2S въ атмосферу. Клаусова печь (кильнъ) представляетъ стоячій желѣзный цилиндръ, съ шамотовой футеровкой, въ $7\frac{1}{2}$ м. діаметра и 3 м. высоты, и раздѣленный на нѣсколько отдѣленій; въ немъ на рѣшеткахъ расположены куски окиси желѣза (желѣзной болотной руды), которая при слабо-красномъ каленіи проявляетъ свойство способствовать передачѣ кислорода, сжигая H_2S какъ разъ до S. Разъ процессъ начался, то необходимая для него температура поддерживается теплотой, выдѣляющейся при самой реакціи. Расплавленная сѣра стекаетъ

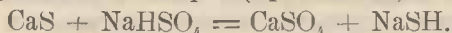
толстой струей, отчасти же испаряется и затѣмъ сгущается въ прилежащихъ камерахъ. Такъ какъ химическая реакція $H_2S + O = H_2O + S$ обратима при извѣстныхъ условіяхъ, то только 80% сѣроводорода переходитъ въ S; другая же меньшая часть остается въ содовыхъ остаткахъ. Во всякомъ случаѣ выходъ сѣры хорошъ и получаемый продуктъ довольно чистъ.

Въ настоящее время является возможность, по удаленіи сѣры, снова вводить въ содовое производство и углекислую известь, содержащуюся въ содовыхъ остаткахъ; такимъ образомъ съ теоретической стороны способъ Леблана былъ бы идеальнымъ, такъ какъ не давалъ бы никакихъ отбросовъ. На практикѣ же почти всегда оказывается болѣе выгоднымъ примѣнять всегда свѣжую углекислую известь.

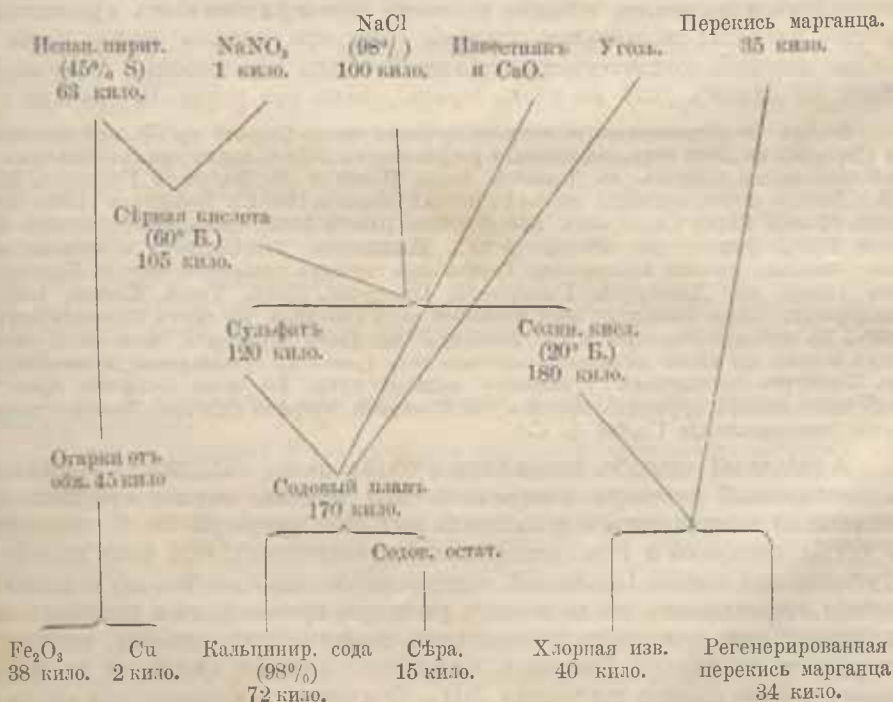
Значительная часть содовыхъ остатковъ идетъ на приготовленіе сѣрноватистокислаго натрія, иначе называемаго *гипосульфитомъ* или *антихлоромъ* $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. Содовые остатки смѣшиваютъ съ сѣрнокислымъ натріемъ и оставляютъ на долгое время окисляться на воздухѣ во влажномъ состояніи и при постоянномъ перемѣшиваніи; образующійся одновременно съ сѣрнокислымъ кальціемъ, гипосульфитъ натрія выщелачиваютъ водой. Если въ растворѣ еще находится сѣрнистый натръ, то въ него пропускаютъ SO_2 (газы изъ обжигательныхъ печей). Растворъ гипосульфита натрія выпариваютъ до кристаллизаціи. Кальціевая соль, вслѣдствіе своей непрочности, технически не изготовляется.

Гипосульфитъ натрія употребляется, какъ фиксаторъ въ фотографіи, благодаря своей способности растворять галондныя соли серебра, подъ названіемъ «антихлора»—для уничтоженія слѣдовъ хлора при бѣленіи бумаги; при производствѣ красокъ, при крашеніи, какъ реактивъ и т. д.

Сульфидратъ натра, а также сѣрнистый натрій легко получаютъ изъ содовыхъ остатковъ, если ихъ въ свѣжемъ видѣ размѣшивать съ растворомъ кислаго сѣрнокислаго натрія (Гриссеймъ):

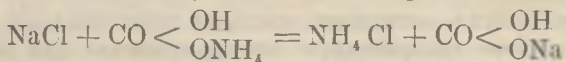


Слѣдующая таблица даетъ обзоръ всего производства соды по Леблану, включая и полученіе хлорной извести.

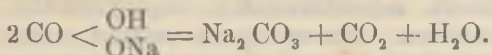


Амміачный способъ получения соды.

Проще и значительно дешевле, чѣмъ по Леблану, получается сода по амміачному способу или иначе по способу Сольвея. Хлористый натрій реагируетъ съ воднымъ растворомъ двууглекислаго аммонія и даетъ хлористый аммоній и двууглекислый натрій. Послѣдняя соль, трудно растворимая въ холодной водѣ, а еще труднѣе въ растворахъ солей, выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ, тогда какъ хлористый аммоній остается въ растворѣ:



При нагрѣваніи 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 технического примѣненія этого способа. Въ 1840 г. Муспраттъ устроилъ заводъ амміачной соды, но черезъ 2 года долженъ былъ его закрыть, подобно предшественникамъ, потерявъ на предпріятіи 160000 марокъ. Такой-же неудачей закончились попытки Кунгейма въ Берлинѣ, Госседжа и Дикона въ Англій, Шлѣзинга и Ролланда во Франціи, такъ что способъ этотъ былъ признанъ всѣми за невыполнимый. Съ 1863 г. Сольвей снова принялся за опыты, и ему наконецъ удалось постепенно сдѣлать процессъ технически примѣнимымъ, такъ что съ начала 70 годовъ послѣдній могъ выступить какъ серьезный конкурентъ способу Леблана, всеобщее господство котораго оставалось непоколебимымъ въ теченіе 60 лѣтъ, а въ настоящее время онъ уже несомнѣнно оставилъ назади Леблановскій способъ. Сольвей достигъ этого результата усовершенствованіемъ аппаратовъ и болѣе полнымъ регенерированіемъ сравнительно дорогого амміака; не меньшее значеніе для его успѣха имѣло болѣе подробное изученіе соответственныхъ химическихъ процессовъ, которые оказались на самомъ дѣлѣ не столь просты, какъ это полагали сначала.

Вслѣдъ за устройствомъ маленькаго пробнаго завода Сольвея въ Кулье близъ Шарлеруа (Бельгія) въ 1864 году, послѣдовало устройство въ 1874 г. двухъ самыхъ большихъ изъ нынѣ извѣстныхъ заводовъ въ Домбаслѣ близъ Нанси и въ Норсвичѣ (Бруннеръ, Мондъ и К.). Вслѣдъ затѣмъ возникли заводы въ Виленѣ (Баденъ 1880 г.), Берибургѣ (1883), Березникахъ (Россія 1883), Сиракузахъ (Соединенные Штаты 1884), Сааралбенѣ (Эльзасъ—Лотарингія 1885), Эбензее въ Австріи и т. д. Независимо отъ Сольвея, и отчасти пользуясь особыми новыми аппаратами, Гонигманнъ готовитъ амміачную соду въ Гревенбергѣ близъ Аахена, въ Дюнсбургѣ, Гейлброннѣ, Стасфуртѣ, Дібзѣ, Тротѣ, Монтви, Нейдѣ и Зальцфленѣ. Около половины всей нѣмецкой соды готовится на трехъ Сольвеевскихъ заводахъ. Въ особенно благоприятныхъ условіяхъ находится Берибургъ, такъ какъ тамъ въ одномъ и томъ же мѣстѣ добывается каменная соль (разсолъ), бурый уголь и известнякъ и самъ Берибургъ расположенъ у большаго водяного пути. Въ самое послѣднее время возникло много новыхъ крупныхъ заводовъ въ Сѣверной Америкѣ (Детруа), Россіи, а также въ Англій (принадлежаще United A. C.).

Амміачный способъ выполняется обыкновенно слѣдующимъ образомъ: въ насыщенный растворъ поваренной соли при охлажденіи вводится приблизительно эквивалентное количество амміака; растворъ этотъ переводятъ въ другіе аппараты и пересыщаютъ его углекислотой, при чемъ выпадаетъ двууглекислый натрій. Послѣдній, содержащій всегда примѣсь двууглекислаго аммонія, отсасываютъ отъ маточнаго раствора, промываютъ и прокалываютъ. Выдѣляющаяся при этомъ углекислота, также какъ и амміакъ, снова утилизируются на заводѣ. Растворъ хлористаго аммонія кипятятъ съ известковымъ молокомъ для выдѣленія NH_3 , благодаря чему послѣдній снова мо-

жетъ быть возвращенъ въ производство; растворъ же хлористаго кальція 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 приемъ обходится дороже перваго и теперь уже не примѣняется практикѣ.

Хотя на заводахъ Сольвея производство все еще держится въ секретѣ, но за послѣдніе годы приемы и аппараты содовоамміачныхъ заводовъ стали извѣстными въ общихъ чертахъ.

1. Начинаютъ съ приготовленія *насыщеннаго* раствора поваренной соли, который на многихъ заводахъ (Бернбургъ, Гейльброннъ) надо лишь накачать на заводъ, такъ какъ онъ въ видѣ рассола уже находится готовымъ подъ рукой. Слабые же рассолы насыщаютъ каменной солью. Для растворенія послѣдней служатъ нѣсколько желѣзныхъ ящиковъ съ рѣшетчатымъ дномъ; ихъ наполняютъ каменной солью, черезъ которую пропускается токъ воды или слабый рассоль, совершенно такъ, какъ это имѣетъ мѣсто при выщелачиваніи соды (стр. 75). Такъ какъ рассолы и твердая соль всегда содержатъ CaO , MgO , FeO , а часто также въ значительныхъ количествахъ гипсъ, то ихъ надо очищать, что совершается одновременно съ послѣдующими операціями.

2. *Насыщеніе амміакомъ.* Въ насыщенный растворъ поваренной соли вводится опредѣленное количество амміачнаго газа, что и провѣряется титрованіемъ. Амміакъ понижаетъ растворимость хлористаго натрія въ водѣ; 100 к. с. насыщеннаго раствора NaCl содержитъ при 15° (по Шрейбу):

NH_3	NaCl	NH_3	NaCl
—	31,8 гр.	7,2 гр.	27,2 гр.
3,4 гр.	29,6 „	8,9 „	25,8 „
4,9 „	28,6 „	11,5 „	24,3 „
6,1 „	27,6 „	13,2 „	23,5 „

Насыщенный растворъ поваренной соли съ эквивалентнымъ ей количествомъ амміака содержитъ при 15° въ 100 куб. с.: 7,8 гр. NH_3 и 26,8 гр. NaCl . На многихъ заводахъ на 100 к. с. раствора вводится только 6 гр. NH_3 и даже меньше—вмѣсто эквивалентнаго количества 7,8 гр. съ цѣлью удержать въ маточномъ растворѣ NaCl . Содержаніе амміака всегда опредѣляется по объему; отъ введенія амміака объемъ рассола значительно увеличивается. Вмѣстѣ съ тѣмъ содержащаяся въ амміачномъ газѣ вода болѣе или менѣе сильно разбавляетъ рассоль, вслѣдствіе чего вполне цѣлесообразно еще разъ насытить его каменной солью, такъ какъ амміакъ содержитъ еще небольшое количество углекислоты (не такое однако, чтобы образовать бикарбонатъ), то CaO , MgO , Fe_2O_3 и т. д. вполне осаждаются.

На рис. 45 представленъ ходъ этихъ операцій и вмѣстѣ съ тѣмъ отгонка амміака изъ маточныхъ растворовъ.

Въ котлѣ А и колоннѣ В изъ маточныхъ растворовъ, содержащихъ хлористый аммоній и немного углекислаго аммонія, кипяченіемъ удаляется амміакъ (см. ниже), который охлаждается въ трубчатомъ холодильникѣ С и при этомъ освобождается отъ большей части паровъ воды. По трубкѣ *gh* амміачный газъ, отчасти съ примѣсью углекислоты, поступаетъ въ поглонительный котель D. Послѣдній имѣетъ типичную для амміачно-содоваго процесса форму стоячаго, внизу конически суженнаго, цилиндра—для болѣе легкаго опоражниванія—и сдѣланъ, какъ и всѣ примѣняемые въ этомъ производствѣ аппараты, изъ желѣза. Котель, имѣющій, напр., 5 м. въ высоту и 4 м. въ ширину, наполняется и черезъ трубку *e*, насыщеннымъ рассоломъ; амміакъ по *h* вводится въ нижнюю часть котла и легко поглощается рассоломъ. Вслѣдствіе растворенія амміака въ рассоль выдѣляется значительное количество теплоты; для охлажденія служатъ подвѣшенные въ жидкости широкіе цилиндрические холодильники съ двойными стѣнками, по которымъ протекаетъ холодная вода, кромѣ того, для лучшаго

охлаждения котель орошается водою снаружи. Когда желаемая степень насыщения амміакомъ достигнута, котель разобцаютъ съ амміачнымъ аппаратомъ и давь отсѣсть осадку углекислаго кальція и др. веществъ, вытѣсняютъ содержимое котла, по трубкѣ *h* и придатку *n*, струей сжатой угольной кислоты, поступающей через *o*, въ поглотитель (абсорбѣръ) для углекислоты. Если амміакъ былъ не достаточно хорошо высушенъ въ холодильникѣ *C*, то амміачный разсолъ сначала переводятъ въ котель, наполненный каменной солью, гдѣ онъ насыщается NaCl .

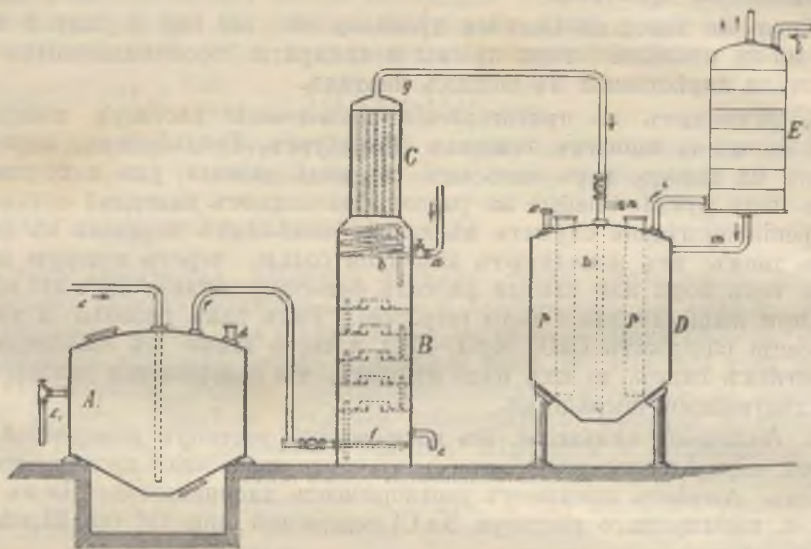


Рис. 45.

Для устранения потери амміака котель *D* соединенъ еще съ колонной *E*, питаемой через *l* свѣжимъ разсоломъ. Газы входятъ въ колонну черезъ *i* и уходятъ, свободные отъ амміака, черезъ *k*, послѣ чего разсолъ изъ *E* стекаетъ въ котель *D*.

3. *Насыщеніе углекислотой.* При введеніи въ разсолъ, насыщенный амміакомъ, углекислоты, какъ только кончилось образованіе средней углеаммонійной соли и начала получаться кислая соль, начинаетъ выдѣляться двууглекислый натрій. Скоро образуется обильный кристаллическій осадокъ; къ концу реакція замедляется и даже при избыткѣ углекислоты не доходить до конца. Углекислота поглощается съ трудомъ, а такъ какъ и углекислый аммоній летучъ, то для ускоренія поглощенія работаютъ подъ давленіемъ, заставляя газъ проходить черезъ столбъ жидкости значительной высоты. Чтобы преодолѣть это давленіе въ $1\frac{1}{2}$ —2 ат., углекислота вгоняется посредствомъ насоса. Кромѣ того, надо замѣтить, что въ концентрированномъ разсолѣ образуется отчасти амміачная соль карбаминовой кислоты, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_4$, для превращенія которой въ углекислую соль требуется значительное время. Если желаютъ использовать аппараты съ наибольшей выгодой, то не ждуть полного превращенія. Гораздо ровнѣе и полнѣе идетъ поглощеніе и реакція съ чистой углекислотой, чѣмъ съ обыкновенной разбавленной углекислотой изъ известковыхъ печей. Но для заводскаго употребленія чистая CO_2 еще недостаточно дешева. Слѣдуетъ замѣтить, что вмѣстѣ съ двууглекислымъ натріемъ всегда выпадаетъ 3—5% по вѣсу двууглекислаго аммонія, и до сихъ поръ не удается избѣжать этого.

Сольвей примѣняетъ высокія башни (поглощеніе въ колоннахъ или башняхъ), представляющія желѣзные цилиндры въ 20 метровъ вышины, которые раздѣлены внутри рѣшетчатыми перегородками; по этимъ перегородкамъ сверху внизъ стекаетъ разсолъ, насыщенный амміакомъ, а снизу вверхъ подымается углекислота. Рѣшетки разбиваютъ токъ углекислоты на мно-

жество пузырьковъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ они затрудняютъ осѣданіе на низъ выдѣляющагося двууглекислаго натрія и часто подвергаются закупориванію кристаллами соды. На другихъ заводахъ по Гонигманцу введено «поглощеніе въ сосудахъ», въ 4—6 желѣзныхъ цилиндрахъ средней высоты, расположенныхъ въ батарею. Углекислота проходитъ послѣдовательно черезъ всѣ цилиндры ряда. Когда въ первомъ цилиндрѣ осажденіе закончилось, то его разъединяютъ отъ остальныхъ, опоражниваютъ, заново загружаютъ и вводятъ въ систему послѣднимъ. Такъ какъ цилиндры кромѣ змѣвика (холодильника) ничего внутри не содержатъ, то закупориваніе ихъ въслѣдствіе образованія корокъ происходитъ гораздо труднѣе.

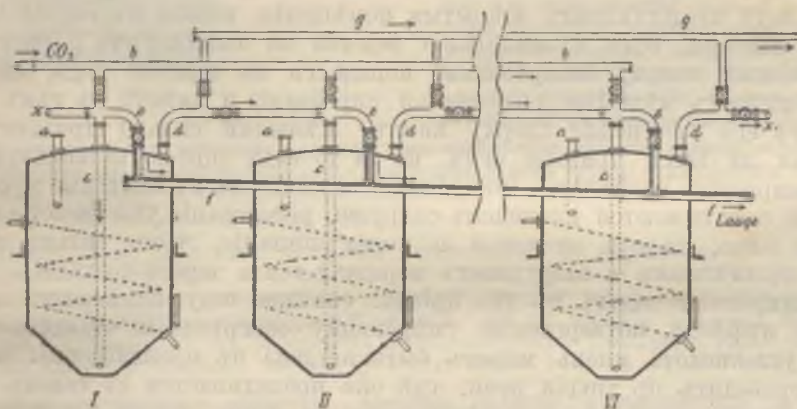


Рис. 46.

На рис. 46 изображена схематически система поглощенія по Гонигманцу. 6 цилиндровъ батареи, изъ которыхъ на рисункѣ изображены только 1, 2 и 6, наполняются черезъ трубы *a* освѣтленнымъ разсоломъ, насыщеннымъ амміакомъ. При помощи насоса углекислота накачивается по горизонтальной трубкѣ *b*, напр., въ I цилиндръ, черезъ вертикальную трубку *c*, доходящую какъ разъ до дна цилиндра. Непоглощенный газъ идетъ черезъ *d* въ слѣдующій II цилиндръ, также по трубкѣ *c*, и такъ далѣе до цилиндра VI. Выходящіе черезъ *d* изъ послѣдняго цилиндра газы, которые вмѣстѣ съ остатками углекислоты уносятъ отчасти и амміакъ, прежде всего по проводу *g* отводятся для освобожденія отъ амміака, въ колонну, питаемую водой или слабой сѣрной кислотой, 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, прогоняютъ по трубѣ *c* и *e* въ проводъ *f*, ведущій къ фильтру. Вначалѣ температура жидкости въ цилиндрѣ поддерживается въ 30—40°, такъ какъ получающійся на холоду двууглекислый натрій представляетъ слишкомъ мелкій порошокъ и потому трудно фильтруется. Подъ конецъ для болѣе полного выдѣленія кристалловъ, растворъ охлаждаютъ при помощи находящагося внутри него змѣвика, а также обливаніемъ цилиндра водой снаружи.

Для насыщенія углекислотой употребляется углекислота известеобжигательныхъ печей и та болѣе концентрированная углекислота, которая регенерируется при прокалываніи бикарбоната. Первая получается обжиганіемъ известняковъ съ коксомъ въ высокихъ шахтовыхъ печахъ, при чемъ одновременно получается ждкая известь, необходимая для регенерированія амміака. Выходящіе изъ такой печи газы, съ содержаніемъ 30—38% по объему CO_2 , протягиваютъ, при помощи насоса съ двойнымъ дѣйствіемъ, черезъ промыватель съ водой, гдѣ они охлаждаются и освобождаются отъ уносимой пыли, а потомъ насосъ накачиваетъ ихъ въ поглотитель, подобно тому, какъ это дѣлается на сахарныхъ заводахъ (см. глава „Сахаровареніе“). 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 по близости есть одновременно и каменная соль или разсолъ.

4. **Фильтрованіе.** Содержимое абсорбера переводятъ на фильтры, круглые желѣзные ящики съ дномъ, служащимъ фильтромъ (продырявленные желѣзные листы или же слой песка, покрытый фильтрующей тканью), изъ подъ котораго жидкость выкачивается при помощи воздушнаго насоса. Постѣ такъ какъ маточный растворъ весь отдѣженъ, утрамбован-

ную на фильтрѣ соль поливають изъ Сегнерова колеса небольшимъ количествомъ холодной воды, которая легко вымываетъ изъ соды остатки маточнаго раствора. Вода вымываетъ только тѣ соли, которая находятся въ маточномъ растворѣ, остывшій же въ твердомъ видѣ, вмѣстѣ съ двууглекислымъ натріемъ, двууглекислымъ аммоніемъ удерживается въ осадкѣ. Отфижживание съ отсасываніемъ обходится дешевле, чѣмъ работа на центрофугахъ; только мелкую соль, которая фильтруется плохо, отдѣляютъ отъ раствора при помощи центрофугъ.

5. *Прокаливаніе бикарбоната* одновременно съ регенераціей углекислоты и амміака представляетъ собой одну изъ наиболѣе трудныхъ операций во всемъ производствѣ. Для прокаливанія употребляются печи съ прямыми и непрямыми нагрѣваніемъ. Въ печахъ перваго рода пламенные газы прямо проходятъ надъ бикарбонатомъ, разбавляють поэтому углекислоту и амміакъ и затрудняютъ дальнѣйшее использование послѣднихъ, такъ что углекислота по большей части въ данномъ случаѣ теряется. Такія печи представляютъ закрытыя помѣщенія, низкія въ случаѣ одного пода и высокія, если прокаливаніе ведется на нѣсколькихъ полкахъ; забрасываемый сверху бикарбонатъ, попадаетъ на верхній подъ, гдѣ его перемѣшиваетъ мѣшалка, снабженная скребками и вмѣстѣ съ тѣмъ передвигаетъ его постепенно сверху внизъ. Мѣшалки сильно страдаютъ отъ дѣйствія на нихъ прямого огня, но за то сода хорошо кальцинируется. При непрямомъ нагрѣваніи бикарбонатъ помѣщаютъ въ желѣзные муффеля, которые охватываются пламенемъ снаружи; регенерація углекислоты совершается легко, но сода, несмотря на перемѣшиваніе, часто сильно пригораетъ къ стѣнкамъ и затрудняетъ передачу тепла черезъ послѣднія. Часто кальцинированіе ведутъ въ два пріема: сначала соду помѣщаютъ въ закрытые муффеля, подвергаемые умѣренному обогрѣванію; отходящая при этомъ углекислота вновь можетъ быть введена въ производство. Затѣмъ соду переводятъ въ другія печи, гдѣ она прокаливается на голомъ огнѣ. Въ новѣйшее время для кальцинированія въ одинъ пріемъ стали примѣнять закрытыя желѣзные чрены вродѣ Теленовскихъ (ср. стр. 77).

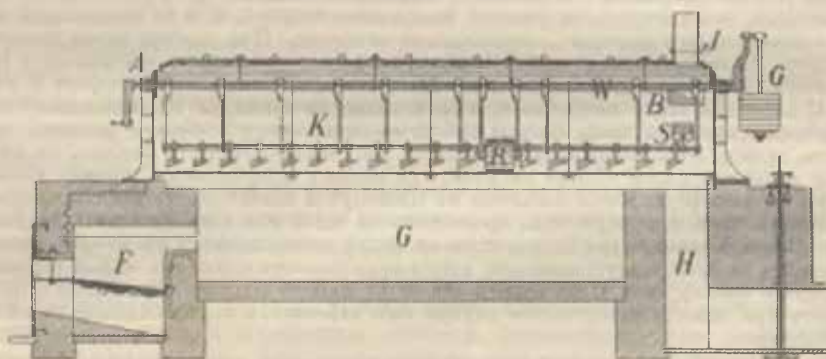


Рис. 47.

На рис. 47 и 48 изображенъ поперечный и продольный разрѣзъ 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 укрепленными 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 зубчатого колеса Z, чему помогаетъ противовѣсъ, G такъ что скребки, находясь въ положеніи, данномъ на рис. 48, 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 и легко могутъ быть утилизированы. Случайныя поврежденія могутъ быть исправляемы черезъ верхній лазъ. Пламенные газы, поступаая изъ топки F, охватываютъ дно чрена, и удаляются черезъ H.

Амміачная сода, кальцинированная въ такихъ Теленовскихъ чренахъ, довольно рыхла и потому не совсѣмъ пригодна для нѣкоторыхъ цѣлей. Чтобы получить амміачную соду такой же плотности какъ Леблановская, приходится прибѣгать къ особымъ приѣмамъ, такъ, напр., лучше всего смочить прокаленную соду водой и еще разъ кальцинировать.

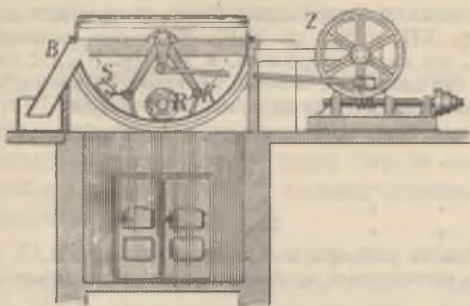


Рис. 48.

Регенерация амміака. Отцѣженный на фильтрѣ отъ бикарбоната маточный растворъ, содержащій хлористый аммоній и кромѣ того — оставшіеся въ растворѣ двууглекислый натрій, избытокъ двууглекислаго аммонія и поваренной соли, смѣшиваютъ въ желѣзномъ перегонномъ котлѣ А (рис. 45) съ известковымъ молокомъ и нагреваютъ паромъ до кипѣнія. Три или болѣе такихъ котла соединены въ одну систему; выходящія изъ перваго котла амміакъ и водяные пары проходятъ черезъ второй котелъ и слѣдующіе за нимъ, доводя ихъ также до кипѣнія и захватывая съ собой изъ нихъ амміакъ; наконецъ пары входятъ снизу въ колонну В, въ которой летучій углекислый

аммоній удалится изъ маточнаго раствора безъ прибавленія извести. Свѣжій маточный растворъ стекаетъ изъ высоко поставленнаго резервуара черезъ трубку *a* и смѣсикъ *b* сначала въ колонну, а затѣмъ въ котелъ, гдѣ смѣшивается съ потребнымъ количествомъ извести (на 25% болѣе вычисленнаго количества).

Обыкновенные перегонные аппараты, употребляемые для переработки амміачной воды съ газовыхъ заводовъ, здѣсь не применимы, такъ какъ амміачная газовая вода содержитъ преимущественно летучія амміачныя соли и требуетъ поэтому только небольшого количества извести, здѣсь же преобладаетъ хлористый аммоній. Что же касается попытокъ извлеченія хлора изъ получающагося отъ переработки амміака остаточнаго раствора, который содержитъ хлористый кальцій и хлорокись кальція, то о нихъ будетъ рѣчь въ статьѣ о хлорѣ.

Ходъ химическаго процесса. Двойное разложеніе хлористаго натрія съ двууглекислымъ аммоніемъ на хлористый аммоній и двууглекислый натрій есть функція растворимости этихъ четырехъ солей въ водѣ или, правильнѣе, въ получающихся при этомъ процессахъ растворахъ. При употребленіи эквивалентныхъ количествъ, это превращеніе, собственно говоря, идетъ до конца, но такъ какъ двууглекислый натрій отчасти растворимъ въ водѣ, то реакція оказывается какъ бы не дошедшей до конца, т. е. до полного выпаденія двууглекислаго натрія; превращеніе совершается тѣмъ полнѣе, чѣмъ больше понижена растворимость двууглекислаго натрія присутствіемъ другихъ солей и низкой температурой. Остаются ли дѣйствительно въ маточномъ растворѣ двууглекислый натрій и хлористый аммоній, или же, напротивъ, эквивалентныя количества двууглекислаго аммонія и поваренной соли, едва ли на это можно отвѣтить и въ сущности это не имѣетъ практическаго значенія. Какъ въ другихъ растворахъ смѣси солей, такъ и здѣсь всѣ четыре соли могутъ сосуществовать одновременно; когда же количество растворителя оказывается недостаточнымъ, то начинаетъ выдѣляться наиболѣе трудно растворимая соль (двууглекислый натрій), при нагреваніи же улетаетъ наиболѣе летучая (углекислый аммоній). Если мы станемъ на точку зрѣнія современной теоріи растворовъ, то въ данномъ растворѣ находятся совместно іоны четырехъ сортовъ Na, (NH₄), Cl и (CO₂H), которые соединяются между собой только въ моментъ выдѣленія соли изъ раствора. Соотношенія между реагирующими веществами въ данномъ случаѣ совершенно такія же, какъ, напр., при превращеніи чилийской селитры и хлористаго калия въ калийную селитру и хлористый натрій, съ той лишь разницей, что остающійся въ маточномъ растворѣ двууглекислый натрій нельзя выдѣлить выпариваніемъ раствора и онъ поэтому теряется безвозвратно.

Чтобы уменьшить растворимость двууглекислого натрія, стараются получить по возможности насыщенный растворъ хлористаго аммонія и хлористаго натрія; послѣдній въ особенности понижаетъ растворимость двууглекислаго натрія.

Въ растворѣ, насыщенномъ поваренной солью и содержащемъ одинъ эквивалентъ амміака, содержится при 15° въ 100 кб. с.: 7,8 гр. NH_3 и 26,8 гр. NaCl . Если его насытить углекислотой, то получается 24,3 гр. Na_2CO_3 , въ видѣ бикарбоната, и 24,5 гр. NH_4Cl ; послѣдній, если температура не слишкомъ низка (не ниже 15°), остается цѣликомъ въ растворѣ. Въ 100 к. с. чистой воды растворяются слѣдующія количества двууглекислаго натрія:

при 0°	6,9 гр.	NaHCO_3 ,	что отвѣчаетъ	4,4 гр.	Na_2CO_3
" 15°	8,9 "	"	" "	5,6 "	"
" 25°	10,4 "	"	" "	6,5 "	"
" 40°	12,7 "	"	" "	8,0 "	"
" 60°	16,4 "	"	" "	10,3 "	"

По изслѣдованіямъ Наумаина, въ 100 к. с. раствора, содержащаго 24 гр. NH_4Cl , и большія или меньшія количества NaCl , могутъ растворяться приблизительно такія количества двууглекислаго натрія:

При 25°		При 40°	
NaCl	Na_2CO_3 (въ видѣ бикарбоната)	NaCl	Na_2CO_3 (въ видѣ бикарбоната)
—	5,5 гр.	—	6,7 гр.
2 гр.	4,6 "	2 гр.	5,8 "
8 "	2,5 "	8 "	3,5 "

Поэтому изъ приведенныхъ выше 24,3 гр. Na_2CO_3 , могущихъ получиться въ видѣ бикарбоната, въ 100 к. с. раствора, содержащаго 24 гр. NH_4Cl и не содержащаго NaCl , при 25° въ растворѣ остаются 5,5 гр. = 22,6%, при 40° — 6,7 гр. = 27,8%; если же въ растворѣ еще находится 8 гр. NaCl (т. е. взявъ для растворенія вмѣсто 100 частей — 130 NaCl) при прочихъ равныхъ условіяхъ, то при 25° въ растворѣ остается соды 2,5 гр. = 10,3%, при 40° — 3,5 гр. = 14,4%.

Такъ какъ послѣ выпаденія бикарбоната растворъ хлористаго аммонія еще можетъ растворить значительныя количества NaCl , не выделяя при этомъ NH_4Cl , то прибавленіемъ новаго количества NaCl можно еще увеличить выходъ бикарбоната. Такое добавленіе NaCl практиковали весьма нерѣдко; Сольвей при насыщеніи углекислотой вводилъ въ колонну твердый NaCl , конечно только самый чистый, чтобы не загрязнять бикарбоната. Въ настоящее время, повидимому, совершенно оставили это, не считая удобнымъ, добавочное внесеніе соли, а вмѣсто того стараются сохранить неразложеною часть первоначально раствореннаго NaCl , уменьшая количество вводимаго амміака.

Если подъ руками находится дешевый разсолъ, то цѣлесообразнѣе не вводить въ реакцію весь NaCl , а лучше уменьшать растворимость двууглекислаго натрія, оставляя часть NaCl неразложеною. Если же приходится покупать дорогую привозную каменную соль, то выгоднѣе всего работать, насыщая разсолъ амміакомъ до эквивалентнаго количества послѣдняго.

На большинствѣ заводовъ на 100 ч. кальцин. соды вмѣсто требуемыхъ по теоріи 110 ч. NaCl берутъ 200—220 ч. соли (съ содержаніемъ 95—99% NaCl), что, считая на NaCl , отвѣчаетъ выходу въ 50—60%.

Гораздо болѣе важенъ вопросъ о невыгодномъ использованіи не хлористаго натрія, а введеннаго въ производство амміака. Какъ амміакъ, остающійся въ растворѣ въ видѣ углекислой соли, такъ и амміакъ хлористаго аммонія, вновь извлекаются изъ раствора. При тщательномъ улавливаніи NH_3 , выделяющагося при различныхъ операціяхъ, удалось довести потерю, (которая еще 10 лѣтъ тому назадъ составляла 4% сѣрнокислаго аммонія на 100 ч. кальцинированной соды), до 1%, такъ что потеря эта прежде составляла 12% стоимости соды, а теперь едва 2%. Цѣна сѣрнокислаго аммонія не возрасла, какъ въ боляхъ при появленіи на практикѣ способа Сольвей, а упала, вслѣдствіе увеличившейся добычи амміака на газовыхъ и коксовыхъ заводахъ, съ 24 марокъ до 16 м. (за 100 кг.); спросъ на амміачныя соли для сельскохозяйственныхъ цѣлей настолько великъ, что потребленіе амміака на амміачно-содовыхъ заводахъ

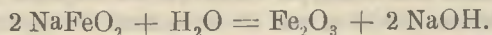
не можетъ замѣтно вліять на размѣры цѣны на амміакъ. Для пригото-
 вленія 100 кгр. кальцинированной амміачной соды требуются слѣдую-
 щія количества сырыхъ матеріаловъ: 200—220 кгр. каменной соли (раз-
 сола), 85—115 кгр. угля, 15 кгр. кокса, 110—160 кгр. известняка и 1 кгр.
 сѣрнокислаго аммонія. Весь расходъ по производству соды составляетъ
 5—7 марокъ

Амміачная сода очень чиста, она содержитъ 98—99% Na_2CO_3 , 1—0,5%
 NaCl , 0,2% Na_2SO_4 , влагу и сравнительно большія количества хлора,
 чѣмъ чистая Леблановская сода. Отъ послѣдней она отличается кромѣ того
 меньшей плотностью, такъ что ее менѣе охотно употребляютъ для полу-
 ченія ультрамарина и стекла; перевозка ея морскимъ путемъ также обхо-
 дится дороже.

Кристаллическая сода не можетъ быть получена изъ бикарбоната
 простымъ кипяченіемъ съ водой; бикарбонатъ отдаетъ половину связанной
 съ нимъ углекислоты не вполне, такъ что выкристаллизовывается полу-
 торно-углекислая соль «трона» Кристаллическую соду готовятъ, прибавляя
 соответствующее количество ѣдкой извести или ѣдкаго натра и, если хо-
 тятъ получить крупныя кристаллы ея, то еще немного сульфата.

Бикарбонатъ. Сырой бикарбонатъ не поступаетъ въ продажу, такъ
 какъ содержитъ углекислый аммоній. Для удаленія послѣдняго растворяютъ
 сырой продуктъ въ водѣ при температурѣ не болѣе 65°, для чего требуются
 значительныя количества воды, или же растворяютъ подъ давленіемъ при
 болѣе высокой температурѣ и оставляютъ кристаллизоваться. Добавочное
 введеніе углекислоты ускоряетъ кристаллизацию. При температурѣ выше
 65° углекислота начинаетъ выдѣляться. Взамѣнъ этого можно осторожно
 нагрѣвать сухую соль въ сушильной камерѣ, наполненной углекислотой.
 Въ настоящее время бикарбонатъ готовятъ преимущественно на заводахъ,
 готовящихъ соду по амміачному способу (Бруннеръ-Мондъ подъ маркой
 «Halbmond»).

Ѣдкій натръ. Амміачная сода даетъ возможность изготовлять весьма
 чистый ѣдкій натръ. Примѣненіе такого же метода работы, какъ при Ле-
 блановской содѣ, т. е. раствореніе въ водѣ твердой соды и переводъ ея
 въ ѣдкій натръ при помощи ѣдкой извести, въ данномъ случаѣ предст-
 вляется не выгоднымъ; болѣе удобенъ и, какъ кажется, всюду примѣненъ
 (Бруннеръ-Мондъ, Сольвей) способъ Лёвига. По этому способу твердую
 соду прокалываютъ съ окисью желѣза, при чемъ выдѣляется углекислота;
 для этого тщательно перемѣшанные матеріалы нагрѣваютъ во вращаю-
 щихся цилиндрическихъ печахъ до высокой температуры, при помощи
 проходящихъ внутри пламенныхъ газовъ; при этомъ выдѣляется углекис-
 лота и получается ферритъ натрія, NaFeO_2 , который, при выщелачиваніи
 водой, снова даетъ окись желѣза и концентрированный растворъ ѣдкой
 щелочи:



Для успѣха реакціи необходимо, чтобы сода была чиста и выдѣляю-
 щаяся углекислота удалялась съ помощью струи какого-либо индиферент-
 наго газа. Щелочной растворъ выпариваютъ въ желѣзныхъ котлахъ и,
 ничего не прибавляя, нагрѣваютъ до сплавленія.

Соли калия.

Лит.: *Precht*. Die Salzindustrie von Stassfurt, 1891. *Pfeiffer*. Kaliindustrie, 1887.

До начала прошлаго столѣтія калиевыя соли, весьма близкія по своимъ свойствамъ къ натріевымъ солямъ, имѣли пожалуй большее значеніе, чѣмъ послѣднія, какъ въ мыловареніи, такъ и въ стеклодѣліи, такъ какъ полученіе поташа изъ древесной золы было легче, чѣмъ полученіе соды изъ золы морскихъ растений. Искусственное полученіе соды, давшее возможность имѣть ее дешевле и въ болѣе чистомъ видѣ, чѣмъ древесный поташъ, значительно понизило спросъ на соли калия (если не считать безусловно необходимую для изготовленія пороха калиевую селитру), пока, начиная съ 60-тыхъ годовъ открытіе Стассфуртскихъ залежей калийныхъ солей не выдвинуло на передній планъ производство калийныхъ солей.

Во первыхъ, потребовались новые источники калийныхъ солей для изготовленія калиевой селитры, ибо, со времени Крымской войны, ввозъ Остиндской селитры пересталъ удовлетворять возраставшій на нее спросъ (для пороха). Для полученія искусственной селитры перерабатывали чилийскую (натріевую) селитру съ древеснымъ поташемъ или съ хлористымъ калиемъ, добываемымъ изъ золы нѣкоторыхъ прибрежныхъ растений. Точно также стали получать хлористый калий изъ маточныхъ рассоловъ при добычаніи поваренной соли изъ морской воды въ южной Франціи и, наконецъ, старались найти наиболѣе пригодные способы для извлеченія калийныхъ солей изъ такихъ калийныхъ силикатовъ, какъ ортоклазъ.

Въ 1861 году на рынкѣ появился Стассфуртскій хлористый калий и быстро устранилъ вопросъ о недостаткѣ въ калийныхъ соляхъ. Сначала его примѣняли для полученія значительныхъ количествъ искусственной „конверсионной“ селитры, что отчасти понизило ввозъ индійской селитры въ Европу. Цѣна калиевой селитры пала съ 96 марокъ (около 45 рублей) въ 1859 г., на 48 м. въ 1866 и на 43 м. (около 20 рублей) въ 1899 г. за 100 кгр. (6 пудовъ). Затѣмъ изъ хлористаго калия стали получать по Леблановскому способу искусственный поташъ, который, благодаря своей болѣе чистой, легко могъ конкурировать съ древеснымъ поташемъ; изъ поташа же стали получать ѣдкое кали, на которое оказался усиленный спросъ со стороны красочныхъ, химическихъ, а также мыловаренныхъ заводовъ. Цѣлый рядъ такихъ солей какъ хлорновато-кислый, хромово-кислый, марганцово-кислый, іодистый, бромистый, ціанистый и желѣзисто-синеродистый калий—получили большое техническое значеніе, благодаря рѣзче выраженной у нихъ способности кристаллизоваться, чѣмъ у соответственныхъ натріевыхъ солей.

Но въ особенности большое значеніе калиевыя соли имѣютъ, какъ удобреніе. ибо калий есть одно изъ необходимѣйшихъ минеральныхъ питательныхъ веществъ для растений. Всѣ растенія, а въ особенности калиевыя растенія: какъ хлопчато-бумажникъ, табакъ, хлѣба и травы растутъ гораздо роскошнѣе, если имъ даютъ какъ удобреніе не только фосфорную кислоту и азотъ, но и соли калия. Раньше, на лугахъ и т. д., прямо разсыпали древесную золу, сколько ея оказывалось въ хозяйствѣ; въ настоящее же время какъ въ Германіи, такъ и въ другихъ странахъ при интенсивной культурѣ почвы въ послѣднюю вносятся большія количества калийныхъ солей изъ Стассфурта.

На ряду съ Стассфуртскими залежами можно указать еще на другой довольно значительный источникъ калийныхъ солей—на золу свекловичной патоки, которая, благодаря мощному разцвѣту въ средней Европѣ производства сахара изъ свекловицы, доставила на рынокъ большія количества поташа, хлористаго и сѣрнистаго калия, и даже вызвала паденіе цѣнъ на калиевыя соли. Кромѣ того небольшія количества хлористаго калия добываются изъ Шотландскихъ водорослей и Остиндской селитры.

Еще въ 13 столѣтіи имѣлись свѣдѣнія о существованіи соляныхъ источниковъ, около Стассфурта, небольшого городка на юго-западѣ отъ Магдебурга, имѣвшаго въ 1850 г. 2,000, а теперь 25,000 жителей; разработка ихъ въ 16 и 17 столѣтіяхъ доставила значительное количество поваренной соли. Въ 1857 году въ двухъ шахтахъ „Фонъ деръ-Гейтъ“ и „Мантейфель“ натолкнулись на громадныя залежи каменной соли, въ верхнихъ слояхъ которыхъ Розе и Рамельбергъ открыли присутствіе значительныхъ количествъ солей калия. Этотъ верхній слой, содержащій соли калия, вначалѣ выбрасывался, какъ никуда негодная отбросная соль, но затѣмъ въ 1861 году А. Франкъ и въ 1864 Фонъ Форстеръ и Грюнебергъ стали перерабатывать этотъ слой на хлористый калий.

Относительно образованія Стассфуртскихъ соляныхъ залежей было указано на стр. 59. Въ недавнее время кромѣ собственно Стассфуртскихъ мѣсторожденій, простирающихся между Гарцемъ и Магдебургомъ-Берибургомъ, были еще открыты мѣсторожденія Ганновер-Брауншвейтское и Тюрингенское, которыя впрочемъ не представляютъ такого правильнаго строенія, какъ первое мѣстороженіе, но вслѣдствіе послѣдующихъ переворотовъ, были разорваны на части, въ другихъ же мѣстахъ, благодаря наводненію, подверглись отчасти растворенію, и затѣмъ вновь выкристаллизовались въ видѣ большихъ и малыхъ отдѣльныхъ гнѣздъ. Въ Мекленбургѣ и Бранденбургѣ также имѣются залежи калиевыхъ солей.

Наиболѣе важной изъ калиевыхъ солей является *карналлитъ*, KCl , $MgCl_2$, $6H_2O$, который въ чистомъ состояніи содержитъ 26,8% KCl = 16,9% K_2O ; отложенія его въ Стассфуртѣ достигаютъ мощности въ 50—100 метровъ. Большой частью залежи его находятся въ первичныхъ мѣсторожденіяхъ, иногда же встрѣчаются вторичныя отложенія въ перемежку съ болѣе поздними слоями каменной соли. Затѣмъ слѣдуютъ *кайнитъ* K_2SO_4 , $MgSO_4$, $MgCl_2$, $6H_2O$ съ 18,9% K_2O и *сильвинитъ*, смѣсь KCl съ $NaCl$ или съ $NaCl$ и кизеритомъ (въ видѣ такъ называемой „твердой соли“); по веѣмъ вѣроятіямъ кайнитъ и сильвинитъ суть отложенія вторичнаго происхожденія, какъ, напр., въ Гильдесгеймѣ (Зальцетфуртъ), гдѣ благодаря перекристаллизовыванію карналлита въ колоссальныхъ размѣрахъ, произошли отложенія весьма чистаго KCl . Далѣе можно указать на *шѣнитъ* K_2SO_4 , $MgSO_4$, $6H_2O$; *полигалитъ* Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $2CaSO_4$, $2H_2O$; *кизеритъ*, $MgSO_4$, H_2O , и встрѣчающійся отдѣльными желваками *борацитъ* $6MgO$, $8B_2O_3$, $MgCl_2$. Всѣ эти соли обыкновенно содержатъ примѣсь большихъ или меньшихъ количествъ $NaCl$.

Разработка этихъ залежей производится при помощи взрывовъ пороховъ; выработанныя пустоты закладываютъ кусками каменной соли изъ болѣе глубокихъ слоевъ. Прорывъ воды въ копи представляетъ большую опасность для послѣднихъ и уже можно насчитать рядъ случаевъ гибели копей отъ этой причины, какъ, напр., въ Ашерслебенѣ и Вестергельмѣ. Разработка залежей калиевыхъ солей находится въ настоящее вре-

мя въ рукахъ 12-ти учреждений: прусскаго фиска въ Стассфуртъ, ангальтскаго фиска въ Леопольдсгалль (1862), заводовъ въ Вестергелль (1875), Новомъ Стассфуртъ (1876), Амслербенъ, Людвигъ II, Герцини (въ Виненбургъ), Сольвея (Бернбургъ), въ Вильгельмсгалль, Зондерсгаузенъ, Гедвигабургъ и Тиде. Добытая соли или продаются въ сыромъ видѣ, или перерабатываются на болѣе чистыя соли: хлористый калий разныхъ сортовъ, сѣрнистый калий и двойную сѣрнистую соль калия и магнія и на побочные продукты: кизеритъ и горькую соль, глауберову соль, хлористый магній, магнезію и бромъ. Полученіе другихъ калиевыхъ солей не относится, собственно говоря, къ Стассфуртской калийной промышленности въ узкомъ смыслѣ.

Взвѣдъльцы этихъ копей и заводовъ учредили еще въ 1883 году синдикатъ по продажѣ своихъ фабрикатовъ; синдикатъ этотъ былъ возобновленъ въ 1899 году названными выше 12-ю учреждениями. На синдикатѣ лежитъ обязанность по продажѣ и распредѣленію заказовъ на вырабатываемые фабрикаты между различными участниками синдиката по условленному напередъ процентному разсчету. Съ этой цѣлью фабрикаты раздѣлены на четыре группы, а именно:

1) Соли калия, съ содержаніемъ болѣе 48% K_2O ($= 76,1\%$ KCl), наиболѣе чистыя соли.

2) Соли калия съ содержаніемъ 18—48% K_2O , болѣе низкій сортъ фабрикатовъ, а также сырыя соли.

3) Сырыя соли (не карналлитъ) съ содержаніемъ 12,4%—18% K_2O : сырой кайнитъ и сильвинитъ. Группы 1—3 не должны содержать болѣе 6% хлора, извлекаемаго изъ солей спиртомъ.

4) Сырой карналлитъ съ содержаніемъ K_2O менѣе 12,4%.

Соли второй группы, представляющія собой прекрасное калийное удобреніе, продаются въ Германіи для сельскохозяйственныхъ цѣлей по значительно удешевленнымъ цѣнамъ. Сырой кайнитъ весьма распространенъ какъ удобреніе въ мѣстностяхъ, не особенно отдаленныхъ отъ копей, производящихъ кайнитъ (перевозка на далекія разстоянія слишкомъ дорога для него); для вывоза же за границу идутъ главнымъ образомъ фабрикаты первой группы съ высокимъ содержаніемъ калия. Содержаніе калия опредѣляется вѣсовымъ способомъ въ видѣ хлороплатината калия или въ видѣ хлорнокислаго калия.

Въ 1898 году синдикатъ продалъ, (не считая каменной соли): 159,500 тоннъ 80% хлористаго калия; 17,800 т. 90% сѣрнистаго калия; 11,500 т. двойной соли сѣрнистаго калия и магнія; 3,200 т. низшихъ сортовъ удобрительныхъ солей; 20,700 т. кизерита и кромъ того сырыхъ солей: 1.056,000 т. кайнита и сильвинита и 68,000 т. карналлита.

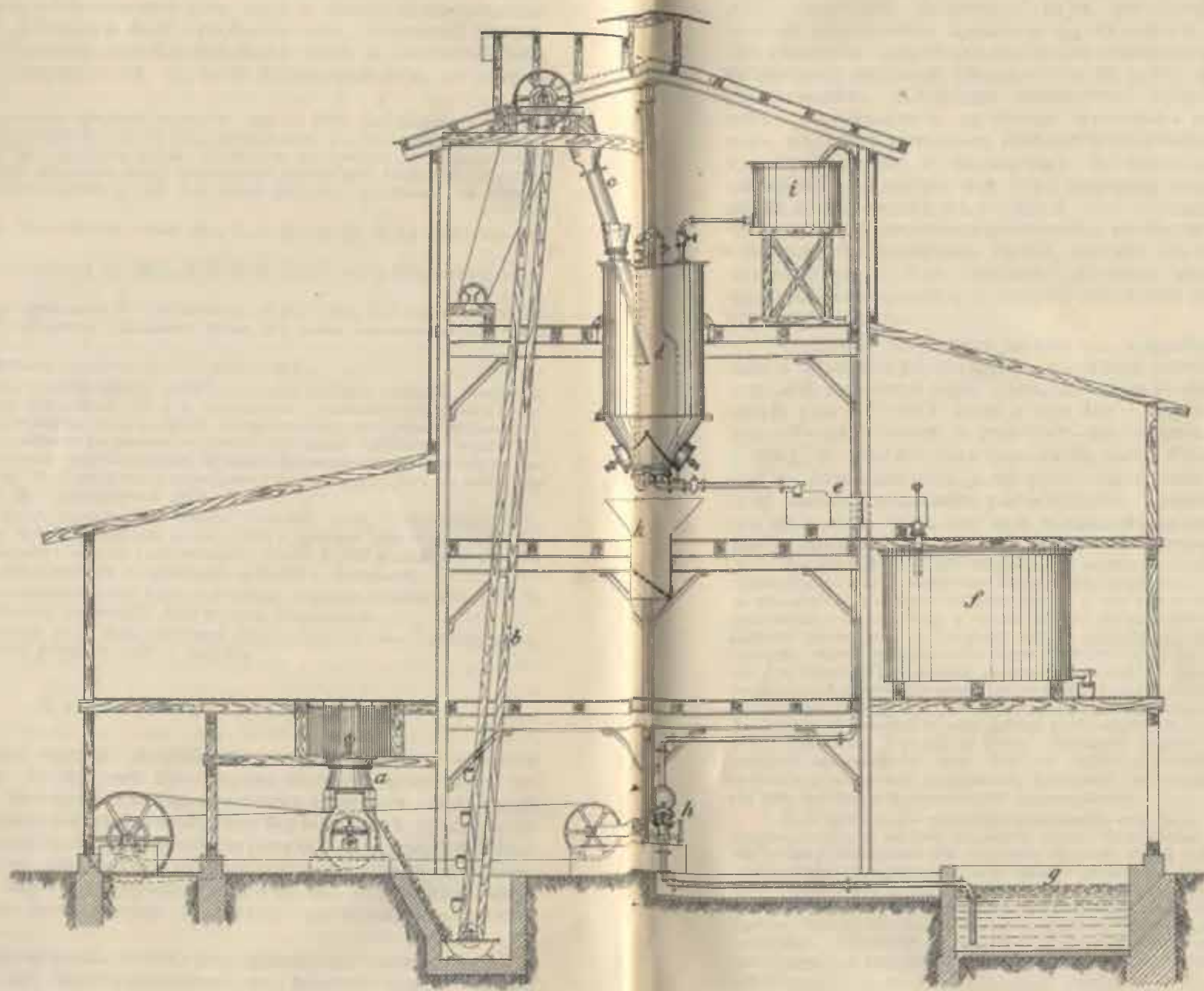
Около 75% всего количества солей идетъ на нужды сельскаго хозяйства, — около $\frac{2}{3}$ хлористаго калия на изготовленіе различныхъ химическихъ препаратовъ.

Кромъ Германіи, залежи солей калия находятся еще въ Кайушѣ въ Галиціи, разработка которыхъ въ 1897 году доставила 7,400 т. кайнита.

Хлористый калий.

Хлористый калий, идущій на удобреніе и на изготовленіе калиевой селитры, встрѣчается въ торговлѣ обыкновенно въ видѣ продукта съ содержаніемъ въ 80%; для приготовленія же другихъ калиевыхъ солей (хромника и т. д.) и для электролиза употребляется болѣе чистый продуктъ съ содержаніемъ въ 90—98%. Естественный сильвинитъ (KCl) такой большой чистоты встрѣчается въ весьма незначительныхъ количествахъ, а потому его приходится получать искусственнымъ путемъ изъ карналлита, матеріала, имѣющагося въ распоряженіи въ весьма значительныхъ количествахъ.

Карналлитъ представляетъ собой расплывающіяся кристаллическія массы, безцвѣтныя или чаще окрашенныя въ красный цвѣтъ окисью желѣза; обыкновенно онъ перемѣшанъ съ большими количествами каменной соли, кизерита и ангидрита. Стассфуртскій карналлитъ содержитъ при 60—70% карналлита около 15—20% $NaCl$, 10—15% кизерита и 2% ан-



гидрита. При дѣйствии воды, а также 96 градуснаго спирта, карналлитъ легко распадается на составныя части и при выпариваніи воднаго раствора смѣси обѣихъ солей (т. е. KCl и $MgCl_2$) выкристаллизовывается 98% KCl ; въ томъ же случаѣ, когда въ 100 частяхъ воды находится въ растворѣ (при 25°) 52,5 частей $MgCl_2$ вмѣстѣ съ остаточнымъ количествомъ KCl (0,83 части), то выкристаллизовывается опять двойная соль. Выдѣленіе хлористаго калия въ производствѣ въ значительной степени затрудняется примѣсью другихъ солей, въ особенности $NaCl$, такъ что извлеченіе хлористаго калия изъ карналлита на холоду представляется не выгодной операцией. Обыкновенно на всѣхъ заводахъ сырой карналлитъ обрабатываютъ маточнымъ растворомъ, представляющимъ собой смѣсь всѣхъ получающихся на заводѣ маточныхъ растворовъ и промывныхъ водъ; въ этомъ маточномъ растворѣ опредѣленнаго содержанія съ 10—20% хлористаго магнія и насыщеннаго относительно $NaCl$ растворяютъ при кипяченіи карналлитъ, при чемъ каменная соль, кизеритъ и ангидритъ почти не переходятъ въ растворъ. При охлажденіи освѣтлившагося горячаго раствора выкристаллизовывается наибольшая часть хлористаго калия, свободная отъ хлористаго магнія, конечно въ томъ случаѣ, если взятый маточный растворъ не содержалъ слишкомъ много хлористаго магнія. Выкристаллизовывающійся совместно хлористый натрій удаляютъ осторожной промывкой водой.

Отдѣленіе хлористаго натрія отъ хлористаго калия промывкой является возможнымъ вслѣдствіе различной растворимости этихъ солей въ холодной и горячей водѣ. Такъ, 100 частей воды растворяютъ хлористаго натрія при 20°—36,3 части и при 100°—40,1 часть, хлористаго же калия при 20°—34,7 частей, а при 100°—56,6 частей. Если имѣется смѣсь KCl и $NaCl$, то горячая вода извлекаетъ вдвое болѣе KCl , чѣмъ $NaCl$, холодная же вода наоборотъ растворяетъ вдвое болѣе $NaCl$, чѣмъ KCl . Хлористый магній уменьшаетъ растворимость хлористаго натрія, въ особенности на холоду, такъ что при охлажденіи раствора, содержащаго $NaCl$ и $MgCl_2$, выпадаетъ болѣе $NaCl$, чѣмъ изъ растворовъ чистаго $NaCl$.

Таблица III (рис. 49) изображаетъ устройство отдѣленія по выщелачиванію сыраго карналлита на заводѣ хлористаго калия. Сырой карналлитъ подвергается грубому измельченію на мельницѣ *a* и переносится элеваторомъ *b* въ котель для растворенія *a*. 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 спускной кранъ, въ верхней же части сбоку находится два лаза. Маточный растворъ, служащій для растворенія карналлита, нагнетается насосомъ *h* изъ *g* въ *i*, откуда онъ по предварительномъ подогрѣваніи поступаетъ въ котель для растворенія карналлита. Въ этомъ котлѣ его нагрѣваютъ до 125° и нѣкоторое время кипятятъ, пока не растворится весь карналлитъ. Въ остаткѣ получаются нерастворенные куски каменной соли, кизеритъ въ мелкомъ порошокѣ и т. д. (см. ниже). Горячій растворъ протекаетъ черезъ отверстія въ ложномъ днѣ *c*, на которомъ задерживается часть ила, въ сосудъ для освѣтленія *f*, откуда онъ, въ горячемъ состояніи и достаточно освѣтленный, поступаетъ въ желѣзные кристаллизационные ящики, гдѣ при охлажденіи и происходитъ кристаллизація.

Изъ раствора его выкристаллизовывается отъ $\frac{2}{3}$ до $\frac{3}{4}$ хлористаго калия съ примѣсью хлористаго натрія, но безъ хлористаго магнія. Полученные кристаллы (KCl I) болѣе или мене полно освобождаютъ отъ маточнаго раствора и отъ хлористаго натрія въ ящикахъ съ ложнымъ дномъ, промывая 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 сдѣлать отъ 4 до 6 пробѣлокъ водой, причемъ 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 (растворъ 2, см. таблицу на слѣдующей страницѣ) выпариваютъ до уд. вѣса 1,3, пока содержаніе хлористаго магнія не достигнетъ свыше 33% или 52,5 $MgCl_2$ на 100 частей воды (см. выше). Выпариваніе производятъ обыкновенно въ большихъ (емкостью въ 60—80 куб. метр.), котлахъ съ внутренними жаровыми трубами;

такія жаровыя трубы даютъ возможность нагрѣвать котлы не снаружи, а изнутри, благодаря чему выкристаллизовывающаяся соль меньше пригораетъ къ стѣнкамъ котла. На рис. 50 изображенъ такой выпарной котель (Стассфуртъ) съ топкой *a*, жаровой трубой *b* (двѣ широкія жаровыя трубы лежатъ по обѣ стороны *b*), дымовымъ ходомъ *d* и спускной трубой *e*. Такъ какъ котлы закрыты, то возможно применить выдѣляющийся паръ изъ котла для предварительнаго нагрѣванія растворовъ въ другихъ котлахъ. Въ настоящее время техники заняты вопросомъ о замѣнѣ этихъ выпарныхъ котловъ, обогреваемыхъ паромъ, многокорпусными вакуум-аппаратами, напоминающими тѣ аппараты, которые применяются для выпариванія калийнаго щелока, получающагося путемъ электролиза. Эти аппараты сдѣланы изъ желѣза и имѣютъ приспособленія для постоянного удаленія выкристаллизовывающейся соли; работа на нихъ оказывается болѣе дешевой и легко контролируемой и позволяетъ применить центральнаго пароваго нагрѣванія; при выработкѣ конструкціи ихъ были встрѣчены нѣкоторыя затрудненія, но ихъ, какъ кажется, удалось преодолѣть.

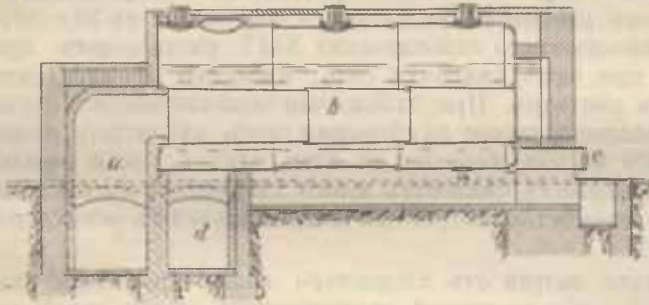


Рис. 50.

Сущенный и отстаивающійся растворъ поступаетъ въ кристаллизационныя сосуды, гдѣ изъ него при охлажденіи выкристаллиговывается остаточный хлористый калий въ видѣ искусственнаго карналлита и примѣсь поваренной соли. Этотъ карналлитъ растворяютъ въ пробѣлочномъ (отъ KCl I) растворѣ и получаютъ изъ него KCl II, который пробѣлываютъ также какъ и I; маточный же растворъ (З) идетъ на общій растворъ для растворенія сырого карналлита. Что же касается маточнаго раствора отъ „искусственнаго карналлита“, то этотъ „последній маточный растворъ“ поступаетъ въ отдѣленіе для извлеченія брома и затѣмъ уже удаляется вонъ изъ завода. Выходъ хлористаго калия изъ карналлита составляетъ отъ 75 до 90%, остальная же часть тернется въ остаткѣ отъ растворенія карналлита, въ илѣ при отстаиваніи растворовъ и въ последнемъ маточномъ растворѣ.

Для сушки или „кальцинированія“ хлористаго калия служатъ обогреваемые паромъ котлы съ мѣшалками или же Теленовскіе чрены, подобные тѣмъ, съ которыми мы уже познакомились при аммиачной содѣ, но только нѣсколько видоизмѣненные и открытые. Получающійся продуктъ обыкновенно нѣсколько окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, благодаря присутствію небольшихъ количествъ окиси желѣза.

Сѣрноокислый калий K_2SO_4 .

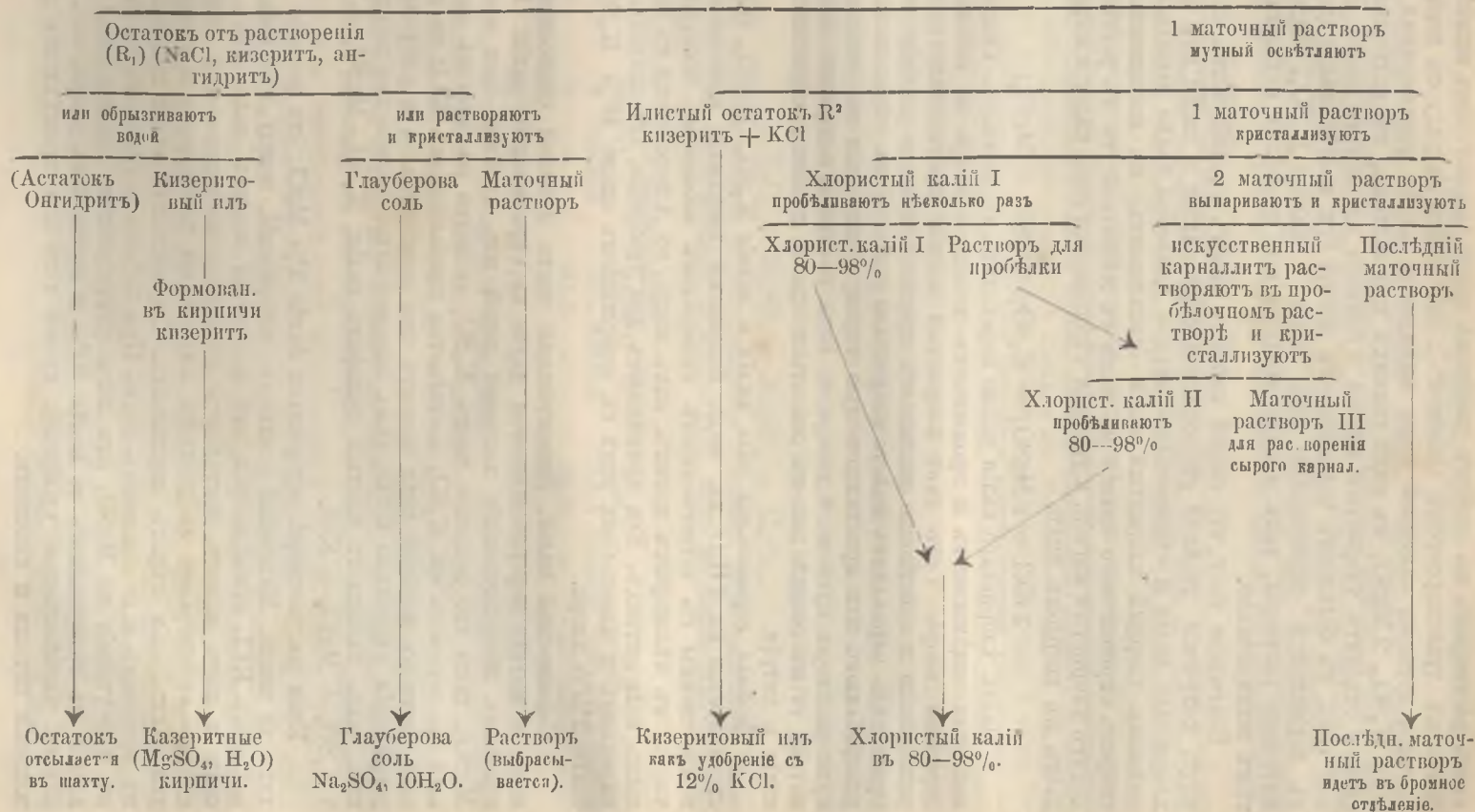
Въ настоящее время сѣрноокислый калий рѣдко изготовляется дѣйствіемъ сѣрной кислоты на хлористый калий для дальнѣйшей переработки на поташъ по Леблановскому способу, ибо значительныя количества его получаются на Стассфуртскихъ заводахъ мокрымъ путемъ. Исходнымъ матеріаломъ въ данномъ случаѣ являются хлористый калий и сырая сѣрнокислая соли кайнитъ и шенитъ, при чемъ ихъ сначала переводятъ въ двойную соль сѣрноокислаго калия и магнезія $K_2SO_4, MgSO_4$.

Кайнитъ $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2O$, при дѣйствіи на него воды (но не спирта), легко отдаетъ хлористый магнеій, при чемъ въ остаткѣ получается трудно растворимая двойная сѣрноокислая соль калия и магнезія. Но такъ какъ въ сыромъ кайнитѣ всегда имѣется примѣсь поваренной соли, то указанное выше разложеніе ведутъ при нагрѣваніи. Борше и Брюиньесъ (Леопольдегалль) растворяютъ сырой кайнитъ при 80°, при чемъ большая часть каменной соли остается нерастворенной и выпариваніемъ и кристаллизацией получаютъ двойную сѣрноокислую соль калия и магнезія, хлористый же магнеій остается въ маточномъ растворѣ. Прехтъ (въ Новомъ Стассфуртѣ) нагрѣваетъ до 140° сырой кайнитъ вмѣстѣ съ маточ-

Переработка карналлита.

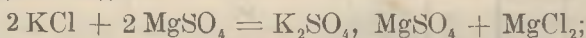
Сырой карналлитъ,

прокипяченный съ маточнымъ растворомъ.



нымъ растворомъ въ особомъ двойномъ котлѣ, въ которомъ нижній котель снабженъ транспортеромъ (шнекомъ); при этомъ на ряду съ нерастворившимися кусками каменной соли выпадаетъ плохо растворимая двойная соль K_2SO_4 , $2MgSO_4$ въ видѣ тонкихъ кристалловъ, въ маточный же растворъ отходятъ хлористый магній и немного хлористаго калия. Эта двойная соль, съ большимъ содержаніемъ магнія при пробѣливании переходитъ въ нормальную сѣрнокислую соль калия и магнія K_2SO_4 , $MgSO_4$. Какъ маточные растворы, такъ и получающіеся при пробѣлкѣ подвергаются затѣмъ выпариванію.

Благодаря тому, что сырой кайнитъ имѣетъ хорошій сбытъ въ сыромъ видѣ, полученіе двойной сѣрнокислой соли магнія и калия изъ нечистаго хлористаго калия и сѣрнокислаго магнія является болѣе выгоднымъ. Если смѣшать твердый хлористый калий (сильвинитъ) съ насыщеннымъ растворомъ сѣрнокислаго магнія въ чанѣ съ мѣшалкой, то въ растворъ переходитъ хлористый магній, а двойная сѣрнокислая соль калия и магнія выпадаетъ въ твердомъ видѣ.



Часть хлористаго калия также переходитъ въ растворъ. Осадокъ двойной соли отцѣживаютъ и промываютъ холодной водой до небольшого содержанія хлора. Такъ какъ хлористый магній противоѣдѣствуетъ этому разложенію и собственно вызываетъ противоположную реакцію, то нельзя примѣнять карналлитъ вмѣсто хлористаго калия. Какъ сѣрнокислый магній употребляютъ или кристаллическую горькую соль или же очищенный отъ мути растворъ кускового кизерита. Если растворъ содержитъ много солей натрія, то въ осадкѣ можетъ оказаться также двойная сѣрнокислая соль калия и натрія.

Двойная сѣрнокислая соль калия и магнія K_2SO_4 , $MgSO_4$, $6H_2O$ кристаллизуется съ $6H_2O$ въ видѣ большихъ твердыхъ кристалловъ; они тождественны съ естественнымъ минераломъ *шѣнитомъ*, который встрѣчается въ нѣкоторыхъ кояхъ, какъ, напр., въ Ашерслебенѣ въ значительныхъ количествахъ. Его примѣняютъ для удобренія, обыкновенно въ прокаленномъ и измолотомъ видѣ съ содержаніемъ около 48% K_2SO_4 и не болѣе 2 $\frac{1}{2}$ % хлора.

Сѣрнокислый калий. Значительная часть двойной сѣрнокислой соли калия и магнія перерабатывается далѣе на сѣрнокислый калий. Уже при простомъ выщелачиваніи холодной водой изъ двойной соли извлекается $MgSO_4$, такъ что большая часть K_2SO_4 остается въ чистомъ видѣ. Полный же переводъ въ K_2SO_4 достигается прибавленіемъ KCl: въ насыщенный растворъ двойной соли вносятъ при помѣшиваніи и умѣренномъ подогреваніи нѣсколько болѣе, чѣмъ эквивалентное количество твердаго KCl, при чемъ выпадаетъ чистый сульфатъ калия: K_2SO_4 , $MgSO_4 + 3KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2 + KCl$.

Если въ растворѣ содержится болѣе 7% $MgCl_2$, то реакція не доходитъ до конца. Маточный растворъ, содержащій, между прочимъ, взятый избытокъ KCl, примѣняется для полученія новыхъ количествъ двойной соли и подъ конецъ поступаетъ на заводъ по переработкѣ карналлита, гдѣ его смѣшиваютъ съ другими маточными растворами и употребляютъ для растворенія сырого карналлита. Сѣрнокислый калий кристаллизуется въ призмахъ и не содержитъ воды. При 15° онъ растворимъ въ 15 ч. воды, въ присутствіи же $MgSO_4$ онъ легче растворяется. Прокаленный и размолотый, съ содержаніемъ не менѣе 90% и почти безъ хлора, онъ представляетъ высокоѣзное удобреніе; кромѣ того онъ примѣняется для изготовленія поташа и квасцовъ.

Побочные продукты.

Кизеритъ. При выщелачиваніи сырого карналлита получается остатокъ, который состоитъ главнымъ образомъ изъ каменной соли, кизерита, небольшого количества хлористаго калия, хлористаго магнія, ангидрита и глины. Этотъ остатокъ переводятъ изъ котла, въ которомъ производилось раствореніе, (рис. 49) въ сосудъ *K*, при чемъ отбираютъ отличающіеся бѣлымъ цвѣтомъ куски борапита и затѣмъ перерабатываютъ остатокъ на кизеритъ.

Остатокъ солей, помѣщенный на вращающіяся сита, обрызгиваютъ струей воды, при чемъ мелкіе кристаллы кизерита, сами по себѣ не растворимые въ водѣ, но постепенно соединяющіеся съ ней въ растворимую въ водѣ горькую соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, уносятся водой въ видѣ осадка, который въ особыхъ бассейнахъ отстаивается и отдѣляется такимъ образомъ отъ большей части растворенныхъ солей; осадокъ этотъ сейчасъ же переводятъ въ желѣзныя формы, въ которыхъ онъ постепенно затвердѣваетъ, благодаря присоединенію кристаллизационной воды. Получающійся такимъ путемъ кусковой (кирпичный) кизеритъ съ содержаниемъ около 60% $MgSO_4$, 27% воды, 11% $CaSO_4$ и 2% $NaCl$ идетъ главнымъ образомъ въ Англію. Часть его идетъ на приготовленіе двойной сѣрнокислой соли калия и магнія (см. стр. 94). На нѣкоторыхъ заводахъ изъ него получается кристаллическая горькая соль, которая или употребляется въ медицинѣ, или же служитъ для аппетита легкихъ хлопчатобумажныхъ тканей. Получающійся при этомъ производствѣ растворъ хлористаго натрія выбрасываютъ вонъ, а остающіеся нерастворенными куски ангидрита отвозятъ назадъ въ шахту.

Глауберова соль. Многіе химическіе заводы въ Леопольдсгалль перерабатываютъ остатокъ отъ карналлита на глауберову соль. Хлористый натрій и сѣрнокислый магній, взятые въ водномъ растворѣ въ эквивалентныхъ количествахъ, при низкой температурѣ вступаютъ въ двойной обмѣнъ съ образованіемъ хлористаго магнія и сѣрнокислаго натрія:



Такое взаимодействіе обусловливается меньшей растворимостью Глауберовой соли при болѣе низкой температурѣ, какъ то видно изъ слѣдующей таблицы:

100 частей воды растворяютъ					
		Na_2SO_4	$MgSO_4$	$NaCl$	$MgCl_2$
при	0°	5 частей	26 частей	35,5 частей	0° 52,2 частей
»	10°	9 »	31,5 »	35,8 »	25° 57,2 »
»	33°	50 »	42 »	36,4 »	»
»	100°	42,7 »	74 »	39,6 »	116,7° 86 »

Растворимость глауберовой соли при 0° весьма мала по сравненію съ остальными солями, такъ что изъ растворовъ, содержащихъ эти соли приблизительно въ эквивалентныхъ количествахъ, при 0° выкристаллизуется глауберова соль (при 33° должна была бы выкристаллизовываться поваренная соль); для полного же выкристаллизовыванія требуется значительная разница въ растворимости, т. е. очень низкая температура.

Добываніе глауберовой соли производится только зимой. Растворъ остатка, содержащій поваренную соль въ количествѣ болѣе, чѣмъ сколько необходимо для реакціи, оставляютъ стоять въ большихъ кристаллизационныхъ сковородахъ и въ холодныя ночи при содѣйствіи помѣшиванія выкристаллизовывается глауберова соль. Для очистки еѣ еще разъ перекристаллизовываютъ и пускаютъ въ продажу въ видѣ водной глауберовой соли или же въ видѣ безводнаго сульфата, который получается, если перекристаллизовываніе производится при температурѣ кипѣнія раствора.

Такой продуктъ весьма чистъ, не содержитъ ни желѣза, ни свободной кислоты; употребляется въ производствѣ красокъ для отсаливанія, въ крашеніи, какъ добавка въ красильныя ванны и въ стеклотѣліи—для полученія лучшихъ сортовъ стекла.

Хлористый магній. Только малая часть громадныхъ массъ растворовъ хлористаго магнія, представляющихъ отбросъ при переработкѣ карналлита, получаютъ нѣкоторое техническое примѣненіе. „Послѣдній маточный растворъ“ (см. ниже) по извлеченіи изъ него брома выпаривается въ желѣзныхъ чашкахъ до тѣхъ поръ, пока вся масса раствора, послѣ предварительнаго освѣтленія, не закристаллизовывается. Получающаяся соль $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ съ 53% кристаллизационной воды весьма расплывчата на воздухѣ. При удаленіи изъ нея воды происходитъ нѣкоторая потеря соляной кислоты. Хлористый магній служитъ для шликтованія бумажной пряжи передъ полученіемъ изъ нея ткани; нити отъ хлористаго магнія становятся влажными и болѣе скользкими.

Гидратъ магнезійи $Mg(OH)_2$, получаемый дѣйствіемъ известковаго молока на растворъ хлористаго магнія, послѣднее время сталъ часто примѣняться для омыленія жировъ, въ виду растворимости его сѣрникоислой соли, точно также для осажденія окиси хрома и т. д. въ виду его малаго эквивалента. Гидратъ магнезійи является въ видѣ побочнаго продукта при полученіи соляной кислоты и хлора изъ $MgCl_2$ (см. стр. 121).

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), въ Стассфуртскихъ соляхъ и въ Мертвомъ морѣ (0,1 до 0,4%).

Послѣдніе маточные растворы (Стассфуртъ) содержатъ въ 1 куб. м. 3 кгр. или 0,2—0,25% брома въ видѣ $MgBr_2$; въ настоящее время большая часть такихъ растворовъ идетъ на извлеченіе брома, котораго ежегодно получается около 500 тоннъ. Въ меньшемъ количествѣ добывается онъ на американскихъ солеварняхъ; между послѣдними и Стассфуртомъ существуетъ конвенція относительно торговли бромомъ. Добываніе брома, которому начало въ Стассфуртѣ 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; въ новѣйшее же время бромъ получаютъ также при помощи электролиза. Въ 1865 г. 1 кгр. брома стоилъ 50 мар., теперь 3—4 марки.

Въ Леопольдсгаллѣ для непрерывнаго выдѣленія брома служитъ „дождевая башня“ изъ песчаника; песчаникъ этотъ нельзя пропитывать дегтемъ, такъ какъ деготь поглощаетъ много брома, но онъ долженъ быть все-таки по возможности непроницаемъ для легко просачивающагося маточнаго раствора и для паровъ брома: башня эта наполнена шамотовыми цилиндрами и имѣетъ внизу и сверху по двойному рѣшетчатому дну изъ песчаника. Растворъ хлористаго магнія, распределяемый сверху 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 клапана всегда подъ однимъ и тѣмъ же давленіемъ. Сила этого тока должна быть такъ рассчитана, чтобы по возможности весь бромистый магній былъ разложенъ, но съ другой стороны, чтобы не образовался хлористый бромъ вслѣдствіе избытка хлора. Чтобы выдѣлить 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 воды и брома вмѣстѣ съ токомъ хлора входятъ въ нижнюю часть башни, изъ которой бромъ выдѣляется въ парообразномъ состояніи и спускается въ глиняномъ змѣевикѣ. Несгустившаяся часть паровъ брома поглощается въ особомъ сосудѣ, наполненномъ влажными желѣзными стружками.

При періодическомъ выдѣленіи брома употребляются такіе же ящики изъ песчаника, какъ и для полученія хлора. Точно отгѣренное количество перекиси марганца и сѣрной кислоты выдѣляетъ только бромъ, такъ какъ бромистый магній разлагается легче хлористаго магнія.

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 особенно опасна влѣдствіе большой ядовитости паровъ брома; помѣщенія нуждаются въ тщательной вентиляціи. Хранять 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 іода; кипитъ при 63° , затвердѣваетъ при $-7,3^{\circ}$ и имѣетъ при 0° уд. вѣсъ 3,187. Въ продажу онъ поступаетъ въ прочныхъ стеклянныхъ бутылкахъ. Примѣняется для приготовленія озона и другихъ красящихъ веществъ, бромистаго калия и натрія. Для приготовленія бромистаго калия (Шерингъ) служитъ бромистоводородная соль закиси и окиси желѣза, которая, напр., въ Леопольдсгаллѣ, получается пропусканіемъ паровъ брома черезъ мокрѣя желѣзныя стружки, помѣщенныя въ ящики изъ песчаника; образующееся при этомъ соединеніе представляетъ крупныя, черныя, легко растворимыя кристаллы.

Остающіеся послѣ извлеченія брома Стассфуртскіе послѣдніе маточныя растворы, содержащіе около 30% хлористаго магнія, нейтрализованные и отстоявшіеся, по большей части не утилизируютъ, а спускаютъ прямо въ Воде, откуда они попадаютъ въ Зааль и Эльбу въ нѣсколькихъ миляхъ выше Магдебурга. Одновременно въ Зааль и Эльбу поступаютъ большія массы растворовъ, содержащихъ хлористый натрій, изъ Мансфельдскаго округа, такъ что городъ Магдебургъ неоднократно возбуждалъ жалобы по поводу этого обстоятельство. Еще болѣе ощутительнымъ можетъ оказаться загрязненіе такихъ небольшихъ рѣчекъ, какъ, напр., Иннерсте и Лейне при открытіи новыхъ заводовъ калийныхъ солей въ ближайшихъ къ нимъ мѣстностяхъ.

П о т а ш ь .

А. Поташъ изъ хлористаго калия.

Добываніе поташа изъ Стассфуртскаго хлористаго калия по способу Леблана было впервые введено въ 1863 г. въ Калькѣ близъ Кельна Форстеромъ и Грюнебергомъ. Позднѣе возникло много еще другихъ заводовъ, которые впрочемъ впоследствии закрылись. Спросъ на химически чистый поташъ довольно ограниченъ; гораздо въ большей степени требуется менѣе чистый поташъ, добываемый изъ паточнаго (бардяного) угля и доставляемый на рынокъ все въ большемъ количествѣ, благодаря непрерывному возрастанію свеклосахарной промышленности. Къ этому надо прибавить еще электролитическое ѣдкое кали и поташъ, такъ что способъ Леблана оказывается въ настоящее время невыгоднымъ и полученіе поташа по этому способу въ значительныхъ размѣрахъ производится только на одномъ заводѣ Форстера и Грюнеберга. Наконецъ поташъ получается еще по способу Ангеля-Прехта изъ хлористаго калия въ значительныхъ количествахъ въ Новомъ Стассфуртѣ. Аммиачный способъ для полученія поташа непригоденъ, такъ какъ двууглекислый калий очень легко растворяется въ водѣ. Въ общемъ въ 1896 г. было переработано на поташъ и ѣдкое кали 32500 тоннъ Стассфуртскаго ѣдкаго кали, изъ нихъ 15000 т. электролитически. Поташъ и ѣдкое кали употребляются въ стеклянномъ и мыловаренномъ производствѣ, въ производствѣ красокъ, для приготовленія бромистаго, іодистаго и ціанистаго калия, щавелевой кислоты и другихъ препаратовъ. Въ 1898 г. было вывезено 12,000 т. поташа по 300—350 марокъ за тунну

и 8350 т. ѣдкаго кали по 400—500 м. Полученіе поташа по Леблану мало отличается отъ соотвѣтствующаго полученія соды. Нѣкоторыя различія обусловливаются болѣе сильнымъ химическимъ характеромъ калия и требуемой поэтому болѣе высокой температурой, точно такъ же, какъ иной растворимостью солей калия. Поташъ значительно легче растворяется, а сѣрнокислый калий—труднѣе, чѣмъ соотвѣтственные соли натрія.

Самый чистый Стассфуртскій хлористый калий въ 98—99% или хлористый калий изъ баряного угля, содержащій нѣсколько процентовъ K_2SO_4 , превращается въ сульфатныхъ печахъ при помощи сѣрной кислоты въ сѣрнокислый калий и соляную кислоту. Часто эти сульфатныя печи представляютъ собой не муфельныя, а простыя пламенные печи, такъ какъ при той высокой температурѣ, которая требуется для разложенія, сѣрнокислый калий отчасти плавится, просачивается черезъ стѣнки муфеля и разѣдаетъ ихъ. Для полученія однороднаго продукта наиболѣе пригодными оказываются механическія сульфатныя печи, съ которыми, напр., работаютъ на заводахъ Форстера и Грюнеберга.

Сплавленіе сѣрнокислаго калия съ углекальціевою солью и углемъ производится въ ручныхъ или револьверныхъ печахъ совершенно также, какъ при полученіи соды по способу Леблана, вполнѣ похоже ведется и выщелачиваніе сырого поташа; только сырой поташъ плавится легче и быстрѣе разрушаетъ печной матеріалъ.

Щелокъ, полученный изъ сырого поташнаго плава, содержитъ много примѣсей: ѣдкое кали, сѣрно-и сѣрнистокислыя, сѣрнистыя соединенія, 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 (стр. 76) и выпариваютъ, при чемъ сѣрнокислый калий, почти нерастворимый въ растворѣ поташа, выдѣляется въ осадокъ: выкристаллизовывается также трудно растворимый желѣзисто-синеродистый калий $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ (въ количествѣ около $\frac{1}{4}$ всего поташа); послѣдній обыкновенно подвергаютъ повторной кристаллизаціи для полученія изъ него чистой соли. Сгущенный до 55° Б. красный поташный щелокъ вносятъ въ печь для прокаливанія, гдѣ его выпариваютъ до суха и прокаливаютъ; 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 поташъ, кристаллическій $K_2CO_3 + 2H_2O$ или прокаленный безводный съ содержаніемъ 96—98% K_2CO_3 . Остатки отъ производства поташа тождественны съ содовыми остатками при способѣ Леблана.

Другой способъ превращенія хлористаго калия въ поташъ основанъ на патентѣ Энгеля, который послѣ ряда неудачныхъ попытокъ былъ значительно улучшенъ Прехтомъ и примѣняется теперь въ Новомъ Стассфуртѣ. При обработкѣ хлористаго калия въ водномъ растворѣ магнезіей и угольной кислотой получается трудно растворимая двууглекислая соль калия и магнія, $KHCO_3$, $MgCO_3$, $4H_2O$; ее можно промывать, не опасаясь разложенія, растворомъ двууглекислаго магнія; соль совершенно не содержитъ натрія, такъ какъ послѣдній такой двойной соли не даетъ. Остающійся въ растворѣ хлористый калий снова извлекаютъ, выпаривая растворъ.

Разложеніе двойной соли на растворимый углекислый калий и нерастворимую магнезіальную соль достигается прокаливаніемъ, но лучше и дешевле производить его, нагревая соль съ водой въ котлахъ подъ давленіемъ до 140°; получающаяся при этомъ свободная угольная кислота, достигнувъ давленія выше 5 ат., удаляется изъ котла и снова можетъ быть утилизирована. Магнезія превращается въ совершенно нерастворимую основную углекислую соль и легко отфильтровывается отъ маточнаго раствора. Ее отцѣживаютъ и выпаривъ растворъ получаютъ химически чистый углекислый калий—„кристаллическій поташъ“, въ видѣ мелкихъ кристалловъ съ $2H_2O$ или прокаленный безводный поташъ съ содержаніемъ 99—100% K_2CO_3 . Такой поташъ, свободный отъ хлора и натрія и растворимый приблизительно въ 1 части холодной и $\frac{1}{2}$ части кипящей воды, употребляется для самыхъ чистыхъ химическихъ и фармацевтическихъ препаратовъ и для лучшихъ калийныхъ стеколъ.

Способъ Энгеля-Прехта, по которому ежегодно изготовляются значительныя количества поташа и который выдержалъ даже конкуренцію электролиза, интересенъ еще и въ томъ отношеніи, что съ нимъ связано

полученіе изъ Стассфуртскихъ магnezіальныхъ растворовъ магnezіи, соляной кислоты и хлора (также въ Новомъ-Стассфуртѣ; ср. ниже „хлоръ“).

Ѣдкое кали. Ѣдкое кали получалось раньше, а кой гдѣ и теперь получается, подобно Ѣдкому натру, изъ поташа при помощи Ѣдкой извести. Калійный щелокъ, какъ и при Ѣдкомъ натрѣ, очищаютъ выпариваніемъ и выкристаллизовываніемъ постороннихъ солей, и подъ конецъ нагрѣваніемъ съ селитрой и сплавленіемъ. Въ продажу онъ поступаетъ съ содержаніемъ 100—120⁰/₀; 120⁰/₀, считая на K_2CO_3 , отвѣчаютъ 97,4⁰/₀ КОН. Способъ этотъ, по крайней мѣрѣ въ Германіи, въ настоящее время болѣе не примѣняется; Ѣдкое кали готовится исключительно электролитическимъ путемъ изъ хлористаго калия (см. электролизъ).

Б. Поташъ изъ древесной золы.

Страны, богатыя лѣсами и бѣдныя путями сообщенія, какъ, напр., Канада, Россія, Швеція, Венгрія, Иллирія и т. д., и теперь еще жгутъ деревья своихъ лѣсовъ отчасти только для полученія поташа, отчасти же получаютъ послѣдній какъ побочный продуктъ, утилизируя дерево для цѣлей отопленія. Въ Россіи поташъ добывается также изъ соломы, степной травы и, разводимыхъ въ большомъ количествѣ ради масла, подсолнечниковъ. Та часть калия, которая въ растеніяхъ находится въ соединеніи съ органическими кислотами, при сжиганіи растеній переходитъ въ углекислый калий.

100 частей дерева, смотря по его сорту и по свойствамъ почвы, даютъ отъ 0,2 до 2⁰/₀ и болѣе золы, состоящей изъ углекислыхъ, сѣрникоислыхъ, фосфорнокислыхъ, хлористоводородныхъ и кремнекислыхъ солей калия, натрія, кальція, магнія, желѣза, алюминія и т. д. въ очень измѣняющихся количествѣхъ. Кора и листья значительно богаче золой, чѣмъ чистая древесина. По Шротеру ель, взятая цѣликомъ, даетъ на 100 кгр. высушеннаго на воздухѣ вещества 830 гр. золы, въ которой содержится 23,6⁰/₀ K_2O и 6⁰/₀ Na_2O ; 100 кгр. сосны даютъ 570 гр. золы съ содержаніемъ 14⁰/₀ K_2O и 1,2⁰/₀ Na_2O ; 100 кгр. березы—420 гр. золы, содержащей 19,3⁰/₀ K_2O и 0,7⁰/₀ Na_2O .

Такая древесная зола (или зола соломы и степной травы) перерабатывается на поташъ на поташныхъ заводахъ. Зола многократно выщелачиваютъ водою въ деревянныхъ чанахъ съ рѣшетчатымъ двойнымъ дномъ, покрытымъ слоемъ соломы, такъ называемыхъ „золиникахъ“, при чемъ первоначальные слабыя растворы все болѣе и болѣе насыщаютъ поташемъ при обработкѣ ими новыхъ порцій свѣжей золы. Растворъ, содержащій 20—25⁰/₀ соли, выпариваютъ (прежде это дѣлали въ горшкахъ—Pott—откуда названіе „поташъ“) и прокалываютъ затѣмъ до бѣла (т. е. до полного выгоранія частицъ угля) въ пламенныхъ печахъ. Такъ какъ при выпариваніи весьма часто выдѣляются въ твердомъ видѣ сѣрникоислыя соли, то ихъ удаляютъ изъ раствора. Иногда прокаленный поташъ еще разъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, выпариваютъ отстоявшійся свѣтлый щелокъ и прокалываютъ; получается „очищенный поташъ“.

Выходъ поташа составляетъ нерѣдко только около 10⁰/₀ взятой древесной золы. Составъ поташа весьма измѣнчивъ: 50—80⁰/₀ K_2CO_3 , 5—20⁰/₀ K_2SO_4 , затѣмъ Na_2CO_3 , KCl и другія соли.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены данныя анализа нѣсколькихъ сортовъ поташа:

	Тосканскій.	Русскій.		Американскій.		Вогезскій.
		Лѣсной.	Травяной.	Красный.	Перлинь.	
K_2CO_3	74,10	68,78	70,20	68,07	71,38	38,63
K_2SO_4	0,95	3,96	3,73	8,15	2,64	9,16
KCl	13,47	17,02	13,85	13,32	14,38	38,84
Na_2CO_3	3,00	5,19	7,82	5,85	2,31	4,17
Вода	7,28	—	—	—	4,56	5,34
Нераств. остатокъ.	1,20	0,55	0,64	2,73	2,73	3,86

В. Поташъ изъ паточнаго угля.

Паточный уголь является продуктомъ обугливанія свекловичной патоки; онъ содержитъ въ себѣ весь калий, бывшій въ свекловицѣ, и съ развитіемъ свеклосахарнаго производства сдѣлался очень важнымъ источникомъ для полученія поташа. Эта отрасль промышленности была основана во Франціи въ 1859 г. Дюбреномъ и въ настоящее время сильно развита въ Сѣверной Франціи, Бельгіи, Германіи, Богеміи и Венгріи. Въ общемъ теперь добывается изъ паточнаго угля около 40,000 тоннъ поташа, включая сюда KCl и K_2SO_4 .

Прежде всего изъ свекловичной патоки извлекаютъ сахаръ, или же ее сбраживаютъ на спиртъ. Винокуренные заводы, которые вырабатываютъ спиртъ изъ патоки, по отгонкѣ спирта всегда пережигаютъ барду на паточный уголь, точно также поступаютъ и сепарационные заводы, работающіе по стронціановому способу; при старыхъ же приемахъ извлеченія сахара, именно при помощи осмоса, получаютъ столь разбавленныя осмозныя воды, что выпаривать ихъ оказывается не выгоднымъ. Барду выпариваютъ въ пламенныхъ печахъ и, затѣмъ, прокачиваютъ при доступѣ воздуха, такъ что органическія вещества обугливаются или сгораютъ и въ результатѣ остается обуглившаяся масса, содержащая соли; по вынутіи изъ печи, она еще тлѣетъ и понемногу становится бѣлой. Амміачные газы, выдѣляющіеся изъ этихъ печей и содержащіе амміакъ, метиламинъ и другія азотистыя соединенія, можно перерабатывать на цѣнный калий.

Паточный уголь, полуспекшаяся масса солей, содержитъ весьма измѣняющіяся количества наиболѣе цѣнной составной части—поташа, по большей части отъ 40—65%. На почвахъ, богатыхъ поваренной солью, какъ, напр., по Заалу, свекловица поглощаетъ много хлористыхъ соединеній, такъ что въ паточномъ углѣ вмѣсто поташа преимущественно содержится сода и хлористый калий. Только калий, связанный съ органическими кислотами, даетъ при прокачиваніи 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	

Соли паточнаго угля можно посредствомъ дробной кристаллизаціи раздѣлить на составныя части различной чистоты; въ Германіи это производится на особыхъ заводахъ (Др. 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 вполнѣ. Отфильтровавъ черезъ фильтр-прессы, прозрачный растворъ выпариваютъ на желѣзныхъ сковородахъ, нагрѣваемыхъ посредствомъ проложенныхъ внутри 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 поташа K_2SO_4 , потомъ при охлажденіи выпадаетъ KCl . Выпариваніе и охлажденіе повторяютъ нѣсколько разъ, при чемъ попеременно выдѣляются Na_2CO_3 и KCl , пока растворъ не становится достаточно свободнымъ отъ хлористыхъ соединеній.

Подъ конецъ слѣдуетъ обильная кристаллизація моноклиническихъ кристалловъ углекислаго калия-натрія $KNaCO_3 \cdot 6H_2O$, который или отдѣляютъ для дальнѣйшей переработки или же растворяютъ въ новой порціи поташнаго щелока. Остаточный растворъ, содержащій главную массу углекислаго калия, выпариваютъ до суха въ пламенныхъ печахъ на поду изъ ша-

мотныхъ кирпичей и осторожно прокалываютъ; получается бѣлая, неспекшаяся масса, которая имѣетъ, напр., такой составъ: 95% K_2CO_3 , 3% Na_2CO_3 и по 1% K_2SO_4 и KCl . Побочные продукты:—сода, KCl и K_2SO_4 —отдѣляются на центробѣжкахъ и пробѣливаются. По Граффу это отдѣленіе производится гораздо легче, если предварительно перевести углекислыя соли въ жидкія щелочи. На большинствѣ фабрикъ такое отдѣленіе солей не ведутъ до конца, а выпускаютъ въ продажу поташъ въ 80—85%, даже 60—65% (Богемія).

Г. Поташъ изъ овечьяго пота.

Этотъ поташъ животнаго происхожденія, вырабатываемый ежегодно въ количествѣ около 1000 тоннъ, доставляется овцами, выдѣляющими вмѣстѣ съ потомъ большія количества калийныхъ солей. Немытая шерсть содержитъ 60% и болѣе пота и грязи, которые отдѣляются промываніемъ; изъ нихъ 20% составляютъ растворимыя калийныя соли: KCl , K_2SO_4 , калийныя соли жирныхъ кислотъ: олеиновой, стеариновой, валеріановой, уксусной и др., образовавшихся въ вѣроятіи, путемъ омыленія жировъ, также натріевыя амміачныя соли; изъ нерастворимыхъ веществъ содержится эфиръ холестерина и изохолестерина. Выдѣленіе калия стоитъ въ связи съ питаніемъ овецъ и образованіемъ шерсти; лучшіе сорта шерсти содержатъ больше, низшіе же сорта и шерсть дурно питаемыхъ овецъ—меньше калия. Въ 1859 г. Момене и Рожеле впервые переработали промывныя воды шерсти на поташъ; въ настоящее время это производится почти на всѣхъ болышихъ заводахъ, гдѣ промывается шерсть, въ Бременѣ, въ Дёренѣ близъ Ганновера, въ Хемницѣ, во Франціи и Бельгіи; одновременно извлекается и шерстяной жиръ.

Грязная шерсть, неподвергавшаяся мытью на самихъ овцахъ, выщелачивается два и болѣе разъ холодной водой въ желѣзныхъ или деревянныхъ чанахъ, вращающихся на двухъ цапфахъ; растворъ, насыщенный до 10—12° Б., выпариваютъ въ пламенныхъ печахъ и прокаливаютъ. Выгорающія при этомъ органическія вещества выдѣляютъ при этомъ тепло и тѣмъ способствуютъ програванію всей массы. Въ Дёренѣ изъ 5000 кгр. шерсти ежедневно получается 152 кгр. сырого поташа со среднимъ составомъ: 78,5% K_2CO_3 , 5,7% KCl , 2,8% K_2SO_4 , 4,6% Na_2SO_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; переработка золы изъ овечьяго пота въ Германіи производится на заводѣ Граффа-Гензеля въ Лезумѣ. При промываніи сырой шерсти холодной водой извлекается часть нейтральныхъ жировъ (эфиръ холестерина и т. д.), которая тереется при прокалываніи. Главная масса жировъ извлекается при слѣдующемъ затѣмъ многократномъ промываніи горячей мыльной водой и изъ нея потомъ получаютъ шерстяной жиръ (ланолинъ) (см. ниже жиры).

Калиевая и натріевая селитры.

Азотная кислота является конечнымъ продуктомъ окисленія азотистыхъ органическихъ веществъ. Она образуется повсюду въ почвѣ изъ гниющихъ животныхъ и растительныхъ веществъ въ присутствіи основаній подъ вліяніемъ особыхъ микроорганизмовъ („селитряный ферментъ“) и въ странахъ, бѣдныхъ дождемъ, можетъ скопляться въ видѣ большихъ залежей азотнокислыхъ солей. По стѣнамъ конюшенъ и отхожихъ мѣстъ часто вывѣтриваются налеты селитры.

Въ Остѣ-Индіи (Бенгаліи, Цейлонѣ) добываютъ значительныя количества калийной селитры, выщелачивая богатую селитрой почву; въ Египтѣ, Испаніи, Венгріи и др. странахъ такая добыча селитры происходила прежде при помощи особыхъ селитряныхъ „буртовъ“.

Рыхлую землю смѣшиваютъ съ хворостомъ, известью и веществами, содержащими калий: мусоромъ, золой, мергелемъ и разными отбросами, содержащими азотъ: мочей, навозной жижей, животными отбросами и т. д.; все это въ видѣ кучъ складываютъ на открытомъ воздухѣ на глиняной, непроницаемой для воды, почвѣ и оставляютъ лежать. отъ времени до времени переворачивая, на мѣсяцы и годы; затѣмъ выщелачиваютъ водой верхній слой,

который часто весь пропитанъ кристаллами селитры. Чтобы выдѣлить всю азотную кислоту въ видѣ кристаллической калийной соли, растворъ осаждаютъ растворомъ поташа, для удаленія щелочныхъ земель или растворомъ сѣрнокислаго калия, который осаждастъ известь въ видѣ гипса. Отдѣленный отъ осадка прозрачный растворъ, содержащій азотнокалиевую соль, выпариваютъ, причеиъ удаляются путемъ вычерпыванія выпадающія при этомъ углекислыя соли, гипсъ и поваренная соль. Изъ сгущеннаго раствора выкристаллизовывается сырая селитра, которая еще содержитъ много NaCl и является окрашенной. Путемъ вторнаго перекристаллизовыванія ее рафинируютъ, „литруютъ“. Въ 1891—92 году изъ Ост-Индiи было вывезено 20000 тоннъ калийной селитры, изъ которой около $\frac{1}{3}$ пошло въ Англію.

Чилийская селитра. Въ 20 годахъ этого столѣтія въ Южной Америкѣ были открыты большія залежи натріевой селитры, получившей громадное значеніе для сельскаго хозяйства и промышленности. Эти залежи, мощностью въ $\frac{1}{2}$ —4 метра, тянутся въ Чили, на границѣ съ Перу, параллельно морскому берегу на протяженіи 120 миль подъ топкииъ поверхностнымъ слоеиъ глины. Такая селитряная земля, называемая „*каллише*“, содержитъ 15—65% NaNO_3 на ряду съ хлористымъ натріемъ и небольшимъ количествомъ калийной селитры, хлорнокислаго калия KClO_4 и йодноватонатріевой соли. Присутствіе іода говоритъ за то, что эта селитра произошла изъ морскихъ растений, выброшенныхъ на берегъ и перегнивавшихъ, можетъ быть, вмѣстѣ съ гуано. Весь скопленный тутъ запасъ селитры исчисляется одиии въ 120 мил. тоннъ, по мѣнью же другихъ всего въ 30 мил. тоннъ. Вывозъ чилийской селитры составлялъ:

въ 1830 г. :	935 тоннъ
въ 1860 г. :	68,500 „
въ 1898 г. :	1,038,000 „

изъ которыхъ 412,000 т. были ввезены въ 1898 г. въ Германію, большей частью черезъ Гамбургъ.

Селитряная земля перерабатывается въ Чили на сырую селитру; землю выщелачиваютъ въ желѣзныхъ ящикахъ горячей водой, совершенно также какъ при выщелачиваніи соды по Шанксу, и даютъ кристаллизоваться. Кристаллы слегка пробливаютъ водой и сушатъ на солнцѣ. Маточные растворы употребляются опять для выщелачиванія, а подъ конецъ перерабатываются на іодъ. Сырая селитра съ содержаниемъ 95—96% NaNO_3 , а иногда еще и съ небольшимъ количествомъ калия, затѣиъ перевозится въ Европу.

Натріевая селитра кристаллизуется въ видѣ ромбоэдровъ, изоморфныхъ съ известковымъ шпатомъ, и называется также „кубической“ въ отличіе отъ „призматической“ калийной селитры. Цѣна ея значительно ниже, чѣмъ соотвѣтствующей калийной соли, и въ настоящее время упала до 14,5 мар. за 100 кгр. Она употребляется главнымъ образомъ въ качествѣ азотистаго удобрения, при чемъ цѣнится только по количеству содержащагося въ ней азота; чистая соль содержитъ 16,47% N, тогда какъ въ калийной селитрѣ его 13,86%. Изъ ввезенныхъ въ 1892 г. въ Германію 370,000 т.—303,500 т. были примѣнены для удобрения. Затѣиъ она употребляется для производства азотной кислоты (1892 г. 40,000 т.), калийной селитры (20,000 т.) и сѣрной кислоты (6,500 т.). Она также служитъ матеріаломъ для приготовленія дешеваго пороха, употребляемаго при взрывахъ; для орудійнаго же пороха она совсѣиъ не годится, вследствие своей гигроскопичности.

Конверсионная селитра. Превращеніе натріевой селитры въ калийную, въ такъ наз. „конверсионную“, начали производить въ срединѣ 50 годовъ сначала при помощи ѣдкаго кали, потомъ поташа, при чемъ какъ побочные продукты получались или ѣдкой натрѣ или сода. Теперь это производится исключительно при помощи хлористаго калия и для этой цѣли достаточенъ обыкновенный 80-процентный Стассфуртскій хлористый калий. Послѣдній, при введеніи въ водный растворъ чилийской селитры, въ эквивалентномъ количествѣ, сполна превращается въ хлористый натрій и ка-

лѣнную селитру, если употребить такое количество горячей воды, чтобы хлористый натрій въ ней оставался нераствореннымъ. Очень легко растворимая въ горячей водѣ калийная селитра выкристаллизовывается затѣмъ при охлажденіи раствора. Производство ея стало значительно сокращаться со времени открытія бездымнаго пороха.

Соли въ теченіи часа кипятятъ съ водой при помощи глухого пара въ желѣзныхъ чанахъ, снабженныхъ мѣшалкой (85 частей чистаго NaNO_3 и 74,5 KCl); при надлежащемъ количествѣ воды весь азотнокислый калий остается въ растворѣ, а поваренная соль большей частью выдѣляется. Смѣсь отфильтровываютъ въ фильтровальныхъ котлахъ и промываютъ небольшимъ количествомъ горячей воды; остающаяся на фильтрѣ поваренная соль идетъ, напр., на производство амміачной соды. Въ желѣзныхъ ящикахъ для кристаллизаціи выдѣляется изъ горячаго раствора сырая селитра I, маточные же растворы, сгущающіеся посредствомъ пара въ желѣзныхъ чанахъ съ двойнымъ дномъ (при чемъ выдѣляющаяся во время кипѣнія поваренная соль удаляется вычерпываніемъ) и охлаждающіе сгущенный прозрачный растворъ для кристаллизаціи сырой селитры II. Маточный растворъ отъ этой кристаллизаціи, по удаленіи изъ него известковыхъ и магниевыхъ солей посредствомъ соды, снова возвращается въ производство для растворенія сырого матеріала. Растворъ этотъ выбрасываютъ вонъ разъ въ два года, удаливъ изъ него предварительно накопившійся въ немъ іодъ.

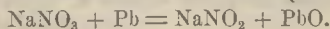
I и II сырую селитру промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды и еще разъ перекристаллизовываютъ изъ кипящей воды въ мѣдныхъ сосудахъ. Выдѣляющуюся при этомъ *селитряную муку* промываютъ холодной водой, сушатъ на сковородахъ, снабженныхъ мѣшалкой и двойнымъ дномъ, прогреваемымъ паромъ, просѣиваютъ черезъ рѣшета и упаковываютъ въ деревянные бочки. Для приготовленія пороха продуктъ не долженъ содержать хлора. Заводъ Форстера и Грюнеберга, напр., гарантируетъ содержаніе въ 100 ч. селитры никакъ не больше 0,0067 ч. хлора и 0,005 ч. нерастворимыхъ веществъ.

Калийная селитра кристаллизуется въ длинныхъ призмахъ, которыя весьма легко подвергаются очисткѣ, благодаря своей большой растворимости въ горячей водѣ и малой въ холодной. Въ 100 ч. воды растворяется:

	KNO_3	NaNO_3
при 0°	13,3 частей	73 части.
100°	247 „	180 „

Амміачная селитра. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ также употребляется въ техникѣ взрывчатыхъ веществъ для приготовленія „безопасныхъ взрывчатыхъ веществъ“. При нагреваніи она пѣликомъ распадается на воду и закись азота, не оставляя никакого остатка. Къ сожалѣнію, благодаря своей крайней гигроскопичности, она еще менѣе, чѣмъ натріевая соль, пригодна для орудейнаго пороха. Амміачная селитра крайне легко растворима даже въ холодной водѣ, такъ что техническое полученіе ея конверсіей натріевой селитры съ амміачными солями до сихъ поръ не удалось осуществить. Скорѣе всего это возможно было бы сдѣлать при помощи сѣрнокислаго аммонія, выдѣляя глауберову соль охлажденіемъ до очень низкой температуры. Теперь ее готовятъ, пропуская амміачный газъ въ слабую азотную кислоту.

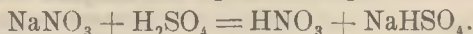
Азотистонатровая соль NaNO_2 применяется на заводахъ красящихъ веществъ для полученія діазосоединеній. Эта соль получается сплавленіемъ въ чугунныхъ котлахъ чилийской селитры (100 частей) съ металлическимъ свинцомъ (285 частей) при 420—500°:



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

Азотная кислота.

Дымящаяся азотная кислота HNO_3 представляетъ весьма ѣдкую жидкость съ т. к. 86°, уд. вѣса 1,53 при 15°, и получается изъ натріевой селитры перегонкой ея съ 1 мол. крѣпкой сѣрной кислоты:



Разложеніе по такому уравненію, при чемъ какъ побочный продуктъ получается бисульфатъ, идетъ при низкой температурѣ, между тѣмъ какъ дальѣйшее разложеніе бисульфата со второй молекулой селитры (употребляя вдвое меньше H_2SO_4) совершается при высокой температурѣ. Въ послѣд-

немъ случаѣ часть азотной кислоты разлагается на воду, кислородъ и низшіе окислы азота, благодаря чему кислота получаетъ красную окраску и сгущеніе ея становится труднѣе, да и реторты сильно разѣдаются кислотой. Поэтому обыкновенно разложеніе ведутъ до образованія бисульфата, который къ тому же легко плавится и безъ труда можетъ быть удаленъ изъ реторты.

Для полученія самой крѣпкой азотной кислоты, уд. в. 1.5 и болѣе, употребляется 96% сѣрная кислота, для обыкновенной крѣпкой продажной азотной кислоты съ уд. в. 1,34—1,4, берутъ 60—62 градусную Гловерову кислоту, бисульфатъ же идетъ на сульфатные заводы.

Перегонку производятъ въ лежащихъ чугунныхъ цилиндрахъ въ 3 м. длины, закрытыхъ на концахъ чугунными или каменными платами и иногда выложенныхъ изнутри въ верхней половинѣ кислотоупорными кирпичами (рис. 51 а). Горячіе пары азотной кислоты почти не дѣйствуютъ на чугунъ, слабая же жидкая кислота сильно его разѣдаетъ. Выдѣляющіеся черезъ шамотовую трубку пары кислоты сгущаются, проходя черезъ рядъ глиняныхъ баллоновъ (бомбонны) В, въ которыхъ воды не наливаютъ. Несгустившіеся красные пары азотистой кислоты и двуокиси азота входятъ въ промывную башню Д, подобно тому какъ это дѣлается при конденсаціи соляной кислоты, и здѣсь растворяются въ стекающей сверху водѣ, образуя слабую азотную кислоту, которая собирается въ баллонахъ С. Баллоны, ближе всего стоящіе къ печи содержатъ азотную кислоту съ примѣсью сѣрной кислоты, въ послѣднихъ баллонахъ оказывается примѣсь летучихъ хлористыхъ соединений, въ среднихъ же получается почти чистая азотная кислота.

Кислота, болѣе или менѣе окрашенная растворенными въ ней окислами азота, отбѣливается и совершенно освобождается отъ хлористыхъ соединений черезъ нее при нагреваніи воздухомъ; выдѣляющіеся при этомъ газы отводятся въ ту же промывную башню Д. Для прочнаго соединенія между собой приемники азотной кислоты служатъ замазка изъ тяжелого шпата и растворимаго стекла съ асбестомъ или безъ него.

Громадный спросъ на кислоту высокаго процента содержания, требуемую новѣйшей техникой взрывчатыхъ веществъ, привелъ къ существеннымъ улучшеніямъ въ производствѣ азотной кислоты. Въ Гриссгеймѣ работаютъ съ системой конденсаціи, изображенной на рис. 52. Пары, выходящіе изъ реторты А, проходятъ черезъ глиняный баллонъ В, а отсюда въ шамотовый змѣвикъ Е, погруженный въ чанъ съ водой. Смотря по температурѣ, которая поддерживается въ змѣвикѣ, конденсируется болѣе или менѣе крѣпкая или слабая кислота, которая стекаетъ обратно въ В. Въ этомъ же мѣстѣ черезъ К вдувается въ теплую кислоту воздухъ, который бѣлитъ кислоту и удаляетъ изъ нея хлоръ; газы же уходятъ черезъ F въ конденсаціонный проводъ къ системѣ баллоновъ и затѣмъ въ плитчатую башню G, которая, подобно плитчатой башнѣ Дунге-Рормана для сѣрной и соляной кислоты, заполнена правильно продырявленными, вполнѣ горизонтально поставленными шамотовыми плитами, по которымъ стекаетъ вода, распределяемая сверху приборомъ H. Въ началѣ и въ концѣ перегонки идетъ

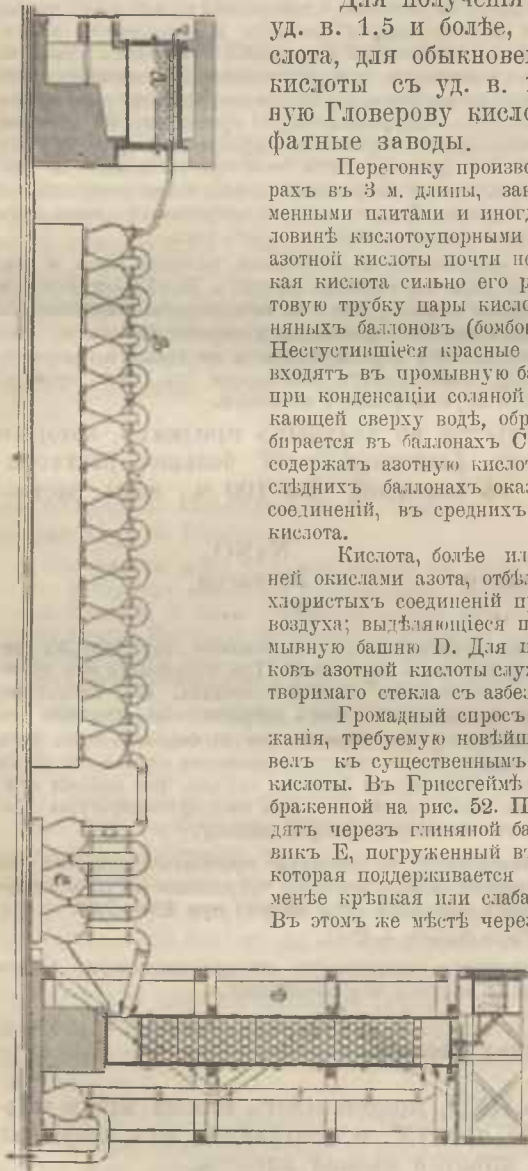


Рис. 51.

водная азотная кислота, въ серединѣ же самая крѣпкая съ содержаниемъ 95% и болѣе.

По способу Валентинера перегонка азотной кислоты производится въ особыхъ вакуум-аппаратахъ, благодаря чему сокращается продолжительность перегонки и значительно уменьшается разложеніе самой азотной кислоты; кромѣ того вакуум-аппараты даютъ возможность

очищать и концентрировать разбавленную азотную кислоту и кислоту, являющуюся отбросомъ въ другихъ производствахъ. Способъ этотъ въ послѣднее время получилъ весьма широкое распространеніе.

Весьма существенное значеніе при конденсаци азотной кислоты имѣютъ хорошіе змѣевки изъ кислотоупорнаго и устойчиваго при нагреваніи шмота, которые въ настоящее время изготовляются на керамическихъ заводахъ Рормана (Краупвигъ), Марша, Беттенгаузена и друг. Беттенгаузенъ изготовляетъ особые „свободные“ змѣевки ab на рис. 53, которые хотя и подвергались обжигу одновременно съ шмотовой подставкой dd, на которой они лежатъ, но не приплавлены къ ней наглухо, а потому могутъ свободно подвергаться деформациямъ, связаннымъ съ измѣненіями температуры.

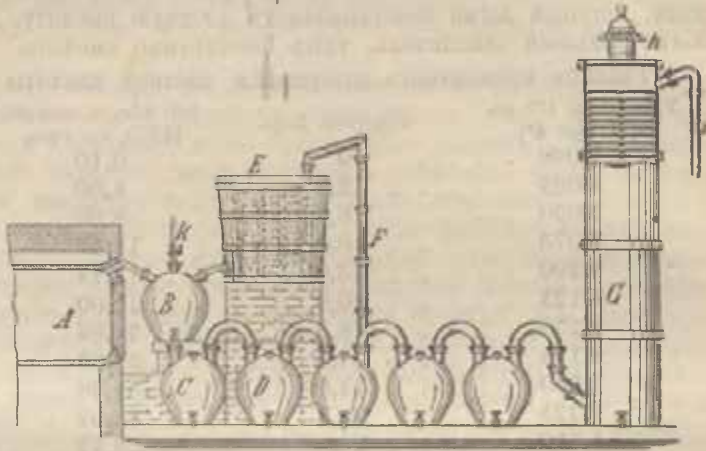
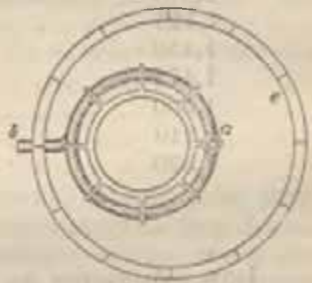


Рис. 52.

Чистый гидратъ азотной кислоты уд. в. 1,53 не перегоняется при атмосферномъ давленіи безъ разложенія; онъ получаетъ при этомъ, также какъ и подъ влияніемъ свѣта, красную окраску; при обращеніи съ нимъ должно соблюдать величайшую осторожность: солома, напр., при продолжительномъ соприкосновеніи съ азотной кислотой можетъ загорѣться. Ее перевозятъ въ стеклянныхъ баллонахъ съ трепельной упаковкой въ особыхъ поѣздахъ для огнеопасныхъ веществъ. Кислота уд. вѣса 1,4 (т. к. 123°) и ниже перегоняется безъ разложенія; такимъ образомъ получается химически чистая азотная кислота для лабораторныхъ цѣлей.



Кислота уд. вѣса 1,5—1,53 идетъ на производство нитроглицерина и нитроклѣтчатки, употребляемыхъ для приготовленія взрывчатыхъ веществъ и бездымнаго пороха; она заняла мѣсто калийной селитры, входившей въ составъ обыкновеннаго чернаго пороха. Для приготовленія нитробензола, пикриновой кислоты и другихъ нитросоединеній по большей части употребляется смѣсь болѣе слабой кислоты уд. в. 1,35—1,4) съ 1—2 частями 66 процентной сѣрной кислоты. Слабая кислота примѣняется для растворенія металловъ (отдѣленіе золота и серебра), для гравированія на мѣди, для приготовленія азотнокислаго серебра и другихъ азотнокислыхъ солей. Многіе заводы сѣрной кислоты употребляютъ для камернаго процесса свободную азотную кислоту.

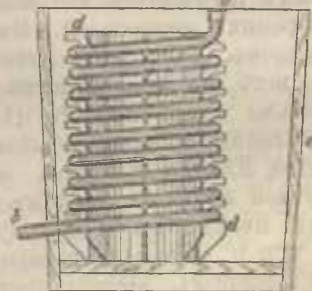


Рис. 53.

Многіе заводы сѣрной кислоты употребляютъ для камернаго процесса свободную азотную кислоту.

Красной дымящейся азотной кислотой называется неочищенная азотная кислота уд. в. выше 1,4, окрашенная въ красный цвѣтъ благодаря

присутствію большихъ количествъ низшихъ окисловъ азота. Она получается изъ селитры перегонкой ея съ нѣсколько меньшимъ количествомъ сѣрной кислоты и при болѣе высокой температурѣ, при которой часть азотной кислоты разлагается; весьма часто прибавляютъ кромѣ того немного крахмала, который легко восстанавливаетъ азотную кислоту. Она представляетъ болѣе сильный окислитель, чѣмъ безцвѣтная кислота.

Таблица процентнаго содержанія азотной кислоты (Лунге и Рей).

Уд. в. (при 15° къ водѣ при 4°).	Градусы Боэ.	100 вѣс. ч. содерж. HNO ₃ въ грам.	100 к. с. содерж. 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	53,6
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	161,5

Г о д ъ.

Іодъ добывается въ настоящее время преимущественно изъ маточныхъ растворовъ чилийской селитры; въ меньшихъ количествахъ изъ золы морскихъ водорослей. Въ морской водѣ онъ находится только въ видѣ слѣдовъ. Такъ какъ источниковъ добыванія іода очень мало, а спросъ на него для производства іодоформа, іодистаго калия и нѣкоторыхъ красокъ весьма измѣнчивъ, то цѣна іода, устанавливаемая по соглашенію немногихъ численнѣйшихъ производителей, подвергается значительнымъ колебаніямъ. Одна Южная Америка могла бы доставить іода больше, чѣмъ его требуется на всемъ земномъ шарѣ. Германія, потребляющая наибольшую часть іода ввезла въ 1898 году около 190,000 кгр. іода (по 23,5 марокъ за 1 кгр.), который перерабатывается большей частью на іодистый калий и іодоформъ; вывозъ послѣдняго превысилъ ввозъ на 120,000 кгр. (по 25 м. за 1 кгр.).

Чилийская селитра содержитъ 0,05%, рѣдко до 0,5% іода, притомъ преимущественно въ видѣ іодновато-натріевой соли и въ небольшомъ количествѣ въ видѣ іодистаго натрія. Маточный растворъ, остающійся послѣ выкристаллизованія селитры, обрабатывается опредѣленнымъ количествомъ кислаго сѣрнисто-кислаго натрія, благодаря чему выпадаетъ іодъ изъ іодноватой кислоты: $2\text{NaIO}_3 + 2\text{NaHSO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Если же прибавить нѣсколько больше NaHSO_3 до кислой реакціи раствора, то выпадаетъ іодъ и изъ іодисто-водородной соли: $\text{HIO}_3 + 5\text{HJ} = 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Іодъ, выдѣлившійся въ видѣ илистой массы, отпрессовываютъ въ мѣшкахъ или фильтр-прессахъ, послѣ чего его весьма медленно возгоняютъ изъ большихъ желѣзныхъ цилиндровъ въ рядъ глиняныхъ приемниковъ, вставленныхъ одинъ въ другой. Необходимый для реакціи кислый сѣрнисто-кислый натрій получаютъ изъ селитры слѣдующимъ образомъ. Селитру возстановляютъ посредствомъ накаливанія съ углемъ, выщелачиваютъ, и въ растворѣ прибавляютъ сѣрнистую кислоту. Большая часть маточныхъ растворовъ селитры не подвергается переработкѣ на іодъ.

Практиковавшееся издавна пережиганіе водорослей на берегахъ Нормандіи, Британіи, Шотландіи и Норвегіи доставляетъ золу, которая въ Шотландіи называется „кельпъ“, а въ Нормандіи—„варекъ“. Это производство раньше имѣло значеніе, какъ источникъ добыванія соды, затѣмъ хлористаго калия, и наконецъ какъ единственный источникъ добыванія іода. Въ настоящее время, благодаря стассфуртской калийной промышленности и чилийскому іоду, производство это потеряло свое прежнее значеніе, хотя и въ настоящее еще время береговые жители Японіи пережигаютъ большія количества водорослей на открытомъ воздухѣ. Къ сожалѣнію при этомъ большое количество іода улетучивается, обугливаніе же въ закрытыхъ сосудахъ обходится слишкомъ дорого. Изъ одного мѣста въ Норвегіи въ 1896 году было вывезено 3 милл. кгр. золы водорослей (по 10 пфен.).

Сплавленная или спекшаяся зола содержитъ отъ 0,2% до 2% іода въ видѣ іодистыхъ солей. Ее выщелачиваютъ водой, растворъ выпариваютъ, и раздѣляютъ соли калия и натрія посредствомъ фракціонированной кристаллизаціи, такъ же, какъ и при переработкѣ маточнаго угля. Сѣра и сѣроводородъ, выдѣляющіеся при прибавленіи кислотъ къ маточному раствору, также могутъ быть утилизированы. Оставшійся послѣ всего этого растворъ или перегоняютъ съ строго опредѣленнымъ количествомъ перекиси марганца, или выдѣляютъ іодъ хлоромъ, или выдѣляютъ его въ видѣ іодоформа прибавленіемъ хлорноватистой соли и ацетона. Большая фабрика въ Глазго перерабатываетъ ежегодно 12,000 тоннъ кельпа, изъ котораго добывается 5,000 т. солей натрія, 2,500 т. хлористаго калия, 1,500 т. сѣрнокислаго калия, 1,000 т. сѣры и 65 тоннъ іода.

Органическое вещество морскихъ водорослей даетъ съ ѣдкой щелочью необыкновенно липкую массу, которая употребляется въ качествѣ клея.

Ціанистый калий.

KCN, извѣстный своими ядовитыми свойствами, примѣнялся раньше въ небольшихъ количествахъ только въ гальванопластикѣ (серебрениі, золоченіи); только изъ двойнаго ціанистаго соединенія можно легко осадить серебро въ видѣ плотно приставаго на металлическую поверхности слоя. Въ настоящее время существуетъ большой спросъ на ціанистый калий со стороны золотопромышленности, напр., для Трансвааля, гдѣ золотоносныя кварцевыя породы сперва обрабатываются ртутью (амальгамация золота), а затѣмъ растворомъ KCN по способу Артура-Форреста (см. металлургія).

Ціанистый калий добывается при прокаливаніи желѣзисто-синеродистаго калия (K_4FeCy_6)—желтой кровяной соли,—которая получается по старому способу изъ животныхъ отбросовъ, а также какъ побочный продуктъ при производствѣ свѣтильнаго газа (см. свѣтильный газъ). При прокаливаніи безъ доступа воздуха, желтое синь-кали разлагается съ разрушеніемъ желѣзисто-синеродистаго радикала; полученный расплавленный KCN отдѣляютъ отъ углеродистаго желѣза. Если прибавить при этомъ металлическаго натрія, то утилизируется весь ціанъ въ видѣ ціанистаго калия и ціанистаго натрія. Если же K_4FeCy_6 сплавлять по Либиху съ поташомъ, то хотя выходъ CNK и получается большій,—но онъ содержитъ ціаново-калиевую соль (CNOK). При температурѣ плавленія ціанистый калий вполне постояненъ, при нагрѣваніи же съ водой легко разлагается, вслѣдствіе чего водные растворы ціанистаго калия нельзя выпаривать. Возра-

стающий спросъ на ціанистый калий вызвалъ появленіе новыхъ способовъ его добыванія синтетическимъ путемъ, которые отбѣснили старый способъ разложенія желтаго синь-кали на задній планъ. Въ настоящее время ціанистый калий получаютъ по способу Сипермана при накаливаніи поташа и угля въ струѣ амміака (Стассфуртскіе химическіе заводы).

Мелкій древесный уголь тщательно смѣшиваютъ съ поташемъ и нагреваютъ въ стоячей желѣзной ретортѣ до 900°, пропуская при этомъ струю газообразнаго амміака. Вместе съ ціанистыми соединениями образуются и ціановыя, которыя затѣмъ возстановляются углемъ. Сплавъ выщелачиваютъ нѣсколько разъ водой и обрабатываютъ концентрированный растворъ поташемъ, причѣмъ ціанистый калий выпадаетъ въ кристаллическомъ видѣ. При болѣе высокой температурѣ азотъ воздуха также превращается смѣсью угля и поташа въ ціанистыя соединения, но только кислородъ воздуха долженъ быть предварительно удаленъ посредствомъ пропусканія воздуха черезъ раскаленный уголь. Амміачные, обладающіе отвратительнымъ запахомъ, продукты сухой перегонки барды, которые получаютъ при добываніи паточнаго угля, очень богаты амміакомъ и триметиламиномъ. До послѣдняго времени ихъ не удавалось утилизовать, но въ настоящее время ихъ перерабатываютъ на KCN (въ Дессау-Россау). Газы проводятся черезъ накаленные до бѣла шамотовыя трубки, при чемъ амміачныя соединенія переходятъ въ ціанистый аммоній; послѣдній же переводятъ въ двойное желѣзистое соединеніе, а затѣмъ уже въ KCN. Германія вывезла въ 1894 году 1,000 тоннъ, въ 1898 году 1,900 т. (по 2,050 м. за тонну) KCN главнымъ образомъ въ Трансвааль.

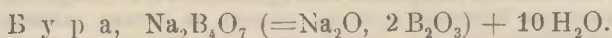
Хромовокислые калий и натрій.

Изъ хромистаго желѣзняка при прокаливаніи его съ содой и ѣдкой известью получается хромовокислый натрій, который выщелачиваютъ водой, обрабатываютъ сѣрною кислотой и опредѣленнымъ количествомъ хлористаго калия, и получаютъ такимъ образомъ трудно растворимый красный *двухромовокислый калий*, *хромтикъ* $K_2Cr_2O_7$. Теперь предпочитаютъ изготовлять хромовую соль натрія, легко растворимую и трудно подвергающуюся очищенію, но за то болѣе дешевую. Выщелоченный водой изъ сплава и нѣсколько сгущенный растворъ соли обрабатываютъ сѣрною кислотой до образованія двухромовокислой соли, причѣмъ сначала выкристаллизовывается глауберова соль, а затѣмъ при дальнѣйшемъ выпариваніи выпадаетъ чистая *двухромовонатріевая соль* $Na_2Cr_2O_7$ въ видѣ большихъ красныхъ кристалловъ. Средніе хромовокислые калий и натрій K_2CrO_4 и Na_2CrO_4 получаютъ изъ двухромовокислыхъ соединеній дѣйствіемъ на послѣднія ѣдкаго кали или натра.

Прежде производство хромовокислыхъ солей было сосредоточено исключительно въ Шотландіи, въ настоящее же время Германія изготовляетъ, а также и вывозитъ ихъ въ значительномъ количествѣ (Грисгеймъ, Леопольдсгалль, Альбертъ и К°). Соли хромовой кислоты употребляются какъ хорошее окислительное средство, напр., для полученія антрахиона; получающіеся при этомъ вслѣдствіе 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 Гѣхстѣ простымъ электролизомъ (безъ добавки химическихъ реактивовъ) маточныхъ растворовъ, подучившихся по окончаніи окисленія. Далѣе растворимыя хромовокислыя соли примѣняются для полученія хромовыхъ красокъ—желтаго и краснаго хромовокислаго свинца (*крона*) и зеленой окиси хрома; тощо также громадныя количества ихъ идутъ въ настоящее время на хромовое дубленіе кожи.

Марганцовокалиевую соль ($KMnO_4$) получаютъ, сплавляя пиролюзитъ съ ѣдкимъ натромъ и бертолетовой солью или селитрой, выщелачивая образовавшийся марганцовистокислый калий и насыщая растворъ угольной

кислотой, при чемъ осаждается перекись марганца, а въ растворѣ остается краснофіолетовая марганцовокаліевая соль. Растворъ фильтруютъ черезъ азбестъ и выпариваютъ до кристаллизаціи. Аналогичное превращеніе зеленой марганцовисто-каліевой соли предпочитаютъ теперь производить посредствомъ электрическаго тока. Электролизъ производится съ діафрагмой и въ анодномъ отдѣленіи получаютъ кристаллизацію марганцовокаліевой соли, тогда какъ въ катодномъ получается ѣдкое кали и водородъ (Новый Стассфуртъ). Марганцовокаліевая соль примѣняется, какъ окислительное, дезинфицирующее и бѣлящее средство.



Изъ давно извѣстныхъ тосканскихъ фумароль ежегодно добывается до 3000 т. борной кислоты, которая отправляется преимущественно въ Англію. Эта отрасль промышленности потеряла свое важное значеніе съ тѣхъ поръ, какъ въ Калифорніи было открыто большое озеро буры, въ Чилийскихъ Кордильерахъ были найдены большія залежи *боронатрокальцита* ($\text{Na}_2\text{O}, 2 \text{CaO}, 6 \text{B}_2\text{O}_3, 18 \text{H}_2\text{O}$) и въ послѣднее время въ Малой Азіи былъ открытъ *борокальцитъ* (*пандермитъ*) $\text{CaO}, 2 \text{B}_2\text{O}_3, \text{aq}$. Стассфуртъ также ежегодно доставляетъ 150 т. *борацита* ($6 \text{MgO}, 8 \text{B}_2\text{O}_3, \text{MgCl}_2$). Большинство нѣмецкихъ заводовъ буры, Гелль и Штамеръ (Кунгеймъ), а также заводы въ другихъ странахъ перерабатываютъ пандермитъ, который гораздо чище, чѣмъ богатый гипсомъ и поваренной солью боронатрокальцитъ. Означенные сырые матеріалы подвергаются обработкѣ кипяченіемъ съ содой съ прибавкой NaHCO_3 . Послѣ удаленія CaCO_3 , выкристаллизовывается нечистая бура, которую очищаютъ однократной, весьма медленной вторичной кристаллизаціей. Маточный растворъ отъ боронатрокальцита содержитъ много глауберовой соли. Свободная борная кислота $\text{B}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$, получается изъ борокальцита дѣйствіемъ на него соляной кислоты.

Бура примѣняется для полученія легкоплавкихъ стеколъ, эмалей, глазурей, красокъ для фарфора; при плавленіи и припаиваніи металловъ (какъ растворитель окисей металловъ), какъ подмѣсъ къ глянцовитому крахмалу; кромѣ того она перѣдко употребляется какъ консервирующее средство.

Соединенія барія.

Хлористый барій $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Исходнымъ матеріаломъ для полученія соединеній барія служитъ обыкновенный сѣрнистый барій (*тяжелый шпатъ*), который переводится предварительно въ хлористый барій. Хлористый барій большею частью готовится на старыхъ содовыхъ Леблановскихъ заводахъ въ прежнихъ содовыхъ печахъ съ помощью остающагося въ видѣ отброса при Вельдоновскомъ процессѣ раствора хлористаго кальція, а именно путемъ прокаливанія смѣси тонко измельченнаго тяжелаго шпата, угля и сгущеннаго хлористаго кальція. Работа ведется совершенно также, какъ и при полученіи соды по способу Леблана; смѣсь сплавляютъ въ ручной содовой печи при постоянномъ помѣшиваніи и получаютъ пористый сплавъ хлористаго барія (подобный содовому плаву), который состоитъ изъ хлористаго барія и сѣрнистаго кальція; выщелачиваніе этого плава производится по способу Шанкса.

Полученный при выщелачиваніи растворъ карбонизируютъ для удаленія небольшихъ количествъ сѣроводорода и выпариваютъ въ желѣзныхъ чренахъ до кристаллизаціи. Въ продажу хлористый барій поступаетъ въ кристаллическомъ, очищенномъ и прокаленномъ (безъ

водномъ) видѣ. Онъ служитъ для получения осажденнаго сѣрно-кислаго барія (blanc fixe въ минеральныхъ краскахъ) или азотно-кислаго барія. Остатки отъ выщелачиванія, содержащія сѣрнистый кальцій, могутъ быть, какъ и содовые остатки, переработаны на сѣру или сѣрно-ватисто-натровыя соли. Для производства минеральныхъ красокъ имѣетъ еще большее значеніе, чѣмъ чистый $BaSO_4$, смѣсь сѣрно-кислаго барія и сѣрнистаго цинка, такъ называемыя *Литпоновскія бѣлила*, которыя получаютъ осажденіемъ раствора сѣрнистаго барія посредствомъ свободнаго отъ желѣза сѣрно-кислаго цинка.

Бѣдкіи баритъ $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ получается въ водномъ растворѣ дѣйствіемъ на сѣрнистый барій окиси цинка отнимающей при этомъ сѣру.

Азотно-кислый барій, $Ba(NO_3)_2$ получаютъ при двойномъ разложеніи чилийской селитры съ хлористымъ баріемъ. Азотно-кислый барій довольно трудно растворимъ въ водѣ, а потому его можно очистить отъ поваренной соли промываніемъ и однократной кристаллизаціей. Эта соль, подъ названіемъ баритовой селитры, входитъ въ составъ различныхъ взрывчатыхъ веществъ; но преимущественно она примѣняется для получения *перекиси барія* BaO_2 . Азотно-кислый барій прокалываютъ въ гессенскихъ тигляхъ, конденсируя выдѣляющіеся при этомъ пары окисловъ азота; затѣмъ черезъ разбитую въ куски, очень пористую окись барія пропускаютъ при температурѣ $600^\circ - 700^\circ$ токъ сухого воздуха, лишеннаго углекислоты. Перекись барія служитъ матеріаломъ для получения перекиси водорода (примѣняющейся, для бѣленія), а также для получения кислорода.

Углекислый барій находится въ природѣ въ видѣ *витерита*, а искусственнымъ путемъ онъ получается при дѣйствіи на растворъ сѣрнистаго барія углекислоты (естественнаго происхожденія).

Хлоръ, хлорная известь и хлорноватокислыя соли.

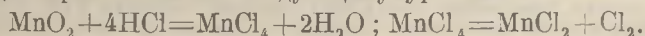
Производство хлора весьма тѣсно связано съ производствомъ Леблановской соды и еще до послѣдняго времени большая часть хлора и соединений, получаемыхъ изъ хлора, добывалась изъ соляной кислоты, получающейся при производствѣ сульфата. Но въ послѣднее время весьма усиленно развивается серьезный конкурентъ этого хлора въ видѣ электролиза хлористыхъ щелочей; послѣдній способъ вновь укрѣпляетъ изстари существовавшую связь между хлоромъ и щелочами. Всѣ попытки аммиачно-содового производства превратить хлоръ поваренной соли въ какой либо, имѣющій рыночную цѣнность, продуктъ не увѣнчались успѣхомъ; точно также получение хлора и соляной кислоты изъ хлористаго магнія оказывается неспособнымъ выдерживать конкуренцію съ электролитическимъ способомъ.

Хлоръ, открытый Шееле въ 1774-мъ году, только тогда получилъ практическое значеніе въ промышленности, когда удалось сгустить этотъ газъ, переведа его въ соединеніе, удобное для перевозки. Съ 1786 года въ Жавели близъ Парижа по указаніямъ Бертоле стали готовить Жавелеву воду дѣйствіемъ хлора на щелокъ изъ золы, но она вскорѣ съ 1799 г. уступила мѣсто твердой хлорной извести (Теннантъ въ Глазго). Съ тѣхъ поръ въ Англіи развилось значительное производство хлорной извести, удовлетворявшее большой спросъ на бѣлизныя соли со стороны хлопчатобумажной промышленности, и позже бумажнаго производства. На ряду съ хлорной известью, какъ окислитель, видное мѣсто занимаетъ хлорноватокалиевая (также и хлорноватонатріевая) соль, а въ производствѣ красокъ жидкій хлоръ. (Статистика см. стр. 66).

Хлоръ изъ соляной кислоты.

Превращеніе соляной кислоты въ хлоръ происходитъ посредствомъ окисленія ея богатыми кислородомъ соединеніями: какъ, напр. MnO_2 , PbO_2 , CrO_3 , $KMnO_4$, 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 рас-

пространенный до послѣдняго времени способъ Вельдона начашаетъ выходить изъ употребленія и въ Германіи въ большинствѣ случаевъ онъ уже оставленъ.

Способъ Вельдона

Залежи *пирролюзита* (перекиси марганца) встрѣчаются и въ Германіи, но болѣе богатая залежь его находится въ Испаніи и на Кавказѣ. Онъ употребляется, кромѣ добыванія хлора, еще для полученія брома, іода, марганцовокаліевой соли, ферромаганца, и въ стеклянномъ производствѣ. Кромѣ перекиси марганца онъ содержитъ въ значительныхъ количествахъ еще и другіе окислы марганца, углекислую известь и другія примѣси. Въ производствѣ хлора его расцѣпляютъ по содержанію въ немъ дѣйствующаго кислорода, т. е. того, который, реагируя съ соляной кислотой, образуетъ эквивалентное количество свободнаго хлора; кромѣ того желательнo по возможности полное отсутствіе въ немъ углекислыхъ солей и разныхъ окисловъ во избѣжаніе бесполезной затраты на нихъ соляной кислоты. Такъ какъ перекись марганца по способу Вельдона постоянно вновь регенерируется, то производство хлора происходитъ преимущественно насчетъ регенерированной перекиси марганца, представляющей мелкую илистую, кашицеобразную массу соединенія перекиси марганца съ ѣдкой известью; эта масса весьма легко реагируетъ съ соляной кислотой. Происходящія при этомъ неизбѣжно неогромныя потери матеріала возмѣщаются добавкой природнаго пирролюзита.

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, причемъ въ результатѣ получилась-бы сѣрнокислая марганецъ; но регенерированіе перекиси марганца изъ сѣрнокислаго марганца при помощи ѣдкой извести является невозможнымъ, вслѣдствіе малой растворимости образующагося при этомъ сѣрнокислаго 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 сосуды, составленные изъ 6—8 соединенныхъ между собою песчаниковыхъ или гранитныхъ плитъ, вышиной 3 метра и діаметромъ въ 2 метра. Въ крышкѣ имѣется нѣсколько отверстій; черезъ одно вводится перекись марганца, черезъ другое посредствомъ глиняной трубы соляная кислота, черезъ третье по трубѣ изъ песчаника, доходящей почти до дна, вводится водяной паръ, нагрѣвающій подъ конецъ жидкость до кипѣнія; изъ четвертаго отверстия черезъ глиняную трубу отводится хлоръ. На днѣ сосуда находится кранъ, который служитъ для удаленія раствора хлористаго марганца: послѣдній течетъ изъ ряда хлоровыдѣлителей по крытому цементному жолобу въ общій сборный цементированный бассейнъ. Когда работаютъ съ естественнымъ пирролюзитомъ, который вводится въ видѣ кусковъ, то въ хлоровыдѣлители вставляются еще дырчатое дно изъ песчаника; при работѣ же съ регенерированной перекисью марганца такое добавочное дно излишне.

Очень употребительны небольшіе хлоровыдѣлители изъ обожженной глины (рис. 54). *A*—отверстіе, черезъ которое вводится пирролюзитъ; *B*—отверстіе, для выхода хлора; *C*—для соляной кислоты; *D*—для водяного пара; *E*—отверстіе для вытекающаго марганцоваго раствора; *F*—рѣшетчатое дно. Для выключенія одного изъ хлоровыдѣлителей изъ системы, газопроводы (для хлора) снабжены водяными запорами, наиболѣе простая конструкція которыхъ представлена на рис. 55. Между главнымъ проводомъ *A* и боковой газопроводной трубой *B* находится *U*-образная труба, соединенная съ *A* и *B* при сеѣ посредствомъ водянаго запора. Если хотятъ выключить хлоровыдѣлитель, оканчивающійся трубой *B*, то черезъ трубку *e*, снабженную воронкой и запираемую внизу пробкой *f*, вводятъ въ *d* воду. Если затѣмъ погрѣбается вновь установить соединеніе, то выпускаютъ воду черезъ отверстие *f*.



Рис. 54.

Сначала наполняют хлоровыдѣлители соляной кислотой, затѣмъ медленно приливаютъ Вельдоновскій иль. Точка же начинается равномерное выдѣленіе хлора, которое доводится до конца нагрѣваніемъ водянымъ паромъ. Если соляная кислота достаточно концентрирована, минимумъ 16°Б, то нуженъ только небольшой ея избытокъ для полного разложенія перекиси марганца. При высокихъ цѣнахъ на соляную кислоту охотнѣе теряютъ немного перекиси марганца, чѣмъ соляной кислоты.

Потеря перекиси марганца, составляющая 1½—3 части на 100 частей хлорной извести, возмѣщается естественнымъ пиролизомъ, который перерабатывается въ отдѣльныхъ хлоровыдѣлителяхъ.

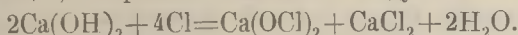


Рис. 55.

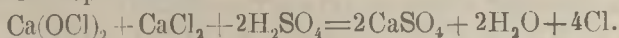
Жидкій хлоръ. Концентрированный, почти чистый Вельдоновскій хлоръ, можетъ служить для приготовления жидкаго хлора. Собранный въ газгольдеръ надъ растворомъ CaCl_2 (хлоръ въ немъ почти не растворимъ), газъ сжижается посредствомъ желѣзныхъ нагнетательныхъ насосовъ подъ давлениемъ въ 12 атмосферъ въ желѣзныхъ трубахъ, охлаждаемыхъ водой; находящеся въ хлорѣ въ видѣ примѣси воздухъ и газообразный ClN уходятъ при этомъ черезъ вентиль (Рейнау); или же сжижаютъ хлоръ посредствомъ сильного охлажденія до -50° , достигаемаго испареніемъ угольной кислоты, при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи (Кунгеймъ). Зеленая жидкость, кипящая при -35° , разливается въ стальные бутылки вместимостью въ 60 кгр., которыя не поддаются дѣйствию сухого хлора. Жидкій хлоръ примѣняется въ большихъ количествахъ на заводахъ красокъ для хлорирования, а также для бѣленія въ отдѣльныхъ отдѣленіяхъ.

Хлорная известь, бѣлильная известь.

Ѣдкая известь поглощаетъ на холоду хлоръ и образуетъ хлорноватистокислый кальцій, хлористый кальцій и воду:



Продуктомъ реакціи является хлорная известь, состоящая изъ смѣси указанныхъ трехъ веществъ. При теоретическомъ ходѣ процесса она должна содержать 49% хлора. Чистая хлорная известь, при дѣйствіи на нее избытка кислоты, даетъ обратно весь свободный хлоръ, который былъ затраченъ на ея образованіе:



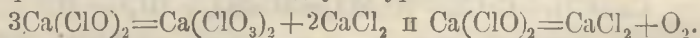
Тотъ хлоръ, который можетъ быть снова выдѣленъ изъ хлорной извести дѣйствіемъ кислотъ и есть „дѣйствующій“ хлоръ, содержаніе котораго опредѣляетъ достоинство данного образца хлорной извести. Кислоты, взятые въ недостаточномъ количествѣ (кромѣ соляной), выдѣляютъ изъ разбавленныхъ растворовъ хлорной извести только хлорноватистую кислоту (улетучивающуюся съ парами воды), бѣлящія свойства которой равносильны дѣйствию 4-хъ атомовъ хлора: Cl_2O или $2\text{HClO} = 4\text{Cl}$.

Въ дѣйствительности хлорная известь, добытая въ малыхъ количествахъ при самыхъ благоприятныхъ условіяхъ содержитъ не болѣе 42—45% хлора. Заводская же хлорная известь содержитъ по большей части 34%—36% дѣйствующаго хлора. Какъ во многихъ случаяхъ, такъ и здѣсь химическій процессъ не доходитъ до конца; часть ѣдкой извести не вступаетъ въ реакцію съ хлоромъ, и содержится въ хлорной извести въ видѣ основнаго хлористаго кальція $\text{CaCl}(\text{OH})$ или основной хлорноватистокальціевой соли $\text{Ca} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{matrix}$. Это обстоятельство объясняетъ тотъ фактъ, что хлорная известь мало распыляется на воздухъ, и что ея бѣлящія составныя части съ трудомъ могутъ быть вполне извлечены изъ нея водой. Вопросъ о томъ,

какую собственно формулу слѣдуетъ приписать хлорной извести: дуалистическую $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2$ или унитарную $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{matrix}$, —имѣть чисто теорическое значеніе, а потому мы и не будемъ на немъ останавливаться.

Заводское полученіе хлорной извести. По возможности чистая жженная известь гасится такъ, чтобы гидратъ содержалъ до 4% лишней воды; совершенно безводный гидратъ извести поглощаетъ хлоръ медленно, излишекъ же воды вызываетъ образованіе комковъ. Известь раскладываютъ слоемъ въ 7—10 см. толщины на днѣ свинцовыхъ камеръ (высотой въ ростъ человѣка и длиной до 20 метровъ); для увеличенія поверхности слоя извести, на немъ дѣлаются борозды. Дно камеры дѣлается большей частью изъ асфальтированныхъ кирпичей, обложенныхъ кругомъ песчаниковыми плитами, на которыхъ устанавливаются свинцовыя стѣны камеръ съ крышей. Еще лучше и не дороже устраивать стѣнки изъ песчаниковыхъ плитокъ, покрытыхъ асфальтомъ (но не пропитанныхъ дегтемъ). Входы въ камеры закрываются асфальтированными желѣзными панелями и всѣ отверстія и щели закупориваются при помощи каучуковыхъ лентъ и асфальта. Хлоръ вводятъ черезъ глиняную, снабженную отверстиями, трубу, доходящую до половины высоты камеры, причѣмъ отверстіе для выхода воздуха открыто; когда же хлоръ вытѣснитъ изъ камеры весь воздухъ, то отверстіе для воздуха закрываютъ: хлоръ осѣдаетъ на дно камеры и поглощается известью сначала быстро, а затѣмъ медленно. Нужно особенно внимательно слѣдить за тѣмъ, чтобы температура не поднималась 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 хлоровыдѣлителей, вводится въ камеру и оставляется на 12—24 часа до окончанія реакціи. Въ Германіи обыкновенно не пережѣшиваютъ при этомъ извести. Чтобы сдѣлать возможнымъ входъ въ камеру безъ вреда для здоровья, — ее предварительно вентилируютъ посредствомъ сильнаго воздушнаго мѣха Рута. Оставшееся непоглоченнымъ небольшое количество хлора, по его удаленіи изъ камеры, можетъ быть употреблено для производства бертолетовой соли (Ауссиягъ). Готоная хлорная известь запаковывается въ самыхъ камерахъ въ деревянные 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.

Хлорная известь, бѣлый, сухой порошокъ, не можетъ быть долго сохраняема безъ измѣненія, количество „дѣйствующаго“ хлора въ ней со временемъ постепенно надаетъ. Такое измѣненіе медленно всего протекаетъ въ темнотѣ и на холоду ($\frac{1}{4}\%$ — $\frac{1}{2}\%$ потери въ мѣсяцъ); на солнечномъ же свѣту идетъ быстрое разложеніе съ образованіемъ кислорода. Еще менѣе устойчивымъ является растворъ хлорной извести, который при нагреваніи разлагается согласно двумъ уравненіямъ:



Хлорная известь примѣняется для бѣленія, для дезинфекціи, для вытравленія при печатаніи тканей и для приготовленія хлороформа. Чтобы достигнуть энергичнаго и быстрого бѣленія къ ней прибавляютъ кислоты; сама же по себѣ, въ особенности въ разбавленномъ водномъ растворѣ, при доступѣ воздуха она дѣйствуетъ медленно и умѣренно.

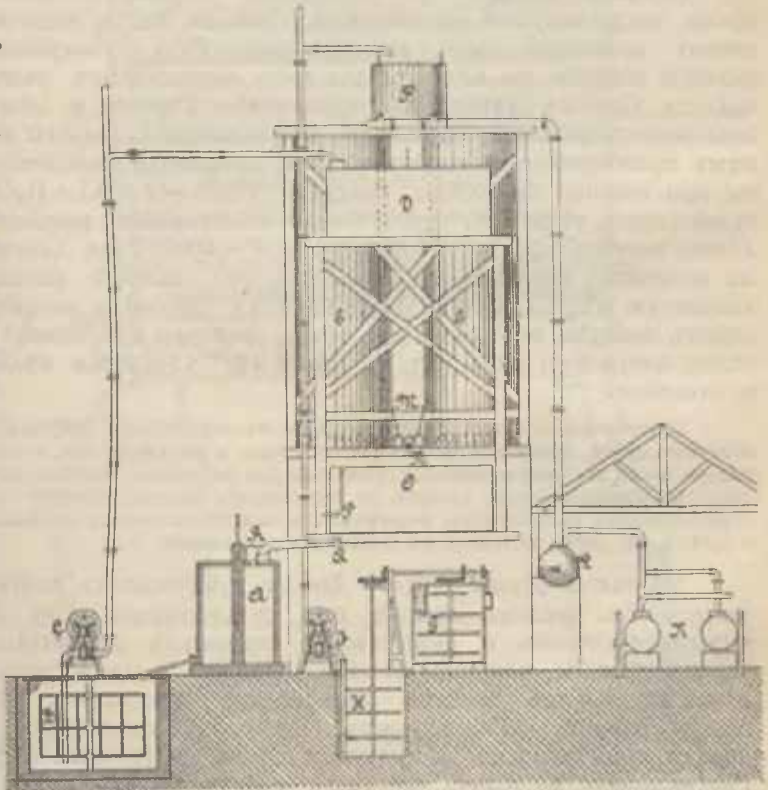
Содержаніе бѣлильной извести обыкновенно выражается въ процентахъ „дѣйствующаго хлора“; во Франціи, а также въ Германіи употребляются градусы Гей-Люссака, которые выражаютъ число литровъ газообразнаго хлора, выдѣляющагося изъ одного килограмма хлорной извести при дѣйствіи на послѣднюю кислотъ. Содержаніе въ 36% соответствуетъ 113½ градусамъ Гей-Люссака. Количество „дѣйствующаго“ хлора въ хлорной извести опредѣляютъ, прибавляя къ раствору послѣдней растворъ іодистаго калия, подкисляя затѣмъ и титруя выдѣлившейся іодъ сѣрноватистокислымъ натріемъ, или же титруя хлорную известь въ щелочномъ растворѣ мышьяковистой кислотой.

Кромѣ хлорной извести въ болѣе рѣдкихъ случаяхъ примѣняются другія бѣлящія жидкости; притомъ ихъ обыкновенно готовятъ въ томъ же самомъ мѣстѣ, гдѣ онѣ и

потребляются. При пропускании хлора въ растворъ поташа получается растворъ хлорноватистаго и хлористаго калия — „Жанелева вода“, съ растворомъ соды получается — вода „Дабаррака“ — растворъ хлорноватистаго и хлористаго натрия. Последнюю бѣлизную жидкость получаютъ также двойнымъ разложениемъ хлорной извести съ сѣрнистымъ натріемъ. Растворъ бѣлизной алюминиевой соли получается при пропускании хлора въ растворъ алюмината натрия или же путемъ двойнаго разложенія раствора хлорной извести съ растворомъ сѣрнистаго глинозема; образующійся при этомъ гипсъ отфильтровываютъ (бѣлизная жидкость Вильсона). Хлорноватистокислая соль алюминія быстро отбѣливаетъ и въ среднемъ растворѣ безъ прибавленія кислоты, вслѣдствіе быстро ея разложенія; тоже самое замѣчается и относительно бѣлизной магнезій, которая можетъ быть получена только въ растворѣ.

Регенерированіе перекиси марганца по способу Вельдона.

Переработка растворовъ хлористаго марганца, выпускаемыхъ изъ хлоровыдѣлителей, оказалась необходимой не только въ виду безвозвратной потери перекиси марганца, цѣны на которую со временемъ постепенно все болѣе и болѣе возрастали, но и вслѣдствіе того значительнаго вреда, который претерпѣвали окрестности бѣлизныхъ заводовъ, благодаря содержанію въ этихъ марганцевыхъ растворахъ хлора и соляной кислоты. Какъ извѣстно, бѣлый гидратъ закиси марганца на воздухѣ окисляется, переходя въ бурый гидратъ окиси; Вельдону же въ 1866-мъ году удалось достигнуть быстро и полнаго окисленія гидрата закиси марганца въ перекись марганца въ присутствіи основаній, напр., ѣдкой извести. Принципъ способа Вельдона состоитъ въ слѣдующемъ: кислые марганцовые растворы нейтрализуютъ для выдѣленія Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и т. д., осаждаютъ такимъ избыткомъ извести, чтобы образовался осадокъ, содержащій 1 мол. $Ca(OH)_2$ на 2 молекулы $Mn(OH)_2$, затѣмъ продуваютъ воздухъ и отдѣляютъ соединеніе перекиси марганца съ окисью кальція отъ раствора хлористаго кальція, который выпускается вонъ изъ завода.



На рис. 56 (по Лунге) изображенъ весьма совершенный съ технической точки зрѣнія и принятый всоуду на практикѣ аппаратъ Вельдона. Растворы марганца, вытекающіе изъ хлоровыдѣлителей А въ сборный бассейнъ В (см. стр. 114) нейтрализуются въ послѣднемъ $CaCO_3$ и затѣмъ перекачиваются насосомъ С въ желѣзные отстойные ящики D, откуда отстоявшій прозрачный растворъ хлористаго марганца вмѣстѣ съ промывными

Рис. 56.

водами поступает въ желѣзную башню для окисленія Е, высота которой достигаетъ 10 метровъ, а поперечникъ 2-хъ метровъ. Въ этой башнѣ растворъ нагревается паромъ до 55°; затѣмъ къ нему прибавляютъ изъ Г известковаго молока, — которое готовится въ ГН и накачивается насосомъ Л—въ определенномъ количествѣ, и вдуваютъ воздухъ при помощи двойной воздухоудки К съ воздушнымъ котломъ И, черезъ трубу, оканчивающуюся многими отверстиями и доходящую до дна башни. Для наблюденія за ходомъ окисленія берутъ частыя пробы содержимаго башни и титруютъ все болѣе и болѣе чернѣющей осадокъ растворомъ закиси желѣза и марганцовокалевой 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, имѣющей составъ MnO_2, CaO , даетъ съ $6HCl—2Cl$, если же составъ осадка будетъ $2MnO_2, CaO$, то онъ выдѣляется съ $10HCl—4Cl$. При наиболѣе благоприятныхъ условіяхъ удается получить $2MnO_2, CaO$, т. е. кислую известковую соль перекиси марганца (въ отсутствіи извести получается $Mn_2O_3 = MnO_2, MnO$), причемъ на 1 мол. $MnCl_2$ надо прибавить $1\frac{1}{2}$ мол. $Ca(OH)_2$. Окисленіе длится 4—5 часовъ; одинъ опытный рабочий можетъ свободно провести всю эту операцію, включая и пробы Вельдоновскаго ила. Часто случается, что осадокъ получается краснымъ вмѣсто чернаго, вследствие образованія оксида Mn_2O_4 , или же при слишкомъ быстромъ прибавленіи извести и слишкомъ высокой температурѣ получается очень густая масса; такія неправомерности въ ходѣ регенерации перекиси марганца весьма трудно поддаются исправленію. Замѣчательно то обстоятельство, что для правильнаго теченія процесса необходимо присутствіе раствора хлористаго кальция. Весь осадокъ Вельдоновскаго ила поступаетъ изъ башни по MN въ отстойный бассейнъ O, въ которомъ растворъ хлористаго кальция, съ содержаніемъ около 70% всего количества хлора, отдѣляется отъ осадка и выпускается вонъ, илѣстый же осадокъ по промываніи его водою перетекаетъ по QR въ хлоровыдѣлители. Способъ этотъ даетъ возможность вполне регенерировать перекись марганца.

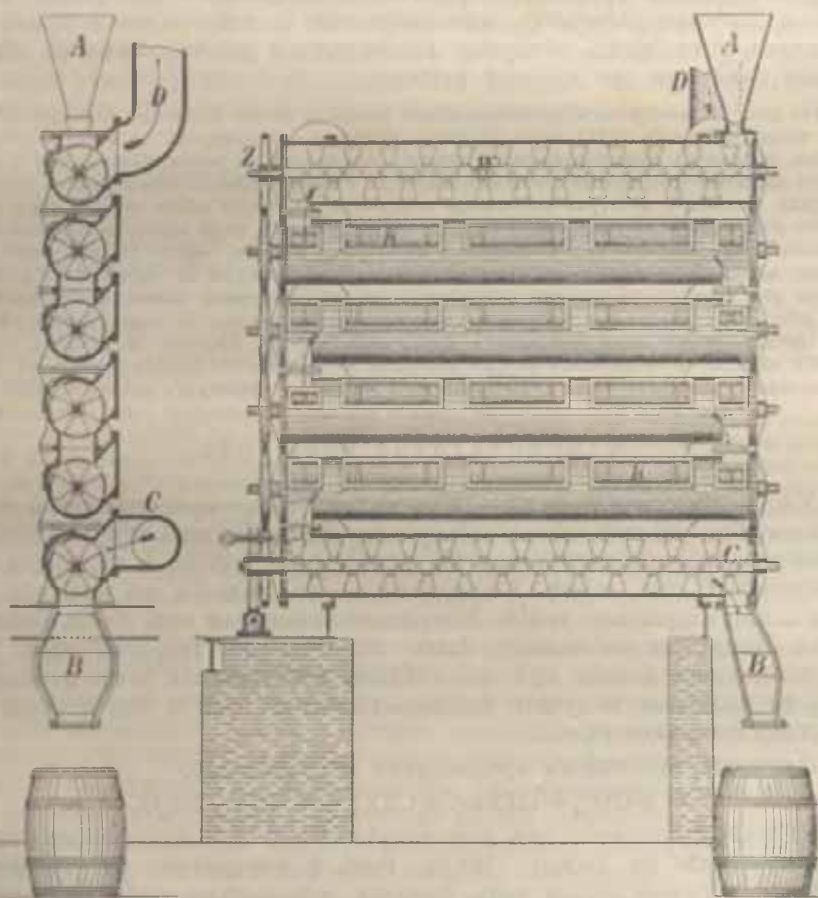
Способъ Дикона.

Способъ Вельдона регенерировать марганецъ былъ созданъ въ то время, когда соляная кислота имѣла весьма малую рыночную цѣнность и потому возможно было терять около 70% употребленной въ дѣло соляной кислоты въ видѣ илѣ для чего непригоднаго раствора хлористаго кальция. Способъ Дикона или правильнѣе Гертнера и Дикона (1870) даетъ возможность утилизировать весь хлоръ соляной кислоты и дѣлаетъ излишнимъ примѣненіе перекиси марганца, производя окисленіе соляной кислоты при помощи кислорода воздуха: $2HCl + O = 2Cl + H_2O$. Это окисленіе происходитъ только въ присутствіи нѣкоторыхъ контактныхъ веществъ, лучше всего хлористой мѣди, при 370°—400°. Роль хлористой мѣди, весьма возможно, состоитъ въ томъ, что она сначала распадается на полухлористую мѣдь и хлоръ, полухлористая же мѣдь соединяется съ кислородомъ воздуха въ хлорокись мѣди, которая съ соляной кислотой даетъ опять хлористую мѣдь и т. д. Выше 420° хлористая мѣдь начинаетъ улетучиваться.

Первоначально способъ этотъ состоялъ въ слѣдующемъ: кирпичи, раздробленные до величины орѣха, пропитывались хлористой мѣдью и высушивались, а затѣмъ были загружены на полки въ особую башню, служившую для разложенія. Выдѣляющаяся изъ сульфатной печи газообразная соляная кислота, не подвергалась предварительному поглощенію водою, 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

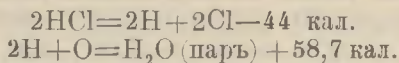
печей поглощают водой обыкновеннымъ способомъ и затѣмъ выдѣляютъ изъ концентрированной водной соляной кислоты газообразную кислоту, приливая постепенно къ первой 60-градусную сѣрную кислоту. Пропуская черезъ этотъ растворъ струю воздуха можно выдѣлать всю газообразную соляную кислоту; сѣрную же кислоту выпариваютъ и такимъ образомъ регенерируютъ. Хотя способъ въ такомъ видоизмѣненіи является нѣсколько болѣе сложнымъ, но за то получается равномерный токъ чистой газообразной соляной кислоты, при переработкѣ которой контактная масса остается долгое время дѣйствующей. Но надо замѣтить, что окисленіе соляной кислоты при помощи контактной массы никогда не бываетъ полнымъ. Токъ хлора, выходящій изъ «башни разложенія» содержитъ еще значительныя количества неразложенной соляной кислоты, а потому его пропускаютъ черезъ промывную башню съ растворомъ хлористаго кальція (который легко растворяетъ HCl , но не Cl_2), такъ что опять получается жидкая соляная кислота, которая можетъ быть примѣнена для другихъ цѣлей, напр. для Вельдоновскаго способа.



Ри . 57.

Возможно ли, тщательно регулируя температуру процесса и подвергая дальнейшей очисткѣ соляную кислоту, сдѣлать способъ Дикона настолько же совершеннымъ, какъ это удалось сдѣлать со способомъ получения сѣрнаго ангидрида, вопросъ еще нерѣшенный. Диконовскій процессъ

требуеть сначала притока ви́шней тепловой энергіи, но самъ по себѣ онъ экзотермиченъ:



Итого при образованіи 2Cl (71 гр.) выдѣляется 14,7 кал.

Весьма возможно, что теплота, выдѣляющаяся при этой реакціи, вызываетъ обратное направленіе реакціи, чего, конечно, должно избѣгать соотвѣтственнымъ измѣненіемъ условій реакціи.

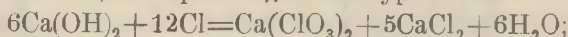
Освобожденный отъ соляной кислоты и высушенный въ особой башнѣ токомъ сѣрной кислоты Диконовскій хлоръ всегда сильно разбавленъ азотомъ и кислородомъ, такъ что хлора содержится въ немъ не болѣе 8—10% по объему и потому онъ не пригоденъ для производства хлорной извести въ обыкновенныхъ, употребляемыхъ для этой цѣли, камерахъ. Газенклевѣру удалось поборотъ и это неудобство; для производства хлорной извести уже нѣсколько лѣтъ примѣняются въ Штольбергѣ и Рейнау, а также и въ другихъ, кромѣ Германіи, странахъ *цилиндрическіе аппараты* завода Rhénania, которые работаютъ автоматически и непрерывно и кромѣ того устраняютъ тотъ вредъ, которому подвергаются рабочіе, имѣющіе дѣло со старыми камерами для хлорной извести.

На рис. 57 изображенъ цилиндрическій аппаратъ завода Rhénania. Онъ состоитъ изъ шести, расположенныхъ другъ надъ другомъ, чугунныхъ цилиндровъ въ 4 метра длины въ которыхъ вращаются транспортирующіе шнеки, насаженные на горизонтальныя оси и приводимые въ движеніе при помощи зубчатыхъ колесъ Z. Гашеная известь забрасывается черезъ А въ верхній цилиндръ и оттуда постепенно передвигается сверху внизъ черезъ всѣ 6 цилиндровъ по направленію стрѣлокъ при помощи транспортеровъ, тогда какъ газообразный хлоръ, поступающій въ аппаратъ при С движется на встрѣчу извести; черезъ D выдѣляются газы, лишenne хлора. Хлорная известь поступаетъ въ сборный сосудъ В, снабженный заслонкой, откуда ее отъ времени до времени выпускаютъ въ подставленныя бочки. Какъ цилиндры, такъ и мѣшалки сдѣланы изъ чугуна и покрыты особымъ лакомъ, не поддающимся дѣйствию хлора; составъ этого лака составляетъ фабричный секретъ. Крышки К служатъ для исправленія какихъ либо заминковъ внутри аппарата. Аппаратъ этотъ можетъ работать только съ разбавленнымъ хлорнымъ газомъ, Вельдоновскій же хлоръ дѣйствуетъ слишкомъ энергично.

Хлорноватокаліевая соль.

Хлорноватокислый калий—Вертолетова соль—приготавливается въ настоящее время большей частью электролитическимъ путемъ, а кромѣ того производится Диконовскаго хлора въ известковое молоко и переводомъ образовавшагося при этомъ хлорноватокислаго кальція въ калиевую соль при помощи хлористаго калия. Хлорноватокальціевая соль очень расплывчата на воздухѣ и не можетъ быть получена въ твердомъ видѣ. Такъ какъ известковое молоко при постоянномъ взбалтываніи легко поглощаетъ хлоръ, то возможно получать хлорноватокислыя соли и при помощи разбавленнаго хлорнаго газа.

Процессъ въ общемъ происходитъ по уравненію:



быстрѣ всего протекаетъ онъ при нагрѣваніи и при небольшомъ избыткѣ хлора, медленнѣе на холоду. Но въ томъ и въ другомъ случаѣ сначала образуется хлорноватистая соль, которая небольшимъ избыткомъ свободной кислоты быстро разлагается на хлористую и хлорноватую соль:



Полученіе. Хлоръ, получаемый по способу Дикона, пропускается при постоянномъ помѣшиваніи въ чугунные цилиндры съ известковымъ молокомъ, снабженные мѣшалками,

до наступленія розовой окраски (зависящей отъ образования марганцово-кальціевой соли); теплота, выдѣляющаяся вълѣдствіе быстрого поглощенія хлора, нагреваетъ жидкость до 40-50° и ускоряетъ образованіе хлорноватокальціевой соли. Къ нейтрализованному и профильтрованному раствору прибавляютъ хлористый калий, причемъ выкристаллизовывается хлорноватокальціевая соль. Выпаривая маточный растворъ и охлаждая его при помощи холодильныхъ машинъ, вызываютъ дальнѣйшую кристаллизацию бертолетовой соли; остающаяся послѣ этой кристаллизации въ маточномъ растворѣ соль (около $\frac{1}{4}$ всего количества) можетъ быть еще использована въ видѣ хлора, разлага ея соляной кислотой. Иногда известковое молоко съ выгодою замѣняютъ магнезіальнымъ. Сырая хлорноватокальціевая соль перекристаллизовывается изъ горячей воды и поступаетъ въ торговлю, свободная отъ хлористаго калия. Для приготовления 1 ч. хлорноватокальціевой соли надо въ 7 разъ больше хлора, чѣмъ для 1 ч. хлорной извести; изъ вводимаго въ реакцію хлора уходитъ съ маточнымъ растворомъ теоретически $\frac{5}{6}$, а въ дѣйствительности еще большее его количество.

Хлорноватонатріевая соль, NaClO_3 , въ настоящее время также получается въ большомъ количествѣ, хотя ее трудно выдѣлять въ твердомъ видѣ, такъ какъ она легко растворима въ водѣ. Насытивъ известковое молоко хлоромъ, къ раствору прибавляютъ NaCl и даютъ сначала выкристаллизоваться CaCl_2 ; потомъ осаждаютъ изъ маточнаго раствора остающуюся въ немъ известь въ видѣ сѣрнокислой извести, прибавляя глауберовой соли, и при помощи кристаллизации отдѣляютъ хлорноватонатріевую соль отъ NaCl .

Хлорноватокальціевая и натріевая соли служатъ въ качествѣ окислителей при печатаніи тканей, при приготовленіи красокъ и „шведскихъ“ спичекъ. Затраченный на полученіе ихъ хлоръ содержится въ нихъ въ видѣ легко утилизируемаго кислорода. Для многихъ цѣлей предпочитаютъ натріевую соль, благодаря ея легкой растворимости.

Другіе источники для хлора и соляной кислоты.

Въ тѣсной связи съ развитіемъ амміачносодоваго производства стоитъ задача полученія хлора и соляной кислоты изъ отбросовъ этого производства, растворовъ хлористаго кальція или хлористаго аммонія. Множество патентовъ, взятыхъ Сольвеемъ и его сотрудниками за послѣднія три десятилѣтія, указываютъ на то оживленіе, которое господствуетъ въ этой области.

Сольвей, напр., предлагаетъ получать хлоръ, накаливая хлористый кальцій съ кремневой кислотой или глиной въ струѣ воздуха. Мондъ выдѣляетъ твердый хлористый аммоній, охлаждая его растворъ при помощи холодильныхъ машинъ (маточный же растворъ, содержащій еще NH_4Cl и NaCl , снова возвращается въ производство). Твердый NH_4Cl испаряютъ и въ диссоциированномъ видѣ при 300° пропускаютъ надъ MgO (+ KCl), причемъ HCl удерживается въ видѣ MgCl_2 , а NH_3 уходитъ дальше. MgCl_2 затѣмъ накаливаютъ въ струѣ воздуха и превращаютъ въ MgO и Cl_2 . Такимъ образомъ основная цѣль Монда—перевести, являющійся въ видѣ отброса при амміачносодовомъ процессѣ, хлоръ прежде всего въ хлористый магній, но это пытались сдѣлать и проще, разлагая растворы хлористаго аммонія при помощи MgO и CaO . Хотя въ Виннингтонѣ одна фабрика и работаетъ по способу Монда, но какъ этотъ способъ, такъ и другіе, направленные къ утилизациі хлора амміачнаго процесса, не могутъ похвалиться крупнымъ успѣхомъ.

Съ другой стороны бесполезное выбрасываніе вонъ тѣхъ 200—300 мил. кгр. хлористаго магнія, которые ежегодно уносятся въ рѣки съ послѣдними маточными растворами стасефуртскихъ заводовъ (стр. 99), настоятельно указываетъ на необходимость утилизировать тѣмъ или другимъ способомъ этотъ хлоръ. Хлористый магній сравнительно легко разлагается при выпариваніи водныхъ растворовъ его съ выдѣленіемъ соляной кислоты; но въ видѣ соляной кислоты выдѣляется только около половины хлора, между тѣмъ какъ въ остаткѣ получается бѣдная водой хлорокись магнія. Послѣдняя вполне разлагается въ струѣ водяного пара на соляную кислоту и магнезію. Съ другой стороны безводный хлористый магній или хлорокись магнія, при накаливаніи въ струѣ воздуха, выдѣляютъ хлоръ, но полное выдѣленіе достигается только тогда, когда масса остается пористой, а не плавится. Этотъ процессъ впервые былъ примѣ-

нецъ въ большомъ размѣрѣ Вельдонъ-Пехинеемъ въ Салиндрѣ (Южная Франція), чтобъ утилизовать маточные растворы находящихся тамъ морскихъ соляныхъ промысловъ (стр. 60). Въ теченіе многихъ лѣтъ тамъ получали хлоръ изъ хлористаго магнія, а изъ хлора хлорноватокаліевую соль, но производство оказалось невыгоднымъ и оно затѣмъ было оставлено.

Нѣсколько позднѣе той-же цѣлью задались два стассфуртскихъ завода. Въ Новомъ Стассфуртѣ съ 1900 г. разлагаютъ хлористый магній или хлорокись магнія въ муфельныхъ печахъ съ двумя лежащими другъ надъ другомъ подами. На верхнемъ поду сгущенный растворъ выпариваютъ досуха и затѣмъ разлагаютъ его накаливая на нижнемъ поду въ струѣ воздуха. Нагрѣваніе производится снаружи, такъ что топочные газы не перемѣшиваются съ муфельными. Смѣсь газовъ, выходящая изъ муффеля, имѣетъ такой-же составъ, какъ и хлоръ, получаемый по способу Дикона. Изъ смѣси выдѣляютъ хлористоводородный газъ, который поступаетъ въ продажу въ качествѣ чистой концентрированной водной соляной кислоты, а изъ разбавленнаго хлора готовятъ хлорновато-каліевую соль. Способъ этотъ имѣетъ значеніе благодаря тому, что стоитъ въ связи съ полученіемъ поташа по магнезійному способу (ср. стр. 100).

Еще легче удастся полученіе изъ хлористаго магнія одной соляной кислоты, какъ это съ большимъ успѣхомъ производится въ Леопольдсгаллѣ. Сгущенный растворъ хлористаго магнія смѣшиваютъ съ окисью магнія и формуютъ эту смѣсь въ твердыя плитки хлорокиси магнія съ среднимъ составомъ 40% $MgCl_2$, 10% MgO и 48% воды. Плитки рядъ ми укладываютъ въ шахтенную шамотовую печь и накашиваютъ при помощи нижней топки, причемъ въ избыткѣ впускается водяная паръ. Плитки постепенно спускаются все ниже и выдѣляютъ большую часть своего хлора въ видѣ соляной кислоты, свободной отъ хлора, но сильно разбавленной топочными газами; ее сгущаютъ въ обыкновенныхъ конденсационныхъ башняхъ токомъ воды. Твердый остатокъ, съ содержаніемъ 85% MgO и 15% $MgCl_2$, размалывается, выщелачивается водой, обжигается и снова отчасти вводится въ производство для приготовленія новаго количества хлорокиси магнія. Ту часть магнезій, которая уже не возвращается назадъ въ производство, пробовали примѣнять для разныхъ цѣлей, напр., для увеличенія твердости дерева (кейлотитъ). Но и этотъ способъ врядъ ли можетъ разсчитываться въ будущемъ на болѣе обширное примѣненіе.

Полученіе хлора изъ соляной кислоты дѣйствіемъ азотной—задача старая, вызвавшая въ послѣднее десятилѣтіе большое число новыхъ патентовъ. Суть реакціи состоитъ въ слѣдующемъ: $HNO_3 + 3HCl = 2Cl + NOCl + 2H_2O$. Въ присутствіи сѣрной кислоты можно избѣжать образованія хлористаго нитрозила: $2HNO_3 + 2HCl = 2Cl + N_2O_4 + 2H_2O$. Окислы азота можно снова перевести въ азотную кислоту. Примѣненіе этого способа въ большихъ размѣрахъ не дало успѣшныхъ результатовъ.

Электролизъ.

Съ недавнихъ поръ хлоръ, хлорную известь и одновременно щелочи, точно также какъ и хлорноватокаліевую и — натріевую соли стали добывать электролизомъ хлористаго калия и натрія.

Когда черезъ водный растворъ какой нибудь соли проходитъ электрическій токъ, то ея составныя части, іоны, заряженные электричествомъ, направляются къ электродамъ, напр., положительный іонъ мѣднаго купороса Cu —къ катоду, гдѣ онъ отдаетъ свой + зарядъ или воспринимаетъ равное количество — отрицательнаго электричества и выдѣляется въ видѣ металлической мѣди; отрицательный же іонъ (SO_4) идетъ къ аноду, гдѣ онъ появляется въ видѣ сѣрной кислоты и кислорода. Вѣдѣствіе различія въ скоростяхъ передвиженія іоновъ одновременно происходитъ медленное перемѣщеніе электролитовъ по большей части въ направленіи къ катоду. Если анодъ сдѣланъ изъ мѣди, то онъ принимаетъ участіе въ реакціи; аніонъ SO_4 не выдѣляется въ свободномъ видѣ, а переводитъ Cu въ $CuSO_4$. Если

растворъ очень слабъ и напряженіе тока велико, то одновременно происходитъ и разложеніе воды. Первичный процессъ часто сопровождается вторичными; растворъ поваренной соли сначала распадается на Na и Cl; но на катодѣ вмѣсто Na появляются водородъ и ѣдкій натръ; хлоръ же превращаетъ диффундирующій по направленію къ аноду ѣдкій натръ—въ хлорноватистую и хлорноватую соли.

Въ 1859 г. Гитторфъ показалъ, что электролитическіе іоны тождественны съ атомами и атомными группами (радикалами), съ которыми мы имѣемъ дѣло при химическихъ реакціяхъ; такимъ образомъ возникла новая электрохимическая теорія, согласно которой основанія, кислоты и соли, легко вступающія въ реакціи и въ то же время обыкновенно являющіяся прекрасными проводниками тока, состоятъ изъ двухъ составныхъ частей—положительной и отрицательной, т. е. іоновъ. По закону Фарадея во всѣхъ іонахъ на каждую атомность приходится зарядъ одинаковаго количества + или — электричества. Для выдѣленія 1 гр. H нуженъ затрата 96500 кулоновъ или 96500 амперовъ въ 1 сек.; столько же нужно для выдѣленія 108 гр. Ag, или 31,7 гр. Cu изъ окиснаго соединенія или 63,4 гр. изъ закиснаго соединенія. Но заряды удерживаются различными іонами съ различной „силой“ (Гельмгольцъ) или съ различной „питтесивностью“ (Лебланъ). Общій запасъ электрической энергіи въ нихъ неодинаковъ; послѣдняя есть произведеніе силы тока (въ амперахъ) на напряженіе (въ вольтахъ). Мѣрой электрической энергіи служитъ *вольтъ-амперъ* или *ваттъ*, равный 0,24 малымъ калоріямъ или *килоуаттъ*, отвѣчающій 0,24 большимъ калоріямъ. Напряженіе, т. е. давленіе, подъ которымъ токъ проходитъ черезъ электролитъ, отчасти идетъ на преодоленіе сопротивленія цѣпи (переходъ въ теплоту), другая-же часть расходуется на преодоленіе противоположнаго напряженія со стороны выдѣлившихся на электродахъ продуктовъ распада, которое обнаруживается въ поляризиціи; эта часть зависитъ отъ химической природы веществъ и она падаетъ и возрастаетъ смотря по силѣ химическихъ средствъ. При этомъ въ сущности все равно, считать ли іоны химически связанными или, согласно новой теоріи диссоціи, свободными; во всякомъ случаѣ ихъ надо считать заряженными электричествомъ.

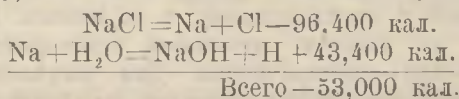
Соединя въ параллельную батарею 100 элементовъ Даніэля съ напряженіемъ каждаго въ 1,1 вольтъ, можно получить такимъ путемъ токъ хотя и большой силы, но слабого напряженія, который будетъ, на примѣръ, разлагать растворъ азотнокислаго серебра, но не разложить подкисленной воды. Черезъ послѣднюю токъ не можетъ долго проходить, такъ какъ не въ состояніи преодолѣть встрѣчной поляризаціи водорода и кислорода. Но уже при двухъ элементахъ Даніэля, соединенныхъ послѣдовательно съ напряженіемъ въ 2,2 вольта, разложеніе воды идетъ легко. Подобно тому какъ изъ сосуда въ 5 м. вышины вода не подыметъ въ сообщаемой ей съ нимъ трубкѣ до 8 метровъ; точно также не подыметъ она до 8 метровъ, если мы соединимъ 100 одинаковыхъ сосудовъ въ 5 метровъ вышины и помѣстимъ ихъ на одной и той-же горизонтальной плоскости; напротивъ, эта цѣль легко достигается, если трубку соединить съ небольшимъ сосудомъ, уровень воды въ которомъ находится на высотѣ 10 метровъ.

По закону Ома сила тока J опредѣляется по электровозбудительной силѣ (напряженію) E и сопротивленію цѣпи (W, согласно уравненію $J = \frac{E}{W}$). При электролизѣ электровозбудительная сила источника электричества E встрѣ-

часть противоположное напряжение со стороны разлагаемого электролита — e , так что выше означенное уравнение принимает такой вид: $J = \frac{E - e}{W}$,

гдѣ W заключаетъ въ себѣ и сопротивление жидкости, подвергающейся электролизу. Противоположное „напряжение разложения“ — e зависитъ только отъ химическихъ процессовъ, происходящихъ при электролизѣ, и можетъ быть вычислено, если известны J , E и W , изъ уравненія $e = E - JW$. Для химическаго процесса: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H} + \text{Cl}$ это напряжение разложения e вычисляется въ 2,2—2,3 вольта.

Обыкновенно напряжение разложения, вычисляется при помощи термическихъ данныхъ послѣдуемаго процесса по правилу Томсона (лишь приблизительно вѣрному). Согласно термохимическимъ уравненіямъ:



для разложения 58,5 гр. NaCl на ѣдкій натръ, водородъ и хлоръ нужно 53000 малыхъ калорій, или $\frac{53000}{0,24}$ вольтъ-амперовъ. Но такъ какъ для разложения граммо-эквивалента какаго либо соединенія надо въ 1 сек. 96500 амперовъ, то здѣсь необходимо токъ съ напряженіемъ по крайней мѣрѣ равнымъ $\frac{53000}{0,24 \times 96500} = 2,3$ вольта.

По закону Фарадея количество образующихся хлора и ѣдкаго натра зависитъ только отъ силы тока J , затрата же общаго количества энергіи выражается произведеніемъ силы тока на напряжение. По этому чѣмъ меньше напряжение тока, тѣмъ выгоднѣе работать или, такъ какъ — e напряжение, необходимое для разложения, — дано, то работать будетъ тѣмъ выгоднѣе, чѣмъ менѣе сопротивление электролитической ванны, согласно формулѣ $J = \frac{E - e}{W}$. Это сопротивление уменьшаютъ, увеличивая и по возможности сближая электроды, а также примѣняя концентрированные и, если можно, горячіе соляные растворы, которые проводятъ токъ лучше, чѣмъ слабые и холодные. Сопротивленіе въ значительной степени увеличивается благодаря діафрагмѣ, т. е. содержащей мелкія поры перегородкѣ, которую часто приходится ставить, съ цѣлью предупредить обратное соединеніе выдѣляющихся на обоихъ полюсахъ продуктовъ электролиза.

Для того, чтобы работать сравнительно быстро, надо брать токи powerful, требующіе большаго напряженія, чѣмъ слабые. Технической электролизъ хлористаго натрія съ діафрагмой можно произвести при напряженіи электролитической ванны въ $3\frac{1}{2}$ —4 вольта; при 4 вольтахъ затрата электрической энергіи, не считая разныхъ потерь, составляетъ на каждые выдѣлившіеся въ 1 сек. 40 гр. ѣдкаго натра и 35,5 гр. хлора — 4×96500 вольтъ-амперовъ, или для 40 килогр. NaOH въ 24 часа: $\frac{4 \times 96500 \times 1000}{60 \times 60 \times 24} = 4468$ вольтъ-амперовъ (уаттовъ) или 6 электрическихъ лошадиныхъ силъ (PS) въ 736 уаттовъ каждая. При напряженіи ванны въ 5 вольтовъ расходъ энергіи составилъ-бы $7\frac{1}{2}$ PS. Для 1-го эквивалента хлористаго калия нужно приблизительно то-же количество энергіи, какъ и для 1-го эквивалента NaCl , такъ что 56 кгр. электролитически приготовленнаго ѣдкаго кали стоятъ не дороже, чѣмъ 40 кгр. ѣдкаго натра, если не считать стоимости сырого матеріала.

Главная трудность технического электролиза хлористыхъ щелочей заключается въ тѣхъ вторичныхъ химическихъ процессахъ, которые слѣдуютъ непосредственно за первичными. Если подвергать электролизу нейтральный растворъ поваренной соли безъ перегородки (діафрагмы), то выдѣляющійся на анодѣ хлоръ въ скоромъ же времени начинаетъ дѣйствовать на ѣдкій натръ, образующійся на катодѣ, и даетъ хлорноватистый натрій NaClO . Этотъ послѣдній точно также принимаетъ участіе въ электролизѣ, образуя на анодѣ кислородъ и хлорноватую соль, а на катодѣ возстановляясь отчасти до хлористой соли. Если растворъ поваренной соли имѣетъ щелочную реакцію съ самаго начала, то свободная щелочь вступаетъ во взаимодействіе съ образующимся хлоромъ и получается преимущественно хлорноватая соль.

Если же, напротивъ, отдѣлнить электроды другъ отъ друга діафрагмой, то процессы становятся иными. На анодѣ выдѣляется хлоръ, который выдѣляется и растворъ около анода принимаетъ кислую реакцію. На катодѣ образуется съ выдѣленіемъ водорода ѣдкій натръ, который не подвергается дѣйствию хлора. Но если ѣдкій натръ образовался въ значительномъ количествѣ, то и онъ подвергается электролизу, распаясь сначала на Na и (OH) , такъ что, благодаря вторичному процессу изъ 2 мол. NaOH на катодѣ опять получится 2NaOH и 2H , а на анодѣ изъ 2 гидроксидовъ— $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$, т. е. токъ не производитъ полезной работы, а лишь только разлагаетъ воду. Кислородъ въ моментъ выдѣленія разрушаетъ угольный анодъ, образуя коричневаго цвѣта гуминовыя вещества и развивая угольную кислоту, которая примѣшивается къ хлору.

Для устраниенія или уменьшенія этихъ недостатковъ предложено—при полученіи хлора и ѣдкихъ щелочей—три способа. При употребленіи діафрагмы а) осаждаютъ при помощи тока угольной кислоты образующійся ѣдкій натръ въ видѣ трудно растворимой двууглекислой соли (или также средней углекислой) и тѣмъ удаляютъ NaOH изъ сферы дѣйствія тока; или б) прерываютъ электролизъ, когда разложена приблизительно половина всего количества хлористой соли съ образованіемъ ѣдкой щелочи; с) при работѣ безъ діафрагмы, употребляютъ ртутные электроды, такъ что въ электролитической ваннѣ совсѣмъ не образуется ѣдкаго натра, а металлическій натрій растворяется въ ртути въ видѣ амальгамы, которая перерабатывается на ѣдкій натръ въ другихъ сосудахъ.

Изъ этихъ приѣмовъ первый мало рационаленъ, такъ какъ при немъ вмѣсто дорогихъ ѣдкихъ щелочей получаютъ болѣе дешевыя углекислыя соли. Второй до сихъ поръ оказался наиболѣе практически выгоднымъ, теоретически же самымъ совершеннымъ является способъ съ ртутными электродами. Будетъ ли выгоденъ одинъ изъ этихъ приѣмовъ для приготовленія ѣдкаго натра при низкой стоимости производства амміачной соды, еще пока сказать нельзя. Заверкою успѣхъ до сихъ поръ имѣлъ лишь электролитическій способъ полученія ѣдкаго кали изъ хлористаго калия.

Ѣдкое кали и хлоръ.

Техническій электролизъ хлористаго калия съ примѣненіемъ діафрагмы впервые съ успѣхомъ былъ поставленъ въ 1890 г. обществомъ Электронъ на опытномъ заводѣ въ Грисегеймѣ. Въ 1894 г. это общество построило большую фабрику въ Виттерфельдѣ, вблизи железей дешеваго бураго угля (т. к. въ Германіи мало водяной силы). Возникшіе вслѣдъ затѣмъ электрохимическіе заводы въ Виттерфельдѣ, Людвигсгафенѣ, Вестерегельнѣ и Рейнфельденѣ соединились съ обществомъ Электронъ и химическимъ за-

водомъ въ Грисгеймѣ въ одно общество «Химическій заводъ Грисгеймъ-Электронъ» подъ руководствомъ послѣдняго.

Существеннымъ условіемъ успѣха электролиза явилось умѣніе приготовить прочную діафрагму надлежащей пористости. Пергаментная бумага и глиняныя перегородки изъ слабо обожженной глины непрочны; сильно обожженная масса Пукала изъ чистаго каолина слишкомъ дорога; иногда употребляютъ пластинки или прослойки изъ азбеста, кизельгура, песку или мыла (нерастворимаго въ NaCl и NaOH). Электронъ употребляетъ пористыя цементныя діафрагмы, приготовляемыя съ прибавкой растворимыхъ солей; послѣ затвердѣванія эти діафрагмы выщелачиваются водой. Анодами служатъ стержни изъ ретортнаго графита, еще разъ прокаленного или же изъ искусственно готовяты изъ смѣси древеснаго угля и дегтя, по возможности плотно спрессованной и хорошо прокаленной. На такой уголь хлоръ не дѣйствуетъ, но кислородъ въ моментъ выдѣленія и хлорноватистая соль его разбѣдаютъ, влѣдствіе чего къ выдѣляющемуся электролитически хлору всегда примѣшано немного CO_2 . Вполнѣ прочны, но слишкомъ дороги аноды изъ иридовой платины (10% Ir). Въ качествѣ катодовъ принято употреблять желѣзные и никелевыя листы.

Такъ какъ съ увеличеніемъ количества ѣдкаго кали полезная работа тока, влѣдствіе разложенія воды, уменьшается, то растворъ спускаютъ изъ электролитической ванны раньше, чѣмъ разложилась половина хлористаго металла. Если непрерывно выпускать щелокъ и приливать свѣжій растворъ KCl , напр., такъ, чтобы свѣжій растворъ стекалъ по поверхности діафрагмы, то это противодѣйствуетъ диффузіи хлора къ катоду и KOH къ аноду, чего нельзя вполнѣ избѣгать, когда электролитъ находится въ спокойномъ состояніи. Полезное дѣйствіе въ такомъ случаѣ составляетъ 75-80%.

Калийный щелокъ съ среднимъ содержаніемъ 10% KOH и съ большимъ неизмѣннаго хлористаго калия подвергается послѣ этого выпариванію, причѣмъ хлористый калий выкристаллизовывается и можетъ быть отдѣленъ отъ щелочнаго раствора.

Для этой цѣли обыкновенно примѣняютъ *многокорпусные выпарные аппараты*, которые болѣе подробно описаны въ главѣ „Сахарное производство“. Уже нѣсколько лѣтъ ихъ примѣняютъ для выпариванія обыкновеннаго натрваго щелока, послѣ того какъ удалось приготовить ихъ цѣликомъ изъ чугуна, особенно ту часть, гдѣ находится камера съ трубами для нагрѣванія. При выпаркѣ слабыхъ растворовъ пригодны аппараты и изъ мягкаго желѣза. Работа въ выпарныхъ аппаратахъ обходится дешевле, чѣмъ прямое выпариваніе на голомъ огнѣ. Напримѣръ, при послѣднемъ способѣ для выпариванія 1 куб. м. натрваго щелока съ 12 до 48°Б. нужно 223 кг. угля, при нагрѣваніи голымъ паромъ 181 кг., въ однокорпусномъ вакуумъ аппаратѣ 117 кг., а въ трехъ корпусномъ 41 кг.

При концентрированіи обыкновеннаго натрваго щелока для удаленія выдѣляющихся при выпариваніи солей достаточны фильтры, помѣщенные между двумя корпусами аппарата. Для богатаго солями электролитическаго калийнаго или натрваго щелока нужны особыя приспособленія для постояннаго удаленія солей. На рис. 58 изображенъ одинъ изъ такихъ аппаратовъ для выпариванія, въ томъ видѣ, какъ онъ и готовится известной

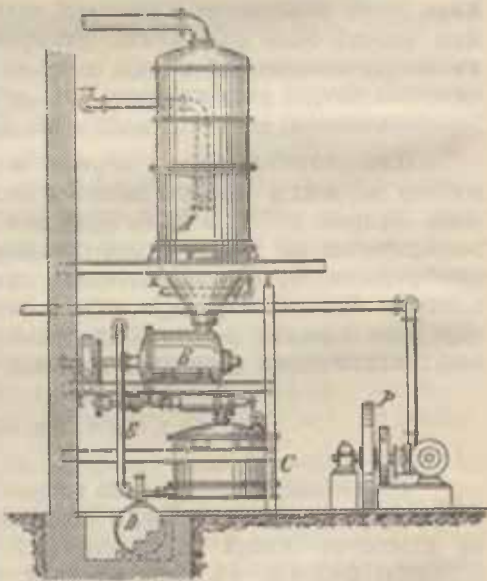


Рис. 58.

фирмой Кауфманна и К^о въ Ахенѣ. Соль, выпадающая во время выпариванія въ А, поступаетъ въ сосудъ В съ мѣшалкой и шнекомъ

послѣдній періодически переводитъ соль въ чугунный фильтровальный котель С, въ которомъ отъ соли отсасывается смачивающій ее щелокъ и затѣмъ соль пробѣливается; отцѣженный щелокъ черезъ DE снова возвращается въ выпарной аппаратъ.

Полученный путемъ электролиза калийный щелокъ по большей части поступаетъ въ продажу въ томъ видѣ, какъ его доставляютъ выпарные аппараты, съ содержаніемъ 50% ѣдкаго кали, что отвѣчаетъ почти 50° Б; въ немъ кромѣ того содержатся еще большія или меньшія количества KCl. Пересылаютъ его въ желѣзныхъ бочкахъ; благодаря удобствамъ примѣненія его на практикѣ (растворъ) и достаточной чистотѣ его онъ примѣняется на всѣхъ мыловарняхъ Германіи для получения калийныхъ мылъ. Твердое ѣдкое кали готовится изъ щелока дальнѣйшимъ выпариваніемъ и очищеніемъ его въ открытыхъ котлахъ, какъ это указано при ѣдкомъ натрѣ (стр. 79). Очистка продукта здѣсь проще, такъ какъ нѣтъ сѣрнистыхъ и цианистыхъ соединений. Ради конкуренціи изъ него готовятъ также поташъ, карбонизируя щелокъ дымовыми газами, выпаривая его и прокаливая. — Электролитическая хлорная известь наводняетъ рынокъ и понижаетъ цѣны, которыя стараются удержать при помощи картелей; готовится же она въ обычныхъ камерахъ для полученія хлорной извести. Вредной примѣсью въ хлорѣ въ данномъ случаѣ является угольная кислота, которая образуется вслѣдствіе окисленія угольнаго анода.

Болѣе позднимъ по своему происхожденію, чѣмъ электролизъ съ діафрагмой общества Электронъ, является электролизъ съ ртутными электродами; но пока нельзя еще сказать ничего опредѣленнаго объ успѣшности примѣненія его въ крупномъ производствѣ. Этотъ пріемъ разрабатывается компаніей Кастнеръ-Кельнера въ Англіи и Сольвеемъ въ Германіи, Бельгіи и Россіи. Электролизъ производится безъ діафрагмы, и для катода примѣняется ртуть, которая растворяетъ образующійся металлическій натрій; послѣдній извлекается изъ амальгамы водой въ видѣ ѣдкаго натра виѣ ванны, въ которой производится электролизъ.

Такъ какъ амальгама натрія разлагается водой довольно медленно, то прибѣгаютъ къ помощи тока и производятъ это по Кастнеру слѣдующимъ образомъ. Въ ящикѣ АВ, сдѣланномъ изъ сланцевыхъ плитъ, на днѣ находится тонкій слой ртути; посрединѣ ящика устроена массивная перегородка h, которая не доходитъ вполне до дна, но погружается въ желобъ на днѣ, наполненный ртутью, такъ что растворы, находящіеся въ обоихъ отдѣленіяхъ ящика А и В, оказываются вполне раздѣленными другъ отъ друга. Въ одномъ отдѣленіи А находится растворъ поваренной соли, въ отдѣленіи же В, гдѣ помѣщенъ катодъ, натровый щелокъ. Токъ идетъ отъ анода с (уголь) черезъ ртуть къ катоду e (железо), такъ что ртуть дѣлается промежуточнымъ электродомъ съ двумя полюсами. Въ А она, въ качествѣ катода, растворяетъ натрій и образуетъ амальгаму; въ В, въ роли анода, ртуть отдаетъ натрій при помощи тока водѣ въ видѣ NaOH. Одновременно въ А выдѣляется хлоръ, а въ В—водородъ. Чтобы ускорить переходъ амальгамы изъ А въ В и обратное передвиженіе регенерированной ртути снова въ А, Кастнеръ заставляетъ весь приборъ слегка качаться при помощи вращающагося эксцентрика Z. При такомъ устройствѣ аппарата все энергія, освобождающаяся въ химическомъ процессѣ $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$, утилизируется въ видѣ тока, такъ что электрическая энергія расходуется наиболѣе благоприятнымъ образомъ. Отрицательными сторонами этого способа являются постепенное засореніе ртути углемъ, и продуктами окисленія а также потери вслѣдствіе вторичныхъ процессовъ. Кельнеръ заставляетъ ртуть течь непрерывной струей черезъ оба отдѣленія, а окисленіе ея въ В уменьшаетъ тѣмъ, что соединяетъ проводникомъ оба электрода, вслѣдствіе чего отдѣленіе В образуетъ гальваническую цѣпь, въ которой натрій переходитъ изъ анода въ воду; при этомъ однако тока тратится нѣсколько больше. При такой постановкѣ электролиза и при другихъ видоизмѣненіяхъ ртутнаго способа получаютъ натровый щелокъ совершенно свободный отъ хлора; его

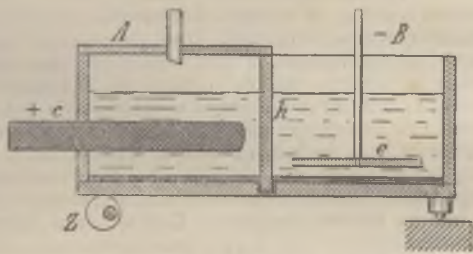


Рис. 59.

доводят до содержанія въ 20% NaOH и потомъ выпариваютъ. Расплавленный хлористый натрій также можно разлагать при помощи тока и выдѣлять натрій въ формѣ сплава натрія со свинцомъ, примѣняя катодъ изъ расплавленного свинца. Однако затрудненія, встрѣчаемыя при получении расплавленной массы и изготовленіи соответственныхъ для нея сосудовъ, а также большая летучесть расплавленного хлористаго натрія (т. п. 775°), дѣлаютъ этотъ сухой способъ не примѣнимымъ на практикѣ въ большихъ размѣрахъ.

Полученіе хлорноватокислыхъ солей путемъ электролиза.

Почти одновременно съ полученіемъ въ Германіи электролитическаго ѣдкаго кали французской компаніи Галля и Монтлора удалось приготовить путемъ электролиза хлорноватокалиевую соль. Въ 1890 г. въ Валлорбѣ (южная Швейцарія) была построена первая фабрика, пользовавшаяся имѣвшей въ этомъ мѣстѣ водяной силой; затѣмъ послѣдовало учрежденіе другихъ фабрикъ хлорноватокалиевой соли, между прочимъ въ S. Michel, (принадлежащая тому же обществу), въ Швеціи, Финляндіи, на Ниагарѣ и т. д. Въ настоящее время хлорноватые соли калия и натрія получаютъ преимущественно путемъ электролиза и въ такихъ размѣрахъ, что цѣна за 100 гр. KClO_3 упала съ 100 до 55 марокъ, при чемъ какъ старый пріемъ такъ и новый—электролитическій приносятъ весьма малый доходъ.

Когда имѣютъ въ виду получить хлорноватокислый калий, то электролизъ ведется такъ, чтобы хлоръ не выдѣлялся на анодѣ въ свободномъ видѣ, а поглощался сейчасъ же находящимся въ растворѣ ѣдкимъ кали. Электролизъ производится съ діафрагмой или безъ нея. Въ первомъ случаѣ берутъ средней растворъ соли и образующееся въ катодномъ отдѣленіи ѣдкое кали непрерывно переводятъ въ анодное отдѣленіе, такъ что жидкость въ послѣднемъ все время остается слабо щелочной. Проще можно работать безъ діафрагмы съ растворомъ соли, куда заранее прибавляется 1—2% ѣдкаго кали. Растворъ нагревается при дѣйствіи тока приблизительно до 40°. Весь процессъ полученія хлорноватокалиевой соли идетъ въ общемъ согласно уравненію: $\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_3 + 6\text{H}$. На каждый килограммъ хлорноватокалиевой соли получается болѣе $\frac{1}{2}$ куб. метра водорода.

Трудно опредѣленно сказать, какимъ путемъ образуется хлорноватокалиевая соль—изъ образующейся ли сначала хлорноватистокалиевой соли или прямо изъ кислорода и хлора, выдѣляющагося на анодѣ. При электролизѣ щелочнаго раствора врядъ ли можно допустить что хлорноватокалиевая соль образуется изъ свободной HClO . Огрицательной стороной удобнаго въ общемъ способа работы въ щелочномъ растворѣ является довольно значительная потеря тока затрачиваемаго на разложеніе воды, потеря, которая увеличивается съ возрастаніемъ количества свободной щелочи и повышеніемъ температуры. При среднихъ же растворахъ безъ діафрагмы потеря обусловливается возстановленіемъ на катодѣ первоначально образовавшагося хлорноватистаго калия; возстановленіе это впрочемъ можно отчасти устранить, прибавляя немного хлористаго кальция; тогда на катодѣ образуется тонкій слой $\text{Ca}(\text{OH})_2$, дѣйствующій на подобіе діафрагмы. Благоприятно дѣйствуетъ также высокая плотность тока на катодѣ. Образовавшаяся уже хлорноватокалиевая соль довольно постоянна относительно тока. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, но только на холоду, рядомъ съ хлорноватокалиевой солью получается еще KClO_4 .

Теплый щелокъ электролитической ванны, обогащенный хлорноватокалиевой солью и отчасти содержащій кристаллы соли, отъ времени до времени спускаютъ и оставляютъ кристаллизоваться. Маточные растворы, послѣ новаго прибавленія KCl , вновь возвращаютъ обратно въ электролитическую ванну. Послѣ одной перекристаллизовки хлорноватокалиевая соль оказывается уже чистой. При приготовленіи хлорноватонатріевой соли приходится растворъ выпаривать и подвергать дробной кристаллизаціи.

Бѣлильные растворы, приготовляемые электролитическимъ путемъ.

Хлорная известь, приготовляемая при помощи электролиза, начинаетъ встрѣчать конкурентовъ въ видѣ „электролитическихъ пріемовъ“

бѣленія“, предложенныхъ Гермитомъ, Кельнеромъ и др.; весьма возможно, что эти приемы имѣютъ за собой большую будущность. Электролизу подвергаютъ слабые холодные растворы хлористаго натрія, безъ діафрагмы и съ электродами изъ иридиистой платины; растворъ перемѣшиваютъ и ведутъ электролизъ до наибольшаго содержанія хлорноватистой соли. Существеннымъ условіемъ является большая плотность тока на анодѣ; чтобы избѣжать выдѣленія хлора, прибавляютъ немного соды; большое количество щелочи можетъ повести къ образованію хлорноватой соли. При 10 процентномъ растворѣ NaCl удается получить 1% и болѣе бѣлящаго хлора, что составляетъ полезное дѣйствіе въ 50%; полное же использование NaCl невозможно. Для такого электролиза Кельнеръ построилъ весьма удобный электродный аппаратъ, при помощи котораго щелокъ во время прохожденія тока приводится постоянно въ круговое движеніе.

Электролитически приготовленный бѣлильный растворъ, послѣ надлежащаго разбавленія, переводится въ бѣлильный голландеръ и употребляется для бѣленія ткацкой пряжи и целлюлозы для бумажнаго производства совершенно также, какъ прежде употребляли растворъ хлорной извести. Сравнительно съ послѣднимъ онъ имѣетъ нѣкоторыя преимущества, а именно—бѣлить бумажную пряжу въ прекрасный бѣлый цвѣтъ; уже и прежде для нѣкоторыхъ цѣлей предпочитали примѣнять хлорноватистыя соли щелочей, а не хлорную известь. Растворъ этотъ достаточно постояенъ, но, конечно, перевозка его совершенно невыгодна. Стоимость электролитическихъ приемовъ бѣленія до сихъ поръ еще не ниже, чѣмъ обыкновеннаго способа бѣленія хлорной известью.

Для опредѣленія количества дѣйствующаго хлора и расхода тока при электролитическомъ полученіи хлорноватой и хлорноватистой солей предлагаютъ слѣдующій путь. Одновременно съ электролитической ванной вводятся въ цѣпь и мѣдный вольтметръ и вольтметръ съ гремучимъ газомъ. Количество осажденной мѣди показываетъ, сколько истрачено тока; на 31,7 гр. Cu можно ожидать полученія 35,5 гр. дѣйствующаго хлора, при чемъ 1 мол. $\text{NaClO} - 2\text{Cl}$, 1 мол. NaClO , 6Cl. Количество дѣйствительно полученнаго хлора опредѣляется путемъ перегонки опредѣленнаго объема раствора съ соляной кислотой, поглощеніемъ хлора растворомъ іодистаго калия и титрованіемъ выдѣлившагося іода сѣрноватистонатріевой солью; хлоръ—хлорноватистой соли опредѣляютъ прямымъ титрованіемъ раствора мышьяковистой кислотой; хлоръ же хлорноватыхъ солей, т. е. содержаніе въ нихъ кислорода, опредѣляется по разности. Потеря тока на разложеніе воды узнается сравненіемъ количества выдѣлившагося кислорода съ тѣмъ, которое образуется въ вольтметрѣ съ гремучимъ газомъ; потеря же вслѣдствіе возстановленія на катодѣ—по недочету въ образовавшемся водородѣ.

Электрохимическіе методы служатъ кромѣ полученія металловъ (ср. Металлургія) еще для изготовленія цѣлага ряда продуктовъ; *улеродистаго кальция (карбида)* CaC_2 ,—для производства ацетилена; *карборунда*—углеродистаго кремнія SiC (прекрасный матеріалъ для полированія); *фосфора, брома, іодоформа*— CHJ_3 ,—*хромовокислыхъ солей, марганцовокаліевой соли, свинцовыхъ бѣлилъ*, надерныхъ и надугольныхъ солей, о которыхъ будетъ сказано въ другомъ мѣстѣ.

Квасцы и соединенія глинозема.

Лит.: *Jurisch*, Thonerdesulphat aus Bauxit, 1894.

Извѣстные еще съ глубокой древности *квасцы* представляютъ собой двойную сѣрноокислую соль глинозема и окиси калия K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $24H_2O = KAl(SO_4)_2$, $12H_2O$, кристаллизующуюся въ большихъ правильныхъ октаэдрахъ. Алюминіево-калиевые квасцы являются представителемъ класса квасцовъ, т. е. аналогично составленныхъ соединеній, въ которыхъ глиноземъ можетъ быть замѣненъ окисью желѣза, окисью марганца, окисью хрома, а вмѣсто калия можетъ входить натрій, рубидій, аммоній и т. д.; такъ напр. хромовокалиевые квасцы имѣютъ составъ $CrK(SO_4)_2$, $12H_2O$: желѣзно-амміачные квасцы— $Fe(NH_4)(SO_4)_2$, $12H_2O$ и т. д.

Наиболѣе важны въ техническомъ отношеніи алюминіево-калиевые квасцы, растворимые въ 7—8 частяхъ холодной воды, выдѣляютъ медленно при 100° свою кристаллизационную воду, а при болѣе сильномъ нагреваніи и сѣрную кислоту, причемъ образуются основныя соли—„жженныя квасцы“. Квасцы обладаютъ вяжущимъ вкусомъ, реакція ихъ кислая (по отношенію къ метилоранжу и конго почти средняя), желѣзо и цинкъ растворяются въ нихъ съ выдѣленіемъ водорода. Растворъ квасцовъ съ средней реакціей получается при обработкѣ раствора обыкновенныхъ квасцовъ гидратомъ окиси алюминія или по прибавленіи небольшого количества щелочи до начала помутнѣнія раствора; изъ такого раствора выкристаллизовываются „кубическіе“ квасцы, обладающіе тождественнымъ составомъ съ октаэдрическими квасцами. Натріевые квасцы готовятъ въ незначительныхъ количествахъ въ виду большой ихъ растворимости въ водѣ; амміачные квасцы также трудно растворимы, какъ и калиевые, вслѣдствіе чего раньше они имѣли нѣкоторое техническое значеніе до того времени, пока Стассфуртская промышленность не начала доставлять на рынокъ дешевыхъ калиевыхъ солей.

Въ послѣднее время квасцы все болѣе и болѣе вытѣсняются сѣрноокислымъ алюминіемъ $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$. Соль эта плохо кристаллизуется въ видѣ легко растворимыхъ въ водѣ листочковъ (1 ч. H_2O растворяетъ при обыкновенной температурѣ 1 часть, а при 100° —11 частей сѣрноокислаго алюминія) и потому съ трудомъ можетъ быть очищена отъ примѣси солей желѣза и другихъ металловъ и отъ свободной сѣрной кислоты. Производство ея подъ названіемъ „концентрированныхъ квасцовъ“ начало развиваться еще въ 50-хъ годахъ и съ тѣхъ поръ постоянно возрастало въ весьма замѣтныхъ размѣрахъ.

Въ Германіи на 21 заводѣ было выработано
 въ 1874 году. въ 1897 году.
 Квасцовъ 2,500 т. 3,000 т. по 100 мар. за 1 т.
 Сѣрниокислаго алюминія 500 „ 37,000 „ „ 66 „ „

Современное производство обѣихъ солей въ Соединенныхъ Штатахъ имѣеть еще большіе размѣры.

Такъ какъ въ квасцахъ содержится всего 10,7% окиси алюминія Al_2O_3 , а въ сѣрниокисломъ (чистомъ) алюминіи—15,3% (въ продажномъ—нѣсколько меньше—14—14,5%), то примѣненіе сѣрниокислаго алюминія обходится гораздо дешевле, а потому квасцы употребляютъ только въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется абсолютная чистота алюминіеваго препарата.

Какъ квасцы, такъ и сѣрниокислый алюминій служатъ въ качествѣ протравъ при крашеніи, для закрѣпленія слабо-кислыхъ красокъ, какъ напр. ализарина—на хлопчатобумажной ткани; кромѣ того они употребляютъ въ кожевенномъ производствѣ для квасцеваго дубленія кожъ и для проклейки бумаги: вмѣсто стараго способа проклейки животнымъ клеемъ, въ настоящее время почти повсюду бумагу проклеиваютъ „растительнымъ“ клеемъ т. е. смолянокислымъ алюминіемъ; съ этой цѣлью бумажную массу смѣшиваютъ съ смолянокислымъ натріемъ (растворъ канифоли въ ѣдкомъ натрѣ) и съ сѣрниокислымъ алюминіемъ; получающійся при этомъ осадокъ смолянокислаго алюминія вмѣстѣ съ свободной смолой вызываютъ склеиваніе бумажныхъ волоконъ между собой. Точно также изготовляются водонепроницаемыя ткани при обработкѣ послѣднихъ жирнокислымъ и смолянокислымъ алюминіемъ: ткань пропитываютъ растворомъ мыла или растворомъ казеина въ мылѣ и затѣмъ аппретируютъ уксуснокислымъ алюминіемъ. Обыкновенный (продажный) сѣрниокислый алюминій служитъ въ комбинаціи съ известковымъ молокомъ для осветлѣнія сточныхъ водъ. (стр. 41).

Кромѣ сѣрниокислыхъ солей имѣеть техническое значеніе еще чистая окись алюминія Al_2O_3 , которая примѣняется для полученія металлическаго алюминія электролитическимъ путемъ (см. Металлургія).

Старый способъ полученія квасцовъ.

Въ рѣдкихъ случаяхъ квасцы встрѣчаются какъ продуктъ вывѣтриванія содержащихъ калий вулканическихъ породъ вблизи вулкановъ; въ большихъ количествахъ находится *квасцовый камень (алюнитъ)*—основная сѣрниокислая соль калия и глинозема: $K_2SO_4, Al_2(SO_4)_3, 2Al_2O_3, 6H_2O = K(AlO)_3(SO_4)_2 + 3H_2O$; это—кристаллическая, не растворимая въ водѣ горная порода, представляющая собой продуктъ дѣйствія воздуха и сѣрнистой кислоты на лавы, трахитъ и т. д. Залежи его находятся у Тольфа близъ Чивитавеккіа, на Вулканическихъ островахъ и въ Венгріи. Квасцовый камень, сложенный въ кучи или загруженный въ шахтовую печь, подвергаютъ осторожному обжиганію при 500° — 800° и затѣмъ оставляютъ вывѣтриваться на воздухѣ въ теченіе многихъ мѣсяцевъ, смачивая его постоянно водой, послѣ чего вода извлекаетъ изъ него растворимую двойную сѣрниокислую соль калия и глинозема. Остающійся въ массѣ глиноземъ препятствуетъ переходу въ растворъ желѣза, которое содержится въ видѣ примѣси и кромѣ того способствуетъ выкристаллизовыванію изъ раствора „кубическихъ“ (римскихъ) квасцовъ, которые раньше цѣнились очень высоко.

Еще большее значеніе имѣли въ прежнее время *квасцовый сланецъ* и *квасцовая земля*, смолетый глинистый сланецъ, содержащій тонкія прослойки желѣзнаго колчедана; эта порода при большомъ содержаніи FeS_2 , примѣнялась для полученія желѣзнаго купороса и дымящейся сѣрной кислоты (стр. 55). При вывѣтриваніи подобнаго сланца образуются сѣрниокислыя соли желѣза и свободная сѣрная кислота, которая разлагаетъ глину и образуетъ сѣрниокислый алюминій. Послѣ многолѣтняго лежанія масса подвергается выщелачиванію водой, получающійся растворъ сгущаютъ „градированіемъ“, причемъ онъ освобождается отъ гипса и отъ части желѣза, выпадающаго въ видѣ основной соли окиси и затѣмъ выпариваютъ; по прибавленіи къ сгущенному раствору хлористаго калия выдѣляются квасцы (часть калия содержится въ самомъ сланцѣ). Полное удаленіе соединенийъ желѣза представляетъ значительныя затрудненія; значитель-

ныя количества его удаляются въ видѣ закисной соли—железнаго купороса—кристаллизацией, небольшія—въ видѣ основной соли окиси, причемъ выдѣленіе это производится до прибавленія хлористаго калия, такъ какъ желѣзные квасцы выкристаллизовываются вмѣстѣ съ алюминіевыми въ видѣ изоморфной смѣси. Затѣмъ квасцы очищаютъ, перекристаллизовывая ихъ, и пускаютъ въ продажу или въ видѣ большихъ октаэдрическихъ кристалловъ, или въ видѣ кристаллической муки.

Сѣрноокислый алюминій.

Низкія цѣны на сѣрную кислоту дали возможность отказаться отъ примѣненія содержащаго сѣрную кислоту квасцеваго камня и содержащаго пиритъ квасцеваго сланца и перейти къ полученію сѣрноокислаго алюминія, обрабатывая сѣрной кислотой такія соединенія глинозема, которыя сѣры не содержатъ. Последнія и служатъ въ настоящее время сырымъ матеріаломъ для приготовленія сѣрноокислаго алюминія, а также и квасцовъ; переработка же глинистыхъ сланцевъ теперь по большей части оставлена.

Главнымъ сырымъ матеріаломъ является *каолинъ*, фарфоровая глина, лучшія сорта котораго идутъ на фарфоровые заводы; въ немъ должно быть по возможности меньше желѣза и извести. Особенно хорошъ бѣлый англійскій каолинъ „China clay“, находящійся въ большихъ залежахъ въ Валлисе; его тамъ отмучиваютъ и затѣмъ отжимаютъ на фильтръ-прессахъ. Употребляютъ также каолинъ изъ Амберга, Пфальца, Богемскій и т. д. Составъ чистаго каолина отвѣчаетъ формулѣ $Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$ съ 39,2% Al_2O_3 , 47,1% SiO_2 и 13,7% воды. Для того, чтобы лишить его жирныхъ свойствъ, сдѣлать пористымъ и легче подвергающимся обработкѣ, его прежде всего прокалываютъ, а затѣмъ обрабатываютъ 48—50 градусной сѣррой кислотой при слабомъ нагрѣваніи и помѣшиваніи въ свинцовыхъ котлахъ; болѣе крѣпкая кислота дѣйствуетъ медленнѣе. Масса пѣнится и при быстромъ ходѣ реакціи становится густой отъ выдѣляющейся кремневой кислоты, которая, въ видѣ ангидрида, остается не растворенной. Послѣ нѣкотораго стоянія вся масса затвердѣваетъ; въ такомъ видѣ она можетъ быть прямо примѣняема для очистки воды или для проклевыванія и въ то же время увеличенія вѣса обыкновенной бумаги.

Обыкновенно же массу выщелачиваютъ водой, растворъ отфильтровываютъ на фильтръ-прессахъ отъ кремневой кислоты и непрореагировавшихъ силикатовъ и выпариваютъ до кристаллизации. Затвердѣвшая кристаллическая масса и есть обыкновенный продажный продуктъ. Для того, чтобы получить препаратъ съ наименьшимъ содержаниемъ желѣза и свободной кислоты, сѣрную кислоту для растворенія берутъ всегда въ недостаточномъ количествѣ. Небольшія количества желѣза можно осадить изъ раствора при помощи перекиси свинца, которая осаждаетъ все желѣзо въ видѣ Pb_3O_4 . PbO_2 , на глиноземъ же не дѣйствуетъ; изъ осадка перекиси свинца можетъ быть легко регенерирована. На нѣкоторыхъ заводахъ сырой сѣрноокислый алюминій подвергаютъ очисткѣ, отжимая его, растворяя еще разъ и оставляя кристаллизоваться; маточный-же растворъ перерабатываютъ на квасцы.

Изъ 100 кгр. China clay, содержащей 37% Al_2O_3 , получаютъ примѣрно 187,5 кгр. сѣрноокислаго алюминія съ содержаніемъ 14% Al_2O_3 и 59 кгр. остатка, который въ сухомъ видѣ содержитъ еще 15% Al_2O_3 . Последнимъ иногда пользуются для приготовленія цементовъ и ультрамарина.

Бокситъ. Для полученія чистыхъ препаратовъ глинозема теперь перерабатываютъ по большей части *бокситъ*, минералъ довольно распространенный въ природѣ и найденный впервые въ Южной Франціи у Les Beaux; онъ сос-

тоить преимущественно изъ гидрата глинозема и, повидимому, представляет продуктъ вывѣтриванія базальта. Онъ встрѣчается въ видѣ двухъ разновидностей — свѣтлой — бѣдной желѣзомъ и темной — богатой послѣднимъ; составъ его такой: 50—75% Al_2O_3 , 1—30% Fe_2O_3 , 1—20% SiO_2 и титановой кислоты и 10—24% воды. Бокситъ, подобно China Clay, можно растворять въ сѣрной кислотѣ, но для чистыхъ препаратовъ предпочитаютъ обработку содой.

Мелко измолотый порошокъ боксита тщательно перемѣшиваютъ съ кальцинированной содой, въ количествѣ отъ 1 до 1½ мол. соды на 1 мол. Al_2O_3 , и нагреваютъ въ пламенныхъ печахъ до свѣтло-краснаго каленія, не доводя массу до сплавленія. Послѣ прокаливанія продуктъ имѣетъ зеленоватую окраску и содержитъ въ видѣ растворимыхъ алюминатовъ натрія $AlO(ONa)$ и $Al(ONa)_3$ отъ 80 до 90% глинозема. Массу систематически выщелачиваютъ горячей водой, дѣлаютъ это быстро, такъ какъ соль $AlO(ONa)$ сейчасъ же начинаетъ выдѣлять глиноземъ, и фильтруютъ черезъ фильтр-прессы. Окись желѣза и почти все кремневая кислота, вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ глинозема остаются въ осадкѣ. Въ прозрачный растворъ пропускаютъ угольную кислоту, вслѣдствіе чего образуется сода, а гидратъ окиси алюминія выпадаетъ, и притомъ въ плотной, зернистой формѣ, если растворъ былъ достаточно сгущенъ. Водный глиноземъ отжимается и промывается на фильтр-прессахъ; онъ упорно удерживаетъ небольшое количество натра, который впрочемъ не представляетъ вредной примѣси въ сѣрнокисломъ алюминіи.

Можно еще проще осадить глиноземъ изъ раствора его алюмината. — Взбалтывая послѣдній продолжительное время съ небольшимъ количествомъ твердаго воднаго глинозема, часть глинозема при этомъ остается въ щелочномъ растворѣ, но послѣдній прямо выпариваютъ и употребляютъ на обработку новаго количества боксита. Полученный осадокъ воднаго глинозема вносятъ въ мѣдные котлы, куда налито соответственное количество горячей крѣпкой сѣрной кислоты, и оставляютъ стоять до застыванія массы. Такой продуктъ часто содержитъ меньше 0,01% Fe и тогда годится для цѣлей крашенія, но такъ какъ онъ не всегда получается однороднымъ и притомъ можетъ содержать небольшое количество свободной кислоты, то приверженность красильныхъ фабрикъ къ употребленію квасцовъ является вполне законной.

Этотъ же самый водный глиноземъ изъ боксита составляетъ безводную окись алюминія для полученія алюминія, но тогда онъ долженъ быть свободенъ отъ SiO_2 , такъ какъ уже незначительныя количества кремнія (и желѣза) сильно ухудшаютъ алюминій. При помощи особыхъ приемовъ, напр., осажденія фосфорной кислотой и извѣстия по Кунгейму, удается довести содержаніе кремневой кислоты меньше чѣмъ до 0,2%.

Интереснымъ минераломъ, содержащимъ алюминій, является также *криолитъ*, двойное фтористое соединеніе алюминія и натрія. Онъ образуетъ въ Гренландіи мощныя залежи, лежація на гранитѣ вдоль морского берега и распространяющіяся даже подъ поверхность моря. Этотъ замѣчательный минералъ съ содержаніемъ фтора выше 50%, только и встрѣчается здѣсь въ количествахъ, дѣлающихъ возможной его разработку. Ежегодная добыча его составляетъ 6000—9000 тоннъ, причемъ большая часть направляется въ Сѣверную Америку, гдѣ на большомъ заводѣ въ Натронѣ изъ него приготавливаютъ соединенія глинозема и соду.

Криолитъ перемалываютъ и, перемѣшавъ его затѣмъ тщательно съ углекислой известью, прокаливаютъ въ пламенныхъ печахъ; при этомъ образуются алюминатъ натрія и фтористый кальцій: $AlF_3, 3NaF + 3CaCO_3 = Al(ONa)_3 + 3CaF_2 + 3CO_2$. 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, находящій себѣ применіе въ стеклянномъ производствѣ. Въ Копенгагенѣ есть также одинъ заводъ, который перерабатываетъ криолитъ на соединенія глинозема; на другихъ же заводахъ употребляютъ другіе сырые матеріалы, такъ какъ криолитъ слишкомъ дорогъ. Въ Германіи 1 тонна его стоитъ болѣе 100 мар. и онъ употребляется здѣсь для полученія лучшихъ сортовъ молочнаго стекла.

Изъ другихъ соединеній глинозема слѣдуетъ назвать *уксуснокислый алюминій*, который представляетъ одну изъ главнѣйшихъ протравъ при крашеніи тканей. По большей части его готовятъ сами красильныя фабрики въ видѣ раствора, разлагая сѣрнокислый алюминій или квасцы уксуснокислымъ свиномъ или известью и отдѣляя растворъ отъ сѣрнокислаго свища или извести; по другому способу растворяютъ въ уксусной кислотѣ продажный „студенистый глиноземъ“ (получаемый, напр., въ видѣ основнаго сѣрнокислаго алюминія, приблизительно такой формулы $Al_2(SO_4)(OH)_4$, путемъ осажденія раствора сѣрнокислаго алюминія растворомъ соды). Уксуснокислый алюминій поступаетъ въ продажу и въ твер-

домъ видѣ; такой продуктъ получается выпариваніемъ раствора до суха при низкой температурѣ.

При печатаніи тканей употребляется далѣе: *роданистый алюминій*, $Al(CNS)_3$, приготовляемый путемъ двойного разложенія роданистаго барія и сѣрнокислаго алюминія; *азотнокислый алюминій*, *алюминатъ натрія* $Al(ONa)_3$, получаемый выпариваніемъ раствора, выщелоченнаго изъ сплава соды съ бокситомъ; послѣдній представляетъ собой очень легко растворимый порошокъ, но большей частью содержащій примѣсь хлористаго и сѣрнокислаго натрія и окрашенный слѣдами ванадія въ зеленоватый цвѣтъ. *Хлористый алюминій*, $AlCl_3$ (водный), служитъ для карбонизаціи шерсти.

Ультрамаринъ.

Синее красящее вещество ультрамарина находится въ рѣдкомъ минералѣ, *лазоревои каменѣ*, *лapis-лазули*, очень цѣннѣшемся въ древности и встрѣчающемся въ Китаѣ, Тибетѣ, Сибири и т. д. Измельченіемъ и тщательной промывкой изъ него изготовляли очень дорогую краску—*ультрамаринъ*, примѣнявшуюся въ живописи. Минералъ этотъ состоитъ главнымъ образомъ (подобно *гайну*) изъ двойного силиката глинозема и натрія (въ которомъ натрій отчасти замѣненъ известью, глиноземомъ, желѣзомъ), такого состава $R_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$ въ соединеніи съ сѣрнокислымъ и сѣрнистымъ натріемъ. Присутствіе послѣдняго является существеннымъ условіемъ для окраски минерала; если лазоревый камень облить кислотами, то выдѣляется сѣрководородъ и голубая окраска исчезаетъ.

Послѣ того какъ въ содовыхъ и известьеобжигательныхъ печахъ было замѣчено образованіе соединеній синяго цвѣта, въ 20 годахъ прошлаго столѣтія удалось искусственно приготовить ультрамаринъ Гиме во Франціи, Гмелину и Кёттигу въ Германіи. Заводское производство этого продукта въ Германіи была создано Леверкусомъ въ Вермельскирхенѣ и Цельтнеромъ и Лейкауфомъ въ Нюренбергѣ. Позднѣе были открыты фіолетовый и красный ультрамарины, уступающіе однако по красотѣ и значенію синему ультрамарину.

Производство ультрамарина въ Германіи влѣдствіе перепроизводства и иностранной конкуренціи—во Франціи, Бельгій, Австріи, Россіи и Америкѣ есть также заводы ультрамарина,—пережило въ 80 годахъ тяжелый кризисъ, принудившій закрыться многіе заводы и вызвавшій образованіе въ 1890 г. акціонернаго общества „Союзъ ультрамариновыхъ заводовъ, бывшихъ прежде Леверкуса, Цельтнера и Конс.“, управленіе котораго находится въ Кельнѣ и которому принадлежатъ теперь почти всѣ заводы. Въ 1890 г. въ Германіи на 17 заводахъ было приготовлено около 8000 т. ультрамарина, изъ которыхъ вывезено было 5260 тоннъ; въ 1898 г. вывозъ составлялъ 4070 т. по 550 мар. за тонну (въ 1862 г.—1220 мар., въ 1888 г.—400 мар.). Производство всей Европы вычислялось въ 1890 г. въ 13000 тоннъ.

Синій ультрамаринъ вполне проченъ по отношенію къ свѣту, воздуху и мылу, какъ ни одна другая краска; отъ воздуха красота его цвѣта еще выигрышаетъ. Но онъ крайне не устойчивъ по отношенію даже къ самымъ слабымъ кислотамъ, которыя его разлагаютъ съ выдѣленіемъ сѣрководорода и сѣры. Ультрамаринъ находитъ себѣ примѣненіе въ производствѣ обоевъ и цвѣтной бумаги, въ живописи и какъ водная краска для росписыванія по штукатуркѣ; въ послѣднемъ случаѣ его особенно предпочитаютъ въ виду его недовитости; далѣе 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 ситцечатномъ

дѣлѣ ультрамаринѣ отчасти вытѣсняется метиленовой синью и другими смоляными пигментами.

Различаютъ *содовый* и *сульфатный* ультрамарины. Болѣе стараго происхожденія сульфатный ультрамаринѣ получается прокаливаніемъ сульфата— Na_2SO_4 съ каолиномъ и углемъ. Сначала получается зеленая масса, которая переходитъ въ синюю при вторичномъ прокалываніи съ сѣрой и при доступѣ воздуха. Бюхнеръ предложилъ получать синій ультрамаринѣ при помощи соды, обжигая только одинъ разъ; для этого онъ подвергалъ прокалыванію смѣсь соды, глины, сѣры и смолы. Обыкновенно употребляемый въ настоящее время ультрамаринѣ и есть такой прямо приготовленный содовый ультрамаринѣ. Для полученія кремнеземистаго ультрамарина прибавляютъ еще кремневой кислоты, вслѣдствіе чего онъ становится прочнѣе по отношенію къ обладающему слабо-кислой реакціей сѣрнокислому алюминію (что важно при употребленіи его для подешиванія бумаги), и въ то же время приобретаетъ красноватый оттѣнокъ. Въ качествѣ сульфата употребляется обыкновенный Леблановскій сульфатъ, по возможности съ меньшимъ содержаніемъ хлора; для содоваго же ультрамарина лучше всего брать плотную Леблановскую соду въ 92—96%. Въ качествѣ глины лучше всего пригоденъ бѣлый каолинѣ, бѣдный кремневой кислотой, англійская China clay, каолины изъ Амберга, Пфальца съ такими относительно количествами Al_2O_3 и SiO_2 : на 1 экв. Al_2O_3 2—3 экв. SiO_2 . Кремневую кислоту для кремнеземистаго ультрамарина берутъ въ видѣ кварца, песка, также употребляютъ остатки, получаемые при переработкѣ каолина на сѣрнокислый алюминію. Сѣра должна быть по возможности чистой. Роль восстановителя при сульфатномъ ультрамаринѣ играетъ древесный уголь или буроугольная или каменноугольная смола; при содовомъ ультрамаринѣ—древесныя смолы (канифоль).

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. Все производится носить чисто эмпирический характеръ. Ниже приведены примѣры хорошихъ составовъ смѣси:

	Сульфатный ультрамарины.	Содовый ультрамарины.	Смѣшанный ультрамарины	
			a	b.
Бѣлая глина и SiO_2	100	100	100	100
Сульфатъ	105-130	—	105-130	—
Сода (95%)	—	70	—	100
Уголь (пекъ)	25-30	—	25-30	10-12
Смола	—	14	—	—
Сѣра	—	80	—	60

Обжиганіе смѣси производится въ тигляхъ или большихъ муфеляхъ, вслѣдствіе чего различаютъ ультрамарины тигельный и муфельный. Тигли изъ огнеупорной глины, вышиною въ 30—40 сан., плотно набиваютъ смѣсью и крышку замазываютъ глиной. Въ тигельной сводчатой печи, снабженной рядомъ отверстій, проходятъ топочные газы и охватываютъ тигли со всѣхъ сторонъ. Нагрѣваніе ведутъ медленно въ теченіе 24—40 часовъ и доводятъ до свѣтло-краснаго каленія, потомъ, закрывъ дымовые ходы, даютъ печи медленно охладиться 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 нагрѣваніе легко проникаетъ до самой внутренней части тиглей; затрата топлива также не велика.

При работѣ въ муфельныхъ печахъ можно сразу перерабатывать большія массы материала и на многихъ большихъ заводахъ обжиганіе ведется только въ такихъ печахъ. Муфельная печь представляетъ собой какъ то показано на рис. 60, шамотовый муфель А, въ 4—6 м. длиной, сложенный изъ отдѣльныхъ плитъ и снабженный внутри подпорной стѣнкой В. Въмѣсто закрывающей входное отверстіе плиты употребляются также небольшіе кирпичи, которые вынимаютъ при разгрузкѣ муфеля. При помощи двухъ топокъ С муфель обогрѣвается сверху и снизу, а болѣе крупныя муфеля еще и съ боковъ. Смѣсь также плотно утрамбовывается въ муфель, нагревается въ теченіе 2—4 дней и затѣмъ, при закрытыхъ дымовыхъ ходахъ оставляется охлаждаться на 2—4 недѣли.

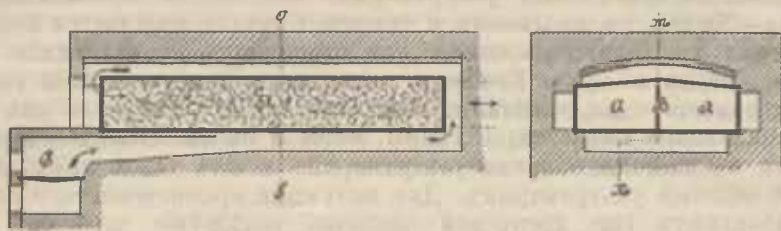


Рис. 60.

На заводѣ Курциуса въ Дунсбургѣ работаютъ 140 муфельныхъ печей, изъ которыхъ каждая заряжается 2 до 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 неравнолѣрной окраски. Впрочемъ на нѣкоторыхъ заводахъ умѣютъ изготовлять въ муфеляхъ ультрамаринъ ровнаго синяго цвѣта во всей толщинѣ обжигаемой смѣси. Топливо затрачивается въ данномъ случаѣ въ два или три раза болѣе, чѣмъ въ тигельныхъ печахъ.

Какъ химическіе процессы, происходящіе при обжиганіи ультрамарина, такъ и природа получающагося при этомъ красящаго вещества—въ сущности мало извѣстны. При полномъ отсутствіи воздуха, повидимому, сначала получается *блѣлый ультрамаринъ*, изъ котораго по Риттеру образуются зеленый и синій ультрамаринъ; составъ его хорошо согласуется съ формулой Гейманна: $2(\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}$. Этотъ блѣлый ультрамаринъ съ кислотами даетъ сѣрководородъ, но сѣры не выдѣляетъ. Повидимому такое же соединеніе получается при накаливаніи въ струѣ водорода минерала *гайна* (Носеанъ) $2(\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4$. При прокаливаніи глины съ содой сначала образуется разложимый кислотами двойной силикатъ, къ которому потомъ присоединяется сѣрнистый натрій, образующійся изъ соды и сѣры или изъ сульфата и угля.

Блѣлый ультрамаринъ, при нагрѣваніи съ безводными кислотами: SO_2 , SO_3 и HCl , превращается сначала въ зеленый, потомъ въ синій ультрамаринъ. Въ заводскомъ производствѣ съ этой цѣлью употребляютъ сѣрнистый газъ, который при содовомъ способѣ полученія синяго ультрамарина образуется при медленномъ прониканіи въ массу воздуха насчетъ сѣры, въ избыткѣ прибавленной къ общей массѣ смѣси. Слишкомъ большое количество воздуха снова разрушаетъ красящее вещество; въ новыхъ тигляхъ и муфеляхъ, которые сначала обладаютъ большой пористостью, синее вещество бываетъ покрыто толстой корой пережженныхъ безцвѣтныхъ силикатовъ. При такомъ способѣ превращенія дѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида благаго ультрамарина въ зеленый и синій, одновременно образуется сѣрнокислый (или сѣрнистокислый) натрій, который можно отмыть отъ краски водой. Полученный синій ультрамаринъ отличается отъ благаго тѣмъ, что водныя кислоты выдѣляютъ изъ него не только сѣрководородъ, но еще и сѣру.

Изъ 60—80 частей сѣры, содержащихся въ содовой смѣси, только 15 частей остается въ красящемъ веществѣ въ формѣ многосѣрнистыхъ соединений, сѣрнокислыхъ и сѣрноватокислыхъ, остальная же сѣра улетучивается. Такъ какъ такое значительное количество сѣрнистаго газа, выдѣляющагося въ воздухъ въ началѣ обжиганія въ очень концентрированномъ видѣ, могло бы причинять значительный вредъ окружающей мѣстности, то на многихъ

ультрамариновых заводах пришлось устроить дорого стоящие конденсационные аппараты. О ходѣ обжига сужать по густотѣ цвѣта и оттѣнку вынудой пробы.

Прокаленная масса, вынудая изъ муфеля (тиглей) послѣ полного охлаждения, часто обладаетъ неравноуѣрной окраской: внѣшняя кора обожжена до бѣлаго цвѣта, внутренняя же масса еще зеленая. Продуктъ грубо сортируютъ—зеленую часть иногда еще разъ обжигаютъ—и систематически выщелачиваютъ горячей водой, причѣмъ извлекается 18% и болѣе сѣрно-кислаго и сѣрноватистокислаго натрія. Массу затѣмъ размалываютъ съ водой въ особыхъ мельницахъ, состоящихъ изъ неподвижнаго нижняго камня и ходячаго по немъ каменнаго бѣгуна, состоящаго изъ 4 сегментовъ; диаметръ 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 размола болѣе тонкіе 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 краски; въ слѣдующемъ за ними—продуктъ чистаго темносиняго цвѣта и въ послѣднемъ тончайшій свѣтло голубой порошокъ, долго не осѣдающій изъ воды. Затѣмъ краску сушатъ въ желѣзныхъ эмалированныхъ ящикахъ, перемалываютъ въ сухомъ видѣ на шаровыхъ мельницахъ и просѣиваютъ черезъ цилиндрическія сита изъ тончайшаго шелковаго газа на центробѣжныхъ просѣивалкахъ.

На рис. 61 и 62 изображена одна изъ такихъ просѣивальныхъ центрофугъ съ завода Лютера въ Брауншвейгѣ, служащая для просѣиванія ультрамарина и другихъ порошковатыхъ минеральныхъ красящихъ веществъ. Въ деревянномъ, неподвижно установленномъ футлярѣ, медленно вращается горизонтально лежащій цилиндръ для просѣиванія *de*, сдѣланный изъ тончайшаго шелковаго газа или изъ металлической сѣтчатой ткани (фосфорной бронзы, стальной проволоки). Последняя при одинаковомъ диаметрѣ 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 переменить отдѣльную ея часть. Внутри цилиндра быстро вращается въ противоположномъ направленіи валъ *a* съ четырьмя зубчатыми крыльями *cc*. Измельченный порошокъ вводится у *A* припомощи шнека, подхватывается крыльями вала и отбрасывается на стѣнки цилиндрическаго сита, причѣмъ косо поставленные зубцы крыльевъ передвигаютъ его постепенно вправо. Тончайшая мука проходитъ въ *C* и оттуда передвигается шнекомъ *h* къ выпускному отверстию *D*. Болѣе крупный порошокъ выбрасывается у *B* и передается обратно на шаровыя мельницы. Вращеніе въ противоположныхъ направленіяхъ барабана съ ситами и вала съ крыльями значительно повышаетъ производительность машины.

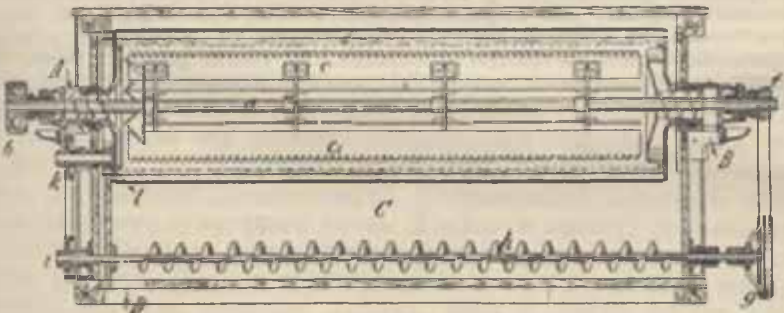


Рис. 61.

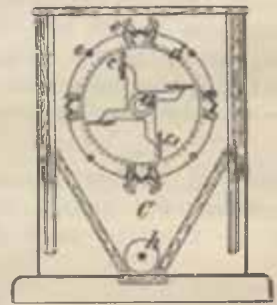


Рис. 62.

Изъ 100 частей смѣси сырыхъ матеріаловъ получается 60 частей неочищеннаго продукта и 45 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 и оттѣнковъ ультрамарина прибавляютъ гипсъ и крахмаль.

Эмпирическій составъ продажнаго синяго ультрамарина весьма различенъ. Отношеніе между Al и Si по большей части бываетъ $=1:1\frac{1}{4}$, но можетъ колебаться, смотря по составу первоначальной смѣси между

1Al:1—2Si. За вычетом примѣси и невступившей въ реакцію глины въ синемъ содовомъ ультрамаринѣ заключается:

Обыкновенный.	Съ большимъ содерж. SiO ₂ .
Na 15,7—17,3%	14,2—15,0%
Al 15,4—16,5	12,5—13,4
Si 16,9—18,3	17,3—19,2
S 5,7—8,4	11,4—15,3

Было-бы преждевременно придавать синему ультрамарину опредѣленную химическую формулу; Гейманъ предлагаетъ формулу $2(\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}_2$, выведенную имъ на основаніи состава бѣлаго ультрамарина, но она плохо согласуется съ данными анализомъ. Другіе изслѣдователи считают болѣе вѣроятнымъ допустить присутствіе тѣхъ кремниеслыхъ солей или иныхъ сѣрнистыхъ соединеній типа метиленовой сини.

Зеленый ультрамаринъ не имѣетъ такого значенія, какъ синій. Его готовятъ только на нѣкоторыхъ заводахъ и всегда изъ смѣси, въ которую входитъ сульфатъ; приготовленіе его не представляетъ никакой трудности. Интересны, но техническаго значенія не имѣютъ, ультрамарины *фіолетовый* и *розовый*. Если обработать при нагреваніи синій ультрамаринъ влажнымъ хлорнымъ или хлористоводороднымъ газомъ или NH_4Cl , 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, слѣдующій за образованіемъ синяго ультрамарина изъ бѣлаго.

Искусственныя удобренія.

Лит. *Stutzer*, Leitfaden der Düngerlehre, 1895.—*Schucht*, Fabrikation des Superphosphats und Thomasphosphatmehls, 1894.

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 возстановленію конечныхъ продуктовъ животнаго обмѣна, такъ называемой „ассимиляціи“, производимой зеленымъ хлорофилломъ подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта. Угольную кислоту растеніе черпаетъ изъ воздуха, воду и азотъ—обыкновенно изъ почвы въ видѣ амміака и азотной кислоты. Только немногія изъ растений, именно мотыльковыя (бобовыя): клеверъ, люцерна, лупинъ, бобы и горохъ берутъ азотъ прямо изъ воздуха при содѣйствіи корневыхъ бактерій.

Зеленая растительная клѣтка, подобно животному организму, также окисляетъ питательныя органическія вещества, но она кромѣ того способна, и именно въ большей степени, сама создавать эти вещества (запасныя вещества) путемъ возстановленія. Растенія, лишеныя хлорофилла, какъ грибы, точно также какъ и зеленыя растенія въ темнотѣ, такого возстановленія не проявляютъ.

За угольной кислотой, водой, азотомъ (и кислородомъ) въ ряду веществъ, служащихъ пищей для растений, слѣдуютъ, какъ это доказалъ Либихъ для большинства растений, составныя части золы растений—соли; изъ нихъ для растений безусловно необходимы

Калій	Сѣрная кислота
Известь	Фосфорная кислота
Магnezія	Хлоръ
Окисъ 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 SiP для бѣлковыхъ веществъ; желѣзо является составной частью хлорофилла; известь требуется для строенія скелета растенія и необходима вмѣстѣ съ каліемъ для образованія растительныхъ кислотъ и углеводовъ.

Нѣкоторыя изъ этихъ питательныхъ веществъ: магnezія, желѣзо и сѣрная кислота въ такомъ изобиліи находятся въ почвѣ, что даже при

интенсивной культурѣ нѣтъ надобности прибавлять ихъ. Известь обыкновенно находится тоже въ достаточныхъ количествахъ; почвы бѣдныя ею, удобряютъ известковымъ мергелемъ или гипсомъ, а кислыя почвы даже бѣдой известью. Но съ другой стороны наши культурныя растенія извлекаютъ изъ почвы громадныя количества фосфорной кислоты, азота и калия, запасъ которыхъ въ почвѣ очень ограниченъ и долженъ быть пополняемъ при помощи искусственныхъ удобреній.

Зерновые хлѣба, бобовыя растенія и картофель очень богаты содержаниемъ фосфорной кислоты и калия; азота-же особенно много въ травахъ и соломѣ. 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 вмѣстѣ съ навозомъ, который обогащаль ее вовсе не углеродомъ, какъ это было принято думать до Либиха, а тѣми минеральными и азотистыми веществами, которыя жатва извлекаетъ изъ нея; такой возвратъ почвѣ ея составныхъ частей былъ въ извѣстной степени удовлетворителенъ, пока произведенія почвы потреблялись человекомъ и животными на мѣстѣ. Навозъ кромѣ того доставлялъ еще почвѣ гумусъ, перегнившія органическія вещества, которыя разрыхляютъ и согреваютъ почву, задерживаютъ влагу и мишеральныя соли, и вообще дѣлаютъ почву годной для растительныхъ культуръ.

Такъ какъ всетаки 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, находящихя 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 запаханіи его въ почву, обогащало послѣднюю азотистыми соединениями.

Въ настоящее время, при системѣ интенсивной культуры почвы и въ виду неполнаго возвращенія ея составныхъ частей, эти старыя приемы уже оказываются недостаточными. Сельскохозяйственные продукты: хлѣбныя зерна, свекловичная патока, картофель, затѣмъ молоко, яйца, мясо и т. д., вывозимые въ большихъ количествахъ въ страны съ сильно развитой технической промышленностью, уносятъ съ собой изъ почвы громадныя запасы, содержащихся въ послѣдней, питательныхъ веществъ. Газенклеверъ вычислилъ, 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 удобренія. Благодаря искусственному удобренію сборъ съ нашихъ полей болѣе чѣмъ удвоился и оставленіе ихъ подъ паръ сдѣлалось излишнимъ; даже плохая песчаная почва можетъ дать теперь хорошую жатву. 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 въ началѣ 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 лучшіе 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; только для собирателей азота (бобовыхъ) азотистое удобреніе излишне.

Въ прежнее время, чтобы составить правильную смѣсь веществъ, нужныхъ для питанія каждаго отдѣльнаго рода растеній, исходили изъ состава его золы, но, говоря вообще, такой пріемъ не всегда правиленъ. Нѣтъ свекловичнаго или картофельнаго удобрения, годнаго для всѣхъ случаевъ; напротивъ—удобреніе должно быть хорошо сообразовано со свойствами почвы и съ мѣстными метеорологическими условіями. Такъ какъ почвы по своимъ свойствамъ крайне разнообразны, то для практическаго примѣненія основныхъ положеній ученія Либиха нужны были и теперь еще нужны самыя обширныя опыты культуръ на самыхъ разнообразныхъ сортахъ почвъ.

Нередко преувеличиваютъ значеніе минеральныхъ удобрений. Минеральныя удобрения—это 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, зеленого удобрения, запахивая травы, лучше всего клеверъ. Но одинъ гумусъ, или одни минеральныя удобрения не дѣлаютъ почву плодородной, только совмѣстное употребленіе того и другого оказываетъ наилучшій эффектъ.

Германія потребляетъ ежегодно искусственныхъ удобрений (приблизительно):

Суперфосфатовъ	600,000 тоннъ
Шлаковыхъ фосфатовъ (Томасова мука)	500,000 "
Костяной муки, гуано	70,000 "
Осажденныхъ фосфатовъ	5,000 "
Чилийской селитры	350,000 "
Сѣрнокислаго аммонія	100,000 "
Калийныхъ солей	1,000,000 "

Изъ этого числа было ввезено (въ 1898 былъ избытокъ ввоза надъ вывозомъ): 37,000 т. кислаго фосфата по 52 мар. (изъ Англіи), 13,800 т. костяной муки, вся чилийская селитра и 26,000 т. сѣрнокислаго аммонія (изъ Англіи), притомъ 210,000 т. сырого матеріала въ видѣ фосфоритовъ (на 13 мил. марокъ). Стоимость ежегодно потребляемыхъ Германіей искусственныхъ удобрений превышаетъ 100 мил. марокъ. Нѣмецкая свеклосахарная промышленность отчасти обязана своимъ успѣхамъ усиленному удобренію фосфорной кислотой и азотомъ.

Фосфорнокислыя удобрения.

Либихъ въ 1840 г. 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 растеній и могутъ при помощи своихъ кислыхъ соковъ постепенно разлагать и растворять нерастворимыя соли и даже самыя твердые камни, но если хотятъ, чтобы удобреніе оказало свое вліяніе на ближайшую жатву, то фосфорнокислая соль должна быть растворимой въ водѣ.

Трехкальцевый фосфатъ разлагается сѣрной кислотой по уравненію: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaSO}_4 + \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ (однокальцевый фосфатъ). Смѣсь однокальцеваго фосфата и гипса называется *суперфосфатомъ*.

Въ прежнее время въ качествѣ сырого материала употребляли „копролиты“, окаменѣвшіе экскременты первобытныхъ животныхъ, состоящіе преимущественно изъ трехкальцеваго фосфата, и тѣ остатки костяного угля (*крутки*), которые являются отбросомъ на сахарныхъ заводахъ. Вислѣдствіи были найдены минеральные фосфаты, фосфориты [апатитъ—состава $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2(\text{CaCl}_2)$] въ Эстремадурѣ въ Испаніи, Норвегіи, по Соммѣ во Франціи (уже выработаны), въ Бельгіи и недавно—громадныя залежи во Флоридѣ и Южной-Каролинѣ, а также въ Тунисѣ. Въ 1898 г. требованіе на фосфориты въ Соед. Штатахъ достигло до 1 $\frac{1}{2}$ мил. тоннъ. Вестъ-индскіе острова доставляли Бакеръ—, Мехиллонсъ—, Кюрасао—и Мальденъ—гуано, такъ называемыя *гуанофосфаты*, которые, подобно копролитамъ, образовались вѣроятно также минерализаціей птичьяго помета (гуано); залежи эти уже въ значительной степени исчерпаны. Фабрики мясного экстракта въ Южной Америкѣ доставляютъ костяную золу, тоже трехкальцевый фосфатъ, содержащій фторъ. Въ Германіи есть только по Лану малоцѣнные, богатые желѣзомъ фосфориты, въ сущности не стоющіе обработки. 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 Киевской губ. (третичная формація).

Теперь въ Германіи повсюду употребляются флоридскіе фосфориты, содержащіе около 80% трехкальцеваго фосфата, около 1% Fe_2O_3 и Al_2O_3 и 2—5% фтора. Вредными примѣсями являются желѣзо и фторъ; первое можетъ переводить фосфорную кислоту опять въ нерастворимое состояніе, фторъ же весьма вреденъ своими парами, которые выдѣляются при обработкѣ фосфоритовъ сѣрной кислотой и состоятъ по большей части изъ фтористаго кремнія и фтористо-водороднаго газа.

Производство суперфосфатовъ нуждается въ очень большихъ количествахъ сѣрной кислоты и во всѣхъ культурныхъ странахъ является главнымъ потребителемъ послѣдней. Для производства берутъ камерную кислоту, которую всѣ наиболѣе крупныя заводы суперфосфатовъ готовятъ сами. Самой крупной фирмой является фирма Альберта и К^о (Бибрихъ на Рейнѣ), которой принадлежатъ 11 заводовъ въ Германіи, Англии и Бельгіи.

Количество требуемой для разложенія сѣрной кислоты вычисляется при помощи анализа такъ, чтобы на 1 мол. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ приходилось 2 мол. H_2SO_4 и чтобы все желѣзо, глиноземъ и другія основанія перешли въ среднія сѣрнокислыя соли. При сильно желѣзистыхъ и глинистыхъ фосфоритахъ прибавляютъ небольшой избытокъ кислоты, но это затрудняетъ сушеніе. Тонко измельченный фосфоритъ тщательно перемѣшивается съ сѣрной кислотой въ 50—55 Б. въ особыхъ аппаратахъ и полученную жидкую кашку спускаютъ въ „погребъ“, гдѣ и происходитъ реакція съ выдѣленіемъ тепла; вода же, находящаяся въ сѣрной кислотѣ, отчасти связывается CaSO_4 .

На рис. 63 изображенъ весьма распространенный аппаратъ Лоренца, (и относящій къ нему погребъ) фирмы В. Гартманна въ Висбаденѣ. Аппаратъ состоитъ изъ чугунаго котла М съ мѣшалкой, ось которой приводится во вращеніе при помощи шкива R и зубчатого колеса Z. Воронка, служащая для засыпки фосфоритной муки, и свинцовая трубка для вливанія сѣрной кислоты опущены на рисунокѣ. Котелъ помѣщенъ сверху между двумя погребами P и P₁ и можетъ быть опораживаемъ на обѣ стороны; для закрыванія и открыванія служатъ два клапана съ рычагами L и цѣпями, перекинутыми черезъ блоки O. Фтористые газы также отводятся въ погребъ по деревяннымъ трубкамъ A. Аппаратъ служитъ собственно только для перемѣшиванія сырыхъ матеріаловъ, такъ что ежедневно при помощи одного та-

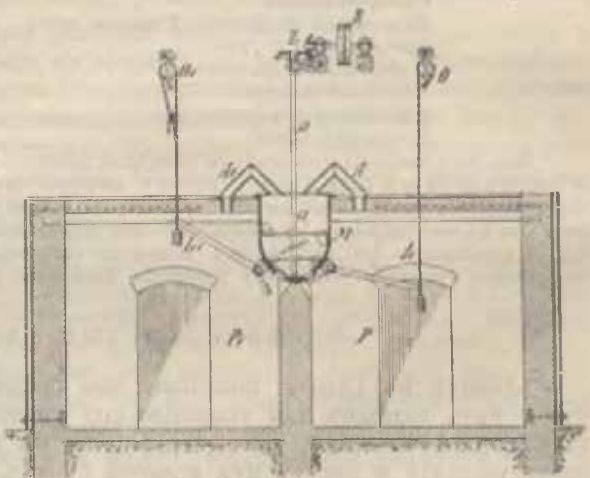


Рис. 63.

кого аппарата на 300 кгр. фосфорита можно наполнить погребъ 100 тоннами суперфосфата; на слѣдующій день такимъ же путемъ наполняютъ второй погребъ и въ тоже время выгружаютъ затвердѣвшее содержимое перваго погреба. Благодаря такому целесообразному пользованію въ погребѣхъ теплотой реакціи, послѣдняя идетъ почти до конца, и вся работа совершается вполне целесообразно.

Если оставить полежать затвердѣвшій суперфосфатъ въ сараяхъ нѣсколько дольше, то онъ обыкновенно становится достаточно сухимъ; въ противномъ случаѣ его надо сушить искусственно. Это производится въ сушильныхъ камерахъ, дно которыхъ нагревается снизу паромъ или теплымъ воздухомъ, или же во вращающихся сушильныхъ барабанахъ Моллера и Пфейфера. Температура не должна превышать 120°. Наконецъ, продуктъ долженъ быть измельченъ, такъ какъ сельскій хозяинъ требуетъ, чтобы удобрение можно было распределить по полямъ ровнымъ порошковатымъ слоемъ.

Измельченіе еще не вполне просушенной массы лучше всего производится въ дезинтеграторахъ, изобрѣтенныхъ Карромъ, въ которыхъ измельченіе является слѣдствиемъ внезапнаго уничтоженія живой силы быстро движущихся массъ. На рис. 64 данъ разрѣзъ и наружный видъ одного изъ такихъ дезинтеграторовъ (Бринка и Гюбера въ Мангеймѣ). Матеріалъ, предназначенный для измельченія, выпадаетъ черезъ А въ два барабана В и С, вставленныхъ одинъ въ другой и изъ которыхъ каждый содержитъ подва (или потри), всего четыре (шесть) концентрическихъ ряда желѣзныхъ переключиди 1, 2, 3 и 4, укрѣпленныхъ попеременно въ барабанахъ В и С. При помощи шкивовъ Е и F, надѣтыхъ на осяхъ 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 переключиди, 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 переключиди, движеніе массы уничтожается и измѣняется въ обратное. Дезинтеграторы применяются также для измельченія минеральныхъ красокъ, гипса, тяжелата шпата, глины, руды, шлаковъ и т. д.

Фтористые газы, по большей части SiF_4 , высасываются изъ погребовъ вентиляторами и конденсируются въ особыхъ камерахъ путемъ впрыскиванія воды. Для впрыскиванія воды въ видѣ самаго мелкаго дождя здѣсь, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, служитъ пульверизаторъ Кортинга (рис. 65). Вода входитъ подъ давленіемъ въ А и, пройдя спиральный путь вокругъ центральной массивной штанги, выходитъ при В въ видѣ конуса мельчайшей водяной пыли и легко конденсируетъ растворимые въ водѣ газы. Изъ фтористаго кремня получается твердая кремневая кислота и водный растворъ кремнефтористоводородной кислоты, которую пробуютъ утилизировать, переводя ее въ плавиковый шпатъ или искусственный криолитъ.

Обыкновенный суперфосфатъ содержитъ много гипса и только 14—18% растворимой въ водѣ фосфорной кислоты. Но въ техникѣ готовятъ еще двойной суперфосфатъ, гораздо болѣе богатый растворимой P_2O_5 (40—45%), обрабатывая легко разлагаемые фосфориты вмѣсто сѣрной кислоты воднымъ растворомъ фосфорной, такъ что получается только однокальцевый фосфатъ безъ примѣси гипса.

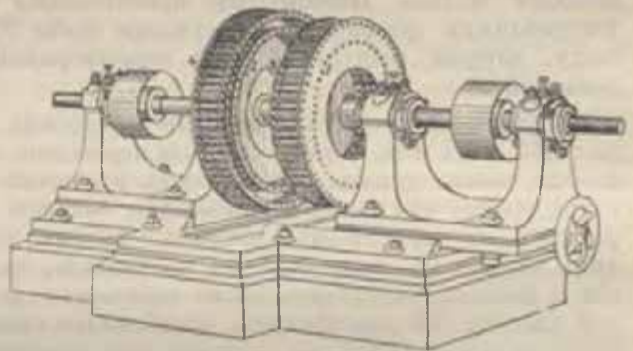
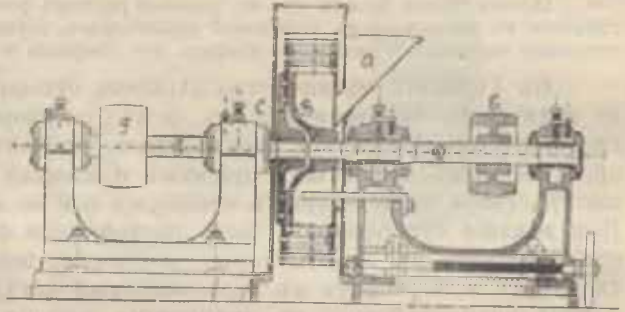


Рис. 64.



Рис. 65.

Необходимый для такого производства растворъ фосфорной кислоты получаютъ разложениемъ фосфоритовъ, хотя бы и содержащихъ много желѣза, избыткомъ слабой сѣрной кислоты и послѣдующимъ за тѣмъ фильтрованиемъ. Для фильтрованія примѣняются фильтрпрессы изъ твердаго, смолистаго дерева, гдѣ одновременно производится и промывка массы. На заводѣ Альбертъ и К^о работаетъ 10 такихъ гигантскихъ фильтрпрессовъ Дене, стоящихъ по 7,000 марокъ каждый. Остатокъ, такъ назыв. „суперфосфатный гипсъ“, содержащій нѣсколько % P_2O_5 , пробуютъ примѣнять для приготовления компоста. Растворъ, содержащій 10% P_2O_5 и почти лишенный желѣза, такъ какъ слабая сѣрная кислота желѣза не растворяетъ, выпаривается верхнимъ нагреваніемъ на каменныхъ сковородахъ, выложенныхъ свинцомъ, до 44% содержащаго P_2O_5 (50°B) и въ такомъ видѣ употребляется для разложенія новой фосфоритной муки. Полученный продуктъ долженъ быть потомъ высушенъ и затѣмъ измельченъ въ дезинтеграторѣ.

Изготавливаемый такимъ путемъ дешевый растворъ фосфорной кислоты, содержащій изъ примѣсей въ значительномъ количествѣ только гипсъ, служитъ въ технику также для приготовления калийнаго и аммиачнаго фосфата, для удобренія и другихъ цѣлей.

Въ Германіи обыкновенно цѣнность суперфосфата опредѣляется лишь по количеству содержащейся въ немъ растворимой въ водѣ фосфорной кислоты. Опредѣленіе это производится, настаивая съ водой вещество по опредѣленнымъ принятымъ приемамъ и осаждая P_2O_5 изъ профильтрованнаго раствора молибденовымъ способомъ или же лимоннокислымъ методомъ. При лежаніи суперфосфата часть растворимой фосфорной кислоты можетъ опять перейти въ нерастворимое состояніе, вслѣдствіе превращенія растворимаго монофосфата въ нерастворимый двухкальціевый фосфатъ, напр. путемъ взаимодействія съ силикатомъ кальція или еще въ большей степени вслѣдствіе перехода сѣрнокислаго желѣза въ нерастворимое фосфорнокислое желѣзо. Поэтому для приготовления суперфосфатовъ не охотно употребляютъ фосфориты, содержащіе болѣе 2% желѣза. Фосфорную кислоту, которая постепенно стала нерастворимой, называютъ „ретроградированной“.

Впрочемъ ретроградированная фосфорная кислота не безполезна для растений, какъ и та, которая не была переведена въ растворимое состояніе и вообще, можно думать, что, находясь въ почвѣ, растворимая въ водѣ кислота, прежде чѣмъ ассимилироваться, большей частью опять сначала переходитъ въ нерастворимое состояніе путемъ обмѣннаго разложенія съ солями почвы. По этому было бы правильнѣе, какъ это дѣлается во Франціи и Бельгіи, опредѣлять также количество ретроградированной фосфорной кислоты. Ее опредѣляютъ, обрабатывая суперфосфатъ растворомъ лимоннокислаго аммонія, въ которомъ она растворяется; по этому ее называютъ также фосфорной кислотой „растворимой въ лимоннокисломъ аммоніѣ“.

Шлаки Томаса.

При добываніи стали по основному способу Гильхриста-Томаса, фосфоръ извлекаютъ изъ чугуна, прибавляя въ аппаратъ для бессемерованія известцъ, и переводя его въ шлакъ въ видѣ фосфорнокислой извести. Такіе „шлаки Томаса“ въ среднемъ имѣютъ составъ:

P_2O_5	17,0%	Al_2O_3	2,0%
	(12—23%)	MnO	4,0 »
CaO	49,6 »	S	0,5 »
MgO	4,7 »	SO ₃	0,2 »
FeO	9,8 »	SiO ₂	8,0 »
Fe ₂ O ₃	4,1 »		<hr/> 99,9%

Когда 25 лѣтъ тому назадъ поставленъ былъ вопросъ о возможности вносить въ почву въ видѣ удобреній тѣ громадные количества фосфорной кислоты, которыя заключаются въ шлакахъ Томаса, неимѣвшихъ прежде

никакой цѣны, то разрѣшеніе его представляло задачу крупнаго экономическаго значенія. Сначала думали, что большое количество желѣза и сѣры будетъ вредить растеніямъ, и пытались извлекать изъ шлака фосфорнокислый кальцій или получать въ конверторахъ болѣе богатые шлаки (что и дѣлается на нѣкоторыхъ заводахъ). Однако опытъ показалъ, что эти приемы не вредны, и нужно только, по способу Гойермана, очень мелко измельчать шлакъ Томаса, чтобы получить прекрасно дѣйствующее удобрение.

Измельченіе шлаковъ Томаса, вслѣдствіе ихъ большой твердости, примѣни металлическаго желѣза и вслѣдствіе попутнаго образованія вредной для здоровья пыли, представляетъ значительныя трудности. Въ насто-

ящее 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. 66 изображена такая мельница Ибнерта въ Бромбергѣ; другой очень распространенный типъ мельницы изготовляется на заводѣ Грузона въ Магдебургѣ. Окружность барабана сдѣлана изъ отдѣльныхъ продырявленныхъ пластинокъ *e*, соединенныхъ между собой рѣшетамъ *f*. Куски шлака поступають 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 стѣнки (изъ латуныной 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 сплюсчивается и иногда причиняетъ поломку мельницъ. Вся мельница находится въ закрытомъ футлярѣ и снабжена тягой, уносящей вредную пыль. Готовая мука Томаса должна въ большей своей части проходить черезъ рѣшето съ отверстіями отъ 0,15 до 0,2 мм.

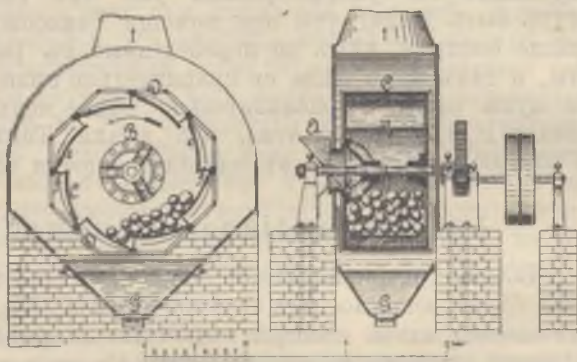


Рис. 66.

Фосфорная кислота шлаковъ Томаса нерастворима въ водѣ, но растворима въ лимоннокисломъ амміакѣ. Хильгенштокъ открылъ въ нихъ кристаллы четырехизвестковаго фосфата $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 = 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, соли неизвѣстной до сихъ поръ четырехосновной фосфорной кислоты. По новѣйшимъ изслѣдованіямъ главная составная часть шлаковъ представляетъ фосфорнокремнекислую известь $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, фосфорная кислота которой также находится въ формѣ, растворимой въ лимоннокисломъ амміакѣ. Факты показываютъ, что въ шлакахъ Томаса, богатыхъ кремневой кислотой, фосфорная кислота по большей части (не всегда впрочемъ) болѣе растворима въ лимоннокисломъ амміакѣ, чѣмъ въ шлакахъ, бѣдныхъ кремневой кислотой, такъ что, прибавляя песокъ къ жидкому еще шлаку, можно значительно повысить ея растворимость въ названномъ растворителѣ (Гойерманъ). По Вагнеру годность шлака какъ удобрения, соотвѣтствуетъ приблизительно количеству фосфорной кислоты, растворимой въ лимоннокисломъ амміакѣ, и поэтому въ настоящее время мука Томаса цѣнится по содержанію въ ней той фосфорной кислоты, которая растворима въ лимоннокисломъ амміакѣ, между тѣмъ какъ раньше ее цѣнили по общему содержанію фосфорной кислоты и по степени измельченія. «Растворимость въ лимоннокисломъ амміакѣ» не представляетъ впрочемъ рѣзко опредѣленнаго понятія; она мѣняется въ зависимости отъ состава растворителя и продолжительности настаиванія; притомъ она, такъ-же какъ и удобрительное дѣйствіе, сильно зависитъ отъ тонкости шлаковой муки. Въ хоро-

шей шлаковой мукѣ 70—80% содержащейся въ ней P_2O_5 находится въ формѣ, растворимой въ лимоннокисломъ амміакѣ; по Вагнеру это опредѣленіе производится извлеченіемъ при помощи двухпроцентнаго лимоннокислаго раствора.

Мука Томаса быстро дѣйствуетъ только на кислыхъ болотистыхъ и луговыхъ почвахъ, однако медленнѣе, 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 быстрѣе, чѣмъ не переведенные въ растворимое состояніе фосфориты, и такъ какъ цѣна ея сравнительно низка (1 кгр. P_2O_5 въ Томасовой мукѣ стоитъ приблизительно вдвое меньше, чѣмъ 1 кгр. суперфосфатнаго P_2O_5), то понятно, что шлаки Томаса являются удобрениемъ, на которое существуетъ въ настоящее время большой спросъ.

Азотное, калийное и смѣшанное удобрение.

Вообще говоря, пахатная почва не бѣдна азотомъ, но она по большей части бѣдна легко ассимилируемой формой его. Быстрѣе всего растеніями поглощается азотъ селитры; *чильская селитра* (стр. 104) является главнѣйшимъ азотистымъ удобрениемъ. Ее вносятъ въ почву только весной, (такъ какъ дожди могутъ ее вымыть), и не сразу въ большихъ количествахъ. 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. Еще медленнѣе дѣйствуетъ азотъ органическихъ соединений, напр., роговой муки, отбросовъ кожанаго и шерстянаго производства. Одновременнымъ прибавленіемъ извести или мергеля ускоряется превращеніе азота въ азотнокислыя соли и его ассимиляція.

Азотистое удобрение оказывается излишнимъ для растеній, которыя сами способны его накапливать (бобовыя, стр. 140). Весьма часто осенью сѣютъ клеверъ или люцерну и затѣмъ запахиваютъ ихъ, чтобы ввести въ почву необходимый азотъ и въ то-же время гумусъ. Почвы, бѣдныя корневыми бактеріями, засѣваютъ культурами послѣднихъ (*нитражинъ*), съ цѣлью вернуть почвѣ способность поглощать атмосферный азотъ; однако дѣйствіе этого препарата еще неполно и надежно. Съ другой стороны полезный азотъ, напр., азотъ навознаго удобрения при долгомъ лежаніи теряется (также благодаря дѣйствію бактерій), не говоря о потерѣ амміака путемъ гніенія; поэтому навозъ надо или, не теряя времени, пускать въ дѣло, или консервировать прибавленіемъ суперфосфатнаго гипса (стр. 144), который своимъ гипсомъ и свободной кислотой связываетъ амміакъ.

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, табаку, хлопчатника, кофея, корневыхъ и клубневыхъ растеній (картофель, свекловица), бобовыхъ и хлѣбныхъ, но важно брать надлежащее его количество. Въ качествѣ калийнаго удобрения употребляются: сырыя соли *карналлитъ* и *кайнитъ* и болѣе богатые—*каліиномагнезіальный* и *каліиный сульфаты*. Въ Германіи особенно дешевыми для сельскохозяйственныхъ цѣлей являются послѣднія соли (ср. стр. 92) съ содержаніемъ 18—48% K_2O . Для вывоза за границу, на далькія разстоянія, идетъ также 80% хлористый калий—50% K_2O ; однако нѣкоторыя растенія, табакъ и виноградъ, хлористыхъ соединений не выносятъ. Болѣе всего цѣнится калийный фосфатъ, K_2HPO_4 , добываемый на заводахъ двойнаго суперфосфата. Прежде въ качествѣ калийнаго удобрения употреблялась только древесная зола.

К о с т я н а я м у к а .

Обработка костей. Кости употребляются въ качествѣ удобренія въ различномъ видѣ; кромѣ того изъ нихъ получаютъ костяной уголь, костяной клей, жиръ, фосфоръ, также амміакъ и пиридиновыя основанія.

Приблизительно около $\frac{1}{3}$ кости состоитъ изъ азотистаго органическаго вещества, „костнаго хряща“, съ содержаніемъ 16% N, которое медленно растворяется въ видѣ костянаго клея при кипяченіи съ водою; $\frac{2}{3}$ составляетъ «костяная зола», остающаяся отъ сжиганія костей при доступѣ воздуха въ видѣ бѣлой массы и содержащая около 85% трехкальціеваго фосфата съ небольшою примѣсью двухкальціеваго фосфата, 12% углекислаго кальція, 1% фосфата магнія и 1—2% фтористаго и хлористаго кальція; кромѣ того кости содержатъ жиръ (6%) и воду. Если нагревать кости безъ доступа воздуха, то органическое вещество ихъ разрушается съ выдѣленіемъ твердаго углекислаго амміака и водянистой жидкости—«масла Диппеля», содержащей амміакъ, пиридиновыя основанія, пиролль, азотистокислыя соли и другія азотистыя и безазотистыя органическія соединенія; въ остаткѣ получается черный костяной уголь.

Въ прежнее время, когда газовое производство не доставляло еще на рынокъ громадныхъ количествъ амміака, въ большомъ ходу была сухая перегонка костей въ желѣзныхъ ретортахъ или глиняныхъ горшкахъ; теперь же ее производятъ рѣдко и то по большей части только для добыванія костянаго угля, который притомъ уже не имѣетъ теперь такого значенія, какъ прежде, съ тѣхъ поръ какъ на сахарныхъ заводахъ стали при очисткѣ свекловичнаго сока обходиться безъ костянаго угля.

Въ настоящее время кости обыкновенно одновременно перерабатываютъ на *жиръ, клей и костяную муку* или иногда *костяной уголь*. Прежде всего бензиномъ извлекается жиръ (см. жиры), потомъ извлекаютъ клей (описанный въ главѣ «костяной клей») посредствомъ горячей воды подъ давленіемъ. Лишенные клея кости съ содержаніемъ еще 1% N измельчаются въ толчяхъ или шаровыхъ мельницахъ и пускаются въ продажу подъ названіемъ „костяной муки, не содержащей клея“, P_2O_5 которой имѣетъ приблизительно такую же удобрительную цѣнность какъ P_2O_5 Томасовскихъ шлаковъ. Кромѣ того изъ нея готовятъ обработкой сѣрною кислотой костяной суперфосфатъ.

Очень цѣнными для удобренія оказываются кости, лишенные только жира, но не клея и содержащая около 20% P_2O_5 и 5% N; въ прежнее время этотъ продуктъ находился въ продажѣ въ большомъ количествѣ, теперь же по большей части онъ слишкомъ дорогъ. Въ такихъ костяхъ P_2O_5 находится въ своеобразномъ соединеніи съ азотистымъ веществомъ, что и обуславливаетъ способность къ быстрой ассимиляціи обоихъ удобряющихъ веществъ.

Другой кальціевый фосфатъ изъ костей—это *известковый преципитатъ*, получаемый при обработкѣ лишенныхъ жира костей слабой соляной кислотой (причемъ остается чистый костяной хрящъ для приготовления клея) и осажденіемъ полученнаго раствора известковымъ молокомъ. Онъ состоитъ преимущественно изъ мельчайшаго порошка двухкальціеваго фосфата, растворимаго въ лимоннокисломъ амміакѣ и весьма цѣннаго для цѣлей удобренія, но благодаря высокой цѣнѣ на соляную кислоту онъ слишкомъ дорогъ для примѣненія въ видѣ удобренія, и потому чаще употребляется съ успѣхомъ въ качествѣ прибавки къ бѣдной фосфорными солями пшнцѣ для рогатаго скота, птицы и т. д.

Грилоо применяетъ для обработкаи костей дешевую жидкую сѣрнистую кислоту. Онъ обрабатываетъ кости въ экстракціонныхъ сосудахъ сѣрнистымъ газомъ, такъ что образуется сѣрнокислый кальцій и растворимая фосфорнокислая соль; при этомъ кости дѣлаются хрупкими и легко измельчаются. Потомъ кости кипятятъ съ водою и осаждаютъ растворенную фосфорную кислоту известковымъ молокомъ.

Г у а н о.

По своему удобряющему дѣйствию очень похоже на костяную муку Перуанское гуано, птичій пометь; залежи его казались неисчерпаемыми, но теперь уже давно выработаны въ своихъ лучшихъ сортахъ. Настоящее перуанское гуано содержало 20—30% фосфорнокислаго кальція и было богато мочевокислымъ и щавелевокислымъ аммоніемъ съ содержаніемъ 10—15% N, притомъ въ формѣ очень легко ассимилируемой. Ввозимое въ настоящее время черезъ Гамбургъ Перуанское гуано, точно также какъ гуано изъ Мехиллонеса, Мальдена и другихъ мѣстъ нахождения, по большей части уже утратило, благодаря минерализаціи, свои органическія азотистыя составныя части и состоитъ преимущественно изъ трехкальціевого фосфата, такъ что его приходится переводить въ растворимое состояніе при помощи сѣрной кислоты (гуаносульфосфатъ Олендорфа). Перуанское гуано замѣнено теперь по большей частью амміачными суперфосфатами, т. е. смѣсью фосфоритныхъ суперфосфатовъ съ сѣрнокислымъ аммоніемъ.

Мясное гуано, трупная мука. Въ большихъ городахъ удаленіе павшихъ и зараженныхъ животныхъ и гниющихъ отбросовъ боенъ представляетъ извѣстныя затрудненія; зарываніе ихъ въ землю опасно. Подевилъ 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°—160° превращаетъ трупъ въ нѣсколько часовъ въ жижу, растворяетъ мясо, лишаетъ клея кости и выплавляетъ жиръ. Послѣ отставанія жиръ отводится въ другой сосудъ, а мясную кашицу высушиваютъ глухимъ паромъ въ вакуумѣ, при чемъ съ помощью валковъ и ножей она превращается въ порошкообразную массу, почти лишенную всякаго запаха. Выдѣляющіяся, непріятно пахнушіе, водяные пары конденсируютъ отдѣльно.

Аппараты Подевила устроены во многихъ городахъ, напр., въ Аугсбургѣ, Мюнхенѣ и Гамбургѣ и работаютъ съ успѣхомъ. Гамбургская живодерья въ 1894 г. приготовила изъ 570 тоннъ труповъ 139,5 т. трупной муки съ содержаніемъ 6% P₂O₅ и 8% N; кромѣ того приготовлено было 53,4 т. жира, который вполне пригоденъ для мыловаренныхъ заводовъ. „Мясная мука“ употребляется также для откармливанія рыбъ. Весьма цѣнное удобреніе представляетъ собой рыбное гуано, состоящее изъ рыбныхъ остатковъ (Норвегія) и содержащее 13—14% P₂O₅ и 8—9% N.

Фекальное гуано, нудреттъ. Одѣлать изверженія человѣка полезными для сельскохозяйственныхъ цѣлей—это задача, къ которой стремятся уже давно. Въ среднемъ каждый человѣкъ ежегодно выдѣляетъ:

	Сухого вѣщ.	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Кака . . . 48,5 кгр. съ	11 кгр.	0,8 кгр.	0,5 кгр.	0,24 кгр.
Мочи . . . 438	23	4,4	0,65	0,84
Всего . 486,5 кгр.	34 кгр.	5,2 кгр.	1,15 кгр.	1,08 кгр.

Если 1 кгр. N стоитъ 1 мар., 1 кгр. P₂O₅—0,4 мар. и 1 кгр. K₂O—0,3 мар., то каждый человѣкъ ежегодно выдѣляетъ изверженій въ среднемъ на 6 мар., изъ нихъ 4,4 мар. приходится на долю одной только мочи. Лучше всего использовать изверженія для цѣлей удобренія при помощи полей орошенія (стр. 41). Подевилъ выпариваетъ твердый калъ (безъ мочи) послѣ слабаго подкисленія сѣрной кислотой въ вакуумъаппаратахъ и продаетъ сухой остатокъ, содержащій 3% P₂O₅, 3% калия и 7,5% N подъ названіемъ *фекальнаго гуано, фекальнаго экстракта, нудретта* (Грацъ, Бременъ).

Взрывчатые вещества.

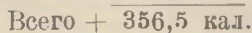
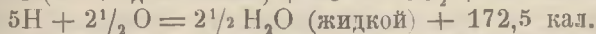
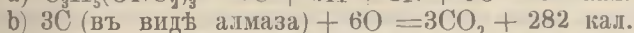
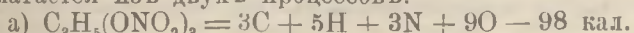
Лит.: *Guttman*, Explosivstoffe 1895.—*Guttman*, Sprengarbeit 1892.—*Berthelot*, Sur la force des matières explosives 1883.—*v. Romocki*, Geschichte der Explosivstoffe, 1895 и 1896.—*Челмова*, Взрывчатые вещества.

Взрывчатыми веществами называются такие вещества, которые под влиянием внешнего воздействия: тепла, давления или удара взрываются, т. е. внезапно развивают массу газов, освобождая при этом большое количество теплоты. Взрывчатыми веществами могут быть однородные химические соединения, как напр. нитроглицерин, или смеси нескольких тел, из которых каждое отдельно само по себе не взрывает, как напр. обыкновенный черный порох; их употребляют для стрельбы из орудий и для производства взрывных работ.

Наиболее простыми по составу взрывчатыми веществами являются такие, напр., как хлористый азот NCl_3 и ацетилен C_2H_2 . Причина их взрывчатости лежит в том, что они образовались из своих составных частей с поглощением тепла и следовательно при распаде обратно его выделяют; 1 кг. NCl_3 выделяет при распаде 339 кал. Такие соединения называются „эндотермическими“—в противоположность обыкновенным „экзотермическим“ соединениям, образующимся с положительным тепловым эффектом. Так как тепловой эффект, принимая во внимание внутреннюю или внешнюю работу, можно считать за меру химического сродства, то можно сказать, что составные части эндотермических соединений обладают отрицательным сродством, что и обуславливает их взрывчатость.

Эндотермические соединения обыкновенно нельзя непосредственно получить из элементов (исключение составляет, напр., CS_2); напротив того, они образуются косвенным путем с помощью таких процессов, общий тепловой эффект которых положителен; таков, напр., процесс образования NCl_3 из хлора и аммиака, причем одновременное образование HCl развивает теплоты больше, чем ее связывается при образовании NCl_3 из $\text{N} + 3\text{Cl}$. Не все эндотермические соединения взрывчатые; так N_2O , CS_2 , C_2H_4 и др. не взрываются.

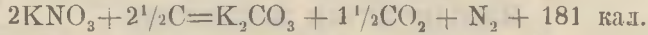
К числу наилучших взрывчатых веществ принадлежит нитроглицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, который хотя экзотермичен в малой степени, однако обладает крайне сильными взрывчатыми свойствами, так как при его распаде одновременно происходит сгорание составных его частей с большим положительным тепловым эффектом. Взрыв нитроглицерина складывается из двух процессов:



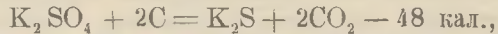
Таким образом 1 мол. нитроглицерина, 227 гр., развивает при взрыве + 356,5 кал., или 1 гр. = 1570 кал.; таково выделение тепла при взры-

въ его подѣ постояннымъ давленіемъ на открытомъ воздухѣ, въ замкнутомъ пространствѣ при постоянномъ объемѣ тепла выдѣляется нѣсколько больше.

Аналогичныя явленія имѣютъ мѣсто для смѣшанныхъ взрывчатыхъ веществъ вродѣ обыкновеннаго пороха, содержащаго горючія вещества — С и S, съ большой теплотой горѣнія и богатое кислородомъ тѣло, въ которомъ кислородъ связанъ не особенно прочно, какъ, напр., селитра. Въ данномъ случаѣ примѣнимо слѣдующее уравненіе:



Еще больше тепла выдѣляютъ смѣси, содержащія хлорноватая соли, такъ какъ хлорноватокаліевая соль уже сама по себѣ эндотермична ($\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_3 + 11 \text{ кал.}$). Смѣсь же сѣрникоислыхъ солей съ углемъ не взрываетъ, такъ какъ:



хотя въ сѣрникисломъ калиѣ кислорода почти столько же (37%), какъ и въ хлорноватокаліевой соли (39%).

Скрытая теплота взрывчатыхъ веществъ, ихъ потенциальная энергія, ихъ „потенціалъ“, является мѣрой той механической работы, которую они могутъ доставить. Помножая калоріи на механической эквивалентъ тепла — 425, мы получаемъ механическую работу въ килограмметрахъ. Такъ какъ работа эта производится при давленіи одной атмосферы, то въ расчетъ принимается количество теплоты, найденное для постояннаго давленія.

	Калорій	Килограмметровъ
1 кгр. нитроглицерина развиваетъ	1570	667,000
1 „ взрывчатой желатины (43% нитроглиц., 7 ² / ₃ коллод. хлопна)	1550	660,000
1 „ нитроглицериноваго пороха (баллиститъ, кордитъ)	1300	550,000
1 „ кизельгуръ-динамита (75 % нитроглицерина)	1180	500,000
1 „ пироксилина	1070	445,000
1 „ пироксилиноваго пороха около	1000	425,000
1 „ пикриновокислаго калия	840	357,000
1 „ обыкновеннаго пороха около	800	340,000
1 „ гремучей ртути	750	320,000

Превращеніе теплоты взрыва въ механическую работу совершается благодаря расширенію газовъ, развивающихся при взрывѣ. 1 кгр. нитроглицерина развиваетъ 713 литровъ газа, считая при 0° и атмосферномъ давленіи (вода въ видѣ пара), 1 кгр. пироксилина — 859 литровъ, обыкновенный порохъ — около 270 литровъ. Въ моментъ взрыва газы развиваютъ давленіе, которое можно вычислить, зная ихъ объемъ и температуру. Отношеніе объема газовъ послѣ взрыва къ объему, занимаемому взрывчатымъ веществомъ до взрыва, даетъ давленіе въ атмосферахъ.

Температура взрыва, вычисленная теоретически изъ теплоты взрыва и удѣльной теплоты продуктовъ сгорания, составляетъ для нитроглицерина 6980°Ц, причемъ вышеуказанные 713 литровъ займутъ при 6980° объемъ: $713 \times \left(1 + \frac{6980}{273}\right) = 18,966 \text{ л.}$ 1 кгр. нитроглицерина удѣльнаго вѣса 1,60 занимаетъ объемъ въ 0,625; слѣдовательно объемъ увеличится въ $\frac{18,966}{0,625} = 31,367$ разъ, таково будетъ давленіе въ атмосферахъ или приблизительно въ килограммахъ на 1 кв. м. Обыкновенно давленіе (въ атмосферахъ) можно вычислить по формулѣ:

$$D = \frac{V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)}{V - v}$$

гдѣ V_0 означаетъ объемъ газа при 0° и 760 мм. давленія, V —объемъ одного килограмма взрывчатого вещества, v —объемъ той части вещества, которая не взрываетъ, напр. кизельгура. Но практически эта формула имѣетъ весьма ограниченное приложеніе, такъ какъ температура взрыва въ дѣйствительности гораздо ниже теоретической (ср. стр. 9) и такъ какъ газы при очень высокиихъ давленіяхъ не слѣдуютъ закону Бойля-Мариотта; притомъ для примѣненія формулы взрывчатое вещество должно было бы сплошь выпознать буровую скважину безъ промежутковъ. Для прямого измѣренія давленія, что весьма важно для рѣшенія вопроса объ изнашиваніи ствола орудій при стрѣльбѣ, примѣняютъ иногда крѣшеры, прочно закрѣпленные въ отверстіи орудійнаго ствола, въ которыхъ маленькій мѣдный цилиндръ подвергается болѣе или менѣе сильному сдавливанію, въ зависимости отъ давленія, развивающагося при взрывѣ.

Только часть энергіи взрывчатого вещества можетъ быть использована въ видѣ механической работы; числа, данныя на стр. 150, показываютъ максимальную работу. При производствѣ выстрѣла изъ орудій утилизируется только та часть работы, которую газы производятъ до выхода изъ орудійнаго ствола; энергія ихъ дальнѣйшаго расширенія по выходѣ изъ послѣдняго, далѣе энергія, идущая на нагреваніе и сотрясеніе орудія и заряда теряются для работы. При взрываніи горныхъ породъ много газа удаляется, не совершивъ работы, черезъ ихъ трещины и щели, черезъ отверстіе для фитиля и первыя трещины, образовавшіяся въ самомъ началѣ взрыва. Потеря энергіи взрыва—тѣмъ меньше, чѣмъ короче время взрыва.

Для оцѣнки взрывчатыхъ веществъ поэтому весьма важное значеніе имѣетъ продолжительность ихъ взрыва. Взрывчатые вещества можно подраздѣлить на такія, которыя имѣютъ длинный періодъ взрыва, и такія, которыя имѣютъ короткій; послѣднія можно назвать *дробящими* „бризантными“ взрывчатыми веществами.

Обыкновенный порохъ взрываетъ медленно, чѣмъ пороховая мякоть. Нитроглицеринъ, пироксилинъ, гремучая ртуть и порохъ изъ бертоллетовой соли принадлежатъ къ взрывчатымъ дробящимъ веществамъ. По Трауцлю 1 кгр. черного пороха въ видѣ кубика, сторона котораго равна 10 сант., взрываетъ въ $\frac{1}{100}$ сек.; 1 кгр. динамита въ $\frac{1}{50,000}$ сек. Бризантные вещества могутъ также медленно сгорать; зажженный нитроглицеринъ медленно сгораетъ, между тѣмъ какъ отъ удара онъ всегда взрываетъ съ дробящимъ дѣйствіемъ. Пироксилинъ перестаетъ быть дробящимъ при переходѣ въ желатинообразное состояніе и благодаря этому становится годнымъ для стрѣльбы. Кромѣ того энергія дробящаго дѣйствія сильно зависитъ отъ интенсивности запала и отъ давленія, какъ это показало изученіе новѣйшихъ сортовъ бездымнаго пороха.

Дѣйствіе дробящихъ взрывчатыхъ веществъ совершенно иное, чѣмъ такихъ, которыя взрываютъ медленно. Для метанія снарядовъ годятся лишь медленно взрывающіяся вещества, такъ какъ дробящій раздробилъ бы стволъ орудія; напротивъ, медленно развивающіеся газы пороха предотвѣаютъ инерцію снаряда, проталкивая его по стволу и сообщаятъ ему все возрастающую до выхода изъ дула скорость. Взрывъ долженъ происходить тѣмъ медленно, чѣмъ тяжелѣе ядро и чѣмъ крѣпче сидитъ оно въ стволѣ. Поэтому для маленькихъ орудій употребляется мелкій порохъ, для пушекъ же крупнозернистый, медленно сгорающій порохъ.

Для взрывовъ горныхъ породъ въ большинствѣ случаевъ предпочитаютъ взрывчатые вещества съ дробящимъ дѣйствіемъ. Трещины и щели горныхъ породъ даютъ возможность медленно выдѣляющимся газамъ пороха уходить, не производя никакой работы, тогда какъ сразу освобождающаяся масса газовъ дробящихъ взрывчатыхъ веществъ дробитъ горную породу по всѣмъ направленіямъ, не направляясь въ трещины или же въ слои наименьшаго сопротивленія; поэтому энергія веществъ съ дробящимъ дѣйствіемъ утилизируется гораздо полнѣе. Къ этому надо еще прибавить, что при большей абсолютной работѣ требуется меньшее число буровыхъ скважинъ. Однако въ мягкихъ, сланцеватыхъ породахъ, въ каменноугольныхъ и соляныхъ копахъ взрываніе порохомъ можетъ оказаться болѣе выгоднымъ, такъ какъ онъ отрываетъ болѣе крупные куски, динамитъ же сильно дробитъ. Гранаты, начиненныя бризантнымъ взрывчатымъ веществомъ, разрываются на множество мелкихъ кусковъ, наполненныя же обыкновеннымъ порохомъ—на небольшое число крупныхъ осколковъ. Свообразнымъ

является дѣйствиѣ дробящихся взрывчатыхъ веществъ (при взрывѣ на открытомъ воздухѣ) на подставку, на которой они лежатъ; вслѣдствіе громаднаго давленія, производимаго газами, они раздробляются даже толстыя желѣзныя плиты (хлористаго азота достаточно взять всего нѣскольکو капель), между тѣмъ какъ обыкновенный порохъ не повреждаетъ подставки.

Не всѣ взрывчатая вещества имѣютъ техническое примѣненіе. Хлористый азотъ и діазосоединенія не употребляются, какъ слишкомъ опасныя; по той же причинѣ не примѣняется также и чистый нитроглицеринъ. Съ гремучими газами весьма неудобно манипулировать; притомъ хлороводородный гремучій газъ образуетъ вредный хлористоводородный газъ, а тѣ взрывчатая вещества, которыя развиваютъ окись углерода, не пригодны для употребленія въ рудникахъ. Взрывы рудничнаго газа въ каменноугольныхъ копанияхъ происходятъ легче отъ вспышекъ обыкновеннаго пороха, чѣмъ отъ веществъ съ дробящимъ дѣйствиемъ и тѣмъ легче, чѣмъ выше температура взрыва. При работахъ въ каменноугольныхъ копанияхъ весьма важное значеніе имѣютъ мѣры предосторожности противъ взрывовъ рудничнаго газа.

Порохъ, употребляемый въ военномъ дѣлѣ, въ большинствѣ странъ готовится на государственныхъ заводахъ; въ Пруссіи—въ Шпандау и Ганау, гдѣ приготовляется также необходимый для этого пироксилинъ; искусный эфиръ и другіе продукты доставляются частными заводами. Во Франціи эфиръ для желатинирования готовится также государственными заводами. Баллиститъ (нитроглицериновый порохъ) изготовляется на Нобелевскихъ заводахъ. Динамитный трѣстъ Нобеля является величайшимъ международнымъ акціонернымъ обществомъ по изготовленію взрывчатыхъ веществъ; онъ готовитъ всевозможныя вещества для взрывовъ и стрѣльбы, въ особенности такія, которыя содержатъ нитроглицеринъ. Имъ заключенъ контрактъ до 1925 г. съ союзомъ 4-хъ германскихъ пороховыхъ заводовъ (Рейно-вестфальскій, Ротвейль-Гамбургскій, Крамера и Бухгольца и Вольфа съ К^о); общій капиталъ ихъ простирается до 120 мил. марокъ. Приготовленіе, храненіе и перевозка взрывчатыхъ веществъ въ Германіи регулируются закономъ 1884 г.; изготовленіе и храненіе взрывчатыхъ веществъ разрѣшается только лицамъ, имѣющимъ на то право. Заводы эти имѣютъ особое устройство; здания стоятъ далеко другъ отъ друга и отдѣлены предохранительными валами. Въ Россіи существуетъ 3 казенныхъ пороховыхъ завода: Охтенскій около Петербурга, Михайловскій-Шостенскій въ Глуховскомъ уѣздѣ Черниговской губ. и Казанскій. Кромѣ казенныхъ существуетъ еще нѣскольکو частныхъ пороховыхъ заводовъ.

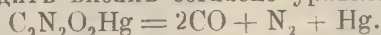
Послѣ того какъ китайцы и арабы въ началѣ 13 вѣка изобрѣли первыя селитряныя смѣси и стали примѣнять ихъ въ качествѣ не подвергающихся гашенію зажигаемыхъ составовъ, въ Европѣ приблизительно съ 1300 г. стали употреблять порохъ для стрѣльбы, что повлекло за собой паденіе рыцарства. Начиная съ 17 вѣка 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 кораблей совершенно новые пути. Громадное изобиліе сортовъ современныхъ взрывчатыхъ веществъ привело къ такой широкой специализаціи въ технику взрывчатыхъ веществъ, употребляемыхъ для стрѣльбы, какая была невозможна при старомъ черномъ порохѣ. Въ будущемъ можетъ быть мы научимся производить и другія работы при помощи сжатой въ небольшомъ пространствѣ и легко освобождающейся энергіи взрывчатыхъ веществъ, чему уже положено важное начало въ газомоторахъ.

Г р е м у ч а я р т у т ь .

Это взрывчатое вещество само по себѣ не служитъ для стрѣльбы и взрывовъ, но, съ тѣхъ поръ какъ оставлено примѣненіе фитилей и кремневаго огнива, оно употребляется для зажиганія, какъ „запаль“, для другихъ взрывчатыхъ веществъ, употребляемыхъ для взрывовъ и для стрѣльбы. Подъ вліяніемъ энергичнаго взрыва капсюли (пистона) съ гремучей ртутью, взрыва, происходящаго уже отъ слабого удара, взрываетъ какъ обыкновенный порохъ, такъ и нитроглицеринъ и пироксилинъ. Приготовленіе гремучей ртути, открытой Говардомъ въ 1799 и подробнѣе изученной Либихомъ, до сихъ поръ еще производится по старому способу, дѣйствиемъ 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, прибавляють потомъ въ одинъ или въ два приема 100 куб. см. 96% спирта и осторожно нагревають. Тотчасъ же начинается бурная реакція; ее умѣряють, прекращая нагреваніе. Гремучая ртуть выдѣляется въ видѣ тяжелыхъ бѣлыхъ кристалликовъ, которые отфильтровываютъ и промываютъ холодной водой. При заводскомъ производствѣ берутъ сразу 1 кгр. ртути; выдѣляющіеся пары азотистой кислоты сгущаются при помощи воды въ конденсаціонныхъ башняхъ. На большой капсюльной фабрикѣ въ Триздорфѣ ежедневно тремя рабочими перерабатывается въ стеклянныхъ ретортахъ 120 кгр. ртути и получается 120—130% гремучей ртути, вмѣсто вычисленнаго 142%. Ртуть, остающуюся въ маточныхъ растворахъ, осаждаютъ цинкомъ или сѣрнистымъ кальціемъ.

Гремучая ртуть имѣеть составъ $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$ и, вѣроятно, должна быть разсматриваема какъ ртутная соль *гремучей* кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{C}$ (*карбонилоксима*), изомерной съ кислотами циановой и изоциановой 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 влажномъ состояніи совѣтъ не взрываетъ, сухая же отъ сильнаго удара взрываетъ съ громадной силой. Увеличивая постепенно давленіе, ее можно безъ разложенія перевести въ стекловидное состояніе; при нагрѣваніи она вспыхиваетъ около 163° . Взрывъ происходитъ вполне согласно уравненію:



Чтобы увеличить ея чувствительность къ удару, къ ней примѣшиваютъ хлорноватокалиевую соль (5%) и сѣрнистую сурьму; если же хотятъ, чтобы она сгорала медленнѣе (капсюли для обыкновеннаго пороха), то примѣшиваютъ пороховой мякоти и другихъ веществъ; для бездымнаго пороха она должна взрывать съ дробящимъ дѣйствіемъ. Смѣшиваніе ея съ другими веществами производится во влажномъ состояніи, наполненіе же ею мѣдныхъ капсулей совершается по высыханіи ея (очень опасная работа). Для предохраненія ея отъ влажности зотовыя капсули покрываютъ внутри металлической фольгой или слоемъ лака.

Въ капсули для ружейныхъ патроновъ кладутъ 15 миллиграммовъ (для обыкновеннаго пороха) или 40—45 мгр. (для бездымнаго пороха); въ болѣе крупные запалы для динамитныхъ патроновъ—0,3—2 грамма. Капсули готовятъ изъ пластинокъ химически чистой мѣди.

Обыкновенный (черный) порохъ.

Обыкновенный порохъ, 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 сгоранія угля больше, чѣмъ—сѣры, но смѣси изъ селитры и одного угля не годятся для стрѣльбы; именно сѣра придаетъ имъ легкую воспламеняемость и быстроту сгоранія. Прежній прусскій военный порохъ содержалъ 76% KNO_3 , 15% угля и 9% S, кромѣ того 0,85% H_2O ; охотничій порохъ 77—78% KNO_3 , 12—13% угля и 10% S; въ минномъ порохѣ количество селитры часто падаетъ до 60% и въ немъ мало—дорогой сѣры. Натровая селитра гигроскопична и употребляется иногда только для дешевыхъ сортовъ мишнаго пороха. Амміачная селитра находитъ примѣненіе только для безопасныхъ взрывчатыхъ веществъ и динамитовъ.

Селитра и сѣра должны быть химически чистыми. 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 $300-400^\circ$; 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. Высушенная на воздухѣ древесина крушины съ содержаніемъ 10% H_2O даетъ 25—29% древеснаго угля. Рѣже употребляется „красный уголь“, получаемый ниже 300° , съ содержаніемъ 70—75% C. За подробностями отсылаемъ къ главѣ о полученіи древеснаго угля.

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 фитилей.

Измельчение и смѣшеніе производится въ шаровыхъ мельницахъ и притомъ въ два приема: а) 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 бакутового 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 масляныхъ сѣмянъ, а также для смѣшенія различныхъ матеріаловъ. Одинъ изъ такихъ аппаратовъ съ Грузононскаго завода Круппа изображенъ на рис. 67. По чугунной или каменной плитѣ (тарелки) А перекачиваются вокругъ вертикальной оси В два тяжелыхъ бѣгуна L и L₁, сдѣланныхъ для измельченія горныхъ породъ изъ закаленного чугуна, для бумажной массы и т. д. изъ гранита или песчаника. Нижній конецъ вертикальнаго вала лежитъ въ подшипникѣ F, а верхній проходитъ черезъ втулку. Вращеніе вала производится снизу при помощи коническихъ зубчатыхъ колесъ С и ременнаго шкива E; верѣдко приводъ помѣщается сверху надъ бѣгунами. Оба бѣгуна L и L₁ не посажены, какъ въ прежнихъ системахъ, на одну общую горизонтальную ось, а имѣютъ отдѣльныя кривошипныя оси G и G₁, 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 всей своей тяжестью. Такъ какъ верхнія 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 пододвигаютъ размалываемую массу вновь подъ бѣгуны.

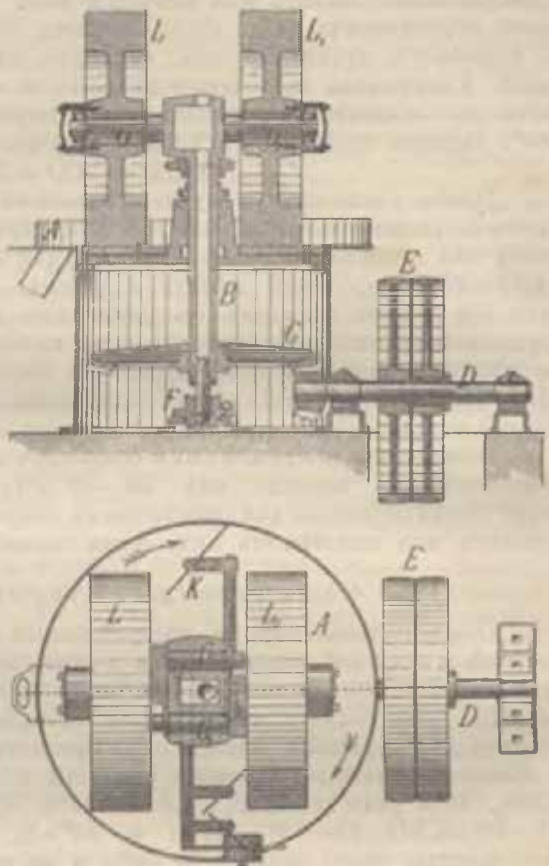


Рис. 67.

Бѣгунный аппаратъ той-же фирмы, но специально предназначенный для обыкновеннаго пороха, изображенъ на рис. 68. Этотъ послѣдній отличается отъ изображеннаго на рис. 67 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. Расстояніе между бѣгунами и тарелкой можно устанавливать по произволу. Катящаяся поверхность бѣгуновъ отшлифована и кромѣ того къ

нимъ приспособлены щитки, 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 входить. Благодаря обработкѣ въ такихъ аппаратахъ, порохъ приобретаетъ значительно большую скорость сгорания, 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, отсеиваютъ, 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.



Рис. 68.

Зерна охотничьяго пороха имѣютъ величину въ 0,3—0,5 мм., порохъ старыхъ маузеровскихъ орудій—0,5—1 мм., порохъ для прежней полевой артиллеріи—4—9 мм., для большихъ же крѣпостныхъ и морскихъ орудій съ цѣлю 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 латушнымъ поршнемъ, причѣмъ 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. Наиболее подходящимъ для крупныхъ орудій оказался очень медленно сгорающій *бурый призматическій порохъ* (Гейдеманшъ), состоящій изъ 79% KNO_3 , 3% S и 18% красного угля (не изъ соломы) и представляющій собой плоскія шестигранныя призмы въ 42—45 гр. вѣсомъ каждая; онъ былъ въ повсемѣстномъ употребленіи, но теперь также вытѣсняется бездымнымъ порохомъ.

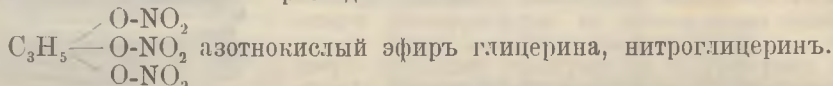
При испытаніи обыкновеннаго пороха имѣется въ виду его внѣшній видъ, величина зеренъ, характеръ горѣнія, влажность, температура воспламененія, вѣсъ ед. объема (вѣсъ литра пороха вѣсѣтъ съ промежутками, по большей части 0,9—10), удѣльный вѣсъ (вѣсъ, не считая промежутковъ; для оружейнаго пороха онъ—1,5—1,6, для прессованнаго 1,6—1,9), баллистическая сила и, если нужно, химическій анализъ. При сгораніи пороха образуется около 43% газовъ, главнымъ образомъ угольной кислоты, азота и окиси углерода, и 57% твердыхъ продуктовъ (K_2CO_3 , K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и K_2S), 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. Въ пустотѣ обыкновенный порохъ сгораетъ очень медленно, подъ давленіемъ же быстро, чѣмъ на открытомъ воздухѣ.

Порохъ съ хлорноватокаліевою солью. Уже въ концѣ прошлаго вѣка Лавуазье и Бертолле производили опыты съ порохомъ, содержащимъ вмѣсто селитры хлорноватокаліевую соль, но одинъ взрывъ, имѣвшій непріятныя послѣдствія, показалъ большую опасность обращенія съ такими смѣсями хлорноватокаліевой соли. Порохъ, содержащій эту поелѣдную, когда въ него входитъ еще сѣра, крайне легко загорается, а дѣйствіе его слишкомъ дробяще для стрѣльбы, притомъ образующіеся газы разбѣдаютъ 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 хлорватакалевой соли и сѣрнистой сурьмы служатъ, подобно гремучей ртути, для приготовления запаловъ (капсюлей).

Н и т р о г л и ц е р и н ъ.

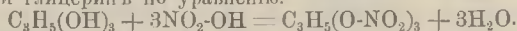
Новая эпоха для взрывчатыхъ веществъ началась съ открытія Шонбейномъ и Ботгеромъ (1846 г.) пироксилина (гремучей ваты) и Собреро (1846 г.)—нитроглицерина, но только съ 1867 г. стали готовить первые технически пригодные образцы современныхъ взрывчатыхъ веществъ, динамитъ (Нобель) и бездымный пироксилиновый порохъ (Вьель, (1886 г.). Пироксилинъ и нитроглицеринъ суть эфиры многоатомныхъ спиртовъ, неправильно называемые нитросоединеніями:



$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{ONO}_2)_6$ —азотнокислый эфиръ клѣтчатки, гексанитроклѣтчатка, пироксилинъ, гремучая вата.

Аналогичныя соединенія.—азотнометиловый эфиръ CH_3ONO_2 , азотноголиколевый эфиръ $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$, нитроэритритъ $\text{C}_4\text{H}_6(\text{ONO}_2)_4$, нитропентаэритритъ, нитроманнитъ $\text{C}_6\text{H}_8(\text{ONO}_2)_6$, также взрывчаты, но до сихъ поръ еще не употребляются въ качествѣ взрывчатыхъ веществъ. Всѣ эти азотные эфиры легко обмыливаются спиртовой щелочью; изъ нихъ, также 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, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O-NO}_2)_3$. Нитроглицеринъ легко получается дѣйствіемъ крипкой азотной кислоты, или еще лучше смѣси гидратовъ азотной и сѣрной кислоты, на безводный глицеринъ по уравненію:



Сѣрная кислота связываетъ воду, которая выдѣляется при реакціи, и дѣлаетъ нерастворимымъ, растворимое въ азотной кислотѣ, нитросоединеніе. Глицеринъ долженъ быть чистымъ и безводнымъ. На 100 кгр. глицерина уд. в. 1,27 (=31°Б). берутъ 300 кгр. азотной кислоты уд. в. 1,5 (=48°Б.) и 500 кгр. сѣрной кислоты уд. в. 1,84(66°Б). Реакцію ведутъ въ свинцовомъ чану, снабженномъ деревяннымъ кожухомъ (рис. 69 по Гутманну). Глицеринъ наливаютъ въ чанъ изъ мѣшника А, затѣмъ, при охлажденіи и перемѣшиваніи, выпускаютъ черезъ D тонкой струей смѣсь кислотъ. Перемѣшиваніе производится вдуваніемъ сжатаго воздуха (черезъ трубки E и F); J и H—свинцовые змѣевки 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°; при 30° начинаютъ выдѣляться пары краснаго цвѣта, что ведетъ затѣмъ по большей части къ взрыву. Наилучшій выходъ получается при 20—22°. Затѣмъ жидкость перепускаютъ въ раздѣлительную воронку рис. 70 (по Гутманну), гдѣ она раздѣляется на два слоя; поверхъ болѣе тяжелаго слоя кислотъ плаваютъ нитроглицеринъ. Стекланная окошки, вставленныя въ свинцовомъ конически суживающемсянизу сосудѣ, а также у P и N, служатъ для наблюденія. Отдѣлившійся слой нитроглицерина спускаютъ въ сосудъ съ водой L, гдѣ его сейчасъ же многократно промываютъ водой, перемѣшивая при помощи сжатаго воздуха (черезъ трубку O); потомъ его тщательно нейтрализуютъ растворомъ соды, снова промываютъ и, наконецъ, фильтруютъ черезъ слой поваренной соли. Кислотный слой оставляютъ стоять для дальнѣйшаго выдѣленія нитроглицерина, причѣмъ

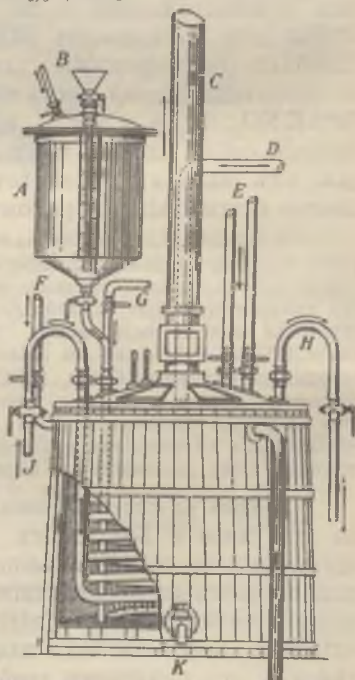


Рис. 69.

повѣшенныя въ жидкости капли

последняго всплывать на верхъ. Тщательно отдѣленные отъ нитроглицерина кислотные остатки регенерируютъ въ особомъ отдѣленіи завода; окислы азота удаляютъ вдуваніемъ въ кислотную смѣсь горячаго воздуха и 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 мононитроглицерина, 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 + 8 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. Будучи нагрѣтъ въ пробиркѣ до 70° на водяной банѣ, онъ долженъ только черезъ 15 минутъ слабо окрашиваться въ синій цвѣтъ іодцинк-крахмальную бумажку.

Небольшія количества его при зажиганіи на открытомъ воздухѣ сгораютъ съ шумомъ. При быстромъ нагрѣваніи до 180°, 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 сгорания. При медленномъ сгораніи или уменьшенномъ давленіи образуется также двуокись азота и окись углерода. Объ энергіи и степени дробящаго дѣйствія его смотри стр. 150.

Чистый нитроглицеринъ какъ взрывчатое вещество въ Европѣ болѣе не употребляется. Въ Сѣверной же Америкѣ онъ служитъ для взрыванія нефтяныхъ буровыхъ скважинъ; въ послѣднія спускаютъ нѣсколько килограммовъ нитроглицерина въ жестяныхъ коробкахъ и взрываютъ ихъ, бросая въ скважину кусокъ желѣза. Чистый нитроглицеринъ можетъ взорвать уже при перевозкѣ. Сначала Нобель пытался сдѣлать его годнымъ для перевозки, примѣшивая къ нему метиловый спиртъ, пока ему не удалось въ 1867 г. открыть

Динамитъ,

т. е. смѣсь нитроглицерина съ *кизельгуромъ*. Кизельгуръ, встрѣчающійся въ огромныхъ залежахъ въ Ганноверѣ, представляетъ инфузорию землю, состоящую изъ кремневыхъ оболочекъ водорослей. Рыхлый Люнебургскій

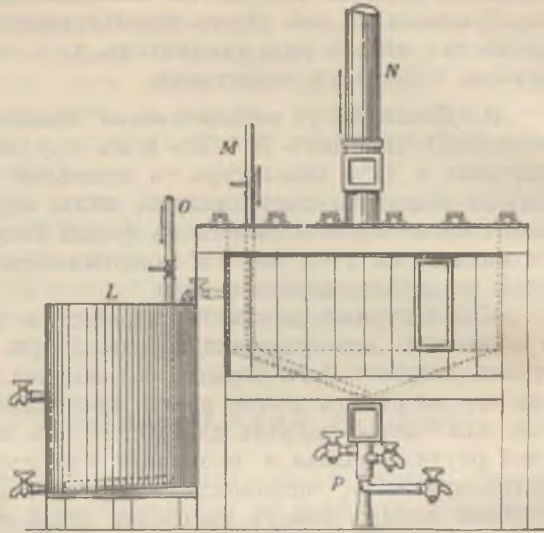


Рис. 70.

кисельгуръ можетъ вбирать въ себя тройное по вѣсу количество нитроглицерина, причѣмъ получается пластическая масса, вполне безопасная при обращеніи съ ней. Этотъ кисельгурный динамитъ послужилъ прототипомъ для цѣлаго ряда динамитовъ, т. е. смѣсей нитроглицерина съ различными пористыми веществами.

А. Динамиты съ недѣтельными основаніями: кисельгурный динамитъ. Нобелевскій динамитъ № 1. Въ немъ содержится обыкновенно 75% нитроглицерина и 25% кисельгура 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.

Кисельгурный динамитъ переноситъ 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 нагревъ до 180°, то онъ взрываетъ. Капсюль изъ гремучей ртути, взрывая и производя большое давленіе, всегда вызываетъ взрывъ динамита, сопровождающійся большимъ дробящимъ дѣйствіемъ; неполный взрывъ можетъ произойти лишь въ случаѣ замороженнаго динамита. Для производства взрыва употребляется зажигательный полый шнуръ, сплетенный изъ двухъ рядовъ нитей; внутри онъ наполненъ медленно сгорающей пороховой мякотью, а снаружи онъ осмоленъ; часто примѣняется взрываніе электрической искрой или проволокой, накаливаемой электрическимъ токомъ; послѣдній способъ въ особенности пригоденъ для одновременнаго взрывація нѣсколькихъ минъ.

При лежаніи подъ водой кисельгурный динамитъ выдѣляетъ изъ себя нитроглицеринъ, поэтому онъ мало пригоденъ для подводныхъ взрывовъ. Лучше всего уничтожать испорченные патроны, сжигая ихъ въ открытомъ полѣ на кострѣ изъ соломы, предварительно вынувъ изъ нихъ запалы и уложивъ ихъ въ длинный рядъ.

Б. Динамиты съ дѣтельными основаніями. Кисельгуръ является недѣтельнымъ балластомъ, увеличивающимъ объемъ и уменьшающимъ количество производимой работы. Его можно отчасти или вполне замѣнить другими твердыми веществами, принимающими участие во взрывѣ, особенно углеродистыми, которыя связывали бы избытокъ кислорода нитроглицерина. Примѣси прибавляются также для того, чтобы сдѣлать дѣйствіе менѣе дробящимъ или удешевить взрывчатое вещество. *Во всемогущемъ динамитѣ* всасывающимъ веществомъ является полуобугленная древесная волокна; *карбониты* фабрики Шлебуша, напр., имѣютъ такой составъ: 25% нитроглицерина, 34% KNO_3 , 1% $Ba(NO_3)_2$, 10% молотой древесины, 29,5% ржаной муки и 0,5% соды; *Нобелевскій динамитъ* № 3: 15% нитроглицерина и 85% порошка, состоящаго изъ 84,5% $NaNO_3$, 0,5% Na_2CO_3 и 15% каменно-угольнаго порошка. *Литофракторъ* состоитъ изъ 54,5% нитроглицерина, смѣшаннаго съ азотнокислымъ баріемъ и молотой древесиной. Но наиболѣе важнымъ изъ всѣхъ динамитовъ является

Взрывчатая желатина,

приготавливаемая Нобелемъ съ 1875 г.; по энергіи и безопасности она далеко превосходитъ кисельгурный динамитъ и все болѣе и болѣе вытѣсняетъ послѣдній. Взрывчатая желатина состоитъ изъ 93% нитроглицерина и 7% коллодоннаго хлопка, который также взрывчатъ (берутъ также отношенія 91 : 9). 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 мѣсится и формирется въ патроны. Коллодонный хлопокъ (см. стр. 162) долженъ содержать по возможности больше азота, но вмѣстѣ съ тѣмъ быть раствори-

мымъ въ нитроглицеринѣ. Смѣшеніе матеріаловъ производится отъ руки или при помощи мѣсильныхъ машинъ.

Взрывчатая желатина обладаетъ наибольшей энергіей изъ всѣхъ веществъ, употребляемыхъ для стрѣльбы и взрывовъ (см. стр. 150); она очень устойчива и не измѣняется подъ водой. Она еще менѣ чувствительна, чѣмъ кизельгурный динамитъ и можетъ взрывать только отъ специальныхъ, весьма энергичныхъ запаловъ, но зато взрываетъ навѣрняка и съ крайне дробящимъ дѣйствіемъ.

Для производства взрывовъ также широко примѣняются *желатиново-вые динамиты*, состоящіе изъ смѣси взрывчатой желатины съ большимъ или меньшимъ количествомъ другихъ порошкообразныхъ веществъ. Въ качествѣ послѣднихъ на ряду съ молотой древесной употребляютъ натровую и аммиачную селитру, которыя, находясь въ желатинированномъ состояніи, не проявляютъ своей обыденной гигроскопичности.

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 нитрующихъ группъ. Техническое значеніе имѣютъ: тетранитроклѣтчатка, коллодонный хлопокъ $\text{pC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{ONO}_2)_4$, содержащій 11,11% N и гексанитроклѣтчатка, пироксилинъ— $\text{pC}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{ONO}_2)_6$, содержащій 14,14% N.

Исходнымъ матеріаломъ до сихъ поръ служить очищенная и лишенная жира вата. Сульфитная целлюлоза изъ дерева годится только послѣ очень тщательной очистки, но въ такомъ случаѣ она оказывается слишкомъ дорогой.

Для приготовленія пироксилина берется смѣсь приблизительно двухъ частей сѣрной и одной части азотной кислотъ. Большой избытокъ нитрующей смѣси, необходимый вслѣдствіе значительнаго объема, свойственнаго хлопчатобумажной ватѣ, чаще всего снова идетъ въ дѣло и доводится до надлежащаго состава прибавленіемъ свѣжей болѣе крѣпкой кислоты. Крѣпость кислоты выбирается, смотря по количеству азота, которое должно войти въ составъ даннаго продукта. Степень нитрования зависитъ не отъ продолжительности воздѣйствія, а отъ крѣпости кислоты. Для того, чтобы кислота вполнѣ равномерно смочила волокна, необходимо нѣкоторое опредѣленное время воздѣйствія— $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа. Нобель (Віна) предлагаетъ нитровать въ вакуумѣ для удаленія изъ пустотъ въ волокнахъ клѣтчатки воздуха, затрудняющаго нитрование; такое предложеніе вполнѣ правильно съ теоретической точки зрѣнія, но сопряжено съ большими трудностями при исполненіи. Лучше всего идетъ работа въ нитрирующихъ центрофугахъ Сельвига и Ланге, изображенныхъ на рис. 71. Въ кожухѣ, изъ чугуна или желѣза, укрѣпленномъ на прочномъ каменномъ фундаментѣ, вращается вертикальная ось *a* съ продырявленнымъ желѣзнымъ барабаномъ *T*, имѣющимъ въ діаметрѣ 850 мм. Ось покоится своимъ нижнимъ концомъ въ подшипникѣ при *f*, верхній же ея конецъ проходитъ черезъ коническую втулку *e*. Приборъ приводится въ движеніе изъ соедѣннаго помѣщенія при помощи передаточнаго ремня *r* и укрѣпленнаго на оси шкива *s*. Посредствомъ штанги *i* можно сдвинуть въ сторону ремешъ и остановить центрофугу тормазомъ *b*. По мѣрѣ изнашиванія втулки ось спускаютъ ниже при помощи рычага *g* и установочныхъ винтовъ *pq*. Для впусканія и спусканія нитрующей кислоты служатъ трубы *hikt*. Кислые пары отсасываются черезъ чугунную насадку *o* въ глиняную трубу *n*; *d*—легкая крышка изъ желѣза или алюминія; подшипники по возможности защищены отъ соприкосновенія съ кислотой и кислыми парами.

Прежде всего наполняютъ барабанъ и кожухъ нитрующей смѣсью, потомъ вносятъ 7—8 кгр. ваты, которую сильно уминаютъ желѣзными вилами. Кислые пары, свободные отъ примѣси паровъ азотистой кислоты, отсасываются (крышка въ это время остается открытой) при помощи превосходныхъ вентиляторовъ Е. Марча, сдѣланныхъ изъ каменной массы. Послѣ окончанія реакціи открываютъ спускной кранъ и спускаютъ главную массу кислотъ, остальную же часть жидкости отдѣляютъ, пуская въ дѣйствіе центрофугу и закрывъ при этомъ крышку. Пироксилинъ переносятъ желѣзными щипцами въ рядомъ стоящіе желѣзные ящики или проще сплавляютъ токомъ воды при помощи аппарата Сельвига и Ланге въ про-

мывное отдѣленіе. Одна центрофуга при 12 зарядахъ вырабатываетъ въ 10 часовъ изъ 90 кгр. хлопка около 140 кгр. пироксилина.

Далѣе слѣдуетъ промываніе и измельченіе въ голландерахъ; потомъ массу еще разъ подвергаютъ тщательной промывкѣ въ аппаратахъ съ мѣшалками, иногда же примѣшиваютъ 1% углекислаго кальція и отжимаютъ на центрофугахъ; 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.

Рис. 72 и 73 изображаютъ голландеръ (для измельченія пироксилина) Грузиновскаго завода Фридриха Крупна; совершенно такой же голландеръ 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 I и съ своеобразно волнистымъ дномъ. Разрѣзъ, данный на рисункѣ, изображаетъ въ серединѣ одну часть, а по бокамъ— другую часть формы дна. Около горизонтальной оси А вращается барабанъ В съ посаженными на него стальными ножами; подъ нимъ въ части дна, поднимающейся въ видѣ сѣдла, находится планка (порогъ) С со стоячими стальными ножами, такъ что масса, приводимая въ движеніе вращающимся барабаномъ, разрѣзается, проходя между двумя рядами ножей. Барабанъ, на которомъ посажены ножи, можно подымать и опускать при помощи маховика f, и винтовыхъ машинокъ e e. Деревянная крышка L мѣшаетъ разбрызгиванію жидкости; отверстія g и k служатъ для опорожненія аппарата.

Въ голландеръ для промыванія съ одной стороны находится мѣшалка, съ другой, вмѣсто барабана съ ножами, поставленъ промывной барабанъ, обтянутый шелковымъ газомъ, который пропускаетъ въ себя кислая промывныя воды, но задерживаетъ волокна; въ аппаратъ постоянно притекаетъ свѣжая вода.

Пироксилинъ, хлопчато-бумажный порошокъ, гремучая вата по своему внѣшнему виду вполнѣ похожъ на обыкновенную вату, но весьма легко загорается; на открытомъ воздухѣ онъ вспыхиваетъ безъ всякаго треска и сгораетъ безъ дыма и остатка. Послѣ его открытія (1846 г.) вначалѣ не удавалось получить его въ видѣ прочныхъ устойчивыхъ препаратовъ; незначительные остатки кислотъ и другихъ трудно отмываемыхъ примѣ-

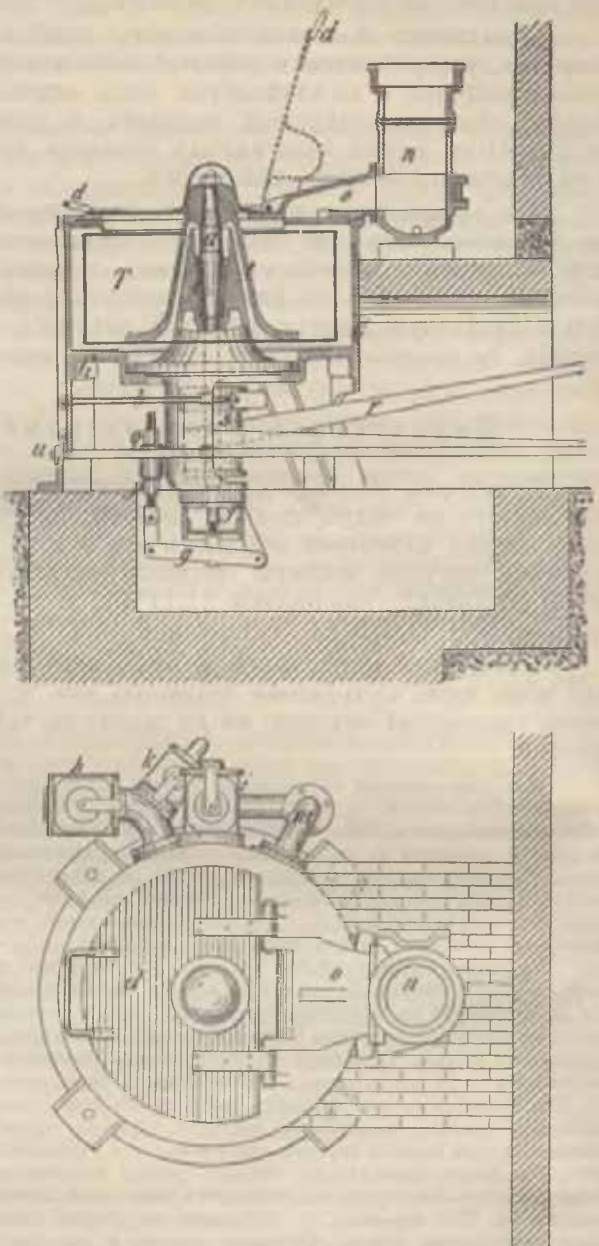


Рис. 71.

сей могутъ вызвать его саморазложеніе и взрывы. Около 1860 г. стали даже вообще сомнѣваться въ его практической примѣнимои. Но, начиная съ 1870 г., Абель въ Англии, подвергая его послѣ нитрованія мельчайшему раздробленію, впервые сталъ изготовлять изъ него прочные препараты и

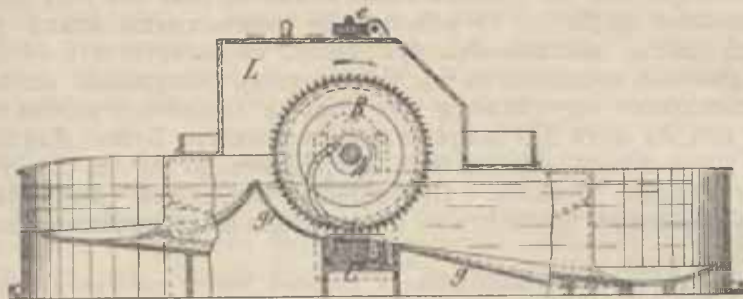


Рис. 72.

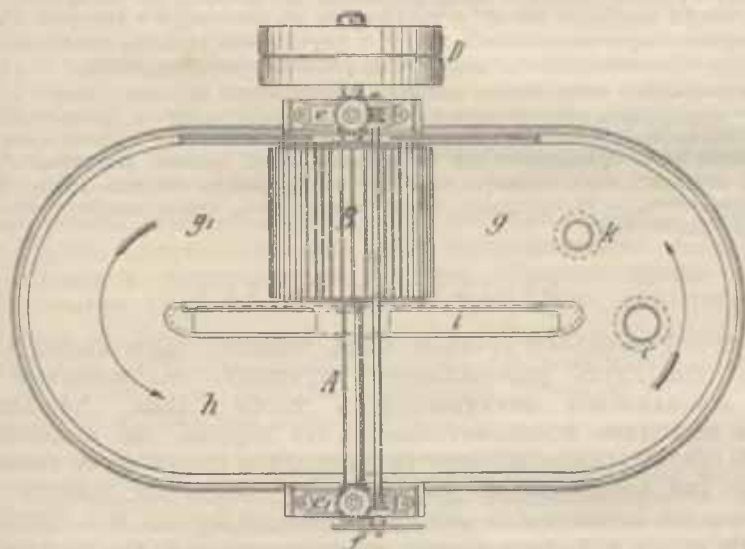


Рис. 73.

путемъ сильнаго сдавливанія его во влажномъ состоянн, формовалъ изъ него куски, удобные для примѣненія. Въ такомъ видѣ пироксилинъ былъ введенъ въ военномъ дѣлѣ для минныхъ цѣлей и для заряжанія торпедъ; примѣненіе его для означенныхъ цѣлей продолжается и по настоящее время. Влажный пироксилинъ сдавливають при 500--1000 атм. въ призмы или цилиндры уд. в. 1—1,3, причемъ въ нихъ остается около 10% воды. Эти призмы во влажномъ состоянн можно разрѣзать и распиливать; онѣ совершенно не чувствительны къ удару, но взрываютъ съ крайне дробящимъ дѣйствіемъ отъ особаго запала съ гремучей ртутью. Какъ рыхлый, такъ и пресованный пироксилинъ быстро сгораетъ, зажженный на открытомъ воздухѣ; при быстромъ нагрѣванн до 180° или отъ взрыва гремучей ртути онъ взрываетъ и въ особенности сильно подъ большимъ давленіемъ. Въ послѣднемъ случаѣ взрывъ происходитъ приблизительно по уравненію: $C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6 = 7CO_2 + 5CO + 3H_2O + 8H + 6N$. При маломъ давленн образуются большія количества окиси и двуокиси азота. Количество кислорода, содержащагося въ этомъ соединенн, не достаточно для полнаго его сгоранія.

Чистую гексанитроклѣтчатку съ содержаніемъ болѣе 14% N еще не удалось получить; технически приготовляемые сорта пироксилина представляютъ смѣси нѣсколькихъ пиротѣлъ, часть которыхъ растворима въ смѣси спирта и эфира. Все до сихъ поръ извѣстныя нитроклѣтчатки замѣтно растворяются въ большомъ количествѣ ацетона или уксуснаго эфира въ прозрачную жидкость; съ небольшими количествами этихъ растворителей онѣ даютъ желатинообразную массу. Взрывчатость и степень дробящаго дѣйствія возрастаютъ съ увеличеніемъ содержанія азота. Количество послѣдняго опредѣляется при помощи хлористаго желѣза и соляной кислоты или въ видѣ NO посредствомъ нитрометра Лунге. Для испытанія степени устойчивости пироксилинъ нагреваютъ до 80° и пробуютъ іодцинк-крахмальной бумагой. Прибавленіе основныхъ веществъ, вроде соды къ хорошимъ препаратамъ пироксилина не увеличиваетъ ихъ устойчивости.

Коллодіонный хлопокъ. Коллодіоннымъ хлопкомъ вообще называется смѣсь ди-три-и тетра-нитроклѣтчатокъ, въ частности же растворимые въ смѣси спирта и эфира тетраосединеніе. Существуютъ также изомерные, нерастворимые, менѣе нитрованные сорта хлопка. Растворъ ихъ въ смѣси спирта и эфира называется коллодіемъ; при высыханіи онъ оставляетъ прозрачную аморфную пленку и примѣняется въ фотографіи и хирургіи. Растворимые и не растворимые сорта коллодіоннаго хлопка и пироксилина входятъ, какъ главныя составныя части, въ бездымный порохъ, какъ это мы увидимъ нѣсколько далѣе.

При нагреваніи смѣси его съ камфорой, коллодіонный хлопокъ образуетъ пластическую массу—*целлюлоидъ*, застывающую по охлажденіи, но остающуюся прозрачной и эластичной; целлюлоидъ легко принимаетъ всевозможныя формы, прекрасно окрашивается въ разные цвѣта и весьма часто примѣняется для изготовленія мячей, гребней, различныхъ предметовъ украшенія, подѣлокъ подъ слоновую кость и какъ суррогатъ эбонита. Целлюлоидъ очень легко воспламеняется, но не взрываетъ. Относительно шелка, приготовляемаго изъ коллодія, смотри главу „клѣтчатка“.

Бездымный порохъ.

Въ теченіе четырехъ столѣтій былъ сдѣланъ многочисленный рядъ попытокъ подвергнуть рациональному улучшенію обыкновенный черный порохъ, оставившійся неизмѣненнымъ многіе вѣка, повѣсить его энергію и замедлить продолжительность его взрыва, въ особенности для тяжелыхъ орудій. Полное развитіе газовъ должно происходить только тогда, когда ядро уже приблизилось къ орудійному отверстию; давленіе на ядро должно быть по возможности равномернымъ до выхода изъ орудія. Какъ результатъ этихъ попытокъ, прежде всего появился болѣе плотный пресованный черный порохъ и бурый призматическій; тѣмъ не менѣе, существеннаго увеличенія энергіи обыкновеннаго пороха не удалось достигнуть.

Послѣ изобрѣтенія, оказавшагося пригоднымъ на практикѣ, пикратъ-пироксилиноваго пороха, Вьель въ 1884—86 г. (во Франціи) изобрѣлъ еще лучшій порохъ изъ пироксилина. Суть изобрѣтенія состояла въ превращеніи волокнистой пироксилиновой массы при помощи растворителя въ плотное „желатинованное“ состояніе, вслѣдствіе чего пироксилинъ проявляетъ такое дробящее дѣйствіе, котораго нельзя достигнуть пресованіемъ. Въ 1888 г. Нобель изобрѣлъ свой пироксилиновый порохъ, содержащій пиротроглицеринъ; свойства послѣдняго впоследствии были значительно улучшены на заводахъ въ Кольниг-Ротвейлѣ. Съ тѣхъ поръ въ арміяхъ, какъ въ пѣхотѣ, такъ и въ артиллеріи, бездымный порохъ заступилъ мѣсто обыкновеннаго чернаго пороха.

Для вооруженія пѣхоты почти повсюду употребляется пироксилиновый порохъ. Пироксилинъ берется съ содержаніемъ отъ 12,6 до 12,9% N и большимъ или меньшимъ количествомъ коллодіоннаго хлопка и желатинируется при помощи смѣси спирта и эфира, уксуснаго эфира или

ацетона. Нитроклѣтчатка съ большимъ содержаніемъ азота проявляетъ слишкомъ дробящее дѣйствіе. Мокрый пироксилинъ промываютъ спиртомъ и замѣшиваютъ въ закрытыхъ сосудахъ вмѣстѣ съ желатинирующей жидкостью до образованія прозрачной пластической массы; массу эту раскатываютъ въ тонкія пластины, разрѣзаютъ на квадратные листики, слегка покрываютъ графитомъ и высушиваютъ, а иногда еще разъ промываютъ. Растворитель при этомъ вполне теряется. Для нѣмецкаго военного пороха до сихъ поръ употреблялся въ качествѣ растворителя уксусный эфиръ, и для замѣшиванія брали 100 ч. пироксилина, 2 ч. камфоры, 70 ч. уксуснаго эфира и 30 ч. спирта. Отъ 3 до 4% уксуснаго эфира остается въ порошокѣ, что сообщаетъ послѣднему характерный запахъ. Порохъ этотъ представляетъ листики съ поверхностью въ 1,7 кв. мм. и толщиной въ 0,25 мм. Въ настоящее время для желатинированія предпочитаютъ смѣсь спирта и эфира и придаютъ форму короткихъ трубочекъ. На заводахъ въ Троицдорфѣ, въ Кольнѣ-Ротвейлѣ^{88/91}, также во Франціи, порохъ желатинируется смѣсью спирта и эфира.

Нѣмецкія полевая орудія $C/96$ употребляютъ пироксилиновый порохъ, желатинированный смѣсью спирта и эфира съ прибавленіемъ небольшого количества камфоры и приготовленный въ формѣ длинныхъ тонкихъ трубочекъ (трубчатый порохъ, макаронный порохъ). Орудія изъ никелевой стали въ 7,7 см. калибра стрѣляютъ главнымъ образомъ шрапнелью, наполненной 300 свинцовыми пулями и обыкновеннымъ чернымъ порохомъ и кромѣ того гранатами, содержащими въ качествѣ взрывчатого вещества пикриновую кислоту.

Баллиститъ, Нобелевскій нитроглицериновый порохъ, нѣмецкій кубическій порохъ $C/69$, состоитъ изъ 50% нитроглицерина и 50% коллодоннаго хлопка и представляетъ такимъ образомъ одинъ изъ сортовъ взрывчатой Нобелевской желатины (стр. 158), нитроглицеринъ и здѣсь берется въ меньшемъ количествѣ для замедленія сгоранія; для морскихъ же орудій идутъ еще дальше, понижая это содержаніе до 25%. Онъ введенъ въ Италію, для тяжелой артиллеріи почти во всѣхъ странахъ, въ Германіи же только для морскихъ орудій.

Коллодонный хлопокъ тщательно перемѣшиваютъ подъ водою при 50° съ равнымъ вѣсомъ нитроглицерина, при чемъ образуется однородная желатинообразная масса; въ отсутствіи воды смѣсь получается неоднородной нѣлѣдствие преждевременнаго желатинированія. Для большей устойчивости прибавляется 1—2% дифениламина, какъ нелетучаго органическаго основанія. Раскатываніемъ и разрѣзаніемъ массу формируютъ въ маленькіе правильные кубики съ длиною реберъ отъ 0,5 до 20 мм. (*баллиститъ*) или вытягиваютъ ее въ нити (*филитъ*), или же для артиллерійскихъ цѣлей формируютъ ее въ тонкія или толстыя трубочки. Изготовленная такимъ образомъ издѣлія иногда покрываютъ графитомъ, иногда нѣтъ; въ послѣднемъ случаѣ продуктъ имѣетъ коричневатый оттѣнокъ.

Съ Нобелевскимъ порошкомъ очень схожъ англійскій *кордитъ*, состоящій изъ 58% нитроглицерина, 37% пироксилиноваго хлопка съ содержаніемъ 13,3% N, и 5% вазелина; его изготовляютъ на государственныхъ заводахъ въ Уэльсскомъ аббатствѣ, на величайшемъ изъ англійскихъ пороховыхъ заводовъ, находящемся въ Ардирѣ въ Шотландіи и принадлежащемъ Нобелевскому трѣсту, и на другихъ частныхъ заводахъ путемъ желатинированія посредствомъ ацетона. Отъ Нобелевскаго пороха онъ отличается главнымъ образомъ тѣмъ, что содержитъ нерастворимый пироксилиновый хлопокъ; послѣдній въ присутствіи нитроглицерина переводится ацетономъ въ желатинированное состояніе, изъ котораго однако давленіемъ можно отчасти выжать обратно нитроглицеринъ. Вазелинъ служитъ для пониженія температуры горѣнія.

На рис. 74 и 75 изображенъ тонкопрокатный вальцевый станокъ для бездымнаго пороха Грузононскаго завода Фр. Круппа. Оба гладкихъ изъ отбѣленнаго чугуна валька А и В внутри имѣютъ полость и снабжены сальниками *n* о для введенія теплой или холодной воды: скребокъ *m* не позволяетъ пороховой массѣ приставать къ валькамъ. Нижний валокъ установленъ неподвижно, верхній же можно поднимать при помощи винтового шпинделя и маховичка *h* и устанавливать строго параллельно нижнему валку; разстояніе между обоими вальками можно доводить до $\frac{1}{100}$ мм., что и отсчитывается на дѣлительномъ кружкѣ. Нижний ва-

докъ приводится въ движение при помощи ременнаго шкива С и зубчатого 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 поперечныя ножи разрѣзываютъ эти полосы на отдѣльные листочки.

Третью группу образуютъ сорта *зернистаго* бездымнаго пороха, протипомъ которыхъ можно считать порохъ Шульце, самый старій изъ всѣхъ видовъ пироксилиноваго пороха. Онъ состоитъ изъ маленькихъ бѣлыхъ круглыхъ зернышекъ и представляетъ смѣсь баритовой селитры съ пронирированной древесной мукой. Троицдорфскій охотничій порохъ состоитъ изъ пироксилина (преимущественно), баритовой селитры и небольшого количества калиевой селитры. Сырую смѣсь зернять протираемъ черезъ сито, округляютъ во вращающихся барабанахъ, сушатъ и, наконецъ, слабо желатинируютъ смѣсь 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 другіе сорта охотничьяго пороха, въ особенности для гладкоствольныхъ ружей; хотя вообще для нихъ и теперь еще главнымъ образомъ употребляется обыкновенный черный порохъ. *Пластоментъ* содержитъ нитроглицатку, тринитротолуолъ и небольшое количество баритовой селитры.

Бездымные сорта пороха сгораютъ почти совсѣмъ безъ остатка и образуютъ только небольшое облако водяныхъ паровъ; звукъ выстрѣла слабый, но вблизи рѣзкій. При зажиганіи на открытомъ воздухѣ они горятъ медленно, чѣмъ черный порохъ; въ орудіяхъ же, гдѣ они

находятся подъ сильнымъ давленіемъ при воспламененіи гремучей ртутью, они сгораютъ вполне и быстро. Важнѣйшимъ свойствомъ такого пороха является его громадная энергія, обусловливаемая большой теплотой взрыва: 1 кгр. нитроглицериноваго пороха (съ содержаніемъ 50% нитроглицерина) развиваетъ около 1300 кал., 1 кгр. чистаго пироксилиноваго пороха — 1000 кал., такъ что при помощи такихъ сортовъ бездымнаго пороха можно сообщить зарядамъ большую начальную скорость, болѣе длинную и выпрямленную траекторію полета и большую пробивающую силу. Однако на начальную скорость ядра вліяетъ не только энергія порохового заряда, но еще въ значительной степени скорость сгоранія и другіе факторы. Всякій бездым-

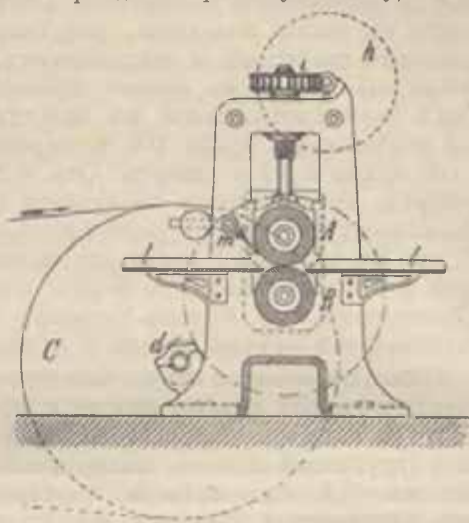


Рис. 74.

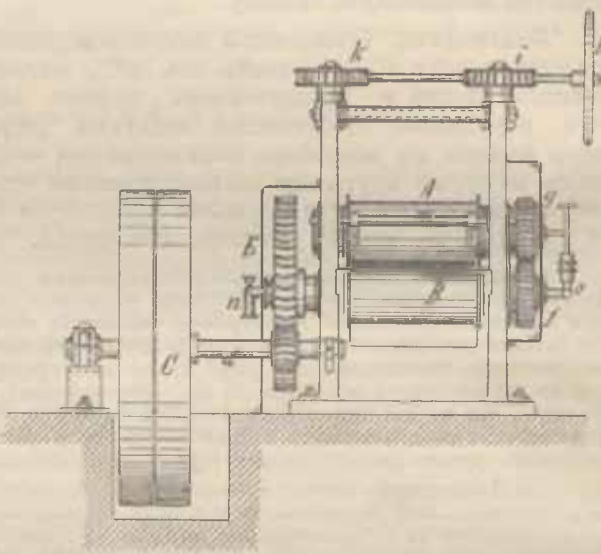


Рис. 75.

ный порохъ можно заставить произвести сильно дробящее дѣйствіе при помощи энергичнаго начальнаго запала; поэтому для каждаго снаряда и калибра орудія точно нормируется сила начальнаго воспламененія и величина зеренъ пороха, а также плотность желатинированія. Если зерна слишкомъ велики, то они сгораютъ только наполовину и вылетаютъ вмѣстѣ съ ядромъ изъ оружейнаго ствола.

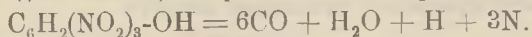
Чтобы преодолѣть болѣе сильное сопротивленіе воздуха, потребовалось уменьшеніе калибра и удлиненіе снаряда. Снаряды и пороховые заряды дѣлаютъ теперь болѣе легкими, такъ что пѣхотинецъ теперь можетъ нести патроновъ гораздо больше, чѣмъ прежде. Для прохода снаряда по дулу орудія свинцовую пулю покрываютъ тонкимъ никелированнымъ стальнымъ футляромъ.

	Старое нѣмецкое Маузеровское ружье; модель ¹⁸⁷¹ / ₈₄	Новое ружье модель 1888	Репетирное ружье Маузера, модель ⁹³ / ₉₅ (бурское ружье).
Калибръ	11 мм.	7,9 мм.	7 мм.
Вѣсъ пороха	5 гр.	2,5 гр.	2,4 гр.
Вѣсъ пули	25 гр.	14,5 гр.	11,2 гр.
Начальная скорость	435 м.	620 м.	728 м.
Высшая точка подъема надъ ви- зирной линіей (500 м.)	3 м.	1,5 м.	1,03 м.
Максимальное давленіе	1800 ат.	3200 ат.	3100 ат.

Крупнымъ недостаткомъ является громадное начальное давленіе; максимальное давленіе превосходитъ въ три раза среднее давленіе, вслѣдствіе чего, въ особенности при примѣненіи нитроглицериноваго пороха, къ матеріалу для орудій предъявляются гораздо болѣе высокія требованія. Этотъ сортъ пороха, вслѣдствіе своей высокой температуры сгорания, быстро разбѣдаетъ стволы, къ тому же онъ развиваеь, по крайней мѣрѣ при болѣе слабомъ давленіи въ ружьяхъ, небольшое количество двуокиси азота. Для ружей въ настоящее время почти повсюду отдается предпочтеніе пироксилиновому пороху. Попытки Нобеля приготовить „прогрессивный порохъ“ съ возрастающей скоростью сгорания, пока не привели къ практическимъ результатамъ. При лежаніи пироксилиновый порохъ можетъ отчасти терять заключенный въ немъ растворитель (уксусный эфиръ), служившій для желатинированія, и притягивать влажность; нитроглицериновый же порохъ можетъ медленно испарять нитроглицеринъ, такъ что баллистическія свойства этихъ сортовъ пороха могутъ значительно измѣняться, если порохъ не сохраняется въ непроницаемыхъ для воздуха сосудахъ или патронахъ. Впрочемъ, когда для приготовленія пороха берутъ матеріалы хорошаго качества, то такой порохъ является устойчивымъ. Для испытанія пороха на прочность служитъ іодцинкакрамальная бумажка, или лучше, по Гутману, дифениламинная бумажка, при температурѣ 80°. Кромѣ того опредѣляется содержаніе воды, удѣльный вѣсъ, вѣсъ единицы объема и баллистическая сила.

Пикратный порохъ.

Пикриновая кислота, тринитрофенолъ, $C_6H_2(NO_2)_3-OH$, хотя обыкновенно и невзрывчата, но, отъ перегрѣванія или сотрясенія взрывомъ гремучей ртути, можетъ быть доведена до взрыва съ необыкновенно сильнымъ дробящимъ дѣйствіемъ; взрывъ этотъ происходитъ по уравненію:



Гораздо легче взрываютъ отъ такого толчка или отъ нагрѣванія соли пикриновой кислоты, калийная и амміачная. Такъ какъ количество кислорода недостаточно для полнаго сгорания, то прибавляютъ еще селитру; степень же дробящаго дѣйствія понижаютъ, примѣшивая уголь. Изъ такихъ смѣсей и состоятъ различные сорта пикратнаго пороха Дезиньола (1869) и Брюжера; вотъ, напр., составъ одного изъ нихъ: 23% пикриново-кислаго калия, 69% KNO_3 и 8% угля. Такой порохъ пробовали съ 1870 г. во Франціи примѣнять для стрѣльбы, но въ скоромъ времени замѣнили его бездымнымъ порошкомъ, обладающимъ болѣе высокими качествами. Лучшія услуги оказываетъ пикриновая кислота въ дѣлѣ заряданія разрывныхъ гранатъ. Тюрингъ наполняетъ гранаты пикриновой кислотой, которая желатинировалась прибавленіемъ коллодоннаго хлопка и смѣси

спирта съ эфиромъ для того, чтобы устранить треніе свободныхъ кристалловъ и преждевременный взрывъ снаряда при стрѣльбѣ (*мелинитъ*). Позднѣе стали наполнять гранаты расплавленной пикриновой кислотой безъ всякихъ примѣсей; для этой цѣли она служитъ теперь повсемѣстно, въ Англіи подъ названіемъ „*лиддита*“. Въ Гриссгеймѣ примѣшиваютъ къ пикриновой кислотѣ 5—10% *тринитротолуола*, плавящагося при 82° и этимъ понижаютъ точку плавленія смѣси, а вмѣстѣ съ тѣмъ и опасность, связанную съ плавленіемъ массы. Въ Австріи подъ названіемъ „*экрзита*“ употребляютъ *амміачную соль тринитрокрезола* $C_6H(CH_3)(NO_2)_3 \cdot ONH_4$. Тринитробензолъ и тринитротолуолъ представляютъ собой также взрывчатая вещества съ дробящимъ дѣйствіемъ, соответственныя же динитросоединенія взрываютъ только отъ прибавленія селитры и т. д.

Безопасныя взрывчатая вещества.

Въ каменноугольныхъ коняхъ требуются такія „безопасныя“ взрывчатая вещества, которыя не могли бы вызывать взрывовъ рудничнаго газа; для достиженія этой цѣли стараются повысить степень дробящаго дѣйствія и понизить температуру взрыва. Опасность, связанную съ присутствіемъ угольной пыли, уменьшаютъ поливкой водой. Въ коняхъ, гдѣ встрѣчается рудничный газъ, употребленіе чернаго пороха воспрещено. Температура взрыва дробящихъ взрывчатыхъ веществъ понижается прибавленіемъ воды въ видѣ солей, содержащихъ кристаллизационную воду, или еще лучше при помощи амміачной селитры, такъ что теплота взрыва расходуется на усиленное образованіе газовъ, благодаря чему температура конечно понижается. Къ сожалѣнію безопасность при примѣненіи такихъ взрывчатыхъ веществъ далеко не абсолютна, притомъ отъ прибавленія примѣсей энергія взрыва понижается.

Лучшими безопасными взрывчатыми веществами считаются: *даментъ* (Касторигъ), состоящій изъ 91,3% амміачной селитры, 6,5% нафталина и 2,2% $K_2Cr_2O_7$; *робуригъ* (Виттенъ): 82% амміачной селитры и 18% динитробензола; *безопасный взрывчатый порохъ*. Общества пороховыхъ заводовъ въ Кольнѣ-Ротвейлѣ: 93% амміачной селитры, 5% растительнаго масла, 1% S, 1% $Ba(NO_3)_2$; *вестфалитъ* (Косвигъ): 94% амміачной селитры и 6% смолы; Нобелевскій *рудничный динамитъ* содержитъ 52,9% нитроглицерина, 14,4% кизельгура и 32,7% кристаллической горькой англійской соли. Весьма важное значеніе имѣетъ способъ смѣшенія и зерненія. Во Франціи употребленіе динамита въ каменноугольныхъ коняхъ разрѣшено только при прибавленіи амміачной селитры. Сильно также распространено употребленіе, въ качествѣ безопаснаго взрывчатого вещества, *карбонита* (см. динамиты). Патроны, содержащіе амміачную селитру, снабжаются непроницаемой для воды оболочкой. Въ 1898 г. въ горномъ округѣ Дортмунда при добычѣ 51 мил. тоннъ каменнаго угля израсходовано было въ качествѣ взрывчатыхъ веществъ 332 т. обыкновеннаго чернаго пороха, 2248 т. динамитовъ (и карбонита) и 1453 т. безопасныхъ взрывчатыхъ веществъ; изъ динамитовъ въ особенности примѣнялся желатинный динамитъ.

Спички и фосфоръ.

До 30-хъ годовъ въ качествѣ зажигательныхъ средствъ служили кремнь, сталь и трутль вмѣстѣ съ сѣрными спичками. Въ 1823 г. Доберейнеръ изобрѣлъ водородное огниво, къ сожалѣнію мало пригодное для повседневнаго обращенія. Первые образчики спичекъ, зажившихся треніемъ, были снабжены зажигательной массой, содержащей хлорноватая соли, но они не могли войти во всеобщее употребленіе, такъ какъ вспышка ихъ имѣла характеръ взрыва; нѣкоторое распространеніе получили спички, зажившіяся 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 содержащая фосфора, спички.

Фосфоръ добывается въ Англіи, Франціи и Россіи, а съ недавнихъ поръ также и въ Германіи. Въ прежнее время матеріаломъ для его производства служила костяная зола, теперь же преимущественно—болѣе дешевые минеральныя фосфаты. Ихъ разлагаютъ сѣрной кислотой,

гипс удаляют, а растворъ, содержащій свободную фосфорную кислоту и небольшое количество однокальціевого фосфата, выпариваютъ до сырообразнаго состоянія; затѣмъ тщательно перемишиваютъ эту массу съ древеснымъ углемъ или порошкомъ кокса и перегоняютъ изъ глиняныхъ ретортъ въ *галерныхъ печахъ* при температурѣ желтаго каленія, подобно тому какъ это дѣлается при полученіи дымящейся сѣрной кислоты (стр. 55). Способъ приготовления, который, повиднмому, преобладаетъ въ настоящее время это. перегонка фосфора изъ смѣси трехкальціевого фосфата, угля и кремневой кислоты при помощи вольтовой дуги по Ридману. Собираемый въ воду сырой фосфоръ очищается вторичной перегонкой изъ желѣзныхъ ретортъ, фильтруется черезъ кожу и формируется въ палочки (обѣ послѣдніи операціи производятся подъ водою). 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 приготовления спичекъ древесное бревно размягчается паромъ, обтесывается въ форму цилиндра и посредствомъ особыхъ спирально наръзывающихъ машинъ, превращается въ листъ толщиной въ спичку; листъ этотъ затѣмъ разръзывается на 4-угольныя спички. Круглыя спички получаютъ при помощи строгательныхъ машинъ съ трубчатыми ножами. Высушенныя палочки раскладываются остроумными наборными машинами на борозчатыхъ дощечкахъ 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 погруженіе 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; хлорноватокальіевыя соли вслѣдствіе своей взрывчатости не употребляются. Для скрѣпленія массы обыкновенно служатъ декстрины (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 сѣрнокислымъ или фосфорнокислымъ аммоніемъ, ему придаютъ свойство не тлѣть послѣ сгоранія и отгорѣвшія части при этомъ не отпадаютъ отъ спички.

Безопасныя спички. Ядовитость желтаго фосфора уже въ 50-хъ годахъ побудила Шрөтера, открывшаго красный фосфоръ, примѣнить послѣдній для приготовления спичекъ; но только въ концѣ 60 годовъ „безвредныя“ или „шведскія“ спички изъ Швеціи распространились по всей землѣ. Спички эти не содержатъ совсѣмъ фосфора; зажигательная масса состоитъ изъ хлорноватокальіевой соли, сѣры или сѣрнистой сурьмы (двухромовокальіевой соли, перекиси марганца), раствора камеди или декстрина и индифферентныхъ примѣсей вродѣ порошка стекла, умбры, *caput mortuum* и т. д.; кромѣ того дерево пропитывается параффиномъ, также фосфорнокислымъ амміакомъ. Для того чтобы воспламенить такую массу, ее нужно потереть обѣ особую поверхность, покрытую смѣсью краснаго фосфора, сѣрнистой сурьмы и раствора декстрина. Отъ теплоты, развиваемой треніемъ, часть краснаго фосфора превращается въ желтый и спичка загорается.

ИЗВЕСТЬ и ЦЕМЕНТЫ.

Литт.: *Feichtinger*, Mörtelmaterial, 1895.—*Schoch*, Mörtelmaterialien, 1896.
Der Portlandcement, 1899.—*Dümmeler-Hofmann*, Ziegelfabrikation 1898—1900.

Известь.

Окись кальція, жженная известь— CaO представляет собой одинъ изъ наиболѣе древнихъ продуктовъ химической промышленности. Не говоря о разнообразномъ примѣненіи ея въ различныхъ производствахъ—содовомъ, изготовленіи Томасовской стали, сахаровареніи, а также для цѣлей дезинфекціи и удобренія, она съ давнихъ поръ служила для приготовления „известкового раствора“, смѣси песку и гашеной извести, которая, благодаря отвердѣванію на воздухѣ вслѣдствіе поглощенія углекислоты и выдѣленія воды, прочно скрѣпляетъ между собой кирпичи и камни при постройкахъ разнаго рода.

Известь получается путемъ обжиганія углекислой извести; наиболѣе чистый сортъ углекислой извести есть мраморъ, менѣе чистые сорта ея—различные виды известняка, мѣль и т. д., которые часто бываютъ окрашены въ самые разнообразныя цвѣта—свѣтлые и темные, голубой, зеленый, бурый и т. д.; наиболѣе обыкновенными примѣсями въ этихъ породахъ являются глина, углекислая магнезія, водная окись желѣза, щелочи и органическія вещества. Если известнякъ весьма чистъ, то при обжиганіи его получается „жирная известь“, т. е. такая известь, которая гасится водой весьма быстро съ выдѣленіемъ большаго количества тепла и при большомъ увеличеніи объема и даетъ рассыпчатый порошокъ гашеной извести, который при замѣшиваніи съ водой образуетъ вязкое, жирное на ощупь тѣсто. При большемъ содержаніи глины и магнезіи получается тощая известь, которая гасится съ трудомъ и не до конца, даетъ зернистую гашеную известь и образуетъ съ водой мало вязкое, тощее тѣсто; глинистые известняки легко пережигаются на мертво, спекаются и являются мало пригодными для приготовленія воздушнаго цемента (относительно примѣненія ихъ для гидравлическихъ цементовъ смотри ниже). Органическія вещества при обжиганіи выгораютъ, окись же желѣза придаетъ извести желтый цвѣтъ и дѣлаетъ ее мало пригодной для побѣлки.

При нагрѣваніи углекислой извести въ закрытомъ сосудѣ (такъ что углекислота не можетъ выдѣляться), углекислая известь плавится безъ разложенія и застываетъ по охлажденіи въ мраморъ. При нагрѣваніи въ безвоздушномъ пространствѣ до 610° углекислота выдѣляется подъ диссоціационнымъ давленіемъ въ 46 мм., при 812° давленіе это достигаетъ одной атмосферы; наоборотъ, при нагрѣваніи ѣдкой извести въ атмосферѣ

чистой углекислоты, послѣдняя обильно поглощается до установки соответственнаго диссоціаціоннаго давленія. Гораздо легче происходит полное распаденіе углекислой извести на углекислоту и ѣдкую известь, когда образующаяся углекислота уносится прочь токомъ постороннихъ газовъ — воздуха, азота, окиси углерода или паровъ воды, каковой процесс имѣетъ всегда мѣсто въ известковыхъ печахъ; вслѣдствіе этого для разложенія углекислой извести вполне достаточно нагруженія до краснаго каленія. Чистая окись кальція не плавится и не спекается при самыхъ высокихъ температурахъ печей (она плавится только въ электрической печи); она обладаетъ большою пористостью, такъ какъ, при вѣсовой потерѣ въ 44%, объемъ ея уменьшается всего на 10—20%; наоборотъ, известь, содержащая глину, желѣзо и щелочи, часто сильно спекается уже при красномъ каленіи и потому обжиганіе ея должно быть ведено весьма осторожно.

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 горячаго матеріала, а на 100 кгр. ѣдкой извести — 10—12 кгр. хорошаго каменнаго угля. Кроме того при обжиганіи извести должно принять въ расчетъ еще то количество тепла, которое затрачивается на нагреваніе углекислой извести до краснаго каленія, а также теряется вслѣдствіе лучеиспусканія и проводимости. Въ печахъ наилучшаго устройства, а именно въ Гофмановскихъ кольцевыхъ печахъ на 100 кгр. ѣдкой извести затрачивается 16—20 кгр. каменнаго угля, а въ Румфордской печи 32 кгр.

Известковыя печи. Въ мѣстностяхъ, съ мало развитой системой путей сообщенія, обжиганіе извести производится часто въ печахъ весьма несовершеннаго устройства и съ большою затратой топлива. Непрерывно дѣйствующія печи требуютъ меньшаго количества топлива, чѣмъ печи, работающія периодически, но зато заправка должна производиться весьма правильно. Къ числу периодически дѣйствующихъ печей относятся костровыя, полевыя (напольныя) и пламенные печи. На рис. 76 изображена одна изъ такихъ костровыхъ печей, 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 горячаго матеріала. По достиженіи краснаго каленія огонь тушатъ и открываютъ заслонки у *d* и *e* для быстрого охлажденія извести. Рабочій, наблюдающій за печью, судить о температурѣ обжиганія по виду получающагося продукта; сѣровая краска и трещины указываютъ на спеканіе продукта, т. е. на слишкомъ сильное обжиганіе, наоборотъ существованіе твердаго ядра внутри кусковъ указываетъ на недостаточный обжигъ.

Непрерывно дѣйствующія печи обыкновенно суть шахтенныя печи: онѣ бываютъ двухъ типовъ — *печи съ короткимъ и длиннымъ пламенемъ*. Въ печахъ съ короткимъ пламенемъ известнякъ и топливо загружаются попеременно слоями въ полость печи, которая имѣетъ видъ или обыкновенной шахты (Румфордскія печи въ Силезіи), или же устроена въ формѣ бутылки или воронки; въ нижней части печи находятся отверстія для извлеченія готовой уже жженой извести. Вслѣдствіе непосредственнаго соприкосновенія съ топливомъ известь часто реагируетъ съ золой и покрывается расплавленной корой силикатовъ, кромѣ того такія печи сильно дымятъ, когда (что случается весьма часто) вмѣсто кокса примѣняется такое топливо, какъ каменный или бурый уголь или торфъ.

Наиболѣе распространенными являются *шахтенныя печи съ длиннымъ пламенемъ*, въ которыхъ шахта загружается только известнякомъ, топливо же, развивающее при горѣніи длинное пламя, сжигается внизу на боковыхъ топочныхъ рѣшеткахъ, такъ что пламя проходитъ

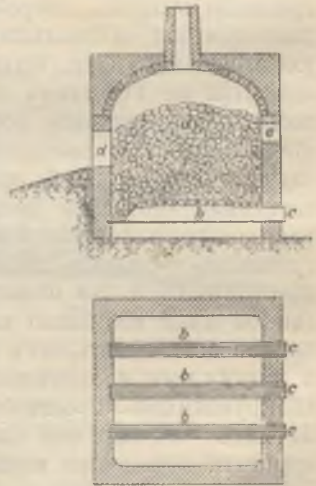


Рис. 76.

вверхъ черезъ всю шахту. На рис. 77 изображена одна изъ такихъ шахтенныхъ печей, называемыхъ также *цилиндрическими печами*, работающая уже съ давнихъ поръ въ Рюдерсдорфѣ около Берлина. Шахта А, суживающаяся нѣсколько вверху, выложена внутри шамотовыми кирпичами D и отдѣляется отъ наружной стѣнки съ бутовой кладкой пространствомъ, наполненнымъ золой, что даетъ возможность съ одной стороны уменьшить потерю тепла путемъ проводимости и съ другой стороны предоставляетъ мѣсто для свободного расширения отъ тепла внутренней кладки. На высотѣ наибольшаго поперечника шахты у В въ шахту выходятъ три боковыя топки а съ желѣзными или глиняными колосниками—b, дверкой—с и поддувалою d. Внизу при С, гдѣ шахта опять нѣсколько суживается, черезъ отверстія при e выгребаютъ обожженную известь черезъ каждые 12 часовъ, сверху же черезъ F постоянно добавляется свѣжій известнякъ. Подобная печь съ тремя выгребными отверстиями и высотой шахты въ 14 метровъ доставляетъ каждые 12 часовъ 3 тонны жженной извести; большія печи съ четырьмя и пятью выгребными отверстиями даютъ большій выходъ извести. Окружающія печь помятѣнія служатъ для храненія и сушки сырыхъ матеріаловъ. Топливомъ служатъ или длиннопламенный каменный уголь или бурый уголь.

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 необожженнаго матеріала, теплота же, содержащаяся въ свѣжеобожженномъ и слѣдовательно накалившемъ 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, но безуспѣшно; въ открытіи же Гофманна новымъ и существеннымъ обстоятельствомъ явилось предварительное подогрѣваніе воздуха насчетъ 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 использовании тепла въ техникѣ; онѣ распространились по всей землѣ въ тысячахъ экземпляровъ и служили главнымъ образомъ для обжиганія кирпичей; въ настоящее же время ихъ примѣняютъ и для обжиганія извести и цементовъ. Примѣненіе ихъ для данной цѣли возможно впрочемъ при большомъ и притомъ равномерномъ производствѣ (такъ какъ известь не можетъ долго сохраняться безъ порчи) и потому ими пользуются только на большихъ, все болѣе и болѣе централизирующихся известеобжигательныхъ заводахъ въ Вестфаліи (Бекумъ, Летматъ), въ верхней Силезіи (Гоголинъ), около Фредена и т. д. Самыя крупныя кольцевыя печи доставляютъ ежедневно 50—70 тоннъ извести.

Кольцевая печь Гофманна (рис. 78—80) 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 K дымовой каналъ r, который можно по желанію закрывать или открывать при помощи колокола V или заслонки.

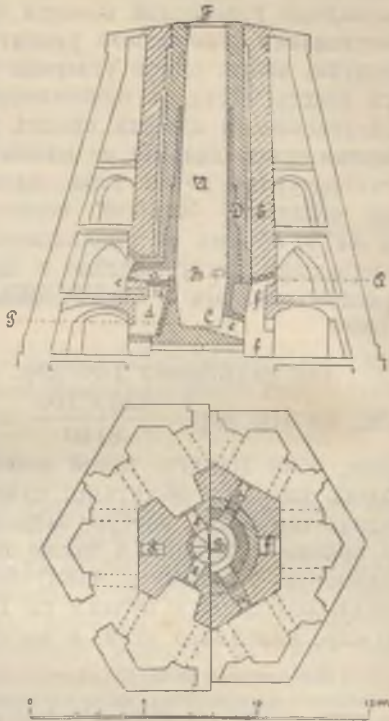


Рис. 77.

Положимъ, что отдѣленія 1—12 на рис. 78 загружены камнемъ; въ одномъ изъ отдѣленій, положимъ въ шестомъ, сожигается твердое топливо, которое въ раздробленномъ видѣ забрасываютъ въ камеру черезъ многочисленныя отверстія F, находящіяся на крышѣ и закрываемыя при помощи колоколообразныхъ затворовъ. Дабы топливо могло быть распределено по всему пространству печнаго отдѣленія, при загрузкѣ послѣдняго камнемъ противъ отверстій оставляются 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_{12} 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 обожженный матеріалъ отдѣленія 1—5, охлаждаетъ ихъ и самъ нагревается, такъ что въ отдѣленіе 6, гдѣ происходитъ горѣніе, воздухъ входитъ уже совершенно горячимъ; изъ перваго же отдѣленія выгружается совершенно готовая и охлажденная бѣлая 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 настоящій моментъ между 13 и 14-мъ отдѣленіями, а изъ дымовыхъ каналовъ открытъ 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.

При обжиганіи обыкновенныхъ кирпичей въ печи устраиваются еще подогревательные сушильные каналы, назначеніе которыхъ слѣдующее. Такъ какъ загружаемые кирпичи часто содержатъ еще значительныя количества влаги, а точно также вода, содержащаяся въ топочныхъ газахъ, можетъ осысть въ послѣднихъ сравнительно холодныхъ отдѣленіяхъ, то при слишкомъ быстромъ нагреваніи или при слишкомъ быстромъ испареніи этой воды кирпичи могутъ, сжимаясь, дать рядъ трещинъ. Для противодѣйствія этому и служатъ сушильные каналы, которые на рис. 79 изображены внизу при S или же, что лучше, 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 подогревательнаго канала, открывая отверстіе у T, отдѣляютъ послѣднее отдѣленіе отъ другихъ смежныхъ съ нимъ при помощи бумажныхъ щитовъ и слегка притворяютъ его дымовой каналъ; въ такомъ случаѣ дымовая труба протягиваетъ часть

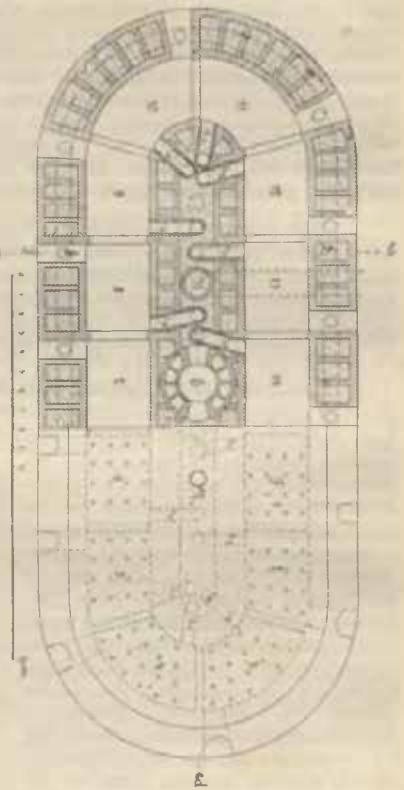


Рис. 78.

Разрѣзъ а—b.

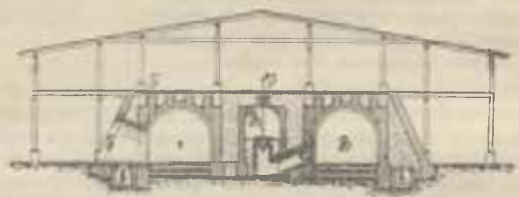


Рис. 79.

Разрѣзъ с—d.

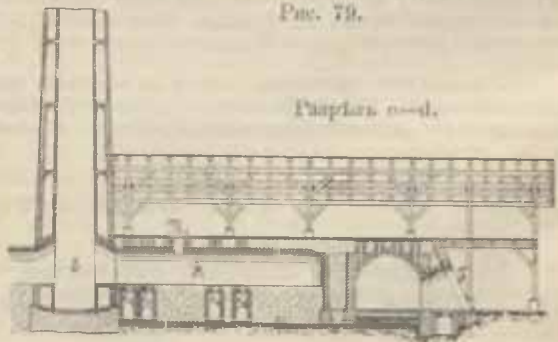


Рис. 80.

въ такомъ случаѣ дымовая труба протягиваетъ часть

горячихъ газозъ черезъ подогревательный каналъ и содержащаяся въ отдѣленіи вода при этомъ медленно испаряется.

Овальныя кольцевыя печи даютъ болѣе равномерный обжигъ въ отдѣленіяхъ, лежащихъ по длинной сторонѣ овала, чѣмъ печи, расположенныя по кругу; точно также подведеніе ихъ подъ общую крышу обходится дешевле, чѣмъ въ послѣднихъ. Проведеніе тока газозъ, естественно склонныхъ подниматься вверхъ, по длинному горизонтальному пути, представляетъ извѣстныя затрудненія; подпружныя арки между отдѣленіями печи задерживаютъ пламя книзу. Весьма цѣлесообразнымъ является отведеніе газозъ изъ послѣдняго отдѣленія въ сборную дымовую камеру черезъ рядъ многочисленныхъ отверстій находящихся въ полу послѣдняго отдѣленія или же расположенныхъ попеременно по вѣшной и внутренней стѣнкамъ этого отдѣленія. При загрузкѣ кирпичей въ камеру послѣдніе должны быть разложены въ ряды, раздѣленные другъ отъ друга по возможности правильными промежутками.

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 матеріаломъ 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 газозъ используется аналогичнымъ, хотя и не столь совершеннымъ образомъ, какъ въ кольцевыхъ печахъ; въ такихъ печахъ

известь, подвергаясь охлажденію, теряетъ тепло, не находясь въ продолжительномъ соприкосновеніи съ токомъ воздуха и кромѣ того пламя соотвѣтственно своей природѣ поднимается снизу вверхъ. На рис. 81 изображена такая этажная печь Дитша—кольцообразная шахтенная печь. Известнякъ загружается въ печь сверху черезъ отверстіе *f* и прогревается отходящими топочными газозами въ верхнемъ вертикально расположенномъ отдѣленіи печи—*A*; въ горизонтальномъ отдѣленіи печи—*B* известь лежитъ, пока не начнетъ подвергаться обжиганію. *C*— есть обжигательное отдѣленіе, въ которомъ известь обжигается при помощи твердаго топлива, вносимаго черезъ *e*; ее передвигаютъ въ необходимомъ количествѣ при помощи лома изъ отдѣленія *B* въ отдѣленіе *C*.

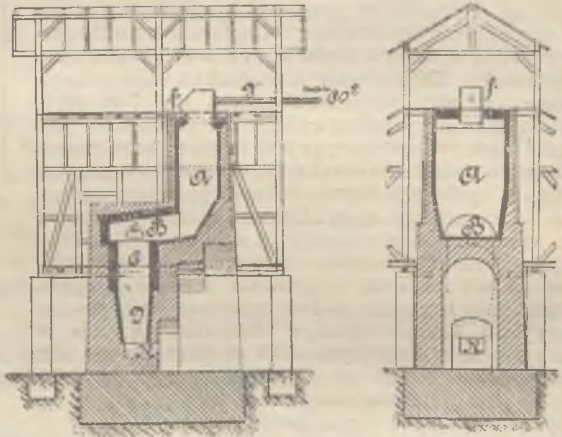


Рис. 81.

Кольцообразное устройство печи имѣетъ цѣлю дать мѣсто для топлива, количество котораго можетъ быть строго регулировано, а также устранить—большое давленіе сверху лежащихъ массъ на слои, находящіеся въ обжигательномъ отдѣленіи; въ противномъ случаѣ раскаленные нижніе слои подвергались бы сильному сдавливанію, что нежелательно—въ особенности для цемента. Въ холодильномъ пространствѣ *D* готовая известь подвергается охлажденію токомъ входящаго у *R* воздуха, потребнаго для горѣнія и въ опредѣленные промежутки времени выгребается черезъ *K*. Подобная печь можетъ служить для одновременнаго полученія углекислоты, которую можно отсасывать черезъ трубу *g*.

Существуютъ шахтенныя печи и съ газовыми топками для обжиганія извести (печи Штеймана и др.), но онѣ сравнительно рѣдко примѣняются. Чаще 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 ихъ украшенія 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 песка съ водой. Гашеніе извести производится въ ямахъ (*творило*) гдѣ ее 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. Къ одному объему густого известковаго тѣста прибавляется около 3 объемамъ песку; при тощей извести—нѣсколько меньше. Песокъ слѣдуетъ просѣять; отъ него требуется, чтобы онъ не содержалъ пыли, не былъ слишкомъ крупно-зернистымъ и зерна его имѣли острые края. Наиболѣе для этого пригоденъ гравій, содержащій кромѣ кварца небольшое количество вывѣтрившихся силикатовъ; послѣдніе способствуютъ затвердванію подобно цементамъ. На мѣстѣ постройки или въ особомъ помѣщеніи—къ массѣ примѣшиваютъ столько воды, чтобы „растворъ“ стекалъ съ лопатки въ видѣ связной массы. Для этой цѣли лучше употреблять мягкую, бѣдную солями воду, нежели жесткую; соленая вода совсѣмъ не годится. Кирпичи смачиваютъ водой или совершенно пропитываютъ ею, потомъ накладываютъ толстымъ слоемъ известковый *растворъ*. Затвердваніе происходитъ въ двѣ стадіи: сначала происходитъ *связываніе, схватываніе* вслѣдствіе высыханія смѣси, а затѣмъ собственно *затвердваніе* т. е. превращеніе въ камень, благодаря поглощенію угольной кислоты и одновременному выдѣленію гидратной воды изъ гидрата извести. Только послѣ окончанія первой фазы поглощеніе угольной кислоты вызываетъ отвердваніе и скрѣпленіе матеріала. Песокъ является лишь разбавляющимъ матеріаломъ для облегченія доступа угольной кислоты, и для предохраненія отъ слишкомъ большого высыханія и образованія трещинъ, что имѣетъ мѣсто при употребленіи чистаго известковаго тѣста. Слишкомъ мелкій песокъ затрудняетъ отвердваніе, слишкомъ крупный требуетъ большаго количества извести.

Затвердваніе „раствора“ вслѣдствіе поглощенія угольной кислоты затрудняется какъ въ случаѣ избытка воды, такъ и при ея недостаткѣ. Поглощеніе CO_2 совершается легче всего, если послѣ схватыванія содержаніе воды въ цементѣ упадетъ до 0,75%. Доля становится годными для обитанія только послѣ того, какъ въ „растворѣ“ и въ штукатуркѣ воды осталось 1—1½%. Выдѣленіе механически и химически (т. е. той, которую гидратъ извести отдаетъ въ обмѣнъ на CO_2) связанной воды, происходящее зимой очень медленно, ускоряютъ сжиганіемъ кокса, подѣлывая его въ проволочныхъ корзинахъ, что даетъ возможность избѣгнуть вреднаго для здоровья проживанія въ высыхающихъ домахъ. При этомъ слѣдуетъ нагревать не только воздухъ, но и еще влажныя стѣны и въ то-же время вентилировать помѣщеніе. Однако слишкомъ быстрое высыханіе можетъ ухудшить процессъ затвердванія. Въ морозъ не слѣдуетъ производить кладку стѣнъ, такъ какъ вслѣдствіе замерзанія воды, содержащейся въ „растворѣ“, процессы схватыванія и затвердванія становятся невозможными. Для полного превращенія ѣдкой извести въ углекислую, если стѣны толсты, часто требуются столѣтія. Напр., 300 лѣтняя бастионная стѣна въ Вѣнѣ до сихъ поръ въ настоящей время показывается во внутреннихъ частяхъ щелочную реакцію и оказывается содержащей вмѣсто 23,7% угольной кислоты, какъ того требовало бы содержаніе извести и магнезій, всего лишь 10,3%. Въ бастионной стѣнѣ Страсбурга, которой 150 лѣтъ, цементъ оказался внутри еще свѣжимъ и мягкимъ. Необыкновенная прочность древнеримскихъ 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. Образованіе силикатовъ не играетъ существенной роли при затвердваніи воздушнаго цемента, такъ какъ не только кварцевый песокъ даетъ хорошаго цементъ съ жирной известью, но и известковый, полевошпатовый и слюдяной песокъ. Тѣмъ не менѣе вслѣдствіе дѣйствія извести на песокъ или еще легче на нѣкоторые легко разложимые силикаты могутъ образовываться небольшія количества силикатовъ, которые и были побольшей части находимы въ старыхъ, а также античныхъ цементахъ и которые несомнѣнно увеличиваютъ прочность постройки.

Гидравлическіе цементы.

Обыкновенный известково-песчаный цемент — «растворъ» — не годится для подводныхъ кладокъ, такъ какъ вода растворяетъ известъ. Для гидравлическихъ связывающихъ веществъ пригодна наоборотъ тощая глинистая известъ или вообще прокаленные глиноземо-известковые силикаты, которые въ дѣйствіе прокаливанія измѣняются такъ, что дѣлаются доступными для разложенія кислотами. Такіе силикаты пріобрѣтаютъ свойство химически связывать воду и при этомъ затвердѣвать. Такимъ образомъ затвердѣваніе гидравлическихъ связующихъ веществъ происходитъ отъ другихъ причинъ, чѣмъ обыкновеннаго воздушнаго. Гидравлическія связующія вещества по большей части представляютъ смѣси изъ нѣсколькихъ составныхъ частей; тѣ изъ послѣднихъ, которыя играютъ главную роль, называются *цементами*.

Цементы (*caementum*) были прекрасно извѣстны древнимъ римлянамъ въ видѣ природныхъ пуццолановъ (*Pulvis Puteolanus*, *P. Vajanus*), которые они употребляли, въ смѣси съ гашеной известью, для подводныхъ построекъ. Еще и въ новѣйшее время, до середины прошлаго столѣтія, такой цементъ служилъ предметомъ вывоза большей частью изъ Италіи. Въ 1756 г. Смитонъ построилъ въ Англіи знаменитый Эддионовскій маякъ, употребивъ для этого гидравлическую известъ, обожженную уже въ самой Англіи; существенной составной частью этой извести по его мнѣнію являлась глина. Этимъ было положено первое научное основаніе въ дѣлѣ приготовленія цементовъ. 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 Чепей въ видѣ желваковъ, вкрапленныхъ въ глину („Londonclay“) и назвалъ этотъ продуктъ Романскимъ цементомъ. Наконецъ, въ Англіи въ 1824 г. Аспдинъ впервые приготовилъ Портландскій цементъ обжиганіемъ искусственныхъ смѣсей известняка и глины до спеканія. Названіе это произошло отъ сфрозеленой 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 1852 г. Блейбтрейемъ въ Германіи.

Все цементы можно подраздѣлить на:

- А) Портландскій цементъ,
- В) Романскій цементъ,
- С) Гидравлическую известъ,
- Д) Пуццолановый и шлаковый цементы.

Важнѣйшимъ изъ нихъ въ настоящее время является портландскій цементъ.

А. Портландскій цементъ.

Портландскій цементъ представляетъ совершенно опредѣленный продуктъ химической промышленности, 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 изготовленной 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 пріемами онъ долженъ проявить опредѣленную прочность. При обжиганіи известъ дѣйствуетъ разлагающе на глину и получаются сильно основныя известковые

силикаты, легко разлагаемые соляной кислотой, а также соединения извести съ глиноземомъ и окисью желѣза съ преобладающимъ содержаніемъ извести.

До середины 19-го столѣтія Англія занимала на мировомъ рынкѣ первое мѣсто въ производствѣ португандскаго цемента; еще въ 60-хъ годахъ Германія получала изъ Англіи много португандскаго цемента. Въ настоящее время германскій португандскій цементъ несомнѣнно превосходить по качеству англійскій. Англія мало прогрессировала въ этой области; при приготовленіи цемента въ Англіи по прежнему примѣняются въ качествѣ сырыхъ матеріаловъ иль Темзы и мѣль, работа ведется по старымъ рецептамъ, не обращая вниманія на измѣнчивость состава этихъ матеріаловъ. Въ Германіи же справедливо обращается большее вниманіе на химическіе анализы: только при одинаковомъ химическомъ составѣ одинаковое обжиганіе можетъ дать одинаковый продуктъ. Кромѣ того на качество нѣмецкихъ португандскихъ цементовъ существенное вліяніе было произведено общепринятыми „нормами для однообразной прѣмки и испытанія португандскаго цемента“. Такія нормы существуютъ также въ Австріи, Россіи, Швейцаріи и т. д., и въ Англіи, но здѣсь инженеры очень различно смотрятъ на тѣ требованія, которыя слѣдуетъ предъявлять къ португандскому цементу. Союзу нѣмецкихъ заводовъ португандскаго цемента, признающему „нормы“, принадлежатъ почти всѣ заводы; а именно въ 1898 г. ему принадлежало 70 германскихъ заводовъ съ производствомъ 16,2 милл. бочекъ по 180 кгр. вѣсомъ (brutto), т. е. около=2,9 мил. тоннъ, несчитая еще 16 заводовъ, находящихся внѣ Германіи, съ производствомъ въ 2¼ мил. бочекъ. Вывозъ изъ Германіи очень возросъ, въ 1898 г. онъ составлялъ 440,000 т. цемента, по большей части Португандскаго цѣной по 37,5 марокъ за тонну, между тѣмъ какъ англійскій вывозъ упалъ съ 628,500 т. (1890 г.) до 395,500 т. (1895 г.) Въ Россіи въ настоящее время существуетъ свыше 60 заводовъ португандскаго и романскаго цемента, производящихъ на сумму около 13 милл. рублей.

Сырые матеріалы. 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; известняки, богатые магнезіей, 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% SiO₂ на 15—25% Al₂O₃ и 5—12% Fe₂O₃. Каолины, бѣдные кремневой кислотой, не годятся; слишкомъ большое количество Al₂O₃ въ глинѣ дѣлаетъ смѣсь трудноплавкой. Fe₂O₃ и особенно щелочи понижаютъ температуру спеканія, вслѣдствіе чего иногда примѣшиваютъ немного соды или огарковъ отъ обжиганія колчедановъ. Нерѣдко въ природѣ встрѣчается смѣсь сырыхъ матеріаловъ въ требуемыхъ отношеніяхъ, въ видѣ цементныхъ камней или мергелей, такъ что ихъ непосредственно можно подвергать обжигу.

Измельченіе и смѣшеніе обыкновенно производятъ „сухимъ“, рѣже „мокрымъ“ способомъ; при послѣднемъ способѣ получается смѣсь болѣе тонкая и болѣе мелкая; 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. Большая фабрика Germania въ Лерте—Мизбургѣ, производящая при 10 кольцевыхъ печахъ ежегодно 1 мил. бочекъ цемента, работаетъ по сухому способу. Доставленные на мѣсто производства сырые матеріалы подвергаются сушкѣ въ американскихъ вращающихся сушильныхъ цилиндрахъ; грубо измельченная смѣсь сырыхъ матеріаловъ, проходя черезъ эти цилиндры, высушивается токомъ пламенныхъ газовъ, выходящихъ изъ особой топки, потомъ тонко перемалывается на горизонтальныхъ каменныхъ поставахъ (съ верхнимъ подвижнымъ камнемъ), отсѣивается, смѣшивается въ требуемомъ отношеніи и послѣ прибавленія 10% воды прессуется въ кирпичи при помощи ударныхъ прессовъ. Прибавленіе (по возможности мало) воды облегчаетъ формованіе; при маломъ содержаніи воды такія плитки сейчасъ же можно ставить въ печь.

Заводъ Дикергоффа въ Бибрихѣ на Рейнѣ, дриготовляющій при 7 кольцевыхъ печахъ 700,000 бочекъ цемента, работаетъ по смѣшанному способу. Грубо перемѣшанная смѣсь мергелистаго известняка и различныхъ глинистыхъ мергелей измельчается сначала при помощи „мокрыхъ“ дробилокъ, а затѣмъ на мокрыхъ жерновахъ; измельченную массу отводятъ въ ямы, гдѣ даютъ отстояться. Такую же смѣсь сушатъ въ нагрѣваемыхъ каналахъ и перемалываютъ „сухими“ жерновами. Къ сухому порошку прибавляютъ столько мокрой массы, чтобы получилось густое тѣсто, по возможности бѣдное водой. Смѣшеніе производится въ глино-мѣсильныхъ машинахъ; въ такую машину, прибавляютъ (если это нужно, сообразно съ данными анализа) еще той или другой изъ составныхъ частей для того, чтобы получить правильную смѣсь. Тщательно перемѣшанная масса спрессовывается въ кирпичи и разрѣзается; по-

слѣдніе должны быть предварительно высушены, что лѣтомъ производится на воздухѣ, зимой же и во время дождей въ кольцевыхъ печахъ (системы Кора).

Для обжига въ Германіи по большей части употребляютъ кольцевыя печи; тамъ, гдѣ послѣднія оказываются слишкомъ велики для размѣровъ данного 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 подиружныхъ арокъ между отдѣльными камерами даетъ возможность проводить низко пламенные газы, стремящіеся вверхъ, отверстія же дымовыхъ каналовъ устроены попеременно то на внутренней, то на внѣшней сторонѣ камеръ. Внутри камеры выложены шамотовыми кирпичами, а въ нижней части—основными. Цементные кирпичи укладываются правильными рядами; въ качествѣ горячаго матеріала служатъ коксъ, бѣдный золою, или хорошій каменный уголь, огонь передвигаютъ изъ одной камеры въ другую черезъ каждыя 18—24 часовъ. Температура повышается до желатаго каленія, пока масса не начнетъ спекаться, но не плавиться. Обожженные уже кирпичи (*клинкера*), сильно спавшіеся и деформированные, не слѣдуетъ слишкомъ долго оставлять въ токъ воздуха, такъ какъ они при этомъ часто распадаются въ порошокъ. Интересныя обжигательныя печи введены въ Америкѣ; это—лежаціе цилиндры въ 18 м. длины и 1,8 м. ширины, медленно вращающіеся вокругъ своей оси. Мокрая смѣсь сырыхъ матеріаловъ вводится съ одного конца, а готовый цементъ выходитъ по истеченіи нѣсколькихъ часовъ въ видѣ маленькихъ шариковъ съ другого конца. Нагрѣваніе производится изнутри при помощи мелко распыленной нефти.

Температура спеканія нѣсколько измѣняется въ зависимости отъ состава смѣси. Сначала выдѣляются вода и угольная кислота; при темно-красномъ каленіи смѣсь представляетъ еще желтоватый рыхлый порошокъ, въ которомъ много свободной ѣдкой извести, но силикаты уже разложены («слабый обжигъ»); при спеканіи появляется характерная сѣброзеленая окраска, обуславливаемая силикатами желѣза и марганцовыми соединениями. Если температура слишкомъ высока, то окраска становится голубоватозеленою и, наконецъ, масса плавится, образуя черное стекло, похожее на обсидіанъ. Только очень богатый известью цементъ выносить нагрѣваніе до сплавленія, обыкновенно же онъ при этомъ обжигается «на мертво», т. е. при смѣшеніи съ водой онъ уже не можетъ въ достаточной степени затвердѣвать. По большей части также вредно вліяетъ и слишкомъ продолжительное нагрѣваніе до температуры спеканія.

Очень твердые цементные клинкера предварительно грубо раздробляются и затѣмъ подвергаются измелеченію въ тончайшую муку при помощи жернововъ, рѣже шаровыхъ мельницъ; полученную муку просѣиваютъ черезъ ткань, сдѣланную изъ стальной или латунной проволоки. Образующаяся при этомъ пыль уносится вентиляторами и улавливается на фильтрахъ. Внутри страны цементъ перевозятъ въ мѣшкахъ, для экспорта же его упаковываютъ въ деревянные боченки по 180 кгр. (брутто) съ содержаніемъ около 170 кгр. цемента.

На ряду съ шаровыми мельницами, мельницами съ коническими дробилками, дезинтеграторами, бѣгунами и другими подобными машинами горизонтальный мельничный поставъ является однимъ изъ важнѣйшихъ приборовъ, служащихъ для измелеченія хлѣбныхъ зеренъ, камшей, 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. Смотря по тому, который камень вращается, верхній или нижній, различаютъ мельницы съ нижнимъ или верхнимъ бѣгуномъ. Вторыя употребляютъ чаще. И тѣ и другія можно примѣнять для мокраго размола, производя измелеченіе подъ водой.

На рис. 82 изображен мельничный поставъ съ верхнимъ бѣгуномъ для измельченія цемента съ завода Г. Лютера въ Брауншвейгѣ. Въ чугунномъ кожухѣ, покоющемся на двухъ колоннахъ, неподвижно закрѣпленъ при помощи боковыхъ винтовъ нижній жерновъ (нижняя) 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 поперечинѣ у *e*. Бѣгунъ приводится въ движеніе при помощи конического зубчатого колеса С. Надъ кружловиной на оси надѣта парашюта или порхлица, свободно балансирующая стальная поперечина *i* съ двумя цапфами *z*. На этихъ цапфахъ при помощи соответственныхъ гнѣздъ въ глазѣ лежитъ верхній жерновъ (верхняя, бѣгунъ); онъ покоится на нихъ всей своей тяжестью и слѣдуетъ движению вращающейся оси. Вслѣдствіе того, что часть *i* свободно балансируетъ, верхній жерновъ всегда можетъ устанавливаться параллельно нижнему, а также изменять свое положеніе, встрѣчая болѣе крупные и твердые куски размалываемаго матеріала. Плитки, положенныя между порхлицей и бѣгуномъ,

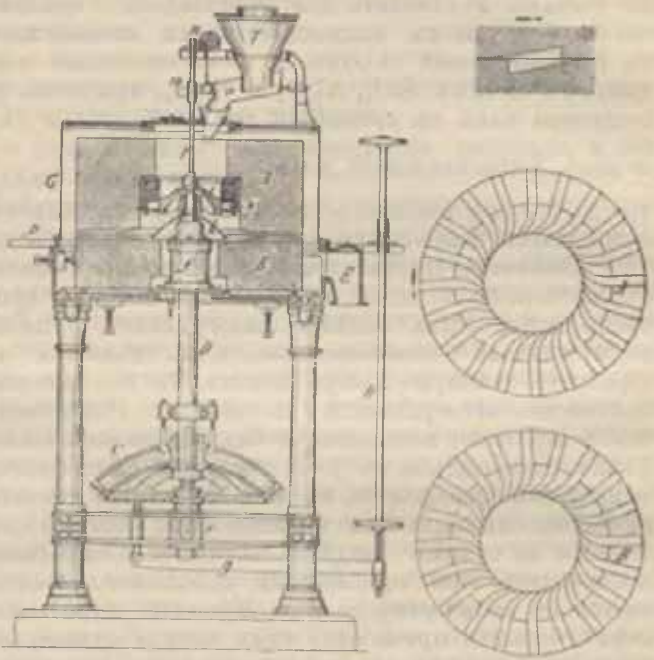


Рис. 82.

позволяютъ опускать его внизъ по мѣрѣ изнашиванія. 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 1½ м. въ діаметрѣ при 120 оборотахъ въ минуту. Междоустья поверхности ихъ покрываютъ бороздами — „насычками“, которыя такъ расположены по касательнымъ къ небольшому кругу или же въ видѣ определенныхъ кривыхъ, чтобы при вращеніи совместно работающія борозды обоихъ жернововъ дѣйствовали бы на подобіе ножицъ. Въ серединѣ, куда черезъ глазъ верхняго жернова попадаетъ размалываемый матеріалъ, борозды глубже, чѣмъ у периферіи. Матеріалъ непрерывно поступаетъ черезъ воронку Т и качающійся „бацмакъ“ О. Последній приводится въ сотрясеніе при помощи штанги *l* съ эксцентрикомъ *m*, укрѣпленной на оси, и пропускаетъ тѣмъ больше матеріала, чѣмъ ниже онъ опустился, благодаря приспособленію у *n*. При помощи тарелки *k* матеріалъ разбрасывается подъ вращающійся бѣгунъ и центробѣжной силой выбрасывается наружу въ крытый желѣзный кожухъ, изъ котораго онъ попадаетъ далѣе черезъ отверстіе Е на сита. Кожухъ этотъ соединенъ съ вентиляторами, вытягивающими пыль. Болѣе точную установку жернововъ производятъ 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. Хорошіе жернова при размолѣ цемента выдерживаютъ всего 3—6 мѣсяцевъ. На цементныхъ заводахъ жернова для измельченія сырыхъ матеріаловъ, а также обожженаго цемента обыкновенно устанавливаются въ батарею и приводятся въ движеніе при помощи коническихъ зубчатыхъ колесъ, насаженныхъ на общій горизонтальный главный валъ, или же ихъ размѣщаютъ по группамъ, приводя въ движеніе однимъ общимъ главнымъ колесомъ. Въ часъ одинъ жерновъ въ 20 лошадиныхъ силъ даетъ около 1000 кгр. цемента въ порошокъ.

Химическій составъ хорошихъ нѣмецкихъ портландскихъ цементовъ обыкновенно лежитъ въ слѣдующихъ предѣлахъ:

CaO	55—56 ⁰ / ₀	SiO ₂	19—26 ⁰ / ₀
MgO	слѣды— 5 "	Al ₂ O ₃	4—10 "

Fe_2O_3	2—4 ⁰ / ₀	Нераствор. (въ HCl) остатокъ . .	слѣды—1,5 ⁰ / ₀
Щелочи	слѣды —3 „	Потеря при прокаливаниі (H ₂ O и CO ₂) „	—3 „
SO ₃	„ —2 „		

Каждый заводъ готовитъ портуландскій цементъ всегда одного и того же состава. Установить для портуландскаго цемента опредѣленныя химическія формулы въ настоящее время невозможно. Обращаютъ вниманіе на гидравлическій модуль, т. е. на отношеніе извести къ кислымъ составнымъ частямъ: SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃, при чемъ принимаютъ, что известь соединена какъ съ кремневою кислотою, такъ и съ глиноземомъ и окисью

жѣлѣза. Гидравлическій модуль $\frac{Ca}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ долженъ составлять отъ 1,8 до 2,2 (въ вѣсовыхъ процентахъ), въ среднемъ 2; какъ исключеніе въ природныхъ цементныхъ камняхъ онъ доходитъ до 2,4.

Свойства. Портуландскій цементъ представляетъ тонкій зеленовато-сѣрый порошокъ уд. в. отъ 3 до 3,1, который при замѣшиваниі съ водою, очень скоро, едва замѣтно разогрѣваясь и поглощая отъ 12 до 20⁰/₀ 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 1—2 часа, для быстро-схватывающихся цементовъ — процессъ совершается въ 10—15 минутъ, цементы же, богатые кремневою кислотою, схватываются медленно. Тѣ, которые схватываются быстро, отъ лежанія на сухомъ воздухѣ начинаютъ схватываться медленнѣе; то-же происходитъ при прибавленіи небольшого количества гипса, что допускается въ количествѣ до 2⁰/₀. Медленно схватывающіеся цементы достигаютъ большей прочности, чѣмъ быстро схватывающіеся. Быстрѣе всего этотъ процессъ проходитъ у цементовъ, богатыхъ глиноземомъ, которые называютъ иначе цементами для литья.

Портуландскій 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. Вспучивающіеся цементы совершенно не пригодны. Вспучиваніе можетъ наступить: а) вслѣдствіе неправильнаго состава, при очень высокомъ содержаніи извести, при количествѣ магнезій болѣе 5⁰/₀, или отъ примѣси жѣлѣзнаго 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 слабого обжига, который слишкомъ быстро связываетъ воду; д) 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 кремневою кислотою или глиноземомъ) склонны разсыпаться.

Взгляды на процессы, происходящіе при затвердѣваніи, еще очень сильно расходятся между собой. Гидравлическими свойствами обладаютъ только разложенные силикаты, также смѣси извести и другихъ основаній съ осажденной, способной реагировать кремневою кислотою и нѣкоторые опредѣленные известковые алюминаты. Главную часть обожженнаго Портуландскаго цемента составляютъ основные известковые силикаты, а въ частности трисиликатъ—3CaO, SiO₂; по мнѣнію нѣкоторыхъ тѣ характерныя крис-

галлики, которые являются вкрапленными въ цементную массу, когда она отчасти расплавлена, и составляют означенный силикатъ. Кроме того въ немъ находятся известковые алюминаты въ родѣ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и, можетъ быть, также аналогичныя соединенія извести съ желѣзомъ. Портландскій цементъ повидимому не содержитъ свободной ѣдкой извести, такъ какъ въ противоположность романскому цементу его можно оставлять лежать на сухомъ воздухѣ довольно долгое время. Романскій же цементъ, вслѣдствіе содержанія въ немъ свободной извести, быстро притягиваетъ на воздухѣ угольную кислоту и портится.

Получающіеся при обжигѣ химическія соединенія непрочны и сейчасъ же разлагаются, какъ только цементный порошокъ замѣшивается съ водой. Вещества эти измѣняются въ томъ смыслѣ, что основныя соли отщепляютъ водную окись кальція, напр., $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$; подобнымъ же образомъ ведутъ себя и основныя алюминаты. Новообразовавшіеся силикаты и алюминаты поглощаютъ воду, въ видѣ гидратной воды, соединясь съ ней химически, подобно жженому гипсу и затвердѣвая при этомъ. Этой способностью обладаютъ какъ чистые известковые силикаты, такъ и чистые известковые алюминаты, приготовленные сплавленіемъ составныхъ ихъ частей въ пламени гремучаго газа. Только въ томъ случаѣ, когда соединенія обладаютъ слишкомъ основными свойствами, они распадаются отъ слишкомъ изобильнаго выдѣленія извести. Далѣе известь соединяется съ угольной кислотой, быстрее на воздухѣ, медленнее подъ водой, что значительно повышаетъ прочность цемента; на воздухѣ цементъ приобретаетъ большую прочность, нежели на большой глубинѣ подъ водой. Постепенный переходъ новыхъ соединеній въ кристаллическое состояніе также повышаетъ прочность. Магнезія, повидимому, не играетъ существенной роли въ процессѣ затвердѣванія. Для правильнаго хода послѣдняго процесса безъ измѣненія объема и т. д., химическія соединенія, содержащіяся въ цементѣ, должны также обладать извѣстными физическими свойствами, напр., имѣть опредѣленный уд. вѣсъ, установленный чисто опытнымъ путемъ. Слишкомъ большая примѣсь воды уменьшаетъ плотность и вмѣстѣ съ тѣмъ прочность цемента.

Испытаніе портландскаго цемента. Согласно нормамъ союза нѣмецкихъ заводчиковъ портландскаго цемента, принятымъ также официальными учрежденіями, портландскій цементъ испытывается: 1. *На упаковку и вѣсъ.* 2. *На время нужное для схватыванія.* Порошокъ замѣшивается съ 27—30% воды до образованія густой каши; ее кладутъ на стеклянную пластинку, съ которой она однако не должна стекать, и пробуютъ, когда она будетъ

выдерживать давленіе ногтя, т. е. давленіе нормальной иглы. 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 измелеченія.* Порошокъ цемента не долженъ оставлять на ситѣ въ 900 отверстій на 1 кв. см. болѣе 10%. 5. *На разрывъ.* Смѣсь 1 части цемента и 3 частей нормальнаго кварцеваго песку размѣшивается съ $\frac{1}{10}$ частью воды, образовавшееся тѣсто формуется въ латунной формѣ А (рис. 83) и оставляютъ лежать 24 часа на воздухѣ и 27 дней подъ водой. Пробный кусокъ В, перехватъ котораго имѣетъ въ поперечникѣ 5 кв. см.,

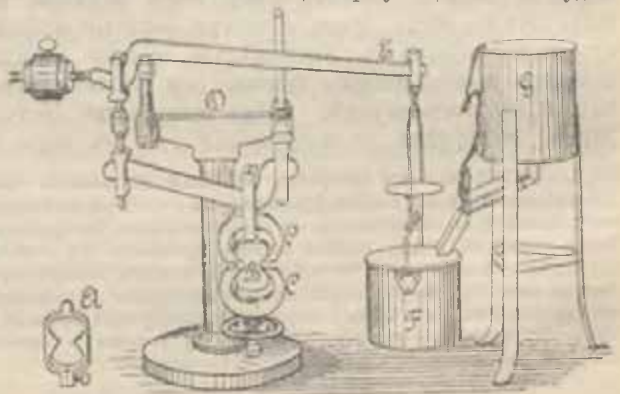


Рис. 83.

образовавшееся тѣсто формуется въ латунной формѣ А (рис. 83) и оставляютъ лежать 24 часа на воздухѣ и 27 дней подъ водой. Пробный кусокъ В, перехватъ котораго имѣетъ въ поперечникѣ 5 кв. см.,

закрѣпляется между вилками СС аппарата, служащаго для испытанія на разрывъ и представляющаго въ сущности двойной рычагъ, на плечо котораго Е подвѣшивается нагрузка изъ дробн, 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 $\frac{1}{2}$ воды, но безъ песку. 6. *Сопротивленіе раздавливанію* должно быть въ 10 разъ больше, чѣмъ сопротивленіе разрыву. Кубическіе куски цемента подвергаются 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 опредѣлений приготавливаютъ пробныя призмы опредѣленной длины и въ теченіи нѣсколькихъ лѣтъ ихъ измѣряютъ при помощи прибора Баушингера. Для опѣнки мелкости цемента обыкновенно пользуются ситомъ съ 5000 отверстій на 1 кв. см.

Примѣненіе цемента. Цементъ употребляется обыкновенно въ смѣси съ кварцевымъ пескомъ (*гидравлическій растворъ*) въ качества связующаго матеріала для наземныхъ и подводныхъ построекъ. Чистый цементъ, безъ примѣси песку, подвергается на воздухѣ температурнымъ измѣненіямъ, можетъ при высыханіи давать трещины; съ примѣсью же песку (уже при отношеніи 1:1) этого никогда не бываетъ. До окончанія схватыванія цементъ слѣдуетъ защищать какъ отъ сильнаго солнечнаго освѣщенія, такъ и отъ мороза; позднѣе ни жара, ни солнце, ни морозъ болѣе не вредятъ ему. На воздухѣ, примѣняемый въ качества воздушнаго цемента, безъ или съ прибавленіемъ песку, портландскій цементъ проявляетъ большую прочность, чѣмъ подъ водой, вслѣдствіе болѣе изобильнаго доступа въ него изъ воздуха угольной кислоты (предполагая конечно, что въ началѣ вода была въ достаточномъ количествѣ). Вода извлекаетъ изъ гашенаго порошка цемента значительное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$; если-же погрузить въ воду затвердѣвшій кусокъ цемента, то онъ скоро покрывается корой изъ почти нерастворимыхъ солей, главнымъ образомъ—углекислаго кальція; на такую кору вода дѣйствуетъ съ большимъ трудомъ. Однако вода, богатая угольной кислотой, можетъ постепенно растворять и слѣдовательно разрушать портландскій цементъ.

Морская вода также разрушительно дѣйствуетъ на портландскій цементъ; ея растворяющее дѣйствіе обусловливается ея солями, особенно сѣрнокислыми и магнезіальными, которыя переводятъ известковыя соли цемента въ легче растворимыя соли. 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, богатые кремневою кислотой и медленно схватывающіеся; съ этой цѣлью можно иногда улучшить портландскій цементъ прибавленіемъ трасса (см. ниже). Наибольшая прочность достигается въ томъ случаѣ, когда цементные (бетонные) камни формуютъ и даютъ затвердѣть до погруженія ихъ въ море.

Для подводныхъ построекъ портландскій цементъ смѣшивается съ 1—2 частями песку, для надземныхъ и для кладки фундаментовъ— съ 2—4 частями песку или съ 6 ч. песку и $\frac{1}{2}$ ч. ѣдой извести, т. е. смѣшивается съ обыкновеннымъ воздушнымъ цементомъ. Чѣмъ больше въ цементѣ примѣсей, тѣмъ, вообще говоря, прочность его становится меньше, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ смѣсь равныхъ частей песку и цемента можетъ проявить большую прочность, чѣмъ чистый цементъ. Часто гидравлическіе „растворы“ показываютъ значительныя различія, когда мы сравниваемъ ихъ черезъ короткій промежутокъ времени или же по истеченіи нѣсколькихъ лѣтъ. Въ среднемъ сопротивленіе разрыву хорошихъ сортовъ портландскаго 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 были достигнуты максимум прочности.			

Что на воздухъ достигается большая прочность, показывается 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 "	46,5 кгр.	72,9 кгр.	57
1 ч. цемента на 3 ч. песку . .	32,4 "	30,4 "	60,2 "	40
1 ч. цемента на 6 ч. песку и $\frac{1}{2}$ Са(ОН) ₂	24,8 "	19,6 "	53,8	29,2

Бетонъ представляетъ смѣсь гидравлическаго раствора (т. е. смѣсь цемента, песку и воды) съ гравіемъ или мелкимъ камнемъ. Онъ широко применяется (наливной или трамбованный) для устройства фундаментовъ при подводныхъ постройкахъ, непроницаемыхъ для воды бассейновъ, силосовъ, бродильныхъ чановъ, каналовъ, трубъ, троттуаровъ, и даже для такихъ большихъ сооружений, которые можно сформировать въ цѣльномъ видѣ, утрамбовывая бетонную массу въ соответственныя формы. Для морскихъ сооружений, моловъ, мостовыхъ быковъ готовятъ, напр., бетонные массивы изъ 2 ч. цемента, 3 ч. песку и 5 ч. гравія или дробленнаго камня. Медленно схватывающіеся цементныя смѣси употребляются также для приготовленія искусственнаго литого камня для колоннъ, надгробныхъ камней, вазъ, статуи, орнаментовъ и т. д. Искусственный камень часто подкрашиваютъ въ черный цвѣтъ пролозитомъ, въ красный окисью желѣза, въ желтый и коричневый охрой, въ синій и зеленый ультрамаринномъ.

Цементъ прочно пристаеъ къ желѣзу, и желѣзо сохраняется внутри цемента безъ всякаго измѣненія (но не цинкъ). Желѣзныя трубы и паровые котлы тамъ, гдѣ они соприкасаются съ сырыми стѣнами, обмазываютъ цементомъ съ цѣлю предохранить желѣзо отъ ржавчины. Заливая рѣшетку изъ желѣзныхъ прутьевъ или проволочную сѣтку тонкимъ, сырымъ цементомъ, готовятъ весьма прочные цементные своды (Монье) находящіе въ настоящее время большое примѣненіе при устройствѣ безопасныхъ въ пожарномъ отношеніи сооружений, для мостовъ, трубъ и т. д.

В. Романскій цементъ.

Романскимъ цементомъ первоначально называли англійскіе цементы, полученные въ 1796 г. Паркеромъ путемъ обжиганія глинистыхъ известковыхъ желваковъ изъ русла Темзы и вполиѣ по своимъ свойствамъ подходящіе къ итальянскимъ цементамъ (стр. 174). Въ настоящее время это названіе приурочено къ такимъ цементамъ, которые обжигаются ниже границы спеканія, не гасятся водой, какъ ѣдка известь, и поэтому требуютъ предварительнаго измельченія.

Упомянутые англійскіе известняки содержатъ около 67% СаСО₃, 21% силиката глинозема, 6% окиси желѣза, немного MgO, MnO и щелочей; совершенно такого же состава известняки встрѣчаются по берегамъ около Вулони и на островѣ Рюгенѣ. Въ настоящее время въ большомъ количествѣ перерабатываются на Романскій цементъ вестфальскіе, баварскіе, тирольскіе и другіе рыхлые сорта мергелей и глинистыхъ известняковъ, содержащихъ 60—70% СаСО₃ и 20—30% глины, или же готовятъ смѣси нѣсколькихъ сырыхъ матеріаловъ, такъ что производство совершенно напоминаетъ производство поргланскаго цемента, кромѣ обжиганія; только оно гораздо проще и дешевле. Обжиганіе ведутъ также какъ и для извести, въ шахтовыхъ или кольцевыхъ печахъ; температуру устанавливаютъ, смотря по составу смѣси.

Хорошіе сорта романскаго цемента имѣютъ такой, напр., составъ:

	Баварскій	Тирольскій.
СаО	50,4%	59,8%
MgO	1,2	0,3
SiO ₂	25,3	26,8
Al ₂ O ₃	5,7	10,3
Fe ₂ O ₃	8,6	1,9
Щелочи	1,2	0,7
SO ₃ , CO ₂ , H ₂ O	7,6	0,2
Сумма	100,0	100,0

При обжиганіи выдѣляется вся угольная кислота, и силикаты подвергаются разложенію; известь находится въ массѣ по преимуществу въ видѣ ѣдкой извести. Продуктъ всегда подвергается размолу; порошокъ этотъ имѣетъ желтовато-бурую окраску и уд. в. отъ 2,7 до 3,0. При замѣшиваніи съ водой, онъ довольно быстро схватывается съ замѣтнымъ разогрѣваніемъ и пріобрѣтаетъ значительную прочность, уступающую однако прочности порландскаго цемента.

Въ Австріи (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 10 кгр. на 1 кв. сант. или для быстро схватывающихся—въ 8 кгр., т. е. вдвое меньшимъ сопротивленіемъ разрыву, чѣмъ для порландскаго цемента. Такъ какъ романскій цементъ на воздухѣ быстро притягиваетъ угольную кислоту и влагу, то его нельзя долго оставлять лежать или перевозить на далекія разстоянія.

С. Гидравлическая известь.

Гидравлической известью называютъ обожженую глинистую известь, которую можно гасить уже 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 приготвленія ея служатъ глинистые известняки, широко распространенные повсюду, напр., въ Вестфалии, съ содержаніемъ 10—15% глины. Если содержаніе глины превосходитъ 20%, то гашеніе не наступаетъ даже при весьма осторожномъ обжиганіи; получающійся продуктъ подвергается затѣмъ размолу и называется въ такомъ случаѣ романскимъ цементомъ или цементной известью. Гидравлическая известь представляетъ весьма дешевый продуктъ; ее широко примѣняютъ для болѣе легкихъ подводныхъ построекъ, мостовъ и фундаментовъ на влажной почвѣ. Прочность ея значительно повышается, если къ ней прибавить, какъ это по большей части и дѣлаютъ, трасса или другихъ цементовъ, богатыхъ кремневой кислотой.

Д. Пуццоланы и шлаковые цементы.

Пуццоланы представляютъ искусственные или природные цементы, богатые кремневой кислотой и бѣдные известью. Материаломъ для естественныхъ пуццолановъ служатъ вулканическіе туфы, выброшенные въ видѣ пепла или ядеръ изъ прежде дѣйствовавшихъ вулкановъ и вполнѣ застывшіе 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 большое количество 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 направленію къ Нейвиду. *Санториниовая земля* греческихъ острововъ также цѣнится въ качествѣ цемента; до извѣстной степени свойствами цемента обладаетъ и пемза. Всѣ эти природные матеріалы обязаны своими цементными свойствами содержанію въ нихъ разложившихся силикатовъ. Составъ ихъ, напр., бываетъ такой:

Часть, разлагаемая HCl	Пуццоланы изъ Италиі	Трассъ изъ долины Броля
SiO ₂	19,5	11,5
Al ₂ O ₃	9,7	17,7
Fe ₂ O ₃	6,3	11,8
CaO	8,0	3,1
MgO	0,9	2,2
K ₂ O+Na ₂ O	2,6	2,7
Часть, не разлагаемая HCl		
SiO ₂	32,7	37,4
Al ₂ O ₃	8,1	1,3
Fe ₂ O ₃	—	0,6
CaO	1,2	2,3
MgO+щелочи	—	1,5
Потеря при прокаливаниі . .	10,2	7,7
Сумма . .	99,2	Сумма . 99,2

Пуццоланы 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 известкового тѣста, и, какъ разбавляющаго, матеріала, большаго или меньшаго количества песку. Прочность такого цемента можетъ быть очень велика, но она никогда не достигаетъ прочности портландскаго 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 морскаго 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 Фумѣ. Пемза (дикій трассъ) Эйфеля употребляется для изготовленія известныхъ „плювучихъ“ 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.

Искусственными пуццоланами называются сложные искусственные силикаты аналогичнаго состава, которые вполнѣ или только отчасти разлагаются кислотами; таковы шлаки доменныхъ печей, кирпичный порошокъ, зола бурыхъ и каменныхъ углей, растворимое стекло и ультрамаринъ. Шлаки доменныхъ печей, представляющіе собой главнымъ образомъ известково-глиноземный силикатъ, при большомъ содержаніи извести (до 50%) мало уступаютъ естественнымъ пуццоланамъ. Ихъ сдѣдуетъ впрочемъ охлаждать быстрымъ выливаніемъ въ расплавленномъ состояніи въ холодную воду; шлаки, медленно охлаждавшіеся, не обладаютъ гидравлическими свойствами. „Шлаковый песокъ“, т. е. шлакъ доменныхъ печей, гранулированный выливаніемъ въ холодную воду, сушатъ, перемалываютъ и смѣшиваютъ приблизительно съ $\frac{1}{3}$ сухой гашеной извести, или иногда и съ другими цементами. Въ качествѣ воздушнаго цемента шлаковый цементъ мало пригоденъ, но подъ водой или въ сырой почвѣ онъ перѣдко достигаетъ значительной прочности, которая однако у различныхъ сортовъ можетъ сильно мѣняться. Не молотый шлаковый песокъ, подобно пемзѣ, смѣшиваютъ съ известковымъ тѣстомъ для приготовленія шлаковыхъ камней и кирпичей, которые очень похожи на „плювучіе“ камни и употребляются какъ строительный матеріалъ.

Магнезиальный цементъ. Чистая жженая магнезія или обожженный доломитъ, когда они обожжены при низкой температурѣ и обладаютъ рыхлой консистенціей, могутъ также затвердѣвать отъ воды. Надежный и превосходно затвердѣвающей магнезиальный цементъ получаютъ (Сорель), смѣшивая жженую магнезію съ крѣпкимъ растворомъ хлористаго магнія; черезъ короткій промежутокъ времени при значительномъ выдѣленіи тепла образуется твердая какъ камень хлорокись магнія, которая хотя не выдерживаетъ атмосферныхъ вліяній, но пригодна въ качествѣ замазки для металла, стекла и т. д. Изъ нея между прочимъ дѣлаютъ точильные бруски и камни, но практика показываетъ, что вода можетъ ихъ постепенно разрушать, вымывая изъ нихъ хлористый магній.

Огнеупорнымъ цементомъ называютъ огнеупорную смѣсь изъ шамоттоваго порошка и огнеупорной глины или же матеріалъ, который главнымъ образомъ состоитъ изъ тонкаго глинистаго кварцеваго песку.

Г и п с ь.

Къ числу цементовъ относится также и жженный гипсъ, такъ какъ онъ, будучи размѣшанъ съ водой, также быстро твердѣеть; но онъ непостояненъ подъ водой, такъ какъ въ ней растворяется. Твердость его также невелика. При затвердѣваніи происходитъ небольшое увеличеніе объема, вслѣдствіе чего онъ преимущественно употребляется для снятія отчетливыхъ подробныхъ слѣпковъ моделей съ фигуръ и рельефовъ.

Гипсъ, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, встрѣчается въ большомъ количествѣ въ природѣ въ кристаллахъ моноклинической системы, въ видѣ селенита, шпатоваго, волокнистаго, зернистаго гипса (алебастръ) и плотнаго гипсоваго камня. Онъ отчасти употребляется непосредственно, напр., въ перемолотомъ видѣ въ качествѣ удобрения; какъ алебастръ, онъ идетъ для вазъ и украшеній. Безводная сернокислая известь, ангидритъ, техническаго значенія не имѣетъ.

Большую часть своей кристаллизационной воды, которая въ гипсѣ составляетъ 21%, онъ теряетъ при продолжительномъ нагрѣваніи при 100°, остальную же нѣсколько труднѣе. «Жженный» гипсъ только тогда снова быстро поглощаетъ воду и затвердѣваетъ, если его не вполне обезводили и нагрѣвали не до слишкомъ высокой температуры. Слишкомъ высоко перегрѣтый гипсъ называется «пережженнымъ» и требуетъ продолжительнаго времени для связыванія воды. Такой гипсъ не годится для отливки гипсовыхъ издѣлій и для архитектурныхъ украшеній. Повидимому безводный гипсъ можетъ являться въ видѣ нѣсколькихъ видоизмѣненій, изъ которыхъ одно быстро соединяется съ водой, другое же — медленно.

Гипсъ по большей части обжигаютъ въ шахтовыхъ печахъ, нагрѣваемыхъ снизу при помощи пламенныхъ газовъ, неслишкомъ горячихъ и по возможности мелко раздробленныхъ на отдѣльныя струи. Языки пламени не должны касаться гипса и пламя не должно быть возстановительнымъ, чтобы не могъ образоваться сернистый кальцій. Наилучшими для обжиганія являются муфельныя печи или желѣзные цилиндры, нагрѣваемые снаружи. Послѣ обжиганія гипсъ размалываютъ. На Южномъ Гарцѣ, гдѣ залежи гипса и ангидрита тянутся вдоль длинныхъ горныхъ цѣпей, гипсъ предварительно размалываютъ и полученный порошокъ очень осторожно нагрѣваютъ въ круглыхъ плоскихъ желѣзныхъ чашкахъ съ мѣшалкой, причемъ вода съ шипѣніемъ выдѣляется изъ рыхлаго порошка. Такимъ путемъ можно безусловно избѣгать перегрѣванія.

Жженный гипсъ въ большихъ количествахъ употребляется для моделей и скульптурныхъ работъ, для приготовленія формъ для статуй, рельефовъ, монетъ и т. д., а также для гальванопластики. Для статуй часто употребляютъ болѣе прозрачную съ теплымъ желтоватымъ оттѣнкомъ массу — „искусственную слоновую кость“, т. е. гипсъ, пропитанный послѣ затвердѣванія стеариновой кислотой или парафиномъ, расплавленными или растворенными въ петролейномъ эфирѣ; благодаря такой обработкѣ гипсъ теряетъ свою пористость и труднѣе загрязняется. Чтобы такія издѣлія можно было мыть, ихъ обрабатываютъ еще баритовой водой или растворомъ кремневой кислоты, полученной дализомъ, причемъ на поверхности образуется слой сернокислаго барія или перешедшей въ нерастворимое состояніе кремневой кислоты. Въ архитектурѣ гипсъ употребляется подъ названіемъ „штукъ“ или гипсоваго мрамора для архитектурныхъ украшеній, для чего его смѣшиваютъ съ разведеннымъ клеемъ.

Отъ прибавленія красцовъ, буры или же при замѣшиваніи съ водой, содержащей спиртъ схватываніе гипса замедляется и достигается большая его твердость. Прибавленіемъ красящихъ веществъ гипсъ можно подкрашивать и поддѣлывать подъ цвѣтъ мрамора. Гипсъ часто также употребляется въ качествѣ замазки, напр., въ лампахъ для соединенія стекляннаго резервуара для керосина съ металлической оправой.

Путемъ обжиганія гипса при 400—500° получаютъ медленно твердѣющій гипсъ, который главнымъ образомъ употребляется для изготовленія гипсовыхъ досокъ, т. е. гипсовыхъ пластинъ съ внутреннимъ камышевымъ плетениемъ; такія доски очень прочны, хороши въ противополарномъ отношеніи и пригодны для устройства стѣнъ и половъ. При обжиганіи гипса изъ Гарца при ярко красномъ каленіи получаютъ такъ наз. *твердый гипсъ*, могущій превосходно замѣнять обыкновенный воздушный цементъ и поэтому издавна употребляемый на Гарцѣ при постройкѣ домовъ. Такой гипсъ имѣетъ нѣсколько спекшіяся видъ, плотнѣе, съ водой затвердѣваетъ очень медленно, очень проченъ и не боится атмосферныхъ дѣятелей. Этими свойствамъ обладаютъ впрочемъ не все сорта гипса и причина такого различія еще невыяснена.

Если жженую известь смѣшать съ 2—5% гипса или же обжечь известнякъ, содержащій гипсъ, то такая известь гасится крайне медленно и даетъ при смѣшеніи съ пескомъ не обыкновенно прочный цементъ—*селенитовый цементъ*; замѣтимъ, что гипсъ гашенію въ такихъ условіяхъ не подвергается.

Растворимое стекло.

Лит.: *Zwick*, 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. Ихъ растворимость и плавкость падаетъ съ увеличеніемъ въ нихъ содержанія кремневой кислоты. Фуксъ (съ 1818) впервые указалъ на способъ технического приготовленія и на примѣненія этого продукта.

Растворимое стекло готовятъ сплавленіемъ кварца, чистаго песку, кремня, инфузорной земли и т. д. съ поташемъ или содой. При температурѣ каленія кремневая кислота вытѣсняется угольную изъ ея соединеній; это вытѣсненіе происходитъ еще легче, если къ смѣси прибавить угольнаго порошка. Въмѣсто углекислой соли можно примѣнять сѣрно-кислый натрій, такъ какъ въ присутствіи угля сѣрная кислота также вытѣсняется изъ ея солей. Плавленіе производятъ въ стеклянныхъ горшкахъ или въ ваннахъ. Смотря по взятымъ количествамъ и температурѣ плавленія, составъ растворимаго стекла бываетъ различенъ; если температура была недостаточно высока, то углекислыя соли остаются отчасти неразложившимися. Нормальный натріевый силикатъ, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, получаютъ сплавленіемъ 3¹/₂ ч. Na_2CO_3 и 2 ч. SiO_2 ; соль эту можно перекристаллизовать изъ воды (трудно, безъ доступа воздуха) и получить въ видѣ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. 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., сплавленіемъ 2 ч. кварцеваго песку, 1 ч. Na_2CO_3 и 0,1 ч. угольнаго порошка или 10 ч. кварцеваго песку, 6 ч. Na_2SO_4 и 1 ч. угля. Для калийнаго растворимаго стекла берутъ 3 ч. кварцеваго песку, 2 ч. K_2CO_3 и 0,2 ч. угля. Двойное растворимое стекло готовится изъ 10 ч. кварцеваго песку, 2,8 ч. K_2CO_3 , 2,2 ч. Na_2CO_3 и 0,6 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 продолжительномъ кипяченіи вполнѣ переходитъ въ растворъ и кремневая кислота. На заводахъ его растворяютъ подъ давленіемъ въ котлахъ въ сиропообразную жидкость и фильтруютъ; въ такомъ видѣ, т. е.

въ видѣ сиропа въ 30—35° Боле, растворимое стекло поступаетъ обыкновенно въ продажу. Выпариваніе его раствора затруднительно вѣдствіе того, что на поверхности постоянно образуется корка. Растворъ можно также готовить прямымъ, кипяченіемъ инфузорной земли съ натровой щелочью, но инфузорная земля слишкомъ дорога для такого продукта. Растворъ этотъ легко разлагается угольной кислотой, вѣдствіе чего его слѣдуетъ сохранять внѣ доступа воздуха.

Растворимое стекло примѣняется для пропитыванія дерева и тканей съ цѣлью предохранить ихъ отъ пожара и въ то-же время отъ гніенія. Растворъ, если имъ покрыть даже сухое дерево, легко проникаетъ въ поры, образуетъ стекловидную прозрачную оболочку и мѣшаетъ развиваться пламени; предметы, пропитанные такимъ растворомъ, могутъ только обугливаться. Однако такая обмазка не долго выдерживаетъ вліяніе атмосферныхъ дѣятелей и даже въ закрытыхъ помѣщеніяхъ угольная кислота и влага постепенно разлагаютъ растворимое стекло на кремневую кислоту и углекислую щелочь, дѣлая волокна хрупкими и вліяя на окраску. Поэтому иногда предметы сверхъ того еще смазываютъ кремнефтористоводородной кислотой или употребляютъ различныя соли, какъ, напр., фосфорноокислыя, вольфрамо-вокислыя и т. д.

Особенно пригодно растворимое стекло для приготовленія различныхъ замазокъ. При смѣшеніи жидкаго растворимаго стекла съ известью, магнезіей, окисью цинка получается твердая прочная масса; при этомъ образуются нерастворимыя силикаты и, подъ вліяніемъ угольной кислоты и влаги воздуха, выдѣляется свободная кремневая кислота. Мѣлъ, не выдѣляя углекислой щелочи, соединяется прямо съ растворимымъ стекломъ, образуя твердую, какъ камень, двойную соль. Песчанникъ, пропитанный растворимымъ стекломъ, становится болѣе плотнымъ и труднѣе вывѣтривается. Искусственный камень для отливки орнаментовъ получаютъ смачивая песокъ, магнезитъ, известь, окись цинка и другія вещества жидкимъ растворимымъ стекломъ; пробуютъ также готовить строительные камни, а именно искусственный песчанникъ, изъ смѣси песку, небольшого количества CaCO_3 и растворимаго стекла. Но ни этотъ, ни другіе способы, напр., пропариваніе прессованной смѣси песку съ известью, стремящіяся превратить рыхлый песокъ въ годный строительный камень, до сихъ поръ нельзя еще считать удовлетворительными.

Растворимое стекло, если имъ покрыть стѣнную штукатурку, придаетъ ей блескъ, позволяетъ полировать поверхность, предохраняетъ отъ загрязненія и дѣлаетъ ее менѣе доступною вліянію атмосферныхъ дѣятелей. Но растворъ долженъ быть концентрированнымъ и имъ слѣдуетъ покрывать совершенно сухую стѣну по слою изъ углекислой извести (но не ѣдкой извести), иначе слой сейчасъ же опять станетъ осыпаться. Вмѣстѣ съ растворимымъ стекломъ на стѣну можно наносить нѣкоторыя земляныя краски, изъ которыхъ одніе повышаютъ прочность штукатурки, а другія, напр., ультрамаринъ, уменьшаютъ ея устойчивость. Вопросъ о придачіи наибольшей прочности каменному строительному материалу и полной устойчивости по отношенію къ атмосфернымъ вліяніямъ—есть весьма важный вопросъ, надъ которымъ работали весьма многіе. Въ загрязненной кислотами атмосферѣ нашихъ городовъ мраморъ и известняки подвергаются быстрому разрушенію. Кромѣ „силикатизированія“ посредствомъ растворимаго стекла, Кесслеромъ было предложено смачиваніе солями кремнефтористоводородной кислоты такъ наз. „флюатами“, которые на поверхности камня превращаются въ кремневую кислоту и фтористый кальцій и должны въ силу этого дѣлать камень болѣе плотнымъ и прочнымъ.

Искусство закрѣплять краски на оштукатуренныхъ стѣнахъ, при помощи растворимаго стекла, называется стереохроміей (стереос—продолжительный, хрома—краска). Обыкновенный, вѣдственный уже въ древности, способъ стѣнной живописи фреско (альфрейной работы, al fresco т. е. по сырой извести), состоитъ въ томъ, что краски кладутся прямо на свѣжую штукатурку, содержащую еще влажную ѣдкую известь, и закрѣпляются на ней слоемъ быстро образующейся углекислой извести; благодаря этому краски получаютъ мягкій матовый тонъ. Тотъ приемъ представляетъ рядъ техническихъ трудностей, такъ какъ перекарсать высохшее уже изображеніе нельзя, притомъ фрески мало устойчивы по отношенію къ атмосфернымъ дѣятелямъ. И въ томъ, и въ другомъ отношеніи стереохромія, созданная Фукомъ, стоитъ выше альфрейной живописи. Водяныя минеральныя краски прямо наносятъ на сухую, гладкую, пористую известковую поверхность, смоченную жидкимъ растворимымъ стекломъ, или же на специально предназначенный для живописи грунтъ, приготовленный на растворимомъ стеклѣ; 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. Чтобы картины были прочны, необходимо употреблять растворимое стекло подходящаго состава. Натріевое стекло не годится, такъ какъ оно даетъ вывѣтры углекислой соли. Кальиное стекло не должно быть слишкомъ богато SiO_2 , такъ какъ илече картины покрываются пятнами. Въ области стереохроміи, посредствомъ которой, напр., Каульбахъ нарисовалъ въ новомъ Берлинскомъ музеѣ по бокамъ лѣстницы четыре стѣнныя картины, возможны еще значительныя улучшения.

Растворимое стекло оказывает большія услуги въ дѣлѣ крашенія и печатанія тканей. Въслѣдствіе нерастворимости почти всѣхъ кремнекислыхъ солей его примѣняютъ въ качествѣ протравы и фиксирующаго вещества для полученія на волокнахъ осадковъ извести, глинозема, окиси цинка и красящихъ веществъ, для шелковыхъ же тканей его примѣняютъ какъ аппретуру и съ цѣлью увеличить вѣсъ послѣднихъ.

Къ сожалѣнію, кажется, что наибольшія количества растворимаго стекла употребляются при мыловареніи въ качествѣ примѣси (негодной) для *наполненія* дешевыхъ сортовъ мыла.

Германія вывезла въ 1898 г. 5,000 тоннъ растворимаго стекла по 60 марокъ за тонну.

С т е к л о .

Лит.: *Benrath*, Glasfabrication, 1875.—*Tschenschner*, Glasfabrication, 1885.—*Dralle*, Anlage und Betrieb der Glasfabriken, 1886.—*Hovestadt*, Jenaerglas, 1900.—*Плутуховъ*, Стеклодѣліе, 1898.—*Федоровъ*, Газовое отопленіе (генераторное, и стеклоплавильныя печи, 1801.

Историческій обзоръ. Древніе египтяне эпохи постройки пирамидъ, уже были знакомы со стекломъ и умѣли выдувать его и окрашивать. За 200 лѣтъ до Р. X. это искусство проникло въ Италію. Въ средніе вѣка центральными пунктами стеклодѣльной промышленности были Византія и Венеція; главнымъ образомъ здѣсь достигла полного развитія 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, однѣ лишь церкви были щедро украшены великолѣпно раскрашенными оконными стеклами.

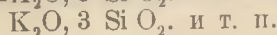
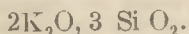
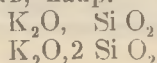
Въ XVI и XVII вѣкахъ Венеціанцы подѣ влияніемъ общаго оживленія эпохи Возрожденія, создали художественную стеклодѣльную промышленность; венеціанскіе бокалы, другія художественныя издѣлія ручной работы, безцвѣтные какъ вода или же наоборотъ разнообразно окрашенные предметы украшенія, стеклярусъ, миллефіоры, бусы и т. п. были извѣстны всему міру и до сихъ поръ служатъ образцами въ стеклодѣльной промышленности. Съ 1700 года появляется безцвѣтный и прозрачный какъ вода, шлифованный богемскій хрусталь, который въ послѣдствіи 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 занимаютъ англійское и бельгійское листовое стекло.

Германская стеклодѣльная промышленность, послѣ продолжительнаго упадка, достигла вновь блестящаго развитія. В. и Ф. Симены обогатили промышленность введеніемъ регенеративныхъ газовыхъ печей, вслѣдствіе чего изъ прежней кустарной промышленности выросло большое заводское дѣло. На мѣсто 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, научная же изслѣдованія создали новые взгляды на химическую и физическую природу стекла. Стекло стало общедоступнымъ и общепотребительнымъ матеріаломъ для оконъ, бутылокъ, столовой посуды, ламповыхъ колпаковъ и цилиндровъ, для драгоценныхъ произведеній искусства, линзъ микроскоповъ и подзорныхъ трубъ и т. д.

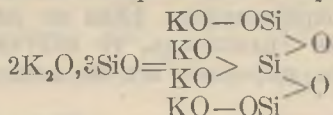
Въ 1898 г. Германія ввезла на 10,5 мил. марокъ стекла, преимущественно цвѣтнаго, бусъ и стеклянныхъ подвѣсокъ; но въ свою очередь она вывезла на 39 мил. марокъ стекла, главнымъ образомъ въ видѣ бутылокъ, зеркалъ и часовыхъ стеколъ.

Стекло есть аморфная прозрачная смѣсь различныхъ веществъ, преимущественно богатыхъ кремнекислотой силикатовъ, полученная путемъ плавленія.

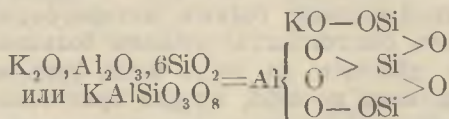
Если сплавить кремнекислоту съ однимъ основаніемъ, напр., съ ѣдкимъ кали въ различныхъ пропорціяхъ, то получаютъ смѣси различныхъ силикатовъ, которые кремнекислота способна образовать въ довольно большомъ числѣ, напр.



Кремнекислота въ особенности склонна образовывать кислыя соли, которыя можно считать какъ соли ди-,—три—и поликремневыхъ кислотъ, напр., $2K_2O, 3SiO_2$, какъ соль четырехосновной трикремнекислоты:



При сплавленіи кремнекислоты съ нѣсколькими основаніями получаются смѣси двойныхъ силикатовъ, типичнымъ представителемъ которыхъ можно считать *ортоклазъ*:



Простые и двойные силикаты могутъ быть получены какъ въ кристаллическомъ видѣ, такъ и въ видѣ аморфной стекляной массы, смотря по продолжительности застыванія и по химическому составу. Встрѣчающіеся въ природѣ въ весьма большомъ разнообразіи смѣси силикатовъ, изъ которыхъ состоятъ такія первозданныя породы, какъ гранитъ, порфиръ и др., имѣли возможность выдѣлиться въ видѣ крупныхъ кристаллическихъ индивидуумовъ, какъ полевой шпатъ, роговая обманка, слюда и кварцъ, благодаря медленному процессу ихъ остыванія. Такія же породы какъ диабазъ, трахитъ, базальтъ, лава, подвергшіяся на поверхности земли болѣе быстрому процессу охлажденія, состоятъ изъ микрокристалловъ; нѣкоторые же очень быстро охладившіеся полисиликаты—обсидіаны—обладаютъ свойствами стекла; главная часть ихъ застыла въ видѣ аморфной прозрачной массы, еще до начала кристаллизаціи, нѣкоторое же мутнѣніе массы зависитъ отъ присутствія небольшого количества микрокристалловъ.

Искусственныя смѣси расплавленныхъ силикатовъ, богатыхъ кремнекислотой, застываютъ почти всегда при быстромъ охлажденіи, какъ и обсидіаны, въ стекло.

Наклонность къ застыванію въ стекло различна, въ зависимости отъ химическаго состава силикатовъ. Ортоклазъ застываетъ послѣ плавленія въ стекло, мутное благодаря присутствію мелкихъ кристалловъ. Наиболѣе легко застываютъ въ стекло щелочные и свинцовые силикаты, а именно щелочносвинцовые и щелочноизвестковые двойные силикаты; иначе говоря, такіе силикаты кристаллизуются съ большимъ трудомъ.

Однако не всякій прозрачно застывающій силикатъ является стекломъ въ техническомъ смыслѣ этого слова. Для этого онъ долженъ легко плавиться при температурѣ нашихъ печей уже при желтомъ каленіи, не долженъ быстро переходить изъ расплавленнаго состоянія въ твердое, но предварительно долженъ стать мягкимъ, тягучимъ, способнымъ принять ту или другую форму; наконецъ отъ него требуется малая хрупкость и устойчивость при дѣйствіи на него воды и кислотъ. Чистые щелочные силикаты легко плавятся, но при дѣйствіи на нихъ воды растворяются или разлагаются; нормальные же известковые и свинцовые силикаты, а тѣмъ болѣе всѣ основные, какъ простые, такъ и двойные силикаты, къ которымъ принадлежатъ порландскій цементъ и доменные шлаки, легко разлагаются при дѣйствіи на нихъ кислотъ. Только при высокомъ содержаніи кремнекислоты двойной силикатъ становится устойчивымъ по отношенію къ дѣйствію химическихъ реагентовъ и можетъ считаться годнымъ для техническихъ цѣлей стекломъ.

Хорошее, годное для технических цѣлей, стекло должно быть прозрачнымъ, аморфнымъ, раксвистаго излома, однороднымъ въ физическомъ отношеніи, дурнымъ проводникомъ тепла и электричества, безцвѣтнымъ, какъ вода, или окрашеннымъ. Если же внутри стеклянной массы выдѣляются кристаллики силикатовъ, то получается менѣе совершенное, мутное стекло, которое впрочемъ все же можетъ имѣть крупное техническое значеніе.

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 извѣстной степени солямъ метафосфорной кислоты. Борныя стекла отличаются отъ силикатныхъ стеколъ большей легкоплавкостью и разлагаемостью при дѣйствіи на нихъ воды; такъ какъ они кромѣ того болѣе дороги, то ни сами по себѣ, ни для приготовления 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.

Классификація стеколъ. Стекла можно раздѣлить по составу ихъ на два класса: *известковыя* и *свинцовыя* стекла. Известковое стекло наиболѣе употребительно, оно служитъ для производства бутылокъ, оконныхъ стеколъ, зеркалъ и всякой стеклянной посуды; далѣе, стекла по составу раздѣляютъ на *кальевыя* и *натриевыя* стекла или на стекла богатые и бѣдные кремнекислотой. 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, и на *зеркальное стекло*, иногда выдуваемое, иногда литое, если оно кромѣ того подверглось шлифованію и полированію.

Свинцовымъ стекломъ, свинцовымъ хрусталемъ называется стекло, въ которомъ известъ совѣмъ или только отчасти замѣнена окисью свинца. Такія стекла болѣе дороги, но обладаютъ большимъ блескомъ, лучше окрашиваются нежели известковыя стекла, и благодаря этому употребляются для болѣе тонкихъ сортовъ посуды и художественныхъ издѣлій. Оптическія стекла, смотря по ихъ оптическимъ свойствамъ, дѣлятъ на *кромглассъ* и *флинтглассъ*, которые подобно другимъ стекламъ, употребляемымъ для физическихъ цѣлей, имѣютъ часто совершенно особый, отличающійся отъ нормальнаго составъ. Непрозрачныя (глухія), окрашенныя и зеркальныя стекла будутъ разсмотрѣны нами отдѣльно.

Обыкновенное известковое стекло.

Составъ хорошихъ известковыхъ стеколъ, изготовляемыхъ уже съ давнихъ поръ чисто эмпирическимъ путемъ, бываетъ весьма различенъ, напр.:

а) бѣлыя натровыя стекла со среднимъ содержаніемъ кремнекислоты:

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃ и Fe ₂ O ₃
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

с) такія же стекла съ низшимъ содержаніемъ кремнекислоты:

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃ и Fe ₂ O ₃
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 ₂ O					
10) Бурья Рейнвейлскія бутылки (1888)	56,7	10,4	13,9	—	7,6	10,3 Fe ₂ O ₃ 1,3

д) бѣлыя калиевыя стекла:

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃ и Fe ₂ O ₃
11) Богемское стекло, зеркальное	67,7	—	21,0	9,9	—	—	1,4
12) Богемское трубочное стекло	74,4	—	18,5	7,2	—	—	0,1
13) „ „ G, Кавальръ (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

е) античныя стекла:

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
15) Египетскій стекл. пруть безцвѣтный	72,3	20,8	—	5,2	—	1,7
			MnO			
16) „ „ бурога цвѣта	65,9	23,3	0,9	8,4	—	2,4
17) Римская ампулла зеленоватая	86,1	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 дѣлаго ряда столѣтій вырабатывались на основаніи чисто эмпирическихъ рецептовъ; это было тѣмъ болѣе необходимо, что многіе сорта стекла, встрѣчающіеся въ торговлѣ не удовлетворяютъ повышеннымъ требованіямъ физической и химической практики. Хорошее стекло должно быть въ достаточной мѣрѣ стойкимъ къ вѣдшимъ вліяніямъ.—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 подъ вліяніемъ атмосферныхъ дѣятелей; 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 опализирующій налетъ, часто отпадающій въ видѣ мелкихъ чешуекъ. Стекла римскихъ временъ часто являются развѣденными вполнѣ или только съ поверхности, причемъ надъ прозрачнымъ неизмѣненнымъ слоемъ стекла находится непрозрачная, несодержащая щелочей кора, которая состоитъ изъ водныхъ сплнкатовъ, извести, глинозема, магнезійи и желѣза.

Хорошія стекла при 24 часовомъ дѣйстви 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.

Лучшія натрово- и калиево-известковыя стекла приближаются по ихъ составу къ формулѣ 6SiO₂, Na₂O(K₂O), CaO, соотвѣтственно

$$75,5\% \text{ SiO}_2, 12,9 \text{ Na}_2\text{O}, 11,6 \text{ CaO},$$

$$\text{или } 70,8\% \text{ SiO}_2, 18,3 \text{ K}_2\text{O}, 10,9 \text{ CaO},$$

По изслѣдованіямъ Шварца (1886) при обработкѣ тонкоизмельченнаго стекла 9-ю частями 10% соляной кислоты при 40° растворилось въ %:

Нормальная стекла.	растворилось
6SiO ₂ , Na ₂ O, CaO	0,15%
6SiO ₂ , K ₂ O, CaO	0,33%
6SiO ₂ , 1/2Na ₂ O, 1/2K ₂ O, CaO	0,17%
5SiO ₂ , Na ₂ O, CaO (71,8%/о, 14,8%/о, 13,4%/о)	0,58%
5SiO ₂ , 1/2 Na ₂ O, 1/2K ₂ O, CaO	1,0%
4SiO ₂ , K ₂ O, CaO (61,7%/о, 24,0%/о, 14,3%/о)	7,7%
3SiO ₂ , K ₂ O, CaO (54,7%/о, 28,4%/о, 16,9%/о)	45,2%

Последнее стекло было совершенно разложено, одна лишь кремнекислота осталась нерастворенной.

Затѣмъ Миллусъ и Форстеръ подвергали пятичасовому дѣйствию 70-ти граммовъ кипящей воды 20 гр. стекляннаго порошка (величиной съ обыкновенное песчаное зерно и приблизительно съ одинаковой поверхностью), причемъ стекла эти потеряли въ миллиграммахъ:

$6\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$	7,4 мг.
$6\text{SiO}_2, 1\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{CaO}$	42,4 "
$6\text{SiO}_2, 1\frac{3}{4}\text{Na}_2\text{O}, \frac{1}{4}\text{CaO}$	507,6 "
Рейнское оконное стекло № 3 стр. 190	8,4 "
Зеленое бутылочное стекло № 9 стр. 191	6,5 "
Богемское калѣвое стекло Кавалира № 13 стр. 191	10,1 "
Тюрингенское стекло низш. кач. № 14 стр. 191	91,4 "
Свинцовый хрусталь изъ Эренфельда № 3 стр. 203	8,5 "
Тенское нормальное термометрическое стекло № 5 стр. 206	6,4 "

Итакъ прочность стекла убываетъ съ уменьшеніемъ въ немъ содержанія кремнекислоты, и чѣмъ болѣе стекло приближается къ горшному 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% SiO_2 не приготовляются вовсе. При равномъ содержаніи кремнекислоты устойчивость стекла тѣмъ болѣе, чѣмъ болѣе содержаніе въ немъ извести и чѣмъ меньше содержаніе щелочи. Съ известью повышается также тугоплавкость (но не хрупкость), такъ что при возрастаніи содержанія извести плавкость стремится къ высшему предѣлу. Античныя стекла (№15,16,17) были хуже нашихъ, они были бѣднѣе известью и богаче щелочью; нынѣшнія хорошия, хотя бѣдныя известью 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 калѣевая, входитъ въ составъ его; наиболѣе древнія стекла были натріевыми, потому стали готовить съ помощію древесной золы или поташа преимущественно калѣевыя стекла, пока эти послѣднія не были отбѣнены на задній планъ натріевыми, которыя, послѣ появленія на рынкѣ Леблановской соды, стали значительно дешевле. Тугоплавкость, твердость и устойчивость богемскаго калѣеваго стекла объясняется главнымъ образомъ высокимъ содержаніемъ въ немъ кремнекислоты. Смѣшанныя калѣевонатріевыя стекла легче плавятся, чѣмъ чистыя калѣевыя и чисто натріевыя, вслѣдствіе чего на нѣкоторыхъ стеклянныхъ заводахъ примѣшиваютъ къ стекляннй массѣ поташу (№ 14 стр. 191). Чѣмъ болѣе содержаніе щелочи, тѣмъ болѣе коэффициентъ расширенія стекла. Известь, кромѣ замѣны части ея свинцомъ, можетъ быть замѣщаема также многими другими окислами металловъ, легче же всего ее замѣнить закисью желѣза и закисью марганца, изъ которыхъ первая кромѣ того окрашиваетъ стекло (точно также 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 (магнезія), окись цинка, окись олова и глиноземъ; чѣмъ болѣе 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. 206). Окись цинка легко входитъ въ составъ стекла и даетъ цинковое стекло, какъ, напр., *тенское 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. Магнезія обыкновенно или совсѣмъ не входитъ въ составъ стеклоль 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 (MnO и т. п.), тогда какъ содержаніе кремнекислоты падаетъ до 60%, откуда можно сдѣлать выводъ, что глиноземъ (а также окисъ желѣза) замѣняетъ кремнекислоту. 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 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.

Удѣльный вѣсъ стекла, который для нормальнаго стекла $6 SiO_2$, Na_2O , CaO равенъ 2,48, незначительно колеблется при измѣненіи этого состава, если только конечно это измѣненіе не состоитъ въ введеніи въ составъ тяжелыхъ металловъ.

Качества стекла зависятъ не только отъ химическаго состава его, но весьма существенно и отъ механической обработки. При слишкомъ быстромъ охлажденіи, стекло дѣлается хрупкимъ и ломкимъ, при медленномъ оно становится эластичнымъ. Поэтому всякія стекла, какъ полое, такъ и оконное, а также зеркальное стекло подвергаютъ всегда медленному охлажденію. При быстромъ охлажденіи 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 разсыпается въ мелкій стеклянный порошокъ (раствореніе этого кончика въ плавиковою кислоту 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-Басти закаленное стекло (*verre trempé*) имѣетъ подобныя описаннымъ свойства; раскаленное стекло быстро охлаждають, погружая его въ болѣе или менѣ горячую баню изъ масла или смолы, до температуры послѣдней; затѣмъ его оставляють 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 разсыпается на мелкіе куски или въ порошокъ, подобно батавскимъ слезкамъ. При погруженіи стекла въ баню, оно не подвергается, какъ это предполагалъ Де-ла-Басти, химическому измѣненію; это видно изъ того, что, расплавивъ вновь закаленное стекло, мы получаемъ опять обыкновенное стекло; только различныя бани оказываютъ различное вліяніе, благодаря неодинаковой теплопроводности. Закаленное стекло получается также охлажденіемъ на воздухѣ. Фр. Сименсъ изготовляетъ листовое стекло (не подвергающееся рѣзкѣ), прессуя его между быстро остывающими металлическими плитками; такія стекла употребляются для уличныхъ фонарей.

Всѣ поляя стекла, подвергшіяся быстрому охлажденію, имѣютъ на своей внѣшней поверхности слой закаленнаго стекла, т. е. стекла, частицы

котораго находятся въ уплотненномъ состоянїи; но за то между внутренними частицами существуетъ извѣстнаго рода натяженія и слои эти поэтому очень чувствительны и неустойчивы. Шоттъ для устраненія этого неудобства готовитъ полое стекло изъ двухъ сортовъ стекла, съ различнымъ коэффициентомъ расширенія, по способамъ, принятымъ въ технику; для полученія «покрывочнаго, дублированнаго» стекла (см. стр. 208). Полое стекло, подвергающееся быстрому охлажденію, покрывается внутри тонкимъ слоемъ стекла съ меньшимъ коэффициентомъ расширенія, благодаря чему внутренний слой также подвергается закалкѣ. Такое дублированное стекло оказывается весьма пригоднымъ для водомѣрныхъ трубокъ, ламповыхъ стеколъ, химической посуды и во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ стекло должно быть въ извѣстной степени толстостѣннымъ.

Медленное охлажденіе такъ-же, какъ и слишкомъ быстрое, дѣйствуетъ на стекло, измѣняя послѣднее; благодаря ему происходитъ *разстекловываніе, заруханіе*, т. е. закристаллизовываніе массы стекла, находившейся въ состоянїи «переохлажденія». Если дать медленно охлаждаться большой массѣ стекла, напр., содержимому стекляннаго горшка, то получается лучисто закристаллизовавшаяся масса; точно также, если продержать стекло въ теченіе нѣсколькихъ дней при температурѣ его размягченія, то оно заполняется микроскопическими кристалликами и становится матовымъ и подъ конецъ непрозрачнымъ, какъ фарфоръ; въ то же время стекло дѣлается менѣе хрупкимъ и твердымъ, болѣе легкимъ и лучшимъ проводникомъ электричества. Реомюръ, который первый наблюдалъ это явленіе въ 1727 году, хотѣлъ имъ воспользоваться для приготовленія изъ стекла фарфоровидной массы (фарфоръ Реомюра) и оно, дѣйствительно, дало новыя исходныя точки зрѣнїя при изготовленїи фарфоровой фриты. Прежнее предположеніе, что при разстекловыванїи улетучивается щелочь, невѣрно, такъ какъ разстекловывавшееся стекло при сплавленїи даетъ вновь обыкновенное стекло, хотя должно замѣтить, что разстекловываніе стеколъ различнаго состава происходитъ легче въ однихъ случаяхъ, чѣмъ въ другихъ; часто такое разстекловываніе происходитъ еще въ стекловарномъ горшкѣ, когда стекло держатъ долго въ полужидкомъ, тягучемъ состоянїи.

Приготовление стекла.

Матеріалы для стеклодѣлія. Кремниекислота примѣняется обыкновенно въ видѣ песка; для лучшихъ сортовъ безцвѣтныхъ стеколъ берутъ возможно чистый, бѣлый, часто предварительно отмученный, не содержащій желѣза, песокъ. Залежи почти химически чистаго песку находятъ, напр., въ Герцогенратѣ у Ахена (99,7 SiO₂; 0, 1% CaO; 0,06 MgO; 0,09 Al₂O₃ + Fe₂O₃), а также въ Гогенбокѣ (Маузитцѣ), въ Фонтенбло и т. д.; подобный песокъ пересылаютъ для стеклянныхъ заводовъ иногда на далекія разстоянія, не смотря на дороговизну провоза; его даже выписываютъ изъ Австраліи. *Кварцъ* и *кремень* должны быть измельчены и приведены въ хрупкое состоянїе при помощи предварительнаго накаливанія и послѣдующаго затѣмъ быстрого охлажденія водой. Инфузорная земля слишкомъ объемиста, а потому плавленіе ея обходится дороже, чѣмъ плавленіе песка.

Щелочи употребляютъ въ видѣ углекислыхъ или сѣрнокислыхъ солей. Въ настоящее время можно имѣть очень дешево безводный углекислый натрій въ видѣ амміачной соды или въ видѣ прокаленной Леблановской соды. Сульфатъ еще дешевле; его начали примѣнять съ половины этого столѣтія и теперь стекловары пользуются преимущественно имъ, а не содой; его го-

товать теперь на прежнихъ содовыхъ Лоблановскихъ заводахъ для потребностей стеклодѣльной промышленности. Для лучшихъ сортовъ зеркальнаго стекла употребляютъ сульфатъ, свободный отъ желѣза, полученный въ свинцовыхъ чашахъ (стр. 68). Эта соль легко разлагается при дѣйствіи на нее кремнекислоты въ присутствіи угля, приблизительно по слѣдующему уравненію: $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 6 \text{SiO}_2 + \text{C} = 2 (\text{Na}_2\text{O}, 3 \text{SiO}_2) + 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2$, по которому на 100 частей сульфата требуется 4,2 части углерода; на практикѣ употребляютъ отъ 5 до 6 частей измельченнаго въ порошокъ древеснаго угля, а для обыкновеннаго простого стекла примѣняется и каменный уголь, содержащій желѣзо. Нужно впрочемъ избѣгать излишка угля, такъ какъ онъ можетъ дать сѣрнистый натрій, который придаетъ стеклу желтый, а иногда и бурый цвѣтъ; поэтому, если въ стеклѣ образовался сѣрнистый натрій, то его стараются окислить въ сульфатъ при помощи различныхъ окислителей. Сѣрнистая кислота—весьма неприятный побочный продуктъ—выдѣляется вмѣстѣ съ топочными газами въ воздухъ, такъ какъ вслѣдствіе ея сильнаго разбавленія ее нельзя конденсировать.

Самая дешевая натріевая соль, хлористый натрій, не пригодна для производства стекла, такъ какъ она разлагается кремнекислотой только въ присутствіи воды или воздуха (при чемъ выдѣляется HCl или Cl), а также потому, что она легко улетучивается при высокой температурѣ. Кромѣ того при работѣ съ NaCl пришлось бы имѣть дѣло еще съ худшимъ побочнымъ продуктомъ, чѣмъ сѣрнистая кислота изъ сульфата, а именно съ хлоромъ, или же нужно было бы на специальныхъ заводахъ получать натріевый силикатъ изъ хлористаго натрія и попутно конденсировать хлоръ, какъ это предлагалъ Унгереръ.

Калій часто примѣняется въ видѣ древесной золы или древеснаго поташа, и только для высшихъ сортовъ стекла требуется чистѣйшій углекислый калій, не содержащій натрія. Каліевый сульфатъ употребляютъ рѣже, такъ какъ онъ разлагается съ большимъ трудомъ, чѣмъ натріевая соль.

Известь. Для производства бѣлаго известковаго стекла употребляютъ чистый известковый шпатель, не содержащій желѣза; для обыкновенныхъ же сортовъ стекла берутъ известняки, мѣль, даже глинистый известковый мергель, глиноземъ котораго отчасти входитъ въ составъ стекла. Точно также, при варкѣ стекла въ горшкахъ, глиноземъ изъ стѣнокъ послѣднихъ отчасти переходитъ въ стекло. Стекла, богатая глиноземомъ, получаютъ, при употребленіи полеваго шпата, гранита, порфира, базальта, лавъ, т. е. матеріаловъ, одновременно доставляющихъ кремнекислоту и щелочь. Эти естественные силикаты весьма дешевы, требуютъ для плавленія меньшаго количества топлива и потому часто употребляютъ для производства темныхъ стеколъ. Часто къ массѣ, предназначенной для зеленаго стекла, прибавляютъ въ небольшомъ количествѣ *плавиковога шпата*, съ цѣлью облегчить процессъ сплавленія. Стекло хорошо растворяетъ умѣренное количество плавиковога шпата, но большія количества его дѣлаютъ стекло мутнымъ (см. стр. 206). 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 измѣнчивъ.

Обезцвѣчивающія и очищающія вещества. Если, благодаря присутствію желѣза, стекло слегка окрашено въ зеленый цвѣтъ, то употребляютъ издавна извѣстное и наиболѣе примѣнимое для его обезцвѣчиванія средство—*перекись марганца*, не содержащую желѣза, которая получила

вслѣдствіе этого названіе „стекляннаго мыла“. Она дѣйствуетъ обезцвѣчивающимъ образомъ, окисляя закись желѣза въ болѣе безцвѣтную окись желѣза, при чемъ образуется безцвѣтный силикатъ закиси марганца, или же это обезцвѣчиваніе происходитъ, благодаря образованію силиката окиси марганца, окрашеннаго въ фіолетовый цвѣтъ, покрывающій дополнительный для него зеленый цвѣтъ желѣза. Но необходимо имѣть въ виду, что только небольшое количество желѣза поддается полному обезцвѣчиванію перекисью марганца, а потому нужно избѣгать слишкомъ большого содержанія его. Подобнымъ же образомъ дѣйствуетъ рѣже употребляющійся никкелевый силикатъ, окрашивающій стекло въ красноватый цвѣтъ. Зеркальное стекло обыкновенно обезцвѣчиваютъ минимальными количествами Ni и Co. Сѣрнистый натрій, окрашивающій стекло въ желтый цвѣтъ, лучше всего уничтожить, окисляя его. Изъ другихъ веществъ, служащихъ для окисленія и обезцвѣчиванія, можно указать на *селитру и мышьяковистую кислоту*; послѣднюю употребляютъ обыкновенно только для лучшихъ сортовъ стекла. Не 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 служить обыкновенно, погружаемая въ расплавленную массу, сырая деревянная жердь или картофель. Для увеличенія блеска стекла прибавляется небольшое количество сурьмы въ видѣ Sb_2S_3 или Sb_2O_3 .

Составъ стекловарной смѣси на разныхъ заводахъ бываетъ весьма различенъ не потому только, что получаемыя стекла обладаютъ различнымъ составомъ, но и потому, что употребляемые матеріалы обладаютъ различной степенью чистоты, а также потому, что при варкѣ стекла улетучивается большее или меньшее количество щелочей. Чтобы получить зеркальное стекло состава 72,3% SiO_2 , 11,4% Na_2O и 15% CaO (Мюнстербушъ, № 1 стр. 190), надо было бы взять смѣсь 100 частей SiO_2 , 36,1 $Na_2SO_4 + 1,5 C$ и 37 $CaCO_3$; въ дѣйствительности же было взято 100 SiO_2 , 38,5 $Na_2SO_4 + 2,5 C + 37 CaCO_3$ и кромѣ того 0,4 As_2O_3 , считая на 100 процентный сырой матеріалъ. При этомъ имѣлась въ виду потеря щелочи свыше 6%; на самомъ же дѣлѣ потеря эта часто доходитъ и до 10%.

Составъ смѣси для бѣлаго оконнаго и бутылочнаго стекла напр. слѣдующій:

	1.	2.	3.
Песку	100	100	100
Сульфата (96%)	37,5	—	—
Соды	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% SiO_2 , 17% Na_2O и 9,2% CaO .

Варка стекла. Постоянное полученіе однороднаго стекла изъ смѣси даннаго состава представляеть значительныя затрудненія: устройство нечи должно быть одно и то-же, продолжительность плавки одинакова, матеріалы должны быть забрасываемы 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

громное значение. По счастью стекло, подобно металлическим сплавам, принадлежит к таким веществам, состав которых может отчасти изменяться, не производя заметного влияния на главнейшие качества стекла. То, что не переходит в расплавленную массу, остается в виде расплавленных шлаков — „хальмоза“ — и плавает на поверхности массы или же опускается на дно; таким образом стекло до известной степени очищается само по себе. Хальмоз состоит обыкновенно из силикатных и хлористых щелочей, гипса, глины, но при плавке лучших сортов стекла количества его не должны быть особенно велики; Na_2SO_4 в количестве до 2% может растворяться в стекле. Так как смесь сильно всплывает, то ее засыпают в плавильный горшок в несколько приемов. После плавки наступает весьма важный период варки стекла — *провар* или *очистка*: оно состоит в полном осветлении стекла, выделении пузырьков и уничтожении *узлов*, *свилл* (слопстость) и *шири* (волнистости нити от глиноземного стекла, капающего со свода печи). Для этого стекло прогревают до температуры благо каления, чтобы сделать его возможно жидким и опускают на дно горшка вещество, легко превращающееся в газ, напр., картофель или кусок мылькислотной кислоты, благодаря чему смесь силикатов, склонная к раздвиганию на слое более легких и более тяжелых силикатов, тщательно перемешивается, и таким образом уничтожается различие в показателе преломления света отдельных слоев стекла. *Горшки*, в которых плавится стеклянная смесь, представляют собой открытые или закрытые сосуды из огнеупорной глины; их готовят из тщательно перемешанной смеси огнеупорной пластичной глины и жженой глины (*шамотта*), взятой отчасти в виде обломков старых стекловарных горшков; смесь замешивают с водой в пластическую массу и формируют из нее горшки ручным способом. Глина должна быть огнеупорна и богата кремнекислотой, так как в таком случае она меньше подвергается разбухающему действию расплавленного стекла. Превосходная глина для горшков добывается напр. в Гроссальмерде. Для того чтобы горшок давал наименьшую усадку и не подвергался растрескиванию, берут не обожженную горшевую глину лишь в таком количестве, сколько нужно ее для связывания непластичной шамоттовой массы, для этой же цели необходимы тщательное перемешивание смеси, равномерное формирование дна и стенок горшка и весьма медленная сушка и прогревание его. Сушка происходит в помещении с температурой в 25° и длится от 3 до 12 месяцев; затем горшок ставят в обжигательную печь, где его подвергают действию медленно возрастающей температуры до тех пор, пока не станет возможным перенести его в раскаленном до красна состоянии в стеклоплавильную печь. Прежде чем начнет плавиться засыпанная смесь, горшок остекловывается, т. е. покрывается внутри стеклянной корой. Прочность горшков не велика; горшки для обыкновенного полого стекла служат 3 месяца, а иногда и дальше; более тонкостенные горшки не выдерживают часто и нескольких плавок. Горшки не должны никогда остывать.



Рис. 84.

Закрытые горшки (рис. 85) употребляются для изготовления благо известкового стекла только при топке каменным углем, чтобы защитить стекло от копоти и уносающейся с пламенем золы; преимущественно же они применяются для плавки легко возстапавливающего свинцового стекла.

Чтобы освободить поверхность подлежащей обработке стеклянной массы от хальмоза, кладут в горшок плавающее на расплавленном стекле известковое кольцо (*крантль*, *поплавок*): внутри этого кольца стекло остается свободным от хальмоза. Или же делают в горшке вертикальную перегородку с соединительным отверстием внизу, так чтобы обращенное к рабочему отделение горшка содержало только готовое проваренное чистое стекло.



Рис. 85.

Стекловарная печь. Печи, в которых нагреваются стекловарные горшки, должны быть сложены весьма тщательно и из возможно лучшего печного материала, который должен стойко выдерживать локализованный жар, выливающегося (иногда) на него стекло и пары щелочных солей. Печи старого устройства напоминают по своему виду пекарные печи с круглым, эллиптическим или прямоугольным разрезом; вдоль стенок их на „лавах“ ставится от 4 до 12 и более стекловарных горшков. Толки с решеткой расположены снизу пода, так что пламя проходит в печь через продланное посредине пода отверстие, отражается от печного свода, охватывает со всех сторон горшки, равномерно их нагревая, и затем переходит через несколько боковых отверстий в смежные подогривательные и калильные печи. Раньше для постройки таких печей употребляли влажные глиняные кирпичи, цементированные глиной, для того, чтобы печь была гибкая, без швов; но такую печь приходилось очень долго обжигать, чтобы потом при нагревании избежать ее растрескивания. В настоящее время при постройке печей употребляют

кирпичи различного качества; внутренняя часть печи выкладывается шамотовыми кирпичами съ большимъ содержаніемъ кремнезема (шамотъ берется отчасти изъ старыхъ горшковъ), сводъ изъ кварцеваго кирпича (такъ какъ другой матеріалъ можетъ легко плавиться и капать въ плавильные горшки), для лавъ же идетъ хорошій плотный песчанникъ или плотно утрамбованная смѣсь глины съ крупнозернистымъ шамотомъ. На внѣшнюю облицовку печей идутъ обыкновенные кирпичи. Цементомъ служитъ смѣсь глины съ пескомъ. Несмотря на хорошую кладку, такая печь не выдерживаетъ болѣе одного или полутора года. На четырехъ углахъ стекловарной печи раньше обыкновенно пристраивали каменные печи, печи для подогрѣванія горшковъ, а также для фриттованія свѣжей смѣси; послѣдняя операція въ настоящее время нигдѣ уже не примѣняется.

Топливомъ раньше служили исключительно дрова, такъ какъ они даютъ длинное пламя, почти безъ копоти и дыма; въ настоящее время, въ особенности въ лѣсныхъ мѣстностяхъ, для блага стекла также по большей части употребляютъ древесное топливо, для бутылочнаго же и другихъ сортовъ простого стекла идетъ 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 Сименсовской регенеративной топкой составляетъ дѣльную эпоху въ стеклодѣліи и весьма широко распространилось по всемъ 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 Сименсовской топкой идетъ всего 1 тонна дровъ или отъ $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$ тонны каменнаго угля или 2 тонны торфа или богемскаго бурого угля. Надобно замѣтить, что въ генераторахъ можно получать горячій газъ изъ совсѣмъ плохихъ, дешевыхъ сортовъ топлива, какъ торфъ или бурый уголь, при томъ 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 дѣйствуютъ сернистая кислота каменноугольнаго генераторнаго газа, готовятъ обыкновенно на древесномъ генераторномъ газѣ.

Сименсъ еще болѣе усовершенствовалъ стекловарныя печи, примѣнивъ къ нимъ принципъ свободнаго развитія пламени. Раньше обыкновенно стеклоплавильныя печи строились возможно узкими для наибольшей концентрации жара, Сименсъ же значительно увеличилъ ихъ размѣры, оставая большое пространство надъ стеклянными горшками, такъ что поступающіе сюда газы сгораютъ вполнѣ, не прикасаясь непосредственно ни къ стѣнкамъ печи, ни къ самимъ горшкамъ, но нагрѣвая ихъ преимущественно путемъ лучеиспусканія. Благодаря этому, Сименсу удалось значительно повысить температуру горѣнія въ печи.

На рис. 86, 87 и 88 представлена Сименсовская стеклоплавильная — горшечная печь. Въ четырехугольной, сводчатой печи, построенной изъ шамота и кварцеваго кирпича и скрѣпленной желѣзной арматурой, установлены въ два ряда 8 горшковъ; полученный въ

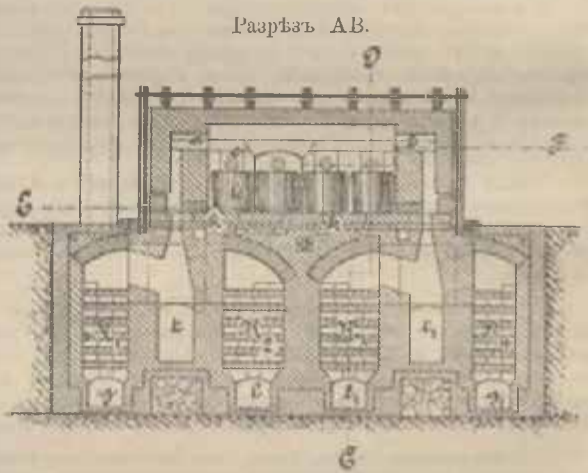


Рис. 86.

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, направляютъ токъ газовъ въ противоположномъ направленіи черезъ регенераторы въ печь и такъ мѣняютъ 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; cc суть рабочія отверстія, черезъ которыя рабочіе набираютъ стекло изъ горшковъ. Выбѣгающее вслѣд-

стве вскипания стекло и брызги стекла стекают по наклонной лавке в стеклянные карманы t и t_1 , из которых его выбирают.

В горшечных печах работа идет периодически; обыкновенно в первую половину дня варят стекло, в другую же половину перерабатывают содержимое горшка на изделия, и затем немедленно вновь засыпают смесь в горшки. При большом производстве более удобными являются *стеклоплавильные печи с ваннами*, т. е. печи, содержащая Разрѣз CD.

В горшечных печах работа идет периодически; обыкновенно в первую половину дня варят стекло, в другую же половину перерабатывают содержимое горшка на изделия, и затем немедленно вновь засыпают смесь в горшки. При большом производстве более удобными являются *стеклоплавильные печи с ваннами*, т. е. печи, содержащая Разрѣз CD.

стекло, не прибѣгая къ дорогимъ горшкамъ; такія ванны позволяютъ непрерывную работу и требуютъ еще менѣе топлива, чѣмъ горшечныя печи. Ванны для варки стекла были уже и раньше предметомъ патентовъ, но только послѣ работъ Сименса онѣ стали практичными въ техническомъ отношеніи и ихъ начали примѣнять не только при производствѣ простого бутылочнаго стекла, но и для блага и высшихъ сортовъ окрашеннаго, какъ полагаю, такъ и оконнаго стекла. Главнѣйшее затрудненіе при работѣ съ ваннами состояло въ томъ, чтобы сдѣлать подѣ и стѣны ванны устойчивыми противъ расплавленнаго стекла; Сименсъ достигъ этого, устроивъ хорошее охлажденіе ванны снаружи, тамъ что къ ея внутреннимъ стѣнкамъ прикасается не нагрѣтое до блага каленіе жидкое стекло, а уже значительно охлажденное, тягучее стекло. Рисунки 89, 90 и 91 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 d для всѣхъ трехъ отдѣленій, затѣмъ масса расплавляется и течетъ къ рабочимъ отверстіямъ c , гдѣ ее непрерывно забираютъ для переработки. Посредствомъ воздушныхъ каналовъ k охлаждается подѣ, боковыя же стѣнки охлаждаются каналами k_1 и k_2 . Въ срединѣ отдѣленія температура достигаетъ высшей точки; стекло тамъ совсѣмъ жидкое, пузыри выдѣляются вонь и стекломочищается 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 шамотовыя *поплавки* (*кранты*) служатъ для болѣе совершеннаго очищенія стекла; стеклянная масса скопляется передъ ихъ краями и перетекаетъ черезъ нихъ, волнообразно поднимаясь и опускаясь по направленію къ рабочимъ отверстіямъ.

Другой типъ ваннхъ 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 шамотовыхъ трубокъ и нагрѣвается (система рекуператоровъ, стр. 25), причемъ, конечно, вентиль, измѣ-

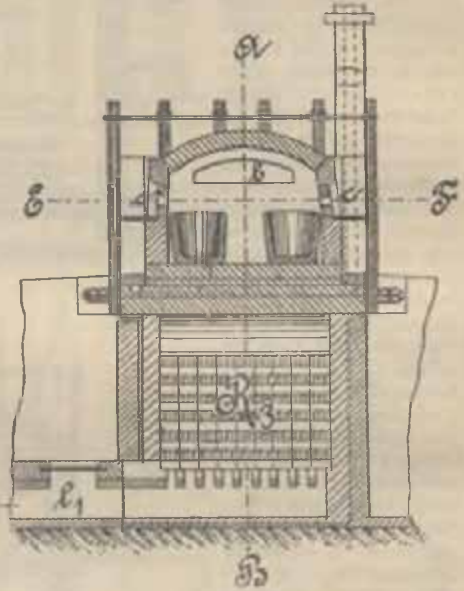


Рис. 87.

Разрѣз EF.

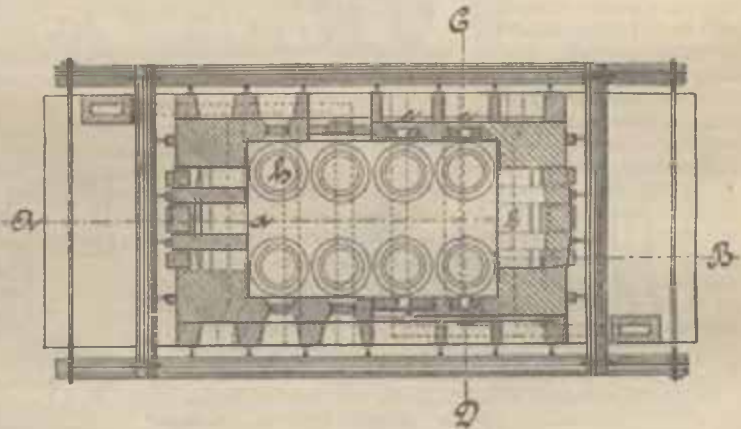


Рис. 88.

няющей направление тока газовъ, является въ данномъ случаѣ излишнимъ. Для оконнаго и высшихъ сортовъ стекла требуются длинныя ванны съ плавающими въ нихъ крантами.

**Переработка сте-
кла.** Стекло формуютъ посредствомъ выдуванія, прессованія, вытягиванія и литья. Весьма простой, на первый взглядъ, способъ литья применяется однако до сихъ поръ только для изготовленія плоскихъ листовъ, вследствие тягучести стекла, нагрѣтаго не до бѣлаго каленія. Полыя стекла, бѣлое оконное стекло и дешевыя зеркала получаютъ путемъ выдуванія; 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 пологого стекла, какъ, напр. пивныхъ кружекъ. Бутылки, съ выпуклыми надписями и плоскими поверхностями, да и вообще всякія бутылки выдуваются въ формахъ. Стекланная палочка и трубки, а также стекланная вата приготовляются вытягиваніемъ. При выдуваніи стекло должно быть довольно тягучимъ, а потому въ горшечныхъ печахъ предварительно немного охлаждають содержимое горшка, умѣряя огонь.

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 набранія стекла изъ горшка. На рис. 92 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 *тульку*, постоянно вращая ее и не переставая выдувать; при этомъ стекланная масса симметрически распределяется. Кромѣ того рабочий при помощи желѣзной рогульки „*фулячки*“ сдвигаетъ набранное стекло по возможности къ концу трубки. Опуская ее внизъ, вращая и продолжая дуть, рабочий получаетъ сперва цулку *b*, а затѣмъ, помѣстивъ ее въ металлическую форму и не переставая вращать, выдуваетъ форму *c*. Верхняя часть металлической формы подвижная и соответствуетъ горлышку обыкновенной винной бутылки *d*. Для рейнвейнскихъ бутылокъ эта подвижная часть формы излишня. При надавливаніи ногой на рычагъ, форма открывается, бутылку снизу защемяютъ въ „*хватокъ*“, отдѣляютъ отъ трубки каплей воды, затѣмъ накладываютъ на горлышко стекланную полоску, подогреваютъ его у рабочаго отверстія и формуютъ головку особыми

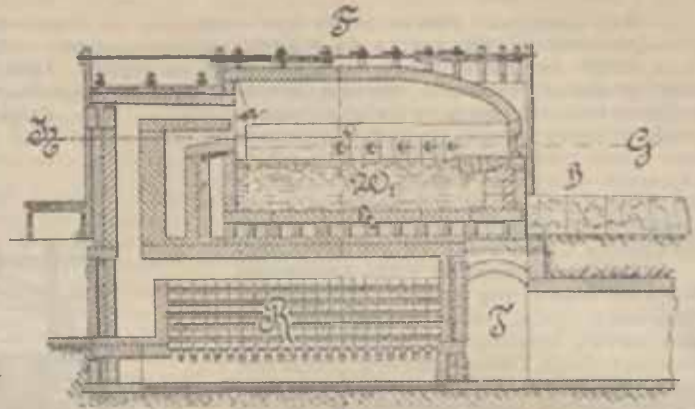


Рис. 89.

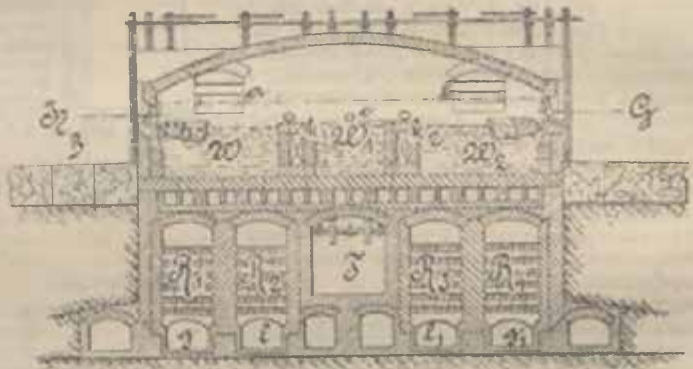


Рис. 90.

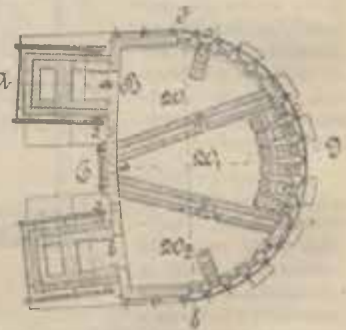


Рис. 91.

обдѣлочными ножницами. Готовую бутылку относятъ на хваткѣ въ калильную, предварительно нагрѣтую, пламенную печь, которая по наполненіи ея стеклянными издѣліями закрывается и остываетъ со вѣзмъ ея содержимымъ медленно въ теченіе многихъ дней. Одинъ рабочий за девятичасовую смену можетъ приготовить около 300 бутылокъ.

На рис. 93 изображено формованіе винной рюмки. Къ выдутой и сдѣланной снизу плоской баночкѣ с приставляется ножка изъ нѣсколькихъ кусочковъ стекла, затѣмъ къ ножкѣ прикрѣпляютъ массивный желѣзный пруть — „понтію“, откалываютъ отъ трубки, расширяютъ отверстие рюмки и обрѣзаютъ ножницами

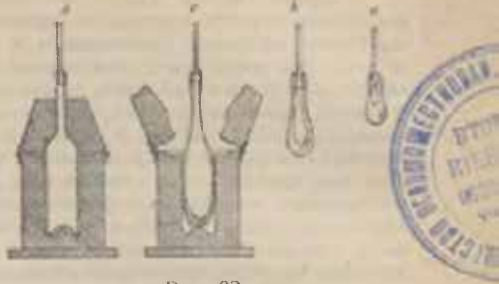


Рис. 92.

На рис. 94 изображено выдуваніе листового (хольянаго) стекла для оконныхъ стеколъ и небольшихъ зеркалъ. На трубку набираютъ большую баночку стекла, выдуваютъ въ грушевидную форму *a*, затѣмъ, подыавши ее вверхъ и вращая ее, нѣсколько сплющиваютъ (*b*) и перегибнымъ опусканіемъ, вращеніемъ, размахиваніемъ и размягченіемъ у рабочего отверстия выдуваютъ хольяву (*d*), конецъ которой открываютъ (*e*), расширяютъ (*f*) и отдѣляютъ хольяву отъ трубки. Послѣ хорошаго охлажденія въ калильнѣ откалываютъ верхнюю часть хольявы (*колмакъ*) раскаленнымъ желѣзомъ (*g*), раскалываютъ ее по динѣ (*h*) и направляютъ въ „правильной печи“. Правильная печь состоитъ изъ трехъ отдѣленій: преднагрѣвательнаго, правильнаго и холодильнаго; послѣднее отдѣленіе обогрѣвается газами, выходящими изъ правильнаго отдѣленія. Хольява, предварительно осторожно нагрѣтая, вносится въ правильное отдѣленіе, гдѣ и кладется на пошрванную шамоттовую плиту „лаву“ рис. 94 (*z*): здѣсь она размягчается и выравнивается при помощи „правильнаго желѣза“ или мокрой деревянной палки „чурка“, которая эластически скользитъ по раскаленной поверхности стекла и выравниваетъ его. Полученный листъ стекла передвигается въ холодильное отдѣленіе на лаву и, когда оно затвердѣло, медленно передвигается по каналу калиницы. Каналы эти, обладая постепенно падающей температурой, позволяютъ хорошее охлажденіе въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, тогда какъ стараго типа калиницы, которыя, по наполненіи горячими стеклянными издѣліями, запырались наглухо, требовали нѣсколько дней для охлажденія.

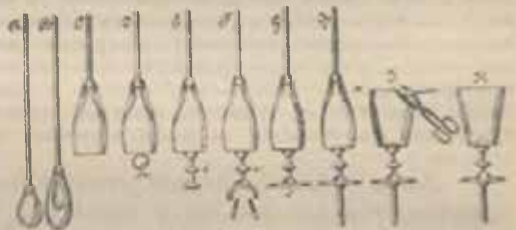


Рис. 93.

Опытный выдувальщикъ съ помощью трубки справляется съ очень большими стеклянными массами, напр., съ хольягами въ 1 и даже въ 2 и 3 метра длины; для сохраненія легкихъ рабочаго примѣняется также сжатый воздухъ, который проводится въ трубку посредствомъ каучуковой трубки съ краномъ. Вѣроятнѣе приемы работы, которыми выдувальщики пользовались въ теченіе болѣе 5000 лѣтъ, въ скоромъ времени совсѣмъ исчезнутъ изъ практики стеклодувовъ. Ашлей, напр., получаетъ полое стекло, черпая жидкое стекло ковшами, выливая его въ формы и выдувая его при помощи сжатого воздуха. Выдувальщики и теперь пользуются для выдуванія подобными приспособленіями, которыя, впрочемъ, подлежатъ еще значительному усовершенствованію.

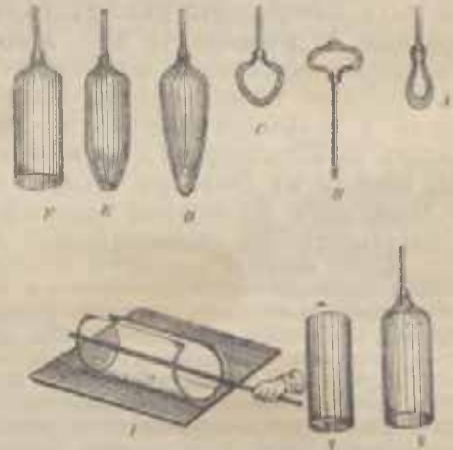


Рис. 94.

Опытный выдувальщикъ съ помощью трубки справляется съ очень большими стеклянными массами, напр., съ хольягами въ 1 и даже въ 2 и 3 метра длины; для сохраненія легкихъ рабочаго примѣняется также сжатый воздухъ, который проводится въ трубку посредствомъ каучуковой трубки съ краномъ.

Вѣроятнѣе приемы работы, которыми выдувальщики пользовались въ теченіе болѣе 5000 лѣтъ, въ скоромъ времени совсѣмъ исчезнутъ изъ практики стеклодувовъ. Ашлей, напр., получаетъ полое стекло, черпая жидкое стекло ковшами, выливая его въ формы и выдувая его при помощи сжатого воздуха. Выдувальщики и теперь пользуются для выдуванія подобными приспособленіями, которыя, впрочемъ, подлежатъ еще значительному усовершенствованію.

Прессованіе стекла впервые было введено въ Америкѣ и оттуда распространилось по другимъ странамъ. Въ массивные стеклянные предметы получаютъ путемъ прессованія; но для того, чтобы подвергнуть стекло этой обработкѣ, оно должно быть значительно жиже, чѣмъ для выдуванія, такъ какъ иначе рѣзкія очертанія формъ не могутъ быть воспроизведены вполне точно. Волнистое и рифленое стекло также прессуется между двумя пластинами или вальцами; точно также изготовляются и закаленные листы и проволоочное стекло. Послѣднее содержитъ внутри сѣтку изъ желѣзной проволоки, вплавленную между двумя сте-

клянными листами; оно особенно пригодно для стеклянныхъ крышъ, благодаря своей устойчивости по отношению къ давленію и ударамъ.

Лунное стекло. Лунное стекло, иначе называемое также кронгласомъ, представляетъ собою листовое стекло, получаемое совершенно по другому способу. Шаръ *a*, выдутый при помощи трубки, нѣсколько сплюсчивается и къ плоской поверхности его прикрѣпляется понтія (*b*); по отдѣленіи шара отъ трубки каплей воды, полученное отверстие размягчаютъ у рабочего отверстия и затѣмъ приводятъ стекло въ быстрое движеніе, поставивъ горизонтально понтію и вращая стекло вокругъ нея, какъ около оси, причемъ, вслѣдствіе центробѣжной силы, шаръ начинаетъ развертываться (*c*) все болѣе и болѣе, пока не получается совершенно ровный кругъ (*d*) съ небольшимъ утолщеніемъ по срединѣ—пупкомъ. Изъ полученнаго листа, имѣющаго въ диаметрѣ до $1\frac{1}{2}$ метра, вырѣзываютъ въ видѣ полулуній около пупка листы стекла, пупокъ же 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 дорожное лунное стекло, въ особенности съ тѣхъ поръ, когда благодаря особымъ „правильнымъ“ приспособленіямъ, оказалось возможнымъ изготовлять совершенно ровное оконное стекло. Лунное стекло проявляетъ очень красивый блескъ и можетъ быть получено въ видѣ весьма тонкихъ, совершенно равномерныхъ листовъ, каковыя, напримѣръ, требуются для приготвленія покровныхъ стеколъ для микроскоповъ.

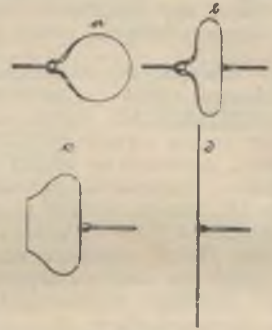


Рис. 95.

Литье стекла. Большіе стеклянные листы, которые въ особенности примѣняются для большихъ зеркалъ и магазинныхъ оконъ, могутъ быть изготовляемы только путемъ литья. Для нихъ употребляютъ самое лучшее безцвѣтное известково-натріевое стекло, приготовленное изъ самыхъ чистыхъ матеріаловъ; рѣже употребляется известково-каліевое стекло, полученное по возможности безъ примѣненія обезцвѣчивающихъ веществъ. Вслѣдствіе возрастанія потребности въ количествѣ свѣта въ жилищахъ, производство такихъ стеколъ сильно развивается. Въ Германіи существуетъ 7 большихъ фабрикъ зеркальнаго стекла, соединившихся въ синдикатъ: въ Штольбергѣ (Мюнстербушъ съ 1852 года) и Гердгенратѣ у Ахена, Шальке въ Вестфалии, Фреденѣ въ Гёттингенѣ, Альтвассерѣ въ Силезіи и Маннгеймѣ. Во Франціи славится знаменитая фабрика Сентъ-Гобенъ въ департаментѣ Энъ, существующая уже 200 лѣтъ.

Сырые матеріалы сплавляютъ въ открытыхъ, толстостѣнныхъ горшкахъ въ Сименсовской горшечной печи и провариваются; небольшое количество хальмоза снимаютъ сверху, затѣмъ при помощи крана, двигающагося по рельсамъ, клещами вынимаютъ сбоку изъ печи горшокъ, снабженный полами, переносятъ его 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.

Раньше вмѣсто этихъ пластинъ примѣняли весьма дорогія цѣльные, чугунныя или бронзовыя доски, стоимостью до 100,000 марокъ, но оказалось, что эти цѣльные доски служатъ хуже, чѣмъ гораздо болѣе дешевыя составныя чугунныя пластины, такъ какъ цѣльная доска, нагрѣтая расплавленнымъ стекломъ, по срединѣ коробится, вслѣдствіе чего слой стекла въ этомъ мѣстѣ оказывается болѣе тонкимъ. Чтобы совершенно уничтожить выпячиваніе пластинъ, ихъ дѣлаютъ очень толстыми. По вылитой на столъ полужидкой стеклянной массѣ (для этой операціи весьма важно, чтобы стекло обладало должной степенью тягучести) сейчасъ же проталкивается полый чугунный катокъ, проходя черезъ весь литейный столъ; поставленныя по краямъ стола линейки—„палочки“ или „тринки“ опредѣляютъ толщину стеклянного 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, сложенныя 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, такъ что лежащій на нихъ стеклянный листъ можетъ свободно сокращаться во время охлажденія. По введеніи стеклянного листа

въ печь, послѣднюю наглухо закрываютъ и даютъ листу медленно остывать въ теченіи 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 прилипшему песку, сверху волнистость ихъ объясняется дѣйствіемъ чугунаго прокатнаго вала. Вслѣдствіе этого ихъ подвергаютъ механической обработкѣ съ обѣихъ сторонъ, при чемъ толщина ихъ уменьшается приблизительно на половину, такъ что для полученія стекла въ 7 мм. толщины, его надо вылить въ 14 мм. толщины. Такая обработка стекла распадается на двѣ операціи—*шлифованія* и *полированія*. Для шлифованія листъ укрѣпляютъ при помощи гипса на круглой, абсолютно горизонтально лежащей, желѣзной пластинѣ, которая лежитъ на шлифовальномъ столѣ, при чемъ шлифовальный столъ, имѣющій до 6 и болѣе метровъ въ диаметръ, приводится во вращеніе (30 вращеній въ минуту). По стеклянному листу двигаются двѣ меньшихъ, на нижней поверхности рифленыхъ, чугуныхъ пластины, которыя приводятся въ движеніе вращеніемъ шлифовальнаго стола; во все время вращенія постоянно прибавляется на столъ вода съ пескомъ, сначала съ крупнымъ, (*обдираніе* стекла), затѣмъ съ мелкимъ и подъ конецъ съ наждакомъ (*сглаживание*). Пластины эти въ началѣ работы нѣсколько подвѣшены, а затѣмъ ихъ постепенно все болѣе и болѣе спускаютъ на стекляной листъ. *Полированіе* стекла производится на томъ же столѣ, но при помощи небольшихъ „*полировень*“, обтянутыхъ войлокомъ и кожей, которыя отполировываютъ стекло при помощи *мунд* (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 т. д. Для угловыхъ оконъ изготовляются согнутые стеклянные листы; ихъ получаютъ изъ готовыхъ уже отполированныхъ листовъ, постепенно размягчая ихъ въ вогнутыхъ желѣзныхъ формахъ.

Художественное стекло, хрусталь, свинцовое стекло.

Къ числу художественныхъ стеколъ относятся болѣе тонкіе сорта стеклянныхъ товаровъ, столовая стеклянная посуда, люстрованныя издѣлія, 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 ему возможность подражать легкимъ изогнутымъ линиямъ растеній, листьевъ, чашечекъ цвѣтовъ, фантастическихъ окрыленныхъ животныхъ и т. д.; примѣненіе цвѣтныхъ стеколъ придаетъ ему еще болѣе живою характеръ. Наоборотъ хрустальная издѣлія, подвергающіяся вначалѣ также выдуванію, 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 калійно-известковое, не содержащее свинца, стекло, лишень этой игры цвѣтовъ.

Свинцовый хрусталь есть калійно-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 богатая свинцомъ стекла, какъ напримѣръ:

	SiO_2	K_2O	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 топъ, который можно устранить слѣдами перекиси марганца или окиси никкеля. 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 каменно-угольномъ топливѣ и даже на газѣ изъ каменнаго угля, такъ какъ свинецъ при этомъ возстановляется 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 хрустала весьма приятенъ 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 Жозефинентюте въ Исполинскихъ горахъ, перерабатываютъ только свинцовое стекло. 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 соотвѣтственнаго состава известковое стекло; стекла же съ большимъ содержаніемъ свинца легче подвергаются разбѣданію. Свинцовое стекло значительно дороже, чѣмъ известковое.

Полухрустальемъ называютъ смѣсь свинцоваго и известковаго стекла, свойства которой являются промежуточными между обоими сортами стекла. При введеніи окиси цинка или барія свинцовое стекло приобретаетъ большую твердость и болѣе высокую точку плавленія; висмутъ и таллій также могутъ замѣщать свинецъ. Борная же кислота понижаетъ точку плавленія и устойчивость стекла.

При полученіи свинцоваго хрустала, свинецъ обыкновенно берутъ въ видѣ сурика Pb_3O_4 , не содержащаго желѣза, рѣже въ видѣ глета PbO , который часто содержитъ металлическій свинецъ и этимъ вызываетъ помутнѣніе 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 $53,8\% \text{SiO}_2, 11,1\% \text{K}_2\text{O}$ и $35,1\% \text{PbO}$. Въ богемскій хрусталь часто прибавляется баритъ въ видѣ не содержащаго желѣза углекислаго барія. 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 скиндаромъ. Такимъ путемъ получаютъ матовыя грани, которыя становятся прозрачными и блестящими послѣ полированія тончайшей *мулией*—окисью желѣза. Такимъ же образомъ при помощи вращающихся кружковъ выгравировываются тонкіе рисунки—листья и уски, образуемые рядомъ нѣжныхъ 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 драгоценныя камни—*стразы*—быстро стираются. Ничѣмъ неподкрашенный стразь 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 физических инструментовъ.

При изготовленіи оптическихъ стеколъ, линзъ и призмъ для микроскоповъ, зрительныхъ трубъ, биноклей, спектроскоповъ 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, полостей и шлира; вслѣдствіе этого часто приходится подвергать стекло повторному переплавленію при не особенно высокой температурѣ. По Гипану, Фрауенгоферу 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 соответственные куски въ глиняныя капсулы, имѣющія форму линзъ, нагреваютъ до размягченія стекла и затѣмъ по охлажденіи шлифуютъ ихъ.

Аббе и Шоттъ (Гена) примѣняютъ особое охлажденіе, подвергая размягченныя въ капсулахъ линзы медленному въ теченіе 4-хъ недѣль охлажденію въ промежутокъ температуры отъ 470° до 370°; при 470° въ стеклѣ еще вполнѣ отсутствуютъ силы натяженія, проявляющіяся въ твердомъ состояніи, при 370 же градусахъ частицы стекла дѣлаются совершенно неподвижными.

Ахроматическія линзы, преломляющія бѣлый свѣтъ, неподвергая его разсѣянью на цвѣтные лучи, изготовляются изъ слабо-разсѣивающей линзы изъ кронгласа и сильно разсѣивающей линзы изъ флинтгласа.

Лучъ, входящій у *a* (рис. 96), 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 *ef*.

Прежня оптическія стекла (Фрауенгоферовскій кронгласъ представлялъ собою известковое стекло, а флинтгласъ свинцовое стекло) не обладали полной ахроматичностью, такъ какъ ходъ дисперсіи въ кронгласѣ и флинтгласѣ не покрывалъ другъ друга. Если линіи В и D обоихъ спектровъ (рис. 97) совпадаютъ, то линіи G и H спектра, даваемого флинтгласомъ, выходятъ за такія же линіи кронгласоваго спектра: флинтгласъ разсѣиваетъ въ синей части спектра сильнѣе, чѣмъ кронгласъ. Въ Гейлѣ же выработаны болѣе совершенныя стекла. Сильная часть флинтгласоваго спектра укорачивается введеніемъ борной кислоты въ стеклянную 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) и O 225 (№ 3) даютъ согласную дисперсію съ борнымъ флинтгласомъ S 7 (№ 1): комбинація ихъ обоихъ употребляется для Цейсовскихъ линзъ. Обратнo для „прямыхъ“ спектроскоповъ (*a vision directe*) требуются линзы сильно разсѣивающія, но не преломляющія свѣта; для нихъ употребляется, приготовленный изъ сильно основногo свинцоваго силиката, флинтгласъ S 57 (№ 2) съ громаднымъ показателемъ преломленія 1,963 и уд. вѣсомъ 6,33.

Кронгласъ Флинтгласъ.

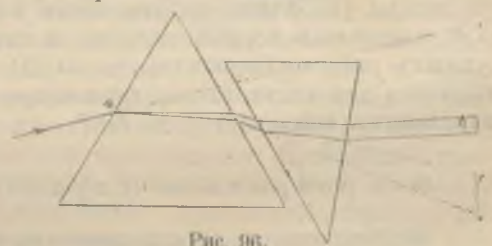
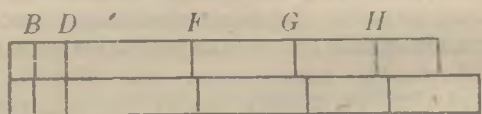


Рис. 96.

Кронгласъ.



Флинтгласъ.

Рис. 97.

Иенскія стекла.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	PbO	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃
1) Борный флинтгласъ S 7	—	56 ⁰ / ₀	—	32 ⁰ / ₀	12 ⁰ / ₀	—
2) Тяжелый флинтгласъ (силикатный) S 57	20 ⁰ / ₀	—	—	80	—	0,1
3) Фосфатный кронгласъ O 225	70(P ₂ O ₅)	3,0	12,0	4,0(MgO)	10	0,5
4) Фосфатный кронгласъ S 40	59,5(P ₂ O ₅)	3,0	—	28(BaO)	8	1,5
5) Термометрическое сте- кло 16 III	67,3(SiO ₂)	2,0	14(Na ₂ O)	7(CaO)	7(ZnO)	2,5(Al ₂ O ₃)
6) Борносиликатное сте- кло 59 III	72(SiO ₂)	12,0	11(Na ₂ O)	—	—	5,0(Al ₂ O ₃)

Фосфатныя стекла не представляютъ большого разнообразія по своему составу, такъ какъ фосфорная кислота не проявляетъ большой способности къ образованию стеколъ; такія стекла, также 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 свѣторазсыпаніе, но вслѣдствіе летучести фтористаго кремнія трудно получить такія стекла съ опредѣленнымъ составомъ.

Хорошее стекло для термометровъ должно быть лишено по возможности «депрессій». 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 Иенскія 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 содержащему борной кислоты и глинозема весьма удобно для стекловдувныхъ работъ. Боросиликатъ 59 III весьма тугоплавкоъ и потому примѣняется для изготовленія термометровъ, наполненныхъ азотомъ и показывающихъ температуру до 500⁰.

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 криолитъ, полевоу 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—30⁰/₀. 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 плавиковаго шпата; количество этихъ матеріаловъ, потребное для приданія непрозрачности стеклу, достигаетъ 10—20⁰/₀, но при слишкомъ долгой плавкѣ фтористый кремній улетучивается. Вещества, вызывающія непрозрачность, растворяются въ

расплавленной стеклянной массѣ вплоть и только по охлажденіи, а чаще при повторномъ нагрѣваніи они выдѣляются въ видѣ кристалликовъ, обусловливающихъ непрозрачность стекла. Смотри по степени помутненія стекла различаютъ молочное, опаловое и алебастровое стекло; послѣднее получается путемъ прибавки излишка кремневой кислоты къ бѣдному известью калийному стеклу. Окись олова (*оловянная зола*) употребляется главнымъ образомъ для полученія не прозрачныхъ (глухихъ) свинцовыхъ стеколъ и эмалей; то-же самое имѣетъ мѣсто для сурьмяной и мышьяковой кислотъ.

б) *Матовое стекло.* Наведеніе мата на стекляную поверхность состоитъ въ покрытіи ея рядомъ неровностей, которыя неправильно разсѣиваютъ свѣтъ во все стороны. *Муслиновое стекло*, раньше весьма распространенное и представлявшее выпуклые матовые рисунки на прозрачномъ фонѣ, получалось путемъ нанесенія на прозрачные стеклянные листы рисунковъ при помощи растертаго съ камедью порошка легкоплавкаго борносвинцоваго стекла и вжиганія этого рисунка въ стекло. Въ настоящее время по способу Тильгмана (1871) получаютъ оконное стекло съ узорчатымъ матомъ, стекло, называемое также муслиновымъ, пуская сильную струю воздуха съ пескомъ или наждакомъ на поверхность стекла, причемъ послѣднее въ короткій срокъ покрывается неправильными маленькими углубленіями и становится матовымъ; подъ микроскопомъ весьма ясно усматриваются эти небольшія углубленія съ поверхностью раковистаго излома. Покрывая части стекла слоемъ глины или бумаги (трафареты), получаютъ матовый узоръ. Такой способъ полученія мата весьма дешевъ.

Тонкіе рисунки вытравляются на стеклѣ при помощи плавиковой кислоты или фтористыхъ соединений. Стекло покрываютъ тонкимъ слоемъ воска, наносятъ рисунокъ, обжигая 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 стекляной 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 кремне-фтористоводородную кислоту или кремне-фтористоводородныя 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 плавиковаго шпата и крѣпкой сѣрной кислоты или же (что еще лучше) раствора фтористыхъ щелочей, подкисленнаго и содержащаго примѣси нѣкоторыхъ солей, какъ напр., растворъ 250 гр. KHF_2 , 140 гр. K_2SO_4 и 250 гр. крѣпкой соляной кислоты въ 1000 частей воды. Въ данномъ случаѣ матъ образуется вълѣдствіе выдѣленія на стекляной поверхности кремнефтористыхъ щелочей или кремнефтористой извести, характерные кристаллики которыхъ можно легко видѣть подъ микроскопомъ; малая растворимость этихъ солей еще болѣе падаетъ вълѣдствіе прибавленія солей (K_2SO_4) къ вытравной жидкости. Чѣмъ болѣе концентрирована послѣдняя, тѣмъ болѣе нѣжный получается матъ.

Ц в ѣ т н о е с т е к л о .

Стекло значительно выигрываетъ въ красотѣ при введеніи въ него окрашивающихъ веществъ, дающихъ возможность получить всевозможные оттенки цвѣтотъ. 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, которые растворяются въ стеклѣ вполнѣ въ небольшихъ количествахъ и при послѣдующемъ охлажденіи стекла весьма часто не вызываютъ никакой окраски; только при повторномъ нагрѣваніи стекла появляется окраска. Можно окрашивать или всю стеклянную массу или только съ поверхности; послѣдній способъ окраски производится путемъ нанесенія на стекло и жиганія 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 научились получать сплошныя стеклянныя картины, жигая 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, неотличающееся 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 различается отъ состава бѣлаго стекла; въ немъ содержится, напр. 58—66% SiO_2 , 18—26% CaO , 1—10% Al_2O_3 , только 3—7% щелочей, 1—8% FeO и Fe_2O_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 при высокой температурѣ также окрашиваетъ стекло въ 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 пурпуровокрасную.

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 оттенкомъ; съ этой цвѣтю въ смѣсь для варки стекла прибавляютъ двухромовокислый калий. Если окись хрома при охлажденіи стекла отчасти выкристаллизовывается, то получается красивое *хромовое авантариновое* стекло, въ массѣ котораго распределены микроскопическіе зеленые кристаллики окиси хрома.

Окись мѣди придаетъ стеклу матовую, голубоватозеленую окраску. Красивые зеленые оттѣнки получаются при смѣшеніи окиси хрома съ окисью мѣди, а также съ перекисью марганца, какъ напр. зеленое стекло древнеримскихъ винныхъ бутылокъ. Искусственный изумрудъ получается сплавленіемъ 100 частей страза съ 0,8 CuO и 0,025 Cr_2O_3 . Въ стеклахъ съ большимъ содержаніемъ кремнекислоты и щелочей окись мѣди даетъ небесноголубую окраску.

Синее стекло почти всегда получается при помощи кобальта; кремнекислая закись кобальта обладаетъ необыкновенно интенсивной способностью окрашиванія, которая въ большей степени наблюдается только у золота; 0,1% и даже менѣе окрашиваетъ стекло въ темносиній цвѣтъ. Синее кобальтовое стекло извѣстно было уже древнимъ египтянамъ. Измельченное кобальтовое стекло, представляющее собою главнымъ образомъ кремнекислую закись кобальта съ кремнекислой щелочью и содержащее 6 и болѣе % CoO , называется *шмальтой*. Примѣненіе шмальты для окрашиванія весьма обширно, почему послѣдняя и получается въ большихъ количествахъ на соответственныхъ заводахъ; впрочемъ раньше производство ее было болѣе значительно чѣмъ теперь, такъ какъ теперь она вытѣснена во многихъ случаяхъ ультрамариномъ. Чистая окись кобальта окрашиваетъ натровыя стекла съ нѣсколькимъ фіолетовымъ оттѣнкомъ, красивый же небесно-голубой цвѣтъ достигается прибавленіемъ небольшихъ количествъ желѣза или мѣди. Искусственный сапфиръ получается изъ 100 частей страза и 1,5 шмальты, глухая же бирюза при помощи окиси мѣди.

Фіолетовая окраска стеколъ уже съ давнихъ поръ производится перекисью марганца; калийныя стекла окрашиваются въ синефіолетовый, натровыя въ краснофіолетовый цвѣтъ. Силикатъ окиси марганца окрашиваетъ стекло съ гораздо меньшей интенсивностью, чѣмъ силикатъ кобальта; только по прибавленіи 6% перекиси марганца тонкіе слои стекла окрашиваются въ непрозрачный темнофіолетовый цвѣтъ. Силикатъ закиси марганца безцвѣтенъ, такъ что возстановительныя вещества обезцвѣчиваютъ фіолетовую окраску отъ марганца. Искусственный аметистъ готовится изъ 100 частей страза и 0,8 MnO_2 , 0,5 Co_2O_3 и 0,02 кассіеваго пурпура. Никкель окрашиваетъ стекло въ краснобурый, а вмѣстѣ съ кобальтомъ въ бурофіолетовый цвѣтъ. При смѣшеніи съ другими окислами никкель вызываетъ сѣрое помутненіе, какъ это можно видѣть въ нѣкоторыхъ сортахъ стеколъ для очковъ.

Въ *черный* цвѣтъ, или лучше сказать въ темнофіолетовый, темносиній или темнобурый (гіалитовое стекло) окрашиваютъ, вводя большія количества перекиси марганца, кобальта, окиси желѣза или окиси мѣди, а также примѣшивая базальтъ, лавы и доменные шлаки.

Въ *желтый* цвѣтъ стекло окрашивается отъ сѣрнистыхъ щелочей, которые образуются въ стеклѣ путемъ возстановленія сѣрнокислыхъ солей углемъ, или же изъ углекислыхъ солей прибавленіемъ сѣры въ стеклянной сплавъ. Такія стекла защищаютъ отъ дѣйствія свѣта нѣкоторыя вещества, какъ напр. серебрянныя соли, еще лучше, чѣмъ темно фіолетовое гіалитовое стекло. Непрозрачное желтое стекло получается при помощи сурьяно-кислаго свинца. Весьма красивый канаречно-желтый цвѣтъ съ зеленой флуоресценціей получается въ богемскомъ калиево-известковомъ стеклѣ отъ прибавленія даже небольшихъ количествъ *окиси урана*; въ свинцовомъ стеклѣ это вещество вызываетъ желтую окраску безъ флуоресценціи. Вслѣдствіе высокой цѣны окиси урана окрашиваніе такимъ стекломъ въ желтый цвѣтъ производится довольно рѣдко. Сѣрнистый кадмій даетъ

зеленовато желтую окраску, окись церія даетъ нѣсколько иной желтый цвѣтъ, селень же окрашиваетъ въ темнорозовый цвѣтъ.

Металлическое *серебро* въ небольшихъ количествахъ растворяется вполне въ стеклѣ и при быстромъ охлажденіи не вызываетъ никакой окраски; только послѣ повторнаго нагрѣванія появляется блестящая желтая окраска. Свинцовое стекло окрашиваютъ серебромъ въ желтый цвѣтъ, покрывая стеклянный листъ слоемъ глины, содержащимъ серебро металлическое, хлористое или азотнокислое и нагрѣвая его въ муфтелѣ до слабо краснаго каленія, при чемъ стекло окрашивается въ большей или меньшей степени въ густой желтый или оранжевый цвѣтъ. Большія количества серебра вызываютъ помутнѣніе.

Металлическая *мѣдь* окрашиваетъ свинцовое стекло въ рубиново-красный цвѣтъ. Древній *гематионъ* и венеціанское *порпорино* представляютъ собою полупрозрачное красное мѣдное стекло. Съ оживленіемъ живописи по стеклу въ этомъ столѣтіи вновь была открыта техника приготвленія гематиона и прозрачнаго мѣднаго рубина, который былъ уже извѣстенъ Кункелю. Оба эти стекла получаютъ сплавленіемъ калийно-свинцоваго стекла съ небольшимъ количествомъ окиси мѣди и восстановителя (олова, желѣза) и повторнымъ нагрѣваніемъ стекла, которое вначалѣ застываетъ вполне безцвѣтнымъ. Окраска получается легко только при большой интенсивности ея, такъ что толстыя стекла имѣютъ видъ непрозрачныхъ; поэтому мѣдный рубинъ обыкновенно примѣняютъ для дублированія стекла (какъ покрывочное стекло). На стеклянныхъ заводахъ Эренфельда и Жозефиненгютте въ Силезіи получаютъ красивое темно-красное мѣдное рубиновое стекло, сплавляя 2000 частей мелкаго песку, 400 ч. сурика, 600—поташа, 100—извести, 20—фосфорнокислой извести, 20—виннаго камня, 20—буры, 9—закуси мѣди и 13 ч. оловяной золы и затѣмъ прогревая стекло въ муфтелѣ до проявленія окраски.

При содержаніи мѣди болѣе 1% при охлажденіи сначала получается безцвѣтное, или зеленоватое, или печеночнобурое мутноватое стекло, при повторномъ же нагрѣваніи до краснаго каленія получается полупрозрачный гематионъ. Особенной красотой отличается употребляемое для украшеній и трудно получаемое *авантюриновое* стекло (венеціанское), которое содержитъ въ основной краснойбурой массѣ большія, блестящія, легко усматриваемыя невооруженнымъ глазомъ, красныя кристаллическія блестящія (октаэдры) въ количествѣ 3-хъ и болѣе процентовъ. По мнѣнію Эббеля эти кристаллическія блестящія состоятъ изъ металлической мѣди и самая окраска рубина зависитъ отъ растворившейся мѣди. По мнѣнію же Зулковскаго эта окраска вызывается закисью мѣди.

Золотой рубинъ открытъ венеціанцемъ Нэри и Кункелемъ (1630—1703). Кункель примѣнялъ для окраски кассіевъ пурпуръ (смѣсь мелкаго золота съ окисью олова) и держалъ свой способъ въ большомъ секретѣ; въ настоящее время извѣстно, что всякое соединеніе золота даетъ золотое рубиновое стекло, но изготовленіе его представляетъ еще большія трудности, чѣмъ изготовленіе мѣднаго рубина. Обыкновенно при охлажденіи получается безцвѣтное или топазовожелтое или даже зеленоватое стекло; при повторномъ нагрѣваніи до темнокраснаго каленія стекло приобретаетъ красную окраску, начиная отъ самыхъ горячихъ мѣсть и затѣмъ становится рубиново краснымъ. Для окраски достаточно $\frac{1}{10,000}$ и менѣе золота; если нагрѣвать слишкомъ долго, то стекло мутится отъ выдѣляющихся зернышекъ золота. Золотой рубинъ обладаетъ болѣе синимъ оттѣнкомъ, чѣмъ мѣдный.

Металлическій свинецъ также растворяется въ стеклѣ, но не вызываетъ окраски.

Какимъ образомъ происходитъ собственно эта окраска металлами, это еще спорный вопросъ. Вѣроятно, напр. въ золотомъ рубиновомъ стеклѣ, золото содержится въ такомъ же состояннн, въ какомъ металлическое золото находится въ рубиновокрасномъ коллоидальномъ водномъ растворѣ. Послѣдннй не есть въ сущности настоящнй растворъ (хотя онъ и можетъ долго сохраняться), но по своимъ оптическимъ свойствамъ, онъ представляетъ среду, помутнѣвшую отъ суспензироваанныхъ частичекъ золота. Сообразно съ этимъ безцвѣтное, содержащее золото, стекло содержитъ его въ растворѣ, а окрашенное рубиново красное стекло имѣетъ его въ видѣ тончайшей мути. При быстромъ охлажденнн золото сохраняетъ въ твердомъ стеклѣ то состоянн, въ которомъ оно находилось въ расплавленномъ стеклѣ, т. е. въ видѣ раствора; при медленномъ же охлажденн металлъ выдѣляется изъ раствора. То же самое можно сказать и о серебряномъ и мѣдномъ стеклѣ.

Весьма можетъ быть, что такое же объясненн примѣнимо и къ тому оригинальному явленн, что многн безцвѣтныя или зеленоватыя, содержащн марганецъ, стекла на солнечномъ свѣтѣ медленно окрашиваются въ желтый, красный и даже фіолетовый цвѣтъ.

Люстрованнымъ стекломъ (люстрами) называютъ стекла (также фарфоръ), поверхность которыхъ даетъ металлическіе отблески; такое свойство прнобрѣтается при обжиганн стекла, покрытаго растворомъ смолноокислыхъ окисей металловъ въ лавандовомъ маслѣ (обжиганн производнтся въ муффеляхъ) или же растворяютъ въ стеклѣ небольшое количество серебрянной соли и затѣмъ производятъ восстановленн 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.

Призрирующее (неокрашенное) стекло получается нагрѣваннмъ безцвѣтнаго стекла въ паряхъ хлористаго олова или соляной кислоты, причѣмъ оно съ поверхностью раздѣляется и подобно перламутру разбрасываетъ свѣтовые лучи въ видѣ иризаціи.

Эмали называютъ безцвѣтныя или окрашенныя, прозрачныя или глухія, легкоплавкія борносвинцовыя стекла, которыя примѣняются для покрытн металловъ, фарфора, другихъ глиняныхъ издѣлій и стекла. Такъ напр. получаютъ безцвѣтннй сплавъ изъ 48,5 SiO₂, 39,4 PbO и 12,1 кали и изъ 100 частей этого сплава, примѣшавъ къ нему 12,5 буры и 12,5 Со₂О₃, получаютъ синюю эмаль, а съ 6,3 ч. буры и 12,5 ч. CuO зеленую эмаль, обѣ прозрачныя; при добавленн окиси олова получаютъ глухія—бѣлыя или окрашенныя—эмали. Производство эмальерованныхъ золотыхъ, серебрянныхъ и мѣдныхъ сосудовъ и предметовъ украшенн было доведено до высокой степени совершенства въ Византнн, а также въ Китаѣ и Японнн; между двумя спаянными металлическими полосами (cloisons) вставляли отдѣльные куски эмали и сплавляли (émail cloisonné), или же выгравировывали на металлическихъ пластинахъ углубленн для отдѣльныхъ красокъ (Grubenschmelz, émail champlevé, въ Германн въ среднн вѣка). Нѣсколько позже (Лиможъ, Венеція) стали наносить на металлическія пластинки эмалевый грунтъ, на которомъ и рисовали, что въ сущности составляетъ уже переходъ къ живописи по фарфору и стеклу.

Совершенно другой характеръ представляетъ эмаль, примѣняемая для изготовленн эмальерованныхъ желѣзныхъ сосудовъ, весьма употребительныхъ въ обществн (въ Германн существуетъ до 60 заводовъ, вырабатывающихъ эти издѣлія). Подобная эмаль (глазурь) не должна содержать свинца; она получается изъ полевого шпата, каолина, 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 обжиганн при темнокрасномъ каленн плотно пристаѣтъ къ желѣзу, не подвергаясь плавленн, затѣмъ на этотъ грунтъ наносятъ нѣсколько слоевъ плавкой глазурной массы. Обжиганн производится въ желѣзныхъ муффеляхъ. Главное затрудненн состоитъ въ томъ, что глазурь и желѣзо обладаютъ различными коэффициентами расширенн, такъ что при быстромъ нагрѣванн глазурь можетъ отскакивать отъ желѣза; кромѣ того представляется затруднительнымъ удалить изъ глазурнаго слоя все пузырьки воздуха, которые даютъ возможность водѣ проникать къ желѣзу и вызывать образованн ржавчины подъ глазурью, вслѣдствн чего глазурь также легко отскакиваетъ.

У древнихъ Римлянъ и въ средніе вѣка (Византія и Венеція) было въ большомъ ходу искусство стеклянной мозаики, т. е. полученіи 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 позднѣйшихъ церквяхъ Италіи. Къ числу Венеціанскихъ стеклянныхъ издѣлій также относятся *ретикюлированное*, *филигранное* и *миллефігорное* стекло; для полученія его берутъ тонкія цвѣтныя, какъ массивныя, такъ и полныя стеклянныя 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 полаго стекла, пресшапы 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 уклаекъ. Обыкновенныя бусы получаютъ, разрывая цвѣтныя стеклянныя трубочки и округляя острые края излома ихъ при помощи нагреванія до начала плавленія во вращающихся барабанахъ, внутрь которыхъ насыпанъ мѣль.

С т е к л я н ы я з е р к а л а .

Раньше стеклянныя зеркала готовили, покрывая стеклянные листы слоемъ оловянной амальгамы, въ настоящее же время зеркала большей частью получаютъ серебрениемъ стеклянной поверхности. Первый способъ весьма вреденъ для здоровья рабочихъ по той причинѣ, что въ рабочихъ помѣщеніяхъ постоянно находятся ртутныя пары; вслѣдствіе этого амальгамированныя зеркала все болѣе вытѣсняются въ настоящее время посеребрёнными зеркалами. Свѣтъ въ зеркалахъ отражается отъ зеркальной металлической поверхности, т. е. отъ задней поверхности стекла. Для полученія хорошихъ зеркалъ выбираютъ по возможности безцвѣтное, литое или выдутое и хорошо отшлифованное стекло. Серебряныя зеркала мало отличаются отъ амальгамированныхъ зеркалъ; слегка желтоватый оттѣнокъ серебрянной поверхности покрывается голубоватымъ оттѣнкомъ самаго стекла. Потеря свѣта для амальгамированныхъ зеркалъ равняется 33%, для серебряныхъ же—всего 7%. Серебряныя зеркала гораздо дешевле другихъ, но благодаря тонкости покровнаго металлическаго слоя (который пропускаетъ свѣтъ съ голубоватымъ оттѣнкомъ), они менѣ прочны, чѣмъ амальгамированныя и въ особенности чувствительны къ сѣрководороду; въ виду этого ихъ покрываютъ предохранительнымъ слоемъ лака.

Амальгамированныя зеркала. На совершенно горизонтальный и ровный столъ изъ мрамора, сланца или стекла, накладываютъ слой оловянной фольги (*станцголь*), сперва натираютъ ее ртутью, а затѣмъ наливаютъ слой ртути. Потомъ берутъ тщательно отполированный и совершенно чистый стеклянный листъ, надвигаютъ его на ртуть (*подводка*) такъ, чтобы онъ не прикасался къ оловянной фольгѣ и, по мѣрѣ того какъ при наклоненіи стола большая часть ртути стекаетъ съ него, накладываютъ тяжестя на стеклянный листъ, плавающій на ртути, чтобы по возможности выдавить всю остающуюся жидкую ртуть. Оловянная амальгама, содержащая около 20—25% ртути, плотно пристаётъ къ стеклу; оставшаяся зеркало ставятъ вертикально въ течение нѣсколькихъ недѣль, даютъ возможность стечь оставшейся еще на листѣ ртути.

Посеребрённые зеркала готовятъ мокрымъ способомъ. Хорошо очищенный стеклянный листъ обливаютъ щелочнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, къ которому кромѣ того добавлено какое либо возстановляющее вещество; послѣ непродолжительнаго стоянія на холоду, выдѣляется сначала красноватый или черный осадокъ, а затѣмъ образуется блестящій зеркальный слой металлическаго серебра, плотно пристающій къ стеклу. Возстановляющимъ веществомъ служатъ виноградный или молочный сахаръ съ ѣдкимъ натромъ или чаще винная кислота съ аммиакомъ. Обыкновенно употребляемый растворъ для серебрения имѣетъ напр. такой составъ: а) серебряный растворъ: 10 гр. NO_3Ag растворять въ водѣ, содержащей возможно меньшее количество аммиака; избытокъ послѣдняго нейтрализуютъ растворомъ серебра

и доливають водою до літра; б) розв'язок винної кислоти: 20 гр. сегнетової солі і 20 гр. тростникового цукру розв'язують в воді вміст з 4 гр. NO_3Ag , кип'ятять півгодини, фільтрують і розбавляють до літра. Непосередньо перед употребленням беруть рівні об'єми обох розв'язок і змішують. Після закінчення сріблення, зеркальний срібляний шар обережно витирають до суха і покривають лаком.

Платиніровання дзеркала готують (рідко), вжигая в скло хлористу платину, котра наноситься в виді пасты з борної кислоти і лавандовим маслом. *Золочення* дзеркала отримують також мокрим шляхом при допомозі розв'язку золота, подобно тому як і срібляння дзеркала, або ж сріблюють жовте скло.

Глиняныя издѣлія.

Лит.: *Brogniart*, *Traité des arts céramiques*, 1844.—*Jännicke*, *Grundriss der Keramik*, 1879.—*Kerl*, *Thonwarenindustrie*, 1879.—*Bischof*, *Die feuerfesten Thone*, 1895.—*Seger*, *Gesammelte Schriften*, 1896.—*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.

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 Роббіа въ 15-омъ столѣтіи во Флоренціи сталъ создавать свои знаменитыя маіолики, замѣчательно красиво разрисованныя глухими оловянно-свинцовыми глазурами. Издѣлія, которыя производились въ городѣ Фаннца, получили названіе фаянса. Въ Германіи въ эпоху возрожденія наукъ для обыкновенной посуды употреблялись издѣлія изъ сѣбраго каменнаго товара; въ 17-омъ же столѣтіи особенно славился голландскій фаянсъ изъ Дельфта (см. стр. 231).

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, гдѣ его сначала продавали на вѣсъ золота. Послѣ цѣлаго ряда тщетныхъ попытокъ подражанія фарфору, алхимику Бѣтгеру, который былъ посаженъ въ тюрьму Саксонскимъ курфюрстомъ съ цѣлью заставить его дѣлать золото, удалось получить въ 1709 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 проникли въ другія страны черезъ рабочихъ этого завода и постепенно возникъ цѣлый рядъ фарфоровыхъ заводовъ въ

Вѣнѣ (1720), Гёхтѣ (1740), Фюрстенбергѣ (1744), Берлинѣ (1750, съ 1763 года сталъ государственнымъ заводомъ) и т. д. На ряду съ такъ называемымъ твердымъ (настоящимъ) фарфоромъ былъ также изготовляемъ фриттовый или мягкій фарфоръ въ С. Клу съ 1695 года и въ Севрѣ съ 1740. Послѣ того какъ были открыты залежи каолина въ Сентъ-Ирьѣ, Севръ съ 1774 года сталъ выработывать настоящей твердый фарфоръ, подъ руководствомъ ряда знаменитыхъ химиковъ: Броньяра, Малагути, Сальвета, Реньо и др.

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. Успѣхи новѣйшей химіи оказали весьма важное вліяніе на развитіе керамики, разъясняя темныя стороны процессовъ и побуждая заводы къ новымъ опытамъ; въ особенности это вліяніе выразилось въ изобрѣтеніи разнообразныхъ глазурей и красокъ, приспособленныхъ къ различнымъ сортамъ глины и къ различнымъ температурамъ обжига. Въ Германіи въ 1896 году существовало 172 фарфоровыхъ завода, на которыхъ было занято 28,200 человекъ; 30 же лѣтъ тому назадъ въ Германіи было только 102 завода. Въ 1898 году Германія вывезла фарфоровыхъ издѣлій на 30 мил. марокъ, а ввезла на 1,4 мил. марокъ; вообще же глиняныхъ издѣлій было вывезено на 41 мил. марокъ и ввезено на 4,5 мил. марокъ. Въ Россіи въ 1897 г. дѣйствовали 58 заводовъ, выработавшихъ фарфоровой и фаянсовой посуды и другихъ издѣлій на $9\frac{1}{4}$ мил. рублей.

Г л и н а.

Глина есть продуктъ вывѣтриванія двойныхъ глиноземныхъ силикатовъ, находящихся въ твердыхъ горныхъ породахъ, а именно полевого шпата, щелочные силикаты котораго переходятъ въ растворъ подъ вліяніемъ атмосферныхъ осадковъ и почвенной воды и вымываются вонъ, тогда какъ силикатъ глинозема остается въ видѣ бѣлаго каолина— 2SiO_2 , Al_2O_3 , $2\text{H}_2\text{O}$, съ 47, 1% SiO_2 , 39, 2% Al_2O_3 и 13, 7% H_2O . Этотъ бѣлый каолинъ, называемый фарфоровой глиной, China clay, представляетъ собой легко растираемую, состоящую изъ тончайшихъ частичекъ, массу, которая не содержитъ примѣсей отъ разложенія другихъ горныхъ породъ только въ томъ случаѣ, когда остается лежать на своемъ первоначальномъ мѣстоорожденіи (первичныя глины); къ ней впрочемъ почти всегда бывають все таки примѣшаны неразложившаяся первоначальная горная порода, полевой шпатъ, слюда и въ особенности кварцъ. Если же каолинъ уносится потокомъ воды, и отлагается гдѣ либо въ другомъ мѣстѣ (вторичныя глины), то онъ является освобожденнымъ отъ примѣси крупныхъ обломковъ первоначальной горной породы, но за то къ нему примѣшиваются другія вещества—взмученная углекислая известь, углекислая магнезія, водная окись желѣза, органическія вещества, гипсъ, щелочныя и другія соли, которыя хотя отчасти растворимы въ водѣ, но по испареніи послѣдней остаются примѣшанными къ глини. До сихъ поръ извѣстны только глины состава Al_2O_3 , $2\text{SiO}_2 + \text{aq}$; избыточное содержаніе кремнекислоты является вслѣдствіе примѣси песка, зернистаго или весьма тонко измельченнаго (шлюфъ), большее же противъ формулы содержаніе глинозема не пайдено до сихъ поръ ни въ одной глини. Оно встрѣчается только въ некоторыхъ рѣдкихъ кристаллическихъ минералахъ: *дистентъ*, *силлиманитъ* и *андалузитъ* состава Al_2O_3 , SiO_2 , а также въ *бокситъ*.

При анализѣ глины нельзя ограничиваться опредѣленіемъ эмпирическаго состава, т. е. процентнаго содержанія кремнекислоты, глинозема, извести и т. д., но необходимо сдѣлать болѣе раціональное изслѣдованіе, опредѣлить сколько въ данной глини содержится чистой глины, т. е. кремнекислаго глинозема, сколько кварца, сколько полевого шпата, углекислой извести и т. д. Различное относительное распредѣленіе составныхъ частей глины оказываетъ весьма важное вліяніе на свойства ея.

Сначала опредѣляютъ эмпирической составъ, сплавляя одну часть глины съ 8 частями NaKCO_3 (не слѣдуетъ плавить долѣе, чѣмъ необходимо для сплавления), обрабатываютъ водой, разлагаютъ соляной кислотой и выдѣляютъ кремнекислоту и титановую кислоту въ нерастворимомъ видѣ двукратнымъ выпариваніемъ и высушиваніемъ до 120° и переводя въ растворъ всё остальныя вещества при помощи HCl . Изъ солянокислаго раствора осаждаютъ аммакомъ глиноземъ и желѣзо и т. д. Для рациональнаго анализа прокаленную глину разлагаютъ довольно крѣпкой SO_4H_2 , причемъ выдѣляется кремнекислота въ нерастворенномъ состояніи вмѣстѣ съ кварцомъ, полевымъ шпатомъ, слюдой и т. д., а всё основанія, содержащіяся въ глиняхъ, переходятъ въ растворъ. Изъ получившагося такимъ образомъ остатка, при кипяченіи его съ бѣжимъ натромъ, извлекаютъ ту аморфную кремнекислоту, которая выдѣлилась при разложеніи глины, кремнекислоту же кварца и полевого шпата удаляютъ затѣмъ при помощи плавиковою кислоты, такъ что остаются только основанія, содержащіяся въ полево-мъ шпатѣ. Для простоты послѣднія перечисляютъ на чистый полевой шпатъ. Опредѣленіе количества углекислой извести и магнезії можно сдѣлать въ солянокислой вытяжкѣ глины. Небольшія количества Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O обыкновенно причисляютъ къ составнымъ частямъ глиняного вещества.

Анализы каолиновъ.

	1 Зенневиць (Морль) около Галле	2 С. Ирѣ около Лиможа	3 Цеттлицъ въ Богеміи (отмученный)
Эмпирической анализъ.			
SiO_2	64,90%	58,40%	45,6%
Al_2O_3	23,8 »	27,5 »	39,0 »
Fe_2O_3	0,8 »	0,4 »	0,5 »
CaO	—	1,5 »	0,6 »
MgO	0,5 »	0,4 »	0,1 »
$\text{K}_2\text{O}(+\text{Na}_2\text{O})$	1,4 »	4,3 »	0,5 »
H_2O	8,4 »	7,2 »	13,6 »
Сумма	99,80%	99,70%	99,90%

Рациональный анализъ.

Глиняного вещества состоящаго изъ	63,8	55,9	100
SiO_2	45,3	47,1	45,6
Al_2O_3	37,1	36,0	38,1
Fe_2O_3	1,3	0,6	0,9
CaO	—	3,3	—
MgO	0,8		0,7
$\text{K}_2\text{O}(+\text{Na}_2\text{O})$	2,0		1,8
H_2O	12,1	12,9	13,3
Сумма	99,6	99,9	100,4
Кварца	35,5	5,9	0,0
Полевого шпата	0,7	38,2	0,0
Сумма	100,0	100,0	100,0

Цеттлицкая глина такимъ образомъ почти цѣликомъ состоитъ изъ чистаго глиняного вещества—каолина, 2SiO_2 , Al_2O_3 , $2\text{H}_2\text{O}$, между тѣмъ какъ въ Зенневицкой находится много кварца, а въ глиняхъ Сентъ-Ирѣ большія количества неразложившагося полевого шпата. Кромѣ химическаго анализа весьма часто можетъ имѣть значеніе механической анализъ, который путемъ отмучиванія разлагаетъ глину на нѣсколько составныхъ частей, обладающихъ различной величиной зеренъ.

При примѣненіи глины для изготовленія глиняныхъ издѣлій существенно важными являются три свойства глины: ея пластичность во влажномъ состояніи, усадка при сушкѣ и обжигѣ и огнеупорность.

Пластичность. Измельченная въ порошок глина можетъ впитать въ себя до 70% воды, удерживая ее чисто механическимъ образомъ; при этомъ получается легко подвергающееся замѣшиванію и довольно непроницаемое для воды тѣсто и замѣчается весьма своеобразный запахъ глины. Тѣсто это можно мять, формовать, разрѣзать, слѣплять вмѣстѣ отдѣльные куски его; при помощи жидкаго глинянаго тѣста можно склеивать между собой предметы. Въ этомъ отношеніи замѣчается характерное различіе отъ стекла, которое подвергается формованію только въ расплавленномъ состояніи. Степень пластичности глинъ бываетъ весьма различна; она зависитъ отъ состава глины и отъ мелкости глиняныхъ частичекъ.

Наиболѣе чистыя глины, каолины, менѣе пластичны, чѣмъ такъ называемыя *пластическія* или *жирныя* глины; первыя содержатъ очень маленькія шестиугольныя таблицы каолинита, пластическія же глины напротивъ совершенно аморфны; необыкновенно малыя частицы ихъ обладаютъ свойствомъ вродѣ крахмальныхъ зеренъ поглощать значительныя количества воды, подвергаясь при этомъ разбуханію. Это явленіе и обуславливаетъ проявленіе у глины свойства пластичности, отсутствующее у другихъ мелко раздробленныхъ веществъ. При одинаковомъ химическомъ составѣ пластичность можетъ быть весьма различна. Постороннія примѣси, въ особенности кристаллическія, какъ углекислый кальцій, кварцевый песокъ, а также шлюфъ дѣлаютъ глину менѣе пластичной, «тощей»; то же самое дѣйствіе на глину оказываетъ примѣсь тонко измельченнаго *шамотта*, т. е. жженой глины. При обжиганіи же пластичность совершенно исчезаетъ.

Присутствіе слизистыхъ органическихъ веществъ, которыя почти всегда содержатся въ пластическихъ глинахъ, а также долгое пребываніе на воздухѣ, зимованіе, гноеніе глины повышаютъ ея пластичность, вѣроятно вслѣдствіе дальнѣйшаго вывѣтриванія мельчайшихъ глиняныхъ частицъ. Весьма оригинально то, что прибавка слѣдовъ свободной кислоты оказываетъ такое же дѣйствіе, между тѣмъ какъ щелочная реакція уменьшаетъ пластичность.

Усадка. При высушеніи на воздухѣ глиняное тѣсто становится твердымъ, хотя и легко подвергается растиранію; оно оказывается тѣмъ тверже, чѣмъ больше его пластичность. При этомъ оно подвергается усадкѣ т. е. объемъ его уменьшается и притомъ тѣмъ болѣе, чѣмъ глина пластичнѣе. При быстромъ высыханіи можетъ произойти образованіе трещинъ и искривленіе формы. Еще большей, чѣмъ усадка при сушкѣ, является усадка при обжигѣ, которая тѣмъ больше, чѣмъ жирнѣе глина, чѣмъ выше температура и продолжительнѣе время обжига; усадка при обжигѣ можетъ доходить до 20% линейной усадки. Жженая глина, а также песокъ употребляются какъ примѣси къ сильно пластическимъ глинамъ для уменьшенія ихъ усадки. Надобно впрочемъ замѣтить, что между пластичностью и степенью усадки не существуетъ строгаго параллелизма.

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 тѣмъ выше, чѣмъ болѣе ея составъ приближается къ чистому каолину и чѣмъ выше содержаніе глинозема. Съ другой стороны огнеупорность понижается вслѣдствіе присутствія различныхъ примѣсей, „плавней“, т. е. основныхъ окисловъ, которые даютъ легкоплавкіе двойные силикаты и обуславливаютъ большее или меньшее спеканіе глины, т. е. частичное наполненіе поръ твердаго глинянаго скелета расплавленными двойными силикатами. Большое количество плавней ведетъ къ образованію капель и затѣмъ расплав-

ленію всей массы. Вообще огнеупорность тѣмъ ниже, чѣмъ болѣе какъ число, такъ и процентное содержаніе примѣшанныхъ къ глинѣ основныхъ окисловъ.

По Бишофу и Рихтеру точка плавленія каолина одинаково понижается при прибавленіи эквивалентныхъ количествъ плавней: 20 частей $MgO=28$ ч. $CaO=53$ ч. $Fe_2O_3=47K_2O$; такимъ образомъ при равномъ процентномъ содержаніи магnezія производитъ наибольшее, а окись желѣза и кали наименьшее пониженіе точки плавленія каолина. Кремнекислота также понижаетъ точку плавленія каолина, но въ глинахъ, содержащихъ плавни, она наоборотъ повышаетъ ее (по большей части). Чистая окись алюминія, если ее примѣшать къ каолину, повышаетъ его точку плавленія.

Надобно впрочемъ замѣтить, что степень огнеупорности не всегда соотвѣтствуетъ высотѣ точки плавленія и что вообще для глинъ не наблюдается постоянной точки плавленія. Спеканіе и сплавленіе зависитъ существенно отъ состава ближайшихъ составныхъ частей глины и отъ формы и величины мельчайшихъ глиняныхъ частицъ, такъ что продолжительное, умѣренное нагрѣваніе можетъ также довести глину до плавленія, какъ и короткое, но сильное нагрѣваніе. Многія глины, какъ напр., глины Валлендара и даже Мюльгеймская, состоящая почти цѣликомъ изъ чистаго глинянаго вещества, спекаются уже при красномъ каленіи и сильно уплотняются, хотя плавленію они не подвергаются даже при сильномъ бѣломъ каленіи, между тѣмъ другія глины вкорѣ послѣ спеканія спадаются и плавятся.

Для опредѣленія огнеупорности глинъ Бишофъ устроилъ шкалу изъ 7 естественныхъ „нормальныхъ“ глинъ, во главѣ которой стоятъ сланцевая глина изъ Альтвассера и Цетлицкій каолинъ; точка плавленія ихъ совпадаетъ приблизительно съ точкой плавленія платины.

Зегеръ, смѣшивая отмученный цетлицкій каолинъ съ полевымъ шпатомъ, кварцомъ, мраморомъ (и окисью желѣза), приготовилъ рядъ смѣсей, точка размягченія которыхъ понижается съ возрастаніемъ содержанія въ нихъ плавней. Изъ этихъ смѣсей, употребляемыхъ въ качествѣ глазури, составлены Зегеронскіе нормальные *кегли* № 1—35, небольшие острые тетраэдры, примѣняемые какъ пирометры (см. стр. 10).

Составъ ихъ (молекулярный) слѣдующій:

Номеръ кегля	Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	Темп. размягченія
35	1	2	—	—	1775°
28	1	10	—	—	—
20	1	10	0,180	0,077	1700°
15	1	10	0,333	0,133	1555°
10	1	10	0,70	0,30	1410°
5	1	10	1,40	0,60	1270°
1	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6Al_2O_3 \\ 0,4Fe_2O_3 \end{array} \right.$	8	1,40	0,60	1150°

Изъ вышесказаннаго явно слѣдуетъ, что эти кегли не пригодны для абсолютныхъ измѣреній температуры, но для полученія относительныхъ температурныхъ данныхъ (въ особенности въ керамикѣ) они являются въ высшей степени удобными и находятся въ общемъ употребленіи.

Классификація глинъ. Различаютъ слѣдующіе типы глинъ (не ограниченные кощечно рѣзкими предѣлами):

а) *Каолины* или *фарфоровыя глины*, цвѣта отъ бѣлаго до сѣраго, при обжиганіи же чисто бѣлаго, мало пластичны; содержатъ часто въ значительномъ количествѣ примѣсь кварца и полевого шпата; рѣдко являются въ совершенно чистомъ состояніи и тогда отличаются очень высокой огнеупорностью и пористостью въ обожженномъ состояніи. Матеріалъ для твердаго фарфора. Встрѣчаются рѣдко.

б) *Огнеупорныя глины*, изъ вторичныхъ мѣсторожденій, болѣе или менѣ окрашенныя, при обжигѣ получаютъ бѣлый, сѣрый, желтый до

краснаго цвѣтъ. Пластичны, спекаются, но не плавятся при бѣломъ каленіи. Матеріаль для огнеупорныхъ камней (шамоттъ) и кирпичей, газовыхъ ретортъ, каменнаго товара и наилучшихъ сортовъ фаянса. Достаточно распространены въ природѣ и очень цѣнятся.

с) *Горшечныя и кирпичныя глины*, сильно загрязненныя посторонними примѣсями, а именно SiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гипсомъ, щелочными солями и органическими веществами; окраска ихъ отъ желтаго до бурога цвѣта, также сѣрватая и зеленоватая, при обжиганіи же въ большинствѣ случаевъ красная или желтоватая; онѣ пластичны, легко спекаются и плавятся. Представляютъ матеріаль для низшихъ сортовъ фаянса, горшечной посуды, стѣнныхъ плитокъ, печныхъ кафель, кирпичей, трубъ и т. д.; весьма распространены. Среди этихъ глинъ различаютъ еще глинистый мергель (при большомъ содержаніи извести), лесъ, суглинокъ, илистую глину и т. д. Глины, относящіяся къ группамъ b и c называются *пластичными* глинами въ противоположность малопластичнымъ каолинамъ.

Другіе сорта глины: сукновальная глина (обладающая способностью сильно впитывать въ себя жиры и потому употребляемая при валяніи шерсти), квасцовая глина (въ производствѣ квасцовъ), соляная глина, битуминозная глина, охра (окрашена въ красный цвѣтъ окисью желѣза, имѣетъ значеніе какъ минеральная краска) не употребляются въ керамикѣ, за исключеніемъ послѣдней.

Печи для обжиганія глиняныхъ издѣлій.

На ряду съ самими примитивными напольными печами на практикѣ приѣняются весьма совершенно устроенныя кольцевыя печи и печи съ газовымъ отопленіемъ.

1) *Періодически работающія печи.*

Напольныя печи для кирпичей. Кирпичи складываютъ слоями въ видѣ пирамиды на возмозъ воздухъ и покрываютъ снаружи слоемъ глины; въ оставленныхъ между кирпичами каналахъ сжигаютъ твердое топливо. *Стѣнныя* печи представляютъ собою четыре, сложенные изъ кирпича, стѣны, между которыми накладываются и обжигаются кирпичи. Подобныя печи устраиваются на практикѣ для выдѣлки самого простаго сорта кирпичей въ случаѣ временной въ нихъ надобности.

Пламенные печи состоятъ изъ отдѣленныхъ другъ отъ друга сожигательнаго (топки) и нагревательнаго пространства; они служатъ для обжиганія обыкновенныхъ глиняныхъ товаровъ, трубъ, посуды, а также тонкаго фарфора. По Мендгейму различаютъ печи: 1) съ *восходящимъ* пламенемъ (рис. 98), въ которыхъ топочные газы изъ А и А₁, 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 С въ дымовую трубу В; 2) печи съ *нисходящимъ* (обратнымъ) пламенемъ (рис. 99), въ которыхъ пламя сначала ударяется въ сводъ печи и, равномерно отражаясь отъ него, спускается внизъ, проходя черезъ печь и поступаетъ въ дымовую трубу В; наиболѣе высокая температура царствуетъ въ верхней части печи и хотя находящіеся тамъ глиняныя издѣлія накалены до размягченія, но на нихъ не давить грузъ другихъ предметовъ и потому они мало измѣняютъ свою форму. Въместо того чтобы пламя, какъ это показано на рисункѣ, поступало въ печь съ боковъ, можно впускать его снизу по серединѣ или со всѣхъ четырехъ угловъ печи для того, чтобы достигнуть равномернаго обжига. Печи, въ которыхъ тяга пламени происходитъ главнымъ образомъ въ горизонтальномъ направленіи (рис. 100), извѣстны подъ именемъ *Кассельскихъ* печей и весьма распространены на практикѣ. Нагревательное пространство значительно вытянуто въ длину и потому распределеніе въ немъ температуры весьма неравномерно въ

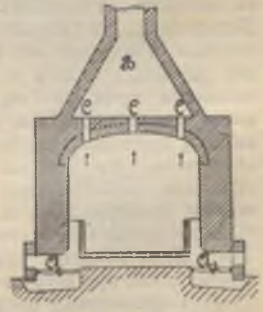


Рис. 98.

особенности, когда употребляют топливо съ короткимъ пламенемъ; поэтому для такихъ печей наиболее пригодно древесное топливо. Для повыше- ния температуры въ концѣ печи черезъ боковыя отвер- стія вдвигаютъ въ печь деревянные бруски.

Для наилучшаго использования тепла соединяютъ вмѣстѣ нѣсколько печей такъ, что дымовые газы одной печи нагреваютъ содержимое другой. Такимъ образомъ устроены *этажнныя* (*лрусныя*) печи (рис. 101), приѣмлемыя на королевской фарфоровой мануфактурѣ въ Бер- линѣ для обжига фарфора. Въ нижнемъ отдѣленіи, которое обогревается нисходящимъ внизъ пламенемъ изъ семи боковыхъ каменноугольныхъ топковъ (топочные газы входятъ сзади кругообразнаго порога НН, и поднимаются вверхъ), царствуетъ наивысшая температура — „большой огонь“, при которомъ происходитъ окончательный (вто- рой) обжигъ фарфора; въ среднемъ отдѣленіи, обогревае- момъ газами, выходящими изъ отдѣленія А черезъ КЛ, происходитъ первоначальный обжигъ не глазурированнаго фарфора; верхнее же отдѣленіе (вѣнецъ) служить для обжига капселей.

Раньше для фарфорообжигательныхъ печей поль- зовались исключительно древеснымъ топливомъ, которое сожигалось въ такъ называемыхъ *пультовыхъ* топкахъ; въ этихъ топкахъ дрова загружаются безъ рѣшетки и пламя отъ нихъ направляется внизъ, причемъ благодаря доступу снизу воздуха горѣніе происходитъ безъ дыма. Въ настоящее время въ большинствѣ случаевъ приѣмляютъ каменноугольныя топки; въ тѣхъ же случаяхъ, гдѣ приходится обжигать раз- рисованныя издѣлія (не въ муффеляхъ), какъ напр. Зегеронскій фарфоръ, пользуютя только пультовыми древесными топками. Для ускоре- ния охлаждения печи по окончаніи обжига, устроены каналы О, по которымъ проходитъ воздухъ. Печи эти потребляютъ большое ко- личество топлива.

Муфельныя печи употребляются въ кера- микѣ исключительно для обжига разрисован- ныхъ издѣлій.

2) Непрерывно дѣйствующія печи.

Весьма употребительными въ керамикѣ являються *кольцевыя* Гофмановскія печи, кото- рыя первоначально были предназначены для обжига кирпича; въ настоящее время кир- пичи обжигаются почти исключительно въ кольцевыхъ печахъ.

Въ послѣднее время весьма распростране- ны на практикѣ кольцевыя Гофмановскія печи съ газовымъ отопленіемъ по системѣ Эшериха (Зигерсдорфъ въ Силезіи). По устройству эти пе- чи мало отличаются отъ Гофмановскихъ печей; вся разница состоитъ въ томъ, что въ верти- кальныхъ печныхъ шахтахъ, предназначае- мыхъ обыкновенно для засыпки угля, помѣ- щаются желѣзныя трубы съ многочисленными отверстиями, въ которые проводится горячій газъ изъ газопроводной трубы, лежащей па печи и сообщающейся съ генераторомъ, и за- тѣмъ поступаетъ въ соответственную камеру. Такія печи Эшериха служатъ для обжига высшихъ сортовъ огнеупорныхъ кирпичей; производство, при такой системѣ печей, обходится довольно дорого.

Гофмановская печь послужила также образцомъ для устройства *газовой камерной* печи Мендгейма, въ которой вмѣсто сложнаго канала находится цѣлый рядъ отдѣль- ныхъ камеръ; такое устройство позволяетъ болѣе рациональное перемѣшиваніе горячаго газа съ воздухомъ и болѣе равномерное распреде- леніе тепла по отдѣльнымъ камерамъ. На

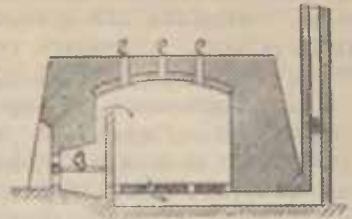


Рис. 99.

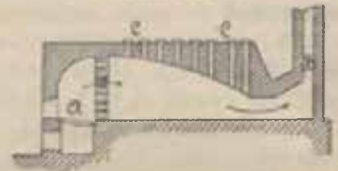


Рис. 100.

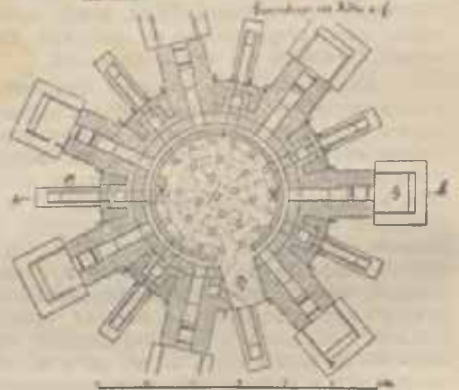
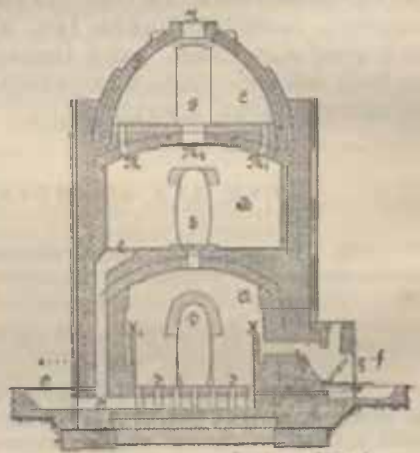


Рис. 101.

рисункахъ 102—104 изображена такая камерная печь Мендгейма съ газовымъ отопленіемъ 18-камеръ. Камеры эти въ большинствѣ случаевъ имѣютъ форму сундука и соединяются кругообразно другъ съ другомъ при помощи каналовъ *klm*: кромѣ того подъ подошъ этихъ камеръ расположены двѣ системы каналовъ, окалчивающихся многочисленными отверстиями, изъ которыхъ одна система *gh* (рис. 102), служитъ для поступающаго горячаго газа, а другая *i* для воздуха,



Рис. 102.

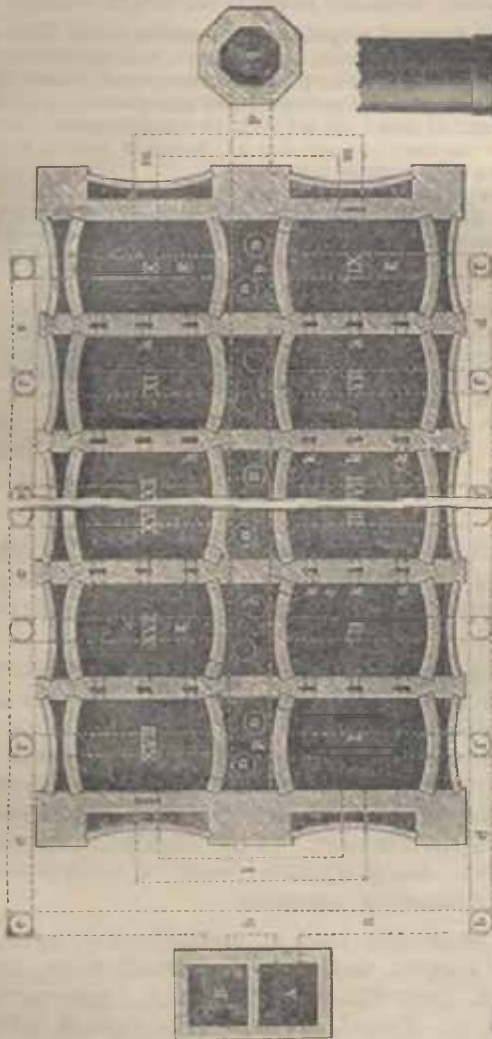


Рис. 103.



Рис. 104.

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, *rs*—сушильные каналы. Генераторный газъ, образующійся въ двухъ генераторахъ АВ, можетъ поступать въ отдѣльныя камеры по подземнымъ каналамъ *abde* 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 отверстие t , проходитъ по каналамъ kl черезъ подвергшіяся уже обжиганію камеры XVII, XVIII, I до VII, охлаждая ихъ и вмѣстѣ съ тѣмъ нагреваясь; раскаленные 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 такому въ Гофмановской кольцевой печи.

Мейдгеймовскія газовыя печи служатъ между прочимъ для обжиганія фарфора. Производство равномѣрнаго и невліяющаго на глазури обжига представляло всегда большія затрудненія, но ихъ удалось устранить въ этихъ печахъ. Обжиганіе простыхъ кирпичей въ такихъ газовыхъ печахъ обходится слишкомъ дорого, но ихъ примѣняютъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ требуется высокая температура, а именно при обжиганіи шамотовыхъ издѣлій, клинкеровъ, глиняныхъ трубъ, стронцианита, и т. д. вообще во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда благодаря особенностямъ матеріала требуются небольшія колебанія въ доступѣ горячаго газа.

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. Поступающіе въ печь сырые кирпичи предварительно прогреваются уходящими изъ канала печными газами, передвигаясь къ нимъ на встрѣчу; въ опредѣленномъ мѣстѣ по серединѣ канала происходитъ сожиганіе твердаго топлива или же вводится горячій газъ, съ

другого же конца канала входитъ воздухъ, потребный для сожженія и нагреваемый по пути слоемъ, выѣзжающихъ изъ печи, готовыхъ кирпичей. Платформы для кирпичей представляютъ собою плоскіе желѣзные ящики, загнутые края которыхъ входятъ въ наполненные пескомъ желоба a рис. 105 (песочный затворъ), вслѣдствіе чего нижняя часть платформы (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 довольно ограниченнымъ. Чаще ихъ примѣняютъ въ нѣсколько измѣненной формѣ для болѣе низкихъ температуръ, требующихся напр. при сушеніи.



Рис. 105.

Классификація глиняныхъ издѣлій.

По наружному виду глиняныя издѣлія можно было бы раздѣлить на бѣлыя и цвѣтныя, или на глазурованныя и неглазурованныя, но техническій характеръ этихъ издѣлій лучше выражается въ слѣдующей классификаціи:

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 чертитъ его. Для обжига его требуется высокая температура. Если продуктъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ, то его называютъ фарфоромъ; его всегда покрываютъ слоемъ глазури. Неглазурованныя бѣлыя издѣлія называются *бисквитомъ*; тѣ-же издѣлія, которыя болѣе или менѣе окрашены, какъ безглазурныя, такъ и глазурованныя (соляная глазурь), называются *каменнымъ товаромъ*.

В) Глиняныя издѣлія съ *мало или совсемъ 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 низкой температурѣ. *Фаянсовыя* издѣлія или бѣлаго цвѣта или же окрашены въ сѣрый или желтый цвѣтъ, обыкновенная же горшечная посуда состоитъ изъ сильно окрашенной массы. Глазурь, безусловно необходимая для этихъ издѣлій, такъ какъ она дѣлаеетъ ихъ непроницаемыми для жидкостей, плавится при болѣе низкой температурѣ и въ большинствѣ случаевъ содер-

жить свинецъ. Не глазуруются такія пористыя издѣлія, какъ глиняныя трубы, терракотовые кирпичи, цвѣточныя горшки и т. д.

Между обѣими группами собственно говоря не существуетъ рѣзкой границы, такъ какъ имѣются многочисленныя 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.

Смотря по назначенію, глиняныя издѣлія можно раздѣлить на двѣ группы А) — сосуды (посуда, художественныя издѣлія) и В) — строительные матеріалы.

И з д ѣ л я с о с п л о ш н ы м ь ч е р е п к о м ь .

Ф а р ф о р ь .

Фарфоровыя издѣлія представляютъ собой высшій сортъ глиняныхъ издѣлій; черепокъ ихъ есть спекшаяся масса, въ которой поры расплавленнаго глиняного 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 основная масса существенно состоитъ изъ каолина, покрытаго 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: бисквиль, паріанъ, статуетный фарфоръ.

Т в е р д ы й ф а р ф о р ь .

Черепокъ состоитъ главнымъ образомъ изъ каолина, глазурь же изъ полевого шпата. *Сырые матеріалы.* 1) *Каолинъ*. Главныя мѣсторожденія 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-Ирье около Лиможа (гнейсоваго, пегматитоваго происхожденія, перерабатывается на заводахъ въ Севрѣ и Лиможѣ), Цетлицъ около Карлсбада, Амбергъ, Нассау, Корнваллисъ (изъ гранита), Китай, Япоція, Сѣверная Америка (сравни стр. 215). 2) *Полевой шпатъ*: 6SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , какъ напр. Норвежскій, содержащій $64,3\%$ SiO_2 ; $19,4\%$ Al_2O_3 ; $0,14\%$ Fe_2O_3 ; $0,35\%$ MgO ; $12,9\%$ K_2O ; $2,1\%$ Na_2O и $0,6\%$ потери при прокаливаніи; по формулѣ же требуется $64,8\%$ SiO_2 ; $18,3\%$ Al_2O_3 ; $16,9\%$ K_2O . — 3) *Кварцъ*, бѣлый песокъ, кремень. — 4) *Известковый шпатъ*, мѣль, магнезитъ, а также гипсъ для глазури. — 5) *Фарфоровый бой* (иногда).

Приготовленіе фарфоровой массы. Смотря по свойствамъ каолина къ нему въ качествѣ плавней примѣшиваютъ большія или меньшія количества полеваго шпата и кварца; полевой шпатъ представляетъ собой болѣе активный плавень (флюсъ). Относительныя количества, въ которыхъ смѣшиваются составныя части фарфоровой массы, берутъ соотвѣтственно

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. Разчетъ смѣси производится на глиняное вещество, кварцъ и полевоы шпаты. На Берлинскомъ заводѣ для обыкновеннаго фарфора берутъ смѣсь 100 ч. Зенцевицкаго каолина, 30 ч. полевого шпата, безъ прибавки кварца, такъ какъ въ каолинѣ послѣдній содержится въ достаточномъ количествѣ и кромѣ того прибавляютъ Цетлицкаго каолина (стр. 216); смѣсь эта содержитъ 55% глинянаго вещества, 22,5 кварца и 22,5 полевого шпата. 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 Ирре, весьма богатый полевымъ шпатовъ, нуждается въ прибавкѣ только одного кварца.

По Зегеру масса для изготовленія европейскаго твердаго фарфора состоитъ изъ 42—66% глинянаго вещества, 17—37% полевого шпата и 12—30% кварца съ содержаніемъ 53—67% SiO_2 и 23—29% Al_2O_3 . Массы, содержащія меньшія количества глинозема, даютъ мягкій фарфоръ (стр. 228). Масса, составленная изъ чистой кремнекислоты, глинозема, щелочи и т. д., взятыхъ въ соответственныхъ фарфоровой массѣ количествахъ, не даетъ фарфора, а легкоплавкую 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 глазури составляютъ изъ полевого шпата, каолина, кварца и мрамора по формулѣ 90SiO_2 , $9 \text{Al}_2\text{O}_3$, 6CaO , 3MgO , $1 \text{K}_2\text{O}$, (мраморная глазурь, раньше гипсовая глазурь). Чѣмъ болѣе въ массѣ содержится кварца, тѣмъ болѣе 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 глазурь 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, несодержащія глинозема и богатая известью, глазури легко отскакиваютъ отъ фарфоровой массы. Далѣе глазурь должна быть блестящей, хорошо плавкой и прозрачной; въ ней не должно содержаться пузырьковъ и пятенъ, а по твердости она должна превосходить сталь.

Каолинъ подвергается отмучиванію, для отдѣленія отъ него неразложившейся горной породы; полевоы шпаты и кварцъ прокалываютъ 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

атмосферѣ) по возможности до суха. Затѣмъ массу уплотняютъ, освобождаютъ отъ воздушныхъ пузырьковъ и тщательно перемѣшиваютъ, подвергая ее продолжительному мятью, послѣ чего оставляютъ гноиться подъ водою на нѣсколько мѣсяцевъ; вслѣдствіе этого масса, развѣива небольшое количество SH_2 , 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 распространенъ обычай гноенія глины втеченіе многихъ 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 въ движеніе или ногами или же при помощи двигателя. Формованіе на этомъ кругѣ производится отъ руки, а также при помощи латуныхъ шаблоновъ (соответствующихъ профилю формуемаго предмета); такимъ путемъ формуютъ круглые, а также овалныя (при посредствѣ эллиптически вращающихся овалныхъ машинъ) сосуды, или же сперва грубо формуютъ предметъ на гончарномъ кругѣ, а затѣмъ помѣщаютъ его въ формы изъ гипса или изъ пористой обжженной глины, надавливая массу влажною 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 приобрѣтаютъ твердость. Сложныя 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*, жидкаго глиняного тѣста консистенціи густыхъ сливокъ; знаменитыя Мейсенскія фарфоровыя бездѣлушки склеены изъ массы отдѣльныхъ, приготовленныхъ въ гипсовыхъ формахъ, частей. Многіе предметы изготовляются одной ручною формовкой. При формованіи весьма важно равномерно надавливать на глиняную массу; отъ несоблюденія этого правила проявляется нѣкій 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., совершенно прямая ручка кувшина послѣ обжиганія оказывается искривленною 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, помѣщаютъ въ печь и подвергаютъ первому обжигу при красномъ каленіи около 700° — 800° съ цѣлью придать ему достаточную прочность и пористость для покрытія глазурью и послѣ этого издѣліе глазуруютъ. Тонко измелъченная глазурная смѣсь разбавляется съ водою въ густую жидкость, въ которую и погружаютъ обожженное фарфоровое издѣліе, при чемъ на него садится слѣй глазури той или другой толщины, смотря по консистенціи жидкой глазури, продолжительности погруженія и пористости фарфороваго черека.

Послѣ высушиванія издѣлія подвергаются главному обжигу въ большомъ огнѣ фарфоровыхъ печей или въ газовой камерной печи (стр. 220) около 1600° , ниже точки плавленія платины; для болѣе тонкихъ сортовъ по прежнему предпочитаютъ старыя фарфоровыя печи на древесномъ топливѣ (стр. 220). Для того, чтобы предохранить фарфоръ отъ загрязненія печной золою и пылью, его какъ при первомъ, такъ и при второмъ обжигѣ помѣщаютъ въ *капсели* изъ огнеупорной глины (рис. 106), которыя формуютъ 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 13% линейной усадкѣ, причѣмъ $\frac{1}{4}$ усадки происходитъ при первомъ обжигѣ, а $\frac{3}{4}$ при второмъ обжигѣ), его помѣщаютъ въ капсели на кружокъ изъ подвергнувшейся уже обжиганію глины съ одинаковою степенною усадкѣ; въ мѣстѣ соприкосновенія съ издѣліемъ ещцаютъ глазурь, чтобы оно не приплавилось къ кружку (характерная особенность фарфоровыхъ издѣлій—отсутствіе глазури въ нѣкоторыхъ пунктахъ). 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 слѣдятъ черезъ особыя окошки въ печи и при помощи вынимаемыхъ изъ печи пробъ; глазурь должна



Рис. 106.

вполнѣ расплавиться. Продолжительность глазуриго обжига равняется приблизительно 24 часамъ, при чемъ на одну часть фарфора требуется отъ 1,5 до 3 частей каменнаго 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, вполнѣ 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, полевої же шпаты оказываются отчасти прореагировавшимъ съ каолиномъ. Вполнѣ обожженный черепокъ представляетъ собою сильно остеклованную массу, внутри которой включены (по Вагнеру), между прочимъ, маленькія иглы $Al_2O_3, 3SiO_2$.

Живопись по фарфору и украшеніе фарфора. Краски, примѣняемыя для живописи по фарфору, представляютъ собою въ большинствѣ случаевъ *глухія* (*опакковыя*) стекла, нанесенныя на издѣліе весьма тонкимъ слоемъ. Различаютъ: *подглазурныя* краски, или краски *большаго огня* и *муффельныя* или *эмалевыя* краски. Первые наносятся на черепокъ подъ глазурь и подвергаются вмѣстѣ съ глазурью обжигу въ большомъ огнѣ. Онѣ очень прочны, весьма блестящи и по большей части слегка расплывчаты; 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 малымъ блескомъ. Къ сожалѣнію, число подглазурныхъ красокъ, переносящихъ безъ измѣненія высокую температуру и восстановительную атмосферу большаго огня, незначительно; къ этому присоединяется еще то обстоятельство, что всѣ красящія металлическіе окислы представляютъ собою хорошіе плавни, которые вліяютъ на тугоплавкость твердаго фарфора. Вслѣдствіе этого живопись на фарфорѣ пользуется преимущественно муффельными красками, которыя можно получить во всевозможныхъ оттѣнкахъ.

На Берлинскомъ и Мейсенскомъ фарфоровыхъ заводахъ половина персонала состоитъ изъ рисовальщиковъ.

Наилучшей *подглазурной* краской можно считать кобальтовую синюю, извѣстную уже давно китайцамъ и примѣнявшуюся во всѣ времена, но она можетъ испаряться и сильно расплывается; вслѣдъ за ней можно поставить окись хрома для зеленой и красной красокъ, а также закись урана для черной. На Мейсенскомъ заводѣ, безусловно выдающемся своими красками большаго огня, употребляется еще желтая изъ окиси урана, красная мѣдная и многія другія. Металлическіе окислы смѣшиваютъ съ обыкновенной глазурью и рисуютъ ими по черепку. Подглазурныя краски въ сущности болѣе пригодны для покрытія всего издѣлія слоемъ окрашенной глазури, чѣмъ для собственно живописи по фарфору.

Эмалевыя или *муффельныя* краски суть окрашенныя свинцовыя стекла, въ которыхъ окрашивающіе ихъ окислы болѣе суспендированы, чѣмъ растворены. Окиселъ сплавляютъ съ *флюсомъ*, который обыкновенно 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 скинндаромъ или лавендовымъ масломъ, рисуютъ по глазури. Упомянутыя жидкости по испареніи не должны оставлять частицъ угля. Обыкновенно сырыя краски имѣютъ тотъ же самый оттѣнокъ, который потомъ проявляется послѣ обжига.

Для *синей* краски также употребляется кобальтовая синяя, сплавъ 1 ч. Co_2O_3 (или CoCO_3), 2 ч. ZnCO_3 и 5 ч. флюса; цинкъ вообще служить, какъ сохраняющее оттъпокъ краски вещество. Для *зеленаго* цвѣта употребляются хромовая и мѣдная зеленая краски, послѣдняя менѣе постоянна и легко расплывается. *Желтый* цвѣтъ даютъ сурьянокислый свинецъ, а также окись титана и окись урана. Для *красножелтаго*, мясенаго, кирпичнаго, кровавокраснаго и краснубораго употребляють окись желѣза, цвѣтъ которой весьма различенъ въ зависимости отъ способа ея приготовления; при прибавленіи желтой и другихъ красокъ получаются различныя 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 касіевъ пурпуръ, т. е. смѣсь осажденнаго металлическаго золота съ окисью олова; вмѣсто окиси олова можно такъ же образомъ готовить осадки металлическаго золота съ окисью алюминія, окисью магнія и другими металлическими окислами (золото въ тонкихъ листочкахъ просвѣчиваетъ зеленымъ цвѣтомъ, а въ еще болѣе тонкихъ красно-фіолетовымъ, ср. стр. 210). Прибавленіе серебра даетъ болѣе темныя оттѣнки. Для краснаго цвѣта примѣняютъ также особую красную краску (Pinkfarbe), хромовокислую окись олова.

Золоченіе фарфора производится по двумъ способамъ: огненное золоченіе состоитъ въ нанесеніи на фарфоръ осажденнаго (изъ концентрированнаго раствора хлорнаго золота при помощи раствора сѣрнистой кислоты) металлическаго золота, смѣшаннаго съ окисью висмута и масломъ и въ послѣдующемъ затѣмъ обжиганіи и полировкѣ; плавящаяся V_2O_5 прикрѣпляетъ золото на глазурь, блескъ же пріобрѣтается только послѣ полированія. Менѣе прочно, но гораздо дешевле золоченіе *жидкимъ блестящимъ золотомъ*; къ 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 *серебрения* само серебро мало пригодно, такъ какъ оно легко выгораетъ или даетъ налеты; лучшіе эффекты достигаются употребленіемъ смѣси порошковатыхъ золота и платины, при чемъ платина вполне покрываетъ цвѣтъ золота.

Обжиганіе разрисованныхъ издѣлій производится въ четырехугольныхъ муфельныхъ съ вынимающейся передней стѣнкой, наблюдательнымъ отверстіемъ и вытяжной трубой для испаряющагося масла. Нагрѣваніе производится снаружи при помощи древеснаго или газоваго топлива, причемъ 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 каплями на глазурь, закрѣпляя ихъ на промежуточною слой золота, или же получаютъ рельефы на золотѣ, гальванопластически усиливая ихъ мѣдью и затѣмъ разрисовывая. Знаменитые просвѣчивающіе рельефы *rate-sur-rate*, напоминающіе камни, изготовляютъ, нанося массу на цвѣтній грунтъ (подглазурный 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 волосяныхъ трещинъ; трещины эти получаются, если между массой и глазурью нанести слой известковыхъ соединеній.

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, какъ глазурованный, такъ и неглазурованный въ послѣднее время получилъ цѣлый рядъ примѣненій въ техническихъ производствахъ; 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, чашгъ, тиглей, трубъ, эмфевиковъ, 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 обожженнаго, но сохранившаго пористость чистаго каолина.

Мягкій фарфоръ.

Издѣлія изъ мягкого фарфора изготовлялись въ Англіи и во Франціи въ концѣ 17-го вѣка и раньше, чѣмъ былъ открытъ секретъ приготовленія твердаго фарфора; въ особенности же былъ извѣстенъ своимъ мягкимъ фарфоромъ Севрскій заводъ (въ 18 вѣкѣ). Въ Англіи и въ настоящее время готовятъ исключительно мягкій фарфоръ. Современные сорта мягкого фарфора весьма разнообразны по своему составу, но вообще они бѣдны содержаніемъ глинозема и богаты кремнекислотой и другими плавнями, такъ что температура обжига ихъ лежитъ значительно ниже, чѣмъ для твердаго фарфора, а именно при 1200° — 1300° . По своему составу и свойствамъ мягкій фарфоръ приближается къ стеклу, не переносятъ рѣзкихъ измѣненій температуры и потому издѣлія изъ него въ большинствѣ случаевъ изготовляются тонкостѣнными.

Фриттовый фарфоръ Сен-Кла и Севра, приобрѣвшій широкую извѣстность подъ названіемъ стараго Севра (*pâte tendre*, 1756—1805) благодаря своимъ изящнымъ формамъ стіля рококо, своей прозрачности и блестящимъ краскамъ, совсѣмъ не содержатъ каолина и скорѣе можетъ быть отнесенъ къ стеклянымъ, а не къ фарфоровымъ издѣліямъ. Смѣсь 60 ч. песку, 21,8—селитры, 7,2— NaCl , 3,7—квасцовъ, 3,7—гипса и 3,7—сода подвергалась фриттованію для удаленія летучихъ кислотъ и къ 75 ч. такой фритты прибавлялось 17 ч. мѣла и 8 ч. известкового мергеля; небольшое количества клея или казеи придавали массѣ пластичность. Послѣ формованія издѣліе подвергалось первому обжигу, затѣмъ покрывалось свинцовой глазурью и обжигалось во второй разъ, причемъ этотъ обжигъ былъ слабѣе перваго, вслѣдствіе низкой точки плавленія свинцовой глазури. Нанесенныя на фарфоръ краски легко сплавлялись со свинцовой глазурью и отличались сильнымъ блескомъ. Производство этого фарфора представляло большія затрудненія и давало много брака ($\frac{3}{4}$), вслѣдствіе того, что благодаря летучести щелочей, составъ массы подвергался сильному измѣненію и крокъ того масса легко спадалась. Краски, какъ напр. королевская синь (Co), красная помпадуръ (Кассіевъ пурпуръ), красивые зеленныя, желтыя и другія, обжигались одновременно съ глазурью, вжигались въ нее и потому проявляли большой блескъ.

Въ настоящее время въ Севрѣ изготовляютъ мягкій фарфоръ совершенно другого состава ($80,3^{\circ}/_{0}$ — SiO_2 , $2,6^{\circ}/_{0}$ — Al_2O_3 , $13,3^{\circ}/_{0}$ CaO и $3,8^{\circ}/_{0}$ щелочей); температура обжига этой массы лежитъ при 1300° . Глазурь представляетъ собой известковую землистую глазурь.

Масса *англійскаго мягкаго фарфора* состоитъ большею частью изъ каолина и костяной золы, вслѣдствіе чего этотъ фарфоръ называется *костянымъ фарфоромъ*. Весьма часто крокъ того къ массѣ прибавляютъ пластической глины, корништона (отчасти вывѣтрившейся 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 фарфороваго завода въ Ворчестерѣ.

Обожженная масса, составленная изъ каолина, пластической глины, полевого шпата и костяной золы, носитъ названіе *паріана*, или подражающаго слоновой кости фарфора; его очень цѣняютъ за его теплый желтоватый тонъ (обусловливаемый дѣйствіемъ окислительнаго огня) и за малую прозрачность. Примѣняется онъ для изготовленія статуи и обыкновенно не подвергается глазуурованію.

Къ числу мягкихъ фарфоровыхъ издѣлій относятся многіе виды *китайскаго* и *японскаго* фарфора, какъ напр. тонкостѣнный фарфоръ „личныхъ скорлупокъ“ (*сепо*). Всѣ восточно-азиатскіе фарфоры приготовляются изъ естественныхъ фарфоровыхъ глинъ, но обыкновенно они очень богаты флюсами, полевымъ шпатомъ и кварцомъ и бѣдны глинянымъ веществомъ, такъ что благодаря низкой температурѣ обжига ихъ можно причислить къ мягкому фарфору. Обжигъ производится 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 пристаеетъ гораздо лучше, чѣмъ на твердомъ фарфорѣ, а окрашенныя свинцовыя эмали выходятъ весьма рельефно. Берлинскій фарфоровый заводъ выработалъ въ подражаніе мягкому японскому фарфору сортъ *Зегеровскаго фарфора*, масса котораго составляется изъ 25% глинянаго вещества (Летгайнская пластичная глина), 30% полевого шпата и 45% кварца; глазурь для этого фарфора имѣетъ составъ массы Зегеровскаго нормальнаго кегля $\text{N}^{\circ}4$ ($1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 8 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 известки въ глазури эквивалентными количествами красящихъ металлическихъ окисловъ, то получаютъ прозрачныя или глухія окрашенныя стекла, которыя можно наносить въ видѣ пасты; блестящая глухая красная краска изъ закиси мѣди составлена въ подражаніе китай-

ской красной. При обжиганіи фарфоровой массы въ окислительномъ огнѣ она пріобрѣтаетъ красивый кремевый цвѣтъ.

Другой сортъ Берлинскаго мягкаго фарфора представляетъ Гехтовскій фарфоръ, не содержащій кварца, но очень богатый полевымъ шпатомъ (30 ч. Цетлицкаго каолина, 10 ч. пластичной глины, 60 ч. полевого шпата); онъ очень прозраченъ и весьма устоячивъ по отношенію къ температурнымъ измѣненіямъ. Берлинскому заводу удалось, примѣняя именно мягкую фарфоровую массу, изготовлять прочныя на воздухѣ стѣнные картины изъ плитъ, съ блестящими подглазурными красками.

Каменный товаръ.

Къ числу издѣлій съ остеклованнымъ черепкомъ относятся издѣлія изъ каменнаго товара (клинкерованныя издѣлія), не просвѣчивающія какъ фарфоръ, рѣдко обладающія бѣлымъ цвѣтомъ (высокіе сорта каменнаго товара), въ большинствѣ же случаевъ окрашенные въ сѣрый, желтый и бурые цвѣта (обыкновенный каменный товаръ); обжигаютъ его также при высокой температурѣ, хотя и болѣе низкой, чѣмъ при обжигѣ твердаго фарфора. Черепокъ представляетъ твердую звонкую массу, которая не чертится сталью; она очень устоячива по отношенію къ химическимъ реагентамъ и измѣненіямъ температуры. Самые лучшіе сорта каменнаго товара дешевле, чѣмъ фарфоръ.

Къ числу вышихъ сортовъ каменнаго товара принадлежатъ весьма близкія къ фарфору издѣлія Веджвуда, которыя изготовлялись Веджвудомъ († 1795) въ Англіи, въ основанномъ имъ городкѣ Этрурїи; они пользовались большою славой, благодаря своей благородной формѣ и пластикѣ, напомилавшей античныя издѣлія; обыкновенно они не были покрыты глазурью, краски же имѣли красивый матовый тонъ. Масса для этихъ издѣлій состоитъ изъ china-clay, пластичной глины, корнштона, кремня, тяжелаго шпата, гипса и т. д. Еще и въ настоящее время эта фирма изготовляетъ издѣлія «жасперъ», сосуды съ иѣжными бѣлыми рельефами на голубомъ или коричневомъ фонѣ.

Къ числу среднихъ сортовъ каменнаго товара принадлежитъ старая Германская посуда временъ гражданскихъ войнъ въ эпоху реформациі; она въ настоящее время вновь вошла въ моду. Главнымъ образомъ изготовляются пивныя кружки и художественно украшенные сосуды, по большей частью сѣраго цвѣта съ синимъ рисункомъ и богатыми орнаментами; кромѣ того изготовляются издѣлія изъ бурой и красной каменной массы. Одна мѣстность въ Нассау (Хёръ у Кобленца) представляетъ и въ настоящее время центръ этой изстари существующей кустарной промышленности.

Материаломъ для этихъ издѣлій служатъ огнеупорныя спекающіяся глины; обжигъ производится одинъ разъ и безъ канселей, напр. въ Касельскихъ 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, такъ какъ 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 цѣнится и англійскій каменный товаръ бураго и чернаго цвѣта, производство котораго сосредоточено главнымъ образомъ въ Стафффордшайрѣ и въ Лондонскомъ предмѣстїи Ламбеттѣ (заводъ Дултона).

Въ послѣднее время производство неглазурованного каменного товара получило большой импульсъ со стороны химической промышленности; для удовлетворенія потребностей послѣдней на заводахъ Марха, Романа, Беттенгаузена, Фикентшера и Аусигскомъ изготовляются такія издѣлія, какъ конденсаціонные сосуды для кислотъ, баллоны, башни, змѣевикъ, вставки для Гловеровой башни, насосы для кислотъ, тонко пришлифованные краны, сосуды для перевозки кислотъ высотой до 2-хъ метровъ и т. д.

Сюда же можно отнести водопроводныя и сточныя трубы, обыкновенно покрытыя бурой земляной глазурью, далѣе твердыя плитки для троттуаровъ, Метлаховскія плитки, а также сильно обожженные кирпичи—*клинкера*. Изготовление „энкаустическихъ“ цвѣтныхъ плитокъ производится по Минтону прессованіемъ сухого порошка глины, (окрашенныхъ въ различный цвѣтъ, но обладающихъ одинаковой усадкой) и послѣдующимъ затѣмъ обжиганіемъ при высокой температурѣ.

Переходъ къ обыкновеннымъ горшечнымъ издѣліямъ составляетъ посуда изъ Бунцлау, глазуванная снаружи легкоплавкой, охристой, богатой щелочью (при недостаткѣ щелочи можно прибавить поташа) бурой глиной, внутри же обыкновенно покрытая бѣлой, несодержащей свинца, земляной глазурью; обжигъ производится безъ капселей при высокой температурѣ (1300°) до сильнаго спеканія.

Издѣлія съ пористымъ черепкомъ.

Фаянсъ.

Фаянсомъ въ настоящее время называютъ всякія глазурованные глиняныя издѣлія, имѣющія землястый изломъ; высшій сортъ фаянса, подражающій фарфору, представляетъ бѣлый или почти бѣлый черепокъ, покрытый прозрачной свинцовой глазурью; обыкновенный же фаянсъ представляетъ болѣе или менѣе окрашенный черепокъ, покрытый непрозрачной (глухой) бѣлой (оловянной или свинцовой), или же цвѣтной глазурью. Глазурь въ данномъ случаѣ необходима для приданія издѣлію плотности (непроницаемости), а также лучшаго вишняго вида. Фаянсъ чертится сталью, болѣе ломокъ, чѣмъ фарфоръ, но часто легко переноситъ значительныя измѣненія температуры.

Масса для высшихъ сортовъ фаянса составляется изъ пластической глины, обжигающейся съ почти бѣлымъ цвѣтомъ и огнеупорной, какъ напр. Лётгайнская глина у Мейссена, затѣмъ песку или кварца, а иногда и полевого шпата. 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 волосными 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.

Тонкія фаянсовые издѣлія обжигаются дважды въ капселяхъ, первый разъ безъ глазури при температурѣ плавленія золота, второй разъ съ глазурью при значительно болѣе низкой температурѣ. 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 большемъ 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 вълѣдствіе растрескиванія и сѣживанія 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.

Такъ какъ масса всегда имѣетъ слабо сѣрый или желтоватый тонъ, то иногда стараются достигъ бѣлизны при помощи синихъ рисунковъ, которымъ даютъ сильно расплываться или же окрашиваютъ фонъ въ кремовый цвѣтъ при помощи титановой кислоты (рутилъ).

Однимъ изъ старѣйшихъ и лучшихъ европейскихъ фаянсовъ является *итальянская маюлика* эпохи возрожденія; издѣлія эти изготовлялись изъ болѣе или менѣе окрашенныхъ глинъ, 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 люстрой (Губбіо, Дерута). Въ 17-мъ столѣтіи у состоятельныхъ классовъ была въ большомъ ходу столовая голландская посуда изъ Дельфта, 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 рынкѣ европейскимъ фарфоромъ.

Въ настоящее время изготовляется новый типъ художественныхъ фаянсовыхъ издѣлій, называемый *полуфарфоромъ* (изъ лучшаго матеріала), который вступилъ на рынкѣ въ упорную борьбу съ фарфоромъ. Изготавливаемый въ настоящее время художественная посуда, вазы и т. д., называемые также маюликой, дѣлаются большей частью изъ обыкновенной горшечной глины, но, благодаря глазури, краскамъ и орнаментнымъ украшениямъ, представляютъ большую художественную цѣнность. Такъ напр., очень цѣнятся венгерскія маюлики съ блестящими, окруженными золотымъ краемъ, цвѣтными рисунками; ихъ обжигаютъ въ капсулахъ по нѣсколько разъ и до приобрѣтенія ими значительной плотности.

Печные *кафли* и обыкновенныя *плитки для стѣнъ* представляютъ собой также фаянсъ со свинцовой или борной глазурью; если они должны быть окрашены въ бѣлый цвѣтъ, то глазури дѣлаютъ глухой прибавленіемъ „оловянной зола“. Обыкновенные сорта товара обжигаются съ глазурью только одинъ разъ, болѣе тонкіе сорта—дважды. Формованіе производится при помощи гипсовыхъ формъ; если обжигъ ведется безъ капсулей, то его надо вести на древесномъ топливѣ. Глазури для кафлей въ старыхъ 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. Глазури, 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 кислоту жидкости; такая глазурь запрещена закономъ. Глазури наносятся или погруженіемъ сухого сосуда въ жидкую глазури, или обливаніемъ его жидкой глазурью или обсыпаніемъ сухимъ порошкомъ глазури; часто до глазурованія сосудъ еще подвергается *анобажу*, покрытію тонкимъ слоемъ бѣлой или цвѣтной глиняной массы. Обжиганіе производится до расплавленія глазури, что происходитъ часто уже вначалѣ краснаго каленія.

Неглазурованный фаянсъ, терракота, употребляется для изготовленія статуэтокъ, глиняныхъ трубокъ, цвѣточныхъ горшковъ, цилиндровъ для гальваническихъ батарей, дренажныхъ трубъ и охлаждательныхъ сосудовъ для воды—*алькараза* (Испанія); послѣдніе сосуды, служащіе для охлажденія питьевой воды въ южныхъ странахъ, готовятъ изъ обожженной глины, къ которой примѣшиваютъ еще для увеличенія ея пористости уголь.

Строительные матеріалы.

Кирпичи. ¹⁾ Обыкновенные кирпичи (нормальный размѣръ въ Германіи 25×12×6,5 см., вѣсъ около 4 килограмовъ) представляютъ собой

¹⁾ Лит.: *Hewinger von Waldegg-Kayser*, Die Ziegelfabrication, 1891.—*Веберъ*, Практическое руководство по производству кирпича, черепицы и т. д. 1893.

пористыя глиняныя издѣлія, обожженныя до начала спеканія. Употребляемая для изготовленія ихъ глина содержитъ по большей части значительныя количества желѣза и извести, но въ ней должны отсутствовать большіе куски гравія, известняка, гипса, колчедана и т. д., такъ какъ они сильно уменьшаютъ прочность кирпичей; содержаніе порошковой CO_2Ca даже до 25% является безвреднымъ. Весьма часто для приданія глинѣ пластичности и однородности ее оставляютъ вылеживаться на зиму или на лѣто или же погружаютъ ее въ воду, затѣмъ подвергаютъ мятью и прессуютъ въ кирпичедѣлательныхъ машинахъ, изъ которыхъ она выходитъ черезъ особое отверстие въ видѣ безконечнаго пласта, разрѣзаемого проволокой на отдѣльные кирпичи. Обжиганіе почти исключительно производится въ Гюфмановскихъ кольцевыхъ печахъ, или же въ напольныхъ печахъ около 1000° .

Изготовленіе облицовочныхъ камней, кирпичей для фурменныхъ стѣнокъ, полахъ кирпичей, а также лучшихъ сортовъ черепицы для крышъ производится съ большей тщательностью; издѣлія эти должны быть подвергнуты болѣе высокому обжигу и обладать опредѣленнымъ цвѣтомъ; весьма часто ихъ еще и глазуруютъ. Гюфманъ въ Зигерсдорфѣ для изготовленія этихъ издѣлій употребляетъ смѣсь различныхъ сортовъ глины, предварительно подвергнувъ ихъ сушкѣ, просѣванію и измельченію въ дезинтеграторахъ; обжигъ производится въ 6 печахъ Гюфмана и Эшериха (стр. 170 и 220) приблизительно при 1300° . Такіе сильно обожженные кирпичи называются *клинкерами* и служатъ напр. для мощенія троттуаровъ.

Обожженные кирпичи обыкновенно окрашены окисью желѣза въ красный цвѣтъ; желтая окраска появляется въ случаѣ небольшого содержанія желѣза или же, когда на ряду съ желѣзомъ содержится много извести. При сильной прокалкѣ окраска получается болѣе темной, въ особенности въ восстановительномъ огнѣ, обуславливающимъ образованіе закисью окиси желѣза и связанную съ этимъ сѣрую или черную окраску массы. Изготовленіе черныхъ кирпичей производится еще легче, если послѣдніе покрыты желѣзной глазурью и обжигать при ограниченномъ доступѣ воздуха въ восстановительномъ огнѣ. Глазурь для этихъ издѣлій берется земштал или свинцовая; обжиганіе глазурованныхъ издѣлій производится при болѣе низкой температурѣ въ особыхъ печахъ.

Образованіе весьма не желательныхъ бѣлыхъ выфѣтровъ на кирпичахъ происходитъ въ большинствѣ случаевъ благодаря присутствію сѣрнокислыхъ солей, которыя или содержатся въ глинѣ, или же образуются при дѣйствіи сѣрнистой кислоты печныхъ газовъ. Кроме 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. Погруженіе кирпичей передъ кладкой въ растворъ хлористаго барія, или прибавка при обжигѣ углекислаго барія только отчасти устраняетъ этотъ недостатокъ; гораздо лучше результаты можно было бы получать болѣе тщательной обработкой глины, путемъ напр. долгаго зимованія и т. д., что къ сожалѣнію въ послѣднее время обыкновенно не практикуется.

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, отопляемой 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. Устойчивыми по отношенію къ основнымъ веществамъ, какъ напр. цементъ, являются основные же матеріалы, по отношенію же къ расплавленному стеклу—кислые, богатые содержаніемъ кремнекислоты, матеріалы. Въ виду этого для различныхъ цѣлей употребляются и различнаго состава огнеупорные матеріалы.

Наиболѣе употребительное нейтральное огнеупорное вещество есть чистая глина, называемая въ обожженномъ видѣ *шамоттомъ*, который тѣмъ болѣе огнеупоренъ, чѣмъ болѣе онъ приближается по составу къ каолину и чѣмъ менѣе онъ содержитъ основныхъ окисловъ (см. стр. 218).

Во главѣ такихъ глинъ можно поставить Цетлицкій каолинъ, но такія, обжигающіяся съ бѣлымъ цвѣтомъ, фарфоровыя глины слишкомъ дороги для огнеупорныхъ издѣлій. Весьма цѣнныя огнеупорныя глины встрѣчаются въ Германіи около Валлендара и Мюльгейма (почти чистая глина), около Кобленца, въ Гроссальмеродѣ (Гессенъ), въ Пассау и Клингенбергѣ (Баварія), въ Геттенлейделгеймѣ, въ Саарау (Силезія), въ Бризенѣ (Моравія); весьма цѣнными также считаются англійскія глины изъ Статуриджа и Гаркирна.

	Валлендаръ	Мюльгеймъ	Саарау	Гаркирнъ.	
SiO ₂ {	химически связанная	43,9% . . .	45,6% . . .	38,3% . . .	39,6
	песокъ	5,7 » . . .	1,9 » . . .	4,4 » . . .	4,7
Al ₂ O ₃	36,3 » . . .	36,1 » . . .	35,7 » . . .		36,0
CaO	1,6 » . . .	0,2 » . . .	слѣды » . . .		0,4
MgO	1,2 » . . .	0,7 » . . .	— » . . .		0,9
Fe ₂ O ₃	1,2 » . . .	2,7 » . . .	1,0 » . . .		1,0
K ₂ O(+Na ₂ O)	0,5 » . . .	1,0 » . . .	1,1 » . . .		1,6
H ₂ O и орган. вещества	9,5 » . . .	11,8 » . . .	19,5 » . . .		15,0
	99,9% ⁰ / ₀	100,0% ⁰ / ₀	100,0% ⁰ / ₀		99,2

Многія глины, несмотря на большое содержаніе кремнекислоты, тѣмъ не менѣе огнеупорны; ихъ называютъ «кислыми» или «тощими» въ противоположность «жирнымъ», богатымъ содержаніемъ глинозема, глинамъ, называемымъ также «основными».

Для стеклоплавильныхъ горшковъ употребляютъ огнеупорныя, съ большимъ содержаніемъ кремнекислоты, глины, для цементныхъ же печей напротивъ глины огнеупорныя, но съ большимъ содержаніемъ глинозема. Жирныя глины сами по себѣ не совѣмъ пригодны для переработки, благодаря сильной усадкѣ, вслѣдствіе чего къ нимъ всегда прибавляютъ измельченнаго шамотта, приготовленнаго изъ такой же глины. Шамоттовые кирпичи обжигаютъ при возможно высокой температурѣ, дабы при послѣдующемъ ихъ употребленіи они давали по возможности малую усадку; кромѣ того они должны спекаться до возможно плотной массы, для того чтобы представить наименьшую поверхность дѣйствию химическихъ агентовъ. Для скрѣпленія ихъ при кладкѣ примѣняется мелкій шамоттъ. Изъ шамоттовыхъ камней напр. складывается горнъ доменныхъ печей; для этой цѣли изготовляютъ и обжигаютъ большіе кирпичи особой формы.

Извѣстные «Гессенскіе» тигли содержатъ большое количество кремнекислоты и сильно разѣдаются при плавкѣ въ нихъ щелочей. Высокой степенью огнеупорности отличаются англійскіе графитовые тигли, а также изъ Пассау и Гросальмероде, служащіе для плавки стали; масса ихъ представляетъ смѣсь глины и графита (Цейлонъ и Пассау).

Наилучшій *кислый огнеупорный* матеріалъ, еще лучшій чѣмъ кислый шамоттъ, есть чистый кварцъ; изготовлявшіеся уже въ теченіи 30 лѣтъ въ Англии, а въ настоящее время приготовляемые и въ Германіи *динасовые* (кварцовые) кирпичи состоятъ почти на цѣло изъ кварца; въ нихъ содержится въ видѣ цементующаго вещества около 1—2% извести и небольшія количества Fe₂O₃ и Al₂O₃, которые помогаютъ спеканію крупныхъ кварцевыхъ зеренъ при высокой температурѣ обжига. Большое содержаніе извести быстро понижаетъ точку плавленія. Особенность кварцевыхъ кирпичей состоитъ въ томъ, что они при нагрѣваніи увеличиваются въ объемъ, вмѣсто того, чтобы давать усадку, вслѣдствіе этого они являются весьма пригодными для кладки сводовъ; напр. въ стеклоплавильныхъ печахъ; для лавъ же въ такихъ печахъ употребляется также плотный песчаникъ

Основные кирпичи, применяющіеся для футеровки бессемеровскихъ конверторовъ при Томасовскомъ процессѣ, а также для пода пламенныхъ печей при основномъ способѣ полученія литого желѣза, изготовляются изъ сильно обожженного порошка доломита, смѣшаннаго для цементирования съ нѣкоторымъ количествомъ каменноугольнаго дегтя и сформованнаго подъ высокимъ давленіемъ. Доломитъ долженъ быть предварительно обожженъ до сильнаго спеканія, иначе такіе кирпичи могутъ давать большую усадку, а также распадаться, присоединяя къ себѣ воду. Еще лучше, но дороже оказываются приготовленные такимъ же способомъ кирпичи изъ чистаго магнезита (Штирія); кирпичи же изъ чистой извести оказываются не пригодными на практикѣ.

Сухая перегонка.

Сухой перегонкой называется перегонка органических веществ, сопровождающаяся их разложением; сухой она названа въ противоположность перегонкѣ съ водянымъ паромъ. Въ то время какъ уксусная кислота и бензолъ при нагрѣваніи перегоняются безъ всякаго разложенія, глицеринъ самъ по себѣ перегоняется уже съ нѣкоторымъ разложениемъ, хотя при перегонкѣ съ водянымъ паромъ онъ улетучивается безъ разложенія; такія же вещества какъ сахаръ, крахмалъ, клѣтчатка и другія богатыя кислородомъ вещества не подвергаются перегонкѣ безъ разложенія ни сами по себѣ, ни съ водянымъ паромъ. При нагрѣваніи, благодаря взаимному соединенію кислорода и водорода между собою, а также съ нѣкоторою частью углерода образуются въ высокой степени разнообразныя продукты разложенія: газы, жидкости и твердыя вещества, а въ остаткѣ получается уголь.

Въ большой промышленности существенное значеніе имѣетъ сухая перегонка каменнаго и бураго угля и дерева. Въ газовомъ производствѣ, перерабатывающемъ каменный уголь, главнымъ продуктомъ сухой перегонки являются газообразныя продукты разложенія, употребляемые для освѣщенія; въ видѣ же побочныхъ продуктовъ получаютъ: остатокъ отъ сухой перегонки — коксъ, далѣе амміакъ изъ водной части перегона и каменноугольный деготь, представляющій собою исходной матеріалъ для полученія искусственныхъ органическихъ красокъ. Коксовальныя печи, въ которыхъ каменный уголь также подвергается сухой перегонкѣ, ставятъ на первомъ планѣ полученіе хорошаго кокса для металлургическихъ цѣлей; выдѣляющіеся при этомъ газы служатъ для отопленія, а остальные побочныя продукты утилизируются настолько, насколько это соединимо съ полученіемъ хорошаго кокса.

Угольщики обжигаютъ дерево въ кострахъ, получая при этомъ только *древесный уголь*, между тѣмъ какъ на заводахъ, занимающихся сухой перегонкой дерева, послѣдняя производится главнымъ образомъ для полученія перегоняющихся жидкостей — *уксусной кислоты* и *метиловаго спирта*. На *парафиновыхъ* заводахъ получается изъ опредѣленныхъ сортовъ бураго угля твердый парафинъ, какъ главный продуктъ, а жидкія освѣтительныя масла и коксъ, какъ побочныя продукты.

Процессы разложенія, сходныя съ сухой перегонкой, происходятъ и происходили въ природѣ въ теченіи тысячелѣтій въ большихъ размѣрахъ. Каменный уголь, бурый уголь и торфъ образовались изъ клѣтчатки и др. составныхъ частей допотопныхъ растений, путемъ весьма медленной

сухой перегонки; освобождающіеся при этомъ горючіе газы и въ настоящее еще время выдѣляются въ каменноугольныхъ копяхъ въ видѣ рудничнаго газа, *природный же газъ* и *нефть* вѣроятно представляютъ продукты сухой перегонки труповъ допотопныхъ животныхъ. Протекавшіе естественнымъ путемъ, но не дошедшіе до конца, процессы измѣненія ископаемыхъ углей завершаются искусственнымъ путемъ при помощи сухой перегонки.

Продукты сухой перегонки весьма разнообразны, смотря по исходному матеріалу и по способу нагрѣванія. Богатое кислородомъ *дерево* образуетъ много газа и между прочимъ много углекислоты и окиси углерода; жидкій перегонъ состоитъ изъ углеводородовъ ряда метана, богатой содержаніемъ кислорода уксусной кислоты, метиловаго спирта, ацетона и т. д.; вообще говоря, дерево при сухой перегонкѣ даетъ большею частью тѣла жирнаго ряда, мало веществъ ароматическаго ряда и малое количество угля. *Бурый уголь*, смолистые сланцы, а также торфъ даютъ также много газа и углеводородовъ ряда метана, твердые параффины и нѣсколько большее количество веществъ ароматическаго ряда. *Каменный уголь*, богатый содержаніемъ углерода и бѣдный кислородомъ, даетъ напротивъ много кокса, меньшее количество газовъ (съ меньшимъ содержаніемъ въ нихъ углекислоты) и наконецъ жидкій перегонъ, въ которомъ содержится мало тѣлъ жирнаго ряда, но зато очень много ароматическихъ углеводородовъ: бензола и его гомологовъ, нафталина, антрацена, а также феноловъ. Тѣ 1—2% азота и сѣры, которые содержатся въ каменныхъ угляхъ, отчасти выдѣляются при сухой перегонкѣ въ видѣ сѣроводорода и амміака или же въ видѣ соответственныхъ органическихъ соединеній, отчасти же остаются въ коксѣ.

Продукты перегонки не содержатся готовыми въ сырыхъ матеріалахъ, но образуются только при нагрѣваніи послѣднихъ, путемъ процессовъ, которые почти еще совершенно не разъяснены. Способъ нагрѣванія также оказываетъ большое вліяніе на природу образующихся продуктовъ. При быстромъ нагрѣваніи каменнаго угля въ маленькихъ ретортахъ, получается много хорошаго газа и мало кокса, при медленномъ же нагрѣваніи въ большихъ печахъ, гдѣ продукты перегонки въ теченіе долгаго времени подвергаются дѣйствию высокой температуры, образуется много кокса и меньшее количество, притомъ плохого, свѣтящагося, газа. Если свѣтлый газъ продолжительно нагрѣвать при 1000°, то онъ вполне теряетъ съ выдѣленіемъ углерода тѣ составныя части, которыя обуславливаютъ его свѣтимость. Для полученія изъ дерева большого количества уксусной кислоты, а изъ бураго угля большого количества параффина, необходимо вести перегонку при низкой температурѣ и быстро удаляя образующіеся продукты изъ очага, гдѣ происходитъ нагрѣваніе.

Если повысить высокую температуру сухой перегонки каменнаго угля, отсасывая образующіеся продукты перегонки или же вводя водяной паръ, то въ перегонѣ получается большій выходъ жирныхъ тѣлъ и меньшій — ароматическихъ; обратно, можно, перегрѣвая пары такихъ жирныхъ тѣлъ, какъ напр. нефть, въ раскаленныхъ трубкахъ, перевести ихъ отчасти въ ароматическіе углеводороды, болѣе устойчивые при прокаливаніи, но въ концѣ концовъ также распадающіеся на окончательные продукты — углеродъ и водородъ. Такъ напр., при приготовленіи газа изъ параффиновыхъ маселъ получается въ видѣ побочнаго продукта бензолъ.

Въ общемъ на практикѣ приходится вести перегонку, примѣняясь къ естественнымъ условіямъ, вслѣдствіе чего главнымъ факторомъ, опредѣляющимъ свойства продуктовъ сухой перегонки, являются свойства самого исходнаго сырого матеріала.

СВѢТИЛЬНЫЙ ГАЗЪ.

Лит.: *Schilling*, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, 1879 и 1892.—
Drehschmidt, Leuchtstoffe in Muspratt, Technische Chemie, 1896.

Освѣщеніе. Всѣ тѣла при накаливаніи излучаютъ свѣтовые лучи, въ особенности же твердыя тѣла, которыя при 500° начинаютъ накаливаться до красна, а при 1200° испускаютъ бѣлый свѣтъ. Газы при накаливаніи свѣтятся вообще слабѣе и при болѣе высокой температурѣ; въ уплотненномъ состояніи они проявляютъ большую свѣтимость. Пламя гремучаго газа свѣтится слабо, необыкновенно же богато свѣтовыми лучами пламя смѣси сѣроуглерода съ окисью азота, а также пламя горячаго фосфора, хотя въ нихъ содержатся только газы.

Свѣтъ и окраска натріеваго, литіеваго, калиеваго и талліеваго пламени зависитъ также отъ присутствія въ пламени раскаленныхъ газовъ. Свѣтъ, испускаемый газами, проще по составу, чѣмъ свѣтъ твердыхъ тѣлъ; первый состоитъ только изъ отдѣльныхъ свѣтовыхъ лучей различнаго рода, тогда какъ твердыя тѣла даютъ сплошные спектры.

На практикѣ для освѣщенія примѣняются только твердыя вещества, которыя нагрѣваются до каленія или сами по себѣ, или же находясь въ горящей смѣси газовъ. Въ электрическихъ *лампочкахъ накаливанія* электрический токъ нагрѣваетъ угольную нить, заключенную въ стеклянную грушу, изъ которой совершенно выгнаны воздухъ; въ *дуговыхъ* лампахъ накаливаются до бѣла концы двухъ угольныхъ стержней прямо на воздухѣ, при чемъ они постепенно сгораютъ. Въ пламени, которое даетъ горящій магній, веществомъ излучающимъ интенсивный бѣлый свѣтъ является твердая окись магнія. При *Друммондовомъ* освѣщеніи накаливается до бѣла пламенемъ гремучаго газа жженая известь, въ Ауэровскихъ же горѣлкахъ пламя свѣтительнаго газа накаливаетъ ткань, состоящую изъ окисловъ торія съ примѣсью церія. Въ обыкновенномъ пламени свѣтительнаго газа свѣтъ издается тѣми частичками твердаго углерода, которыя выдѣлились изъ газа и были нагрѣты газовымъ пламенемъ до каленія. Пламя керосиновыхъ лампъ и свѣчей вполне тождественно съ газовымъ пламенемъ, такъ какъ и нефть и свѣчной матеріалъ предварительно подвергаются сухой перегонкѣ, продуктомъ которой является горючій свѣтильный газъ.

Въ то время какъ водородъ, сгорая на воздухѣ, даетъ слегка голубоватое пламя, метанъ и спиртъ—слабо свѣтящееся пламя, такія вещества какъ этанъ и этиленъ даютъ сильно свѣтящееся, а ацетиленъ и пары бензола и керосина—не только свѣтящееся, но и коптящее пламя. Свѣтильный газъ, истекающій изъ трубки *a* (рис. 107) сгораетъ вполне только во вѣршней синеватой зонѣ (*e*) пламени, такъ какъ внутрь пламени проникаютъ только небольшія количества кислорода; въ свѣтящейся же конусообразной части (*b*) вѣроятно сначала до горѣнія происходитъ конденсація этилена и метана въ ацетиленъ C_2H_2 , который выше 1200° распадается на углеродъ и водородъ. Если ввести въ свѣтящуюся часть пламени холодную фарфоровую чашку, то на ней осаждается копоть. Не свѣтящееся пламя можно сдѣлать свѣтящимся путемъ «карбурированія», т. е. добавленія болѣе богатыхъ углеродомъ газовъ, какъ напр. ацетиленъ или пары бензола.

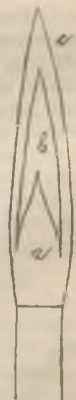


Рис. 107.

Свѣченіе пламени тѣмъ больше, чѣмъ болѣе въ немъ содержится раскаленнаго углерода и чѣмъ выше нагрѣтъ послѣдній. Если количество выдѣляющагося въ пламени углерода слишкомъ велико, то пламя коптитъ. Керосинъ, всасываемый фитилемъ и постепенно превращающійся въ горючій газъ, сгораетъ безъ копоти только при очень небольшомъ размѣрѣ его пламени; пламя же большихъ размѣровъ, поверхность котораго по отношенію къ внутреннему его объему меньше, чѣмъ у небольшого пламени, коптитъ на воздухѣ; впрочемъ оно можетъ горѣть и безъ копоти, если надъ нимъ надставить цилиндръ, который всасываетъ воздухъ и своей суженной частью (рис. 108) заставляетъ воздухъ поступать въ пламя съ боковъ. Еще лучше дѣйствуютъ круглыя горѣлки съ двойнымъ притокомъ воздуха, въ которыхъ воздухъ проникаетъ въ пламя не только снаружи, но и изнутри черезъ с; такія горѣлки, изобрѣтенныя Аргандомъ въ концѣ 18-го вѣка, даютъ возможность получать пламя гораздо большихъ размѣровъ, чѣмъ это возможно въ плоскихъ горѣлкахъ или горѣлкахъ съ однимъ отверстіемъ. Обильный доступъ воздуха къ пламени прежде всего устраняетъ появленіе копоти и повышая температуру пламени, вызываетъ большее свѣченіе углерода, такъ что мутное красно-желтое пламя становится свѣтлымъ и бѣлымъ. Свѣченіе пламени можетъ быть увеличено еще въ большей степени, если предварительно подогрѣвать какъ воздухъ, участвующій въ горѣніи, такъ и самый горючій газъ, какъ это устроено въ такъ называемыхъ *регенеративныхъ* лампахъ.



Рис. 108.

Слишкомъ большой доступъ кислорода ведетъ къ обезцвѣчиванію пламени: если смѣшать свѣтильный газъ вмѣстѣ съ воздухомъ до выхода его изъ горѣлки, то получается несвѣтящееся, но очень горячее (Бунзенское) пламя. Обезцвѣчиваніе пламени впрочемъ происходитъ также при смѣшеніи горючаго газа съ индифферентными газами, какъ напр. азотъ или углекислота, но въ данномъ случаѣ причиной обезцвѣчиванія является пониженіе температуры, вслѣдствіе котораго не происходитъ выдѣленія въ пламени твердаго углерода. Если такую разбавленную смѣсь газовъ предварительно нагрѣтъ, то пламя вновь становится свѣтящимся. Точно также пламя обезцвѣчивается при уменьшеніи давления, такъ какъ оно удлиняется и температура его понижается, пока пламя окончательно не потухнетъ; наоборотъ, повышая давленіе, можно сдѣлать слабо свѣтящееся пламя—сильно свѣтящимся и даже коптящимъ.

Выдѣляющійся при сухой перегонкѣ каменнаго угля газъ былъ впервые примѣненъ англичаниномъ Мёрдокомъ въ 1792 году, для освѣщенія своего дома и мастерскихъ, а въ 1802 году для освѣщенія большого механическаго завода; одновременно французъ Лебонъ указалъ на возможность пользоваться для освѣщенія газомъ, получаемымъ при сухой перегонкѣ дерева. Въ 1812 году улицы Лондона были освѣщены газомъ (въ Парижѣ впервые уличное освѣщеніе появилось въ 1667 году); всѣ части газоваго завода, какъ то напр. реторты, гидравлика, конденсаторы, очистители, регуляторы, газгольдеры, а также газовыя часы, (газомѣрный аппаратъ) были созданы Самуелемъ Клегомъ. Характерно то обстоятельство, что нынѣ употребляемые на газовыхъ заводахъ аппараты построены на принципахъ, данныхъ еще Клегомъ. Въ 1815 году газовое освѣщеніе было введено въ Парижѣ, а въ 1826 году въ Берлинѣ и Ганноверѣ.

Въ настоящее время въ Англіи добывается около 4,000 милліоновъ куб. метровъ свѣтильнаго газа изъ 14 милліоновъ тоннъ каменнаго угля, причемъ на каждую голову народонаселенія приходится 100 куб. метр. газа; въ одномъ Лондонѣ получается 1000 милліоновъ куб. метр., т. е. болѣе, чѣмъ во всей Германіи (800 мил. куб. метр.). Въ Парижѣ въ 1896 году было добыто 318 мил. куб. м. Въ Берлинѣ въ 1895/96 было получено 150 мил. куб. м. газа, т. е. 80—85 куб. метр. на 1 жителя, при чемъ потеря въ газопроводахъ составляла $4\frac{1}{2}\%$, а на отопленіе и на газовыя двигатели пошло $12,5\%$. Въ Берлинѣ считается 1,8 мил.

жителей, которые жгутъ для своей надобности 1 миллионъ газовыхъ рожковъ и 350 тысячъ электрическихъ лампъ накаливанія, но большая половина освѣщенія получается всетаки при помощи керосина (120,000 тоннъ керосина ежегодно). Стоимость производства 1-го куб. метра свѣтительнаго газа въ Берлинѣ вычисляется въ 5,25 пфен. но благодаря расходамъ на устройство газопроводной сѣти стоимость эта повышается до 10,4 пфен.; продажная цѣна газа для освѣщенія—16 пфен., а для нагрѣванія 10 пфен. Въ Англіи цѣна на газъ значительно ниже и по большей части одинакова въ обоихъ случаяхъ (8—10 пфн.).

Хотя газовое освѣщеніе имѣетъ сильнаго конкурента въ видѣ электрическаго освѣщенія, но благодаря общему возрастанію требованій на освѣщеніе, произошло и сильное увеличеніе потребленія газа. Съ 1871 года по 1883 потребленіе возросло на 49%, въ періодъ же 1883—96 оно возросло на 63%. Кромѣ того эта конкуренція побудила газовое производство, господствовавшее безраздѣльно въ теченіе многихъ десятилѣтій и потому остававшееся рутиннымъ, къ значительному прогрессированію; въ особенности большое значеніе имѣло существенное улучшеніе освѣщенія, сопровождавшееся уменьшеніемъ расхода на газъ, вслѣдствіе введенія камильныхъ горѣлокъ Ауера. Благодаря этому нововведенію газовое освѣщеніе съ одной стороны приостановило быстрые успѣхи электрическаго освѣщенія, а съ другой стороны само приблизилось по дешевизнѣ къ керосиновому освѣщенію. Весьма блестящей новинкой въ этой области является производство ацетиленоваго газа. Тѣмъ не менѣе, по крайней мѣрѣ въ Германіи, наибольшее значеніе имѣетъ керосиновое освѣщеніе; годовое потребленіе керосина въ Германіи (820,000 тоннъ въ 1896 г.) является равносильнымъ 2,000 миллионновъ куб. метр. свѣтительнаго газа. Въ Соединенныхъ Штатахъ преобладающимъ является освѣщеніе карбурированнымъ водянымъ газомъ.

Самый общепотребительный матеріалъ для газоваго производства есть каменный уголь; наилучшими считаются жирные газовые угли, т. е. такіе, которые богаты содержаніемъ водорода и бѣдны кислородомъ и при нагрѣваніи доставляютъ большое количество газа съ малымъ содержаніемъ кислорода и большимъ—углерода. Весьма цѣнными считаются англійскіе кеншельскіе угли, которые къ сожалѣнію становятся все болѣе рѣдкими и дорогими; въ Германіи употребляютъ верхне-силезскіе, вестфальскіе, саарскіе и др. газовые угли. Для улучшенія такого каменнаго угля, который даетъ плохой газъ, прибавляютъ немного кеншельскаго или бураго угля; послѣдній самъ по себѣ даетъ слишкомъ коптящій газъ при сжиганіи его въ нашихъ обыкновенныхъ горѣлкахъ.

Древесный и торфяной свѣтильный газъ содержитъ много углекислоты (30—40%) и окиси углерода (до 25%), такъ что его необходимо очищать отъ углекислоты при помощи абсорбирующихъ ее матеріаловъ, если хотять пользоваться имъ для цѣлей освѣщенія. Обыкновенно же такой газъ употребляютъ для нагрѣванія.

Каменноугольный свѣтильный газъ имѣетъ громадное число составныхъ частей, являющихся большей частью въ очень маломъ количествѣ, а именно:

1) Несвѣтящіяся горючія вещества:

Водородъ Н,
Метанъ CH_4 ,
Окись углерода CO .

2) Свѣтящіяся „тяжелые“ углеводороды:

Этиленъ C_2H_4 и гомологи (пропиленъ C_3H_6 и т. д.),
Ацетиленъ C_2H_2 и гомологи (алиленъ C_3H_4 и т. д.),
Этанъ C_2H_6 и гомологи (пропанъ C_3H_8 и т. д.),
Бензолъ C_6H_6 и гомологи (толуолъ C_7H_8 и т. д.),
Стироль C_8H_8 ,
Нафталинъ C_{10}H_8 и другіе твердые углеводороды.

3) Примѣсел, ухудшающія качество свѣтительнаго газа:

Пары воды H_2O ,
Углекислота CO_2 ,
Азотъ N,
Амміакъ NH_3 ,
Пиридинъ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и гомологи, а также и другія органическія азотистыя соединенія,
Цианистый водородъ CNH и цианъ CN ,

Сѣроводородъ SH_2 , меркаптаны, тиофенъ,
Роданистый водородъ CNSH
Сѣроуглеродъ CS_2 .

Содержаніе главныхъ составныхъ частей въ хорошемъ свѣтельномъ газѣ въ объемныхъ процентахъ слѣдующее:

	Неочищенный	Очищенный
Водородъ	= 46% по объему	49% по объему
Метанъ	= 32 " "	34 " "
Окись углерода	= 8 " "	8 " "
Тяжелые углеводороды	= 4 " "	4 " "
Сѣроводородъ	= 1 " "	— " "
Аммиакъ	= 1 " "	— " "
Углекислота	= 4 " "	1 " "
Азотъ	= 4 " "	4 " "
	100 %	100 %

Тяжелые углеводороды состоятъ главнымъ образомъ изъ этилена, ацетилену и паровъ бензола; послѣдній (при содержаніи его въ газѣ около 1% по объему) является главной причиной свѣтлостности газа. При охлажденіи газа до -70° бензолъ вполне выдѣляется изъ газа въ видѣ твердаго тѣла.

Количество получающагося газа, а также и его составъ весьма разнообразны, не только въ зависимости отъ матеріала, но въ особенности и отъ способа нагрѣванія. Одна тонна англійскаго угля при различныхъ температурахъ дала:

Температура	Объемъ газа	Сила свѣта одинак. объемовъ газа	Сила свѣта газа изъ одинак. колич. угля.
Темнокрасное каленіе	234 куб. метра	20,5 свѣчей	34
Свѣтлоокрасное "	275 " "	17,8 "	35
Свѣтлооранжевое "	340 " "	15,6 "	37

Такимъ образомъ при наивысшей температурѣ получается наибольшій выходъ газа, но съ наименьшей свѣтлостію, хотя на данную навѣску угля получается наибольшій выходъ свѣта. Составъ свѣтлостнаго газа былъ слѣдующій:

	H	CH_4	CO	Тяж. углеводороды	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_4	CO	Тяж. углеводороды	N
	89,0	99,8	20,4	17,6	6,8 куб. метра
	120,1	94,7	34,3	16,0	9,4 " "
	163,3	104,4	47,5	15,3	9,1 " "

Отсюда слѣдуетъ, что свѣтящая способность газа не вполне точно пропорціональна содержанію въ немъ тяжелыхъ углеводородовъ.

Еще большее различіе замѣчается въ составѣ каменноугольнаго свѣтлостнаго газа въ различныхъ стадіяхъ перегонки. Саарскій уголь содержащій 77,2% C, 5,0% H, 9,3% O, 2,0% H_2O и 6,5% золы, далъ 17,7 вѣсовыхъ % = 302 куб. метра газа изъ одной тонны угля; газъ этотъ по очисткѣ состоялъ:

	H	CH_4	CO	Тяж. углеводороды	CO_2	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	1,0	4,8

Вначалѣ по мѣрѣ испаренія воды изъ угля выдѣляется наилучшій, наиболѣе богатый тяжелыми углеводородами, газъ, тогда какъ подъ конецъ перегонки идетъ плохой, богатый содержаніемъ водорода, газъ.

На практикѣ наиболѣе выгоднымъ оказывается веденіе перегонки при высокой температурѣ вначалѣ бѣлаго каленія между $1200-1400^\circ$ при одновременномъ отсасываніи газовъ. При еще болѣе высокой температурѣ

реторты слишкомъ скоро портятся. Если требуется газъ съ большой свѣтимостью, то не слѣдуетъ выдѣлять изъ угля послѣдніе слѣды газа. Весьма существенное вліяніе оказываетъ постоянное отсасываніе газовъ, такъ какъ при продолжительномъ нагрѣваніи свѣтильнаго газа при 1000° — 1200° , въ особенности въ присутствіи угля, все углеводороды разлагаются на углеродъ и водородъ.

На Берлинскихъ газовыхъ заводахъ изъ 1000 кгр. верхне- и нижнесилезскихъ углей въ среднемъ получается: 160—170 кгр. = 285 куб. метр. газа, 680 кгр. кокса, 50 кгр. смолы и 100 кгр. газовой воды (въ томъ числѣ промывныя воды); остальное представляетъ собою потерю. При опытахъ въ малыхъ размѣрахъ вышеупомянутой Саарскій уголь далъ 177 кгр. = 302 куб. метр. газа, 683 кгр. кокса, 53 кгр. смолы, 69 кгр. газовой воды и 18 кгр. потери. Удѣльный въсь свѣтильнаго газа колеблется въ предѣлахъ 0,40—0,48; удѣльный же въсь газа изъ кеннельскаго угля, доставляющаго до 380 куб. метр. газа, лежитъ выше 0,5.

Обыкновенно перегонка угля производится въ шамотовыхъ ретортахъ, которыя дешевле, чѣмъ вначалѣ употреблявшіяся чугуныя реторты. Такія реторты А (рис. 109) изъ наилучшей огнеупорной глины, устойчивыя по отношенію къ колебаніямъ температуры, имѣютъ въ длину около 3-хъ метровъ, а въ ширину 30—50 см. Разрѣзъ реторты эллиптической и открыты она только спереди, гдѣ прикрѣпляется чугуныи мундштукъ *Г*, на которомъ находится дверца для загрузки (съ Мортоновскимъ затворомъ) и отводная вертикальная труба. Реторты эти въ числѣ отъ 5 до 9 кладутся горизонтально въ одну общую печь такъ, что мундштукъ находится спереди внѣ печи и нагрѣваются до начала бѣлаго каленія. Все новѣйшіе крупныя газовыя заводы устраниваютъ ретортныя печи съ газовыми топками, которыя, какъ и въ другихъ случаяхъ, даютъ значительное сбереженіе топлива. На 100 кгр. подвергающагося перегонкѣ каменнаго угля расходуется всего 15 кгр. кокса, тогда какъ въ прежнихъ топкахъ съ рѣшетками расходовалось 25—40 кгр.; кромѣ того болѣе высокая температура, достигаемая при газовыхъ топкахъ, даетъ больше газа, чѣмъ старый способъ отопленія, но зато смола получается худшая, болѣе густая и потому легко вызывающая закупориваніе трубъ. Старый способъ отопленія коксомъ въ топкахъ съ рѣшетками встрѣчается теперь изрѣдка и только на небольшихъ заводахъ. Среди многочисленныхъ печей съ газовыми топками наиболѣе цѣнные результаты дали Мюнхенскія печи Шиллинга и Булте, а также печи Гассе-Диде, изготовляемая извѣстной повсюду Штетинской фирмой шамотовыхъ издѣлій; точно также довольно распространены печи Лигеля, Клѳине, Неезе и др. Устройство упомянутыхъ Мюнхенскихъ печей изображено на рис. 109—111.

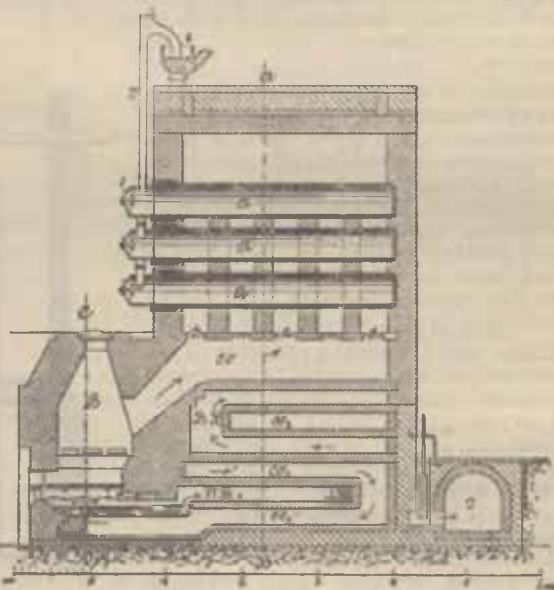


Рис. 109.

Газовыя реторты А, расположенныя въ печи рядами другъ надъ другомъ (рис. 109—111) обогрѣваются генераторнымъ газомъ, образующимся въ генераторѣ В и смѣшивающимся у ССС съ предварительно нагрѣтымъ вторичнымъ воздухомъ (ВВ): топочные газы восходятъ по серединѣ печи, спускаются по обѣимъ сторонамъ ея внизъ и удаляются по системѣ каналовъ, проходящихъ параллельно системѣ тѣхъ каналовъ, которые приводятъ вторичный воздухъ (система рекуператоровъ стр. 25). Въ этихъ каналахъ они передаютъ черезъ стѣнки свою теплоту вторичному воздуху и затѣмъ выходятъ въ дымовой каналъ D. Генераторъ расположенъ непосредственно рядомъ съ печью, съ цѣлью предупредить по возможности потерю тепла при переходѣ газа изъ генератора въ печь; подъ генераторомъ расположенъ водяной ящикъ, надъ кото-

рымъ проходитъ предварительно нагрѣтый первичный воздухъ (*И В*) и на сыщяея парами воды поступаетъ въ генераторъ. Въ слѣдствіе этого изъ генераторъ образуется (какъ это разъяснено на стр. 24) нѣкоторое количество водяного газа, часть тепла отнимается у генератора и переносится въ печь, что весьма важно въ практическомъ отношеніи, такъ какъ и генераторъ и рѣшетка меньше подвергаются изнашиванію.

Заряжаніе ретортъ обыкновенно производится такъ, что рабочіе забрасываютъ уголь въ раскаленные реторты, причемъ черезъ открытую дверцу выдѣляется горящій газъ; извлеченный же изъ ретортъ раскаленный коксъ по возможности сейчасъ же загружается въ генераторъ, а излишнее количество его тушится водой и обыкновенно сбывается на продажу. Стѣнки ретортъ, вначалѣ нѣсколько пористыя, скоро покрываются слоемъ плотнаго ретортнаго угля, который образуется въ слѣдствіе разложенія углеводородовъ. Реторты обыкновенно находятся въ работѣ около года.

Для уменьшенія расхода на рабочій персоналъ на большихъ заводахъ примѣняютъ машины, загружающія уголь и извлекающія изъ ретортъ коксъ, а также устраиваютъ *наклонныя реторты* по системѣ Коце, механически загружаемыя и разгружаемыя. Последнія дати на практикѣ очень хорошіе результаты. Увеличеніе размѣра ретортъ является неудобнымъ, такъ какъ качество свѣтлignaго газа при этомъ понижается.

Гидравлика. Труба *g* (стойка), выводящая газы изъ реторты (рис. 109—111), выходитъ въ гидравлику *h*, дѣлая которой образовать при помощи сгустившейся мало летучей смолы жидкій затворъ, разъединяющій реторты отъ главной газопроводной трубы. Отводящая отъ ретортъ трубы погружаются при помощи загнутыхъ внизъ, колѣчатыхъ трубъ подъ поверхность смолы, которая поддерживается всегда на одинаковомъ уровнѣ при помощи отточной трубы *i*. Весьма часто гидравлика подвергается закупориванію механически увлеченнымъ или выдѣлившимся изъ углеводородовъ твердымъ углеродомъ, а также твердымъ углеродами (нафталинь); такое закупориваніе стараются устранить, охлаждая гидравлику, или же понижая температуру ретортъ. Затѣмъ, газы по *k* (рис. 111) поступаютъ въ *холодильники* или *конденсаторы*, которые состоятъ изъ высокихъ желѣзныхъ цилиндровъ; теплый газъ охлаждается въ этихъ цилиндрахъ, причемъ вода и смола сгущаются и стекаютъ внизъ. Если на заводѣ примѣняется воздушное охлажденіе, то холодильники устраиваются узкими и высотой до 20 метровъ; при примѣненіи же болѣе совершеннаго и равномернаго водяного охлажденія (рис. 112), холодильники *A, B, и C* дѣлаютъ болѣе широкими и низкими и снабжаютъ внутри многочисленными узкими вертикальными трубками, въ которыхъ охлаждающая газъ вода течетъ по *m n p q* на встрѣчу току газа, несмѣшиваясь съ последнимъ. Сгустившаяся, жидкая смола и газовая аммиачная вода стекаютъ по *g* въ сборникъ, гдѣ они при отстаиваніи раздѣляются на два слоя; смола подается на заводы, занимающіеся перегонкой смолы, а газовая вода подвергается дальнѣйшему обогащенію въ промывателяхъ.

Для удаленія изъ газа послѣднихъ слѣдовъ смолы, подвѣшенной въ немъ въ видѣ мельчайшихъ капель, служитъ смоляной сгуститель Пелуза и Одуена (рис. 113); газъ проходитъ черезъ тройной сѣчатый колоколь, подвѣшенный въ водѣ и снабженный мелкими отверстиями; отверстия въ стѣнкахъ одного колокола расположены противъ промежутковъ между отверстиями другого, такъ что капельки смолы, проходя черезъ эти отверстия и ударяясь о стѣнки колокола, задерживаются на нихъ и затѣмъ вытекаютъ черезъ *E*. Регуляторъ *F* поднимаетъ или погружаетъ колоколь и такимъ образомъ автоматически усиливаетъ или замедляетъ токъ газа; чѣмъ больше давленіе газа, тѣмъ глубже долженъ быть погруженъ колоколь.

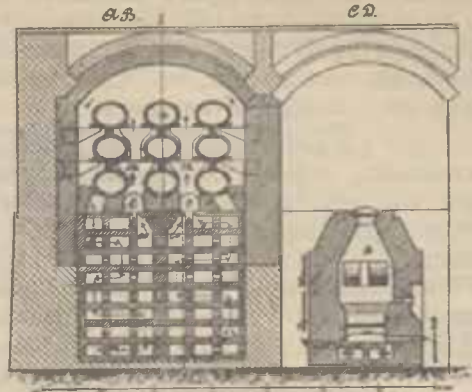


Рис. 110.

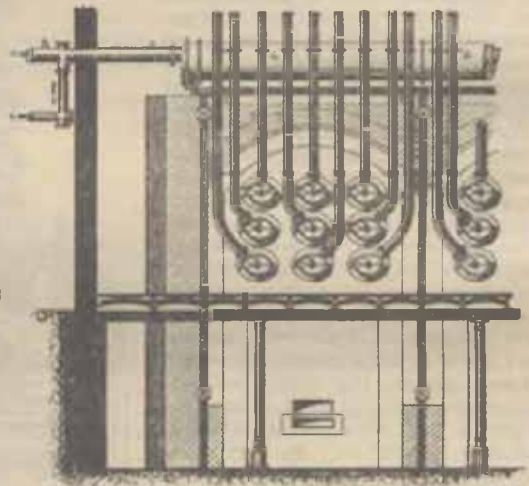


Рис. 111.

Въ слѣдующихъ затѣмъ *примѣнителяхъ*—*скрубберахъ*—путемъ впрыскиванія воды удаляются газообразныя примѣси свѣтильнаго газа, а именно остатки аммиака и часть углекислоты, сероводорода, цианистаго и роданистаго водорода. Скруббера (рис. 112 Д и Е) представляютъ собой желѣзные цилиндры высотой въ 10—15 метровъ и диаметромъ въ 3—4 метра; въ нихъ находятся деревянные рѣшетки или желѣзные сита, наполненные коксомъ или безъ него, по которымъ сверху стекаетъ вода, распределяемая сегнеровымъ колесомъ или другими приспособленіями и по дорогѣ промывается восходящій снизу газъ. Въмѣсто высокихъ стоячихъ цилиндровъ употребляются также и меньшіе весьма хорошо работающіе скруббера Киртгамма (рис. 114), изготовляемые на акционерномъ механическомъ заводѣ въ Берлинѣ-Ангальтъ; эти скруббера представляютъ собой лежачіе, раздѣленные вертикальными перегородками на многія отдѣленія, цилиндры, до половины наполненные водой. Внутри ихъ на горизонтальной оси вращаются параллельно насаженные желѣзные листы, разбрызгивающіе воду, между тѣмъ какъ входящій у А и выходящій у Е газъ проходитъ длинный извилистый путь вокругъ этихъ листовъ въ направленіи стрѣлки. Наиболѣе энергично и при маломъ расходѣ воды работаютъ колонные аппараты, устроенные на подобіе колоннъ для перегонки спирта, которые въ особенности примѣняются при большихъ коксовальныхъ печахъ. Въмѣсто чистой воды для промыванія по большей части примѣняютъ слабую аммиачную воду изъ холодильниковъ, для того чтобы обогатить ее аммиачными солями.

Экстаузоръ. Обыкновенно за промывателями ставится экстаузоръ, который высасываетъ газъ изъ ретортъ, протягивая его черезъ холодильники и скруббера и нагнетаетъ его черезъ сухіе очистители въ газодержъ. Давленіе въ ретортахъ должно равняться давленію внѣшняго воздуха, такъ какъ при болѣе высокомъ давленіи тяжелые углеводороды подвергаются усиленному разложенію, а при болѣе низкомъ происходитъ всасываніе воздуха извнѣ. Высасываніе производится при помощи насосовъ, или вентиляторовъ, или пароваго экстаузора Кертинга (рис. 115). Послѣдній приборъ, весьма распространенный въ техникѣ, гдѣ онъ примѣняется для высасыванія воздуха и газовъ (сравни стр. 30), состоитъ (для широкихъ газовыхъ трубъ) изъ нѣсколькихъ насаженныхъ одна на другую трубокъ, постоянно возрастающаго диаметра; проходящая черезъ нихъ струя водянаго пара всасываетъ съ боковъ газъ и уноситъ его въ направленіи стрѣлки. По установкѣ вентиля Д, струя пара автоматически регулируется давленіемъ газа при помощи поворотнаго клапана

Рис. 112.

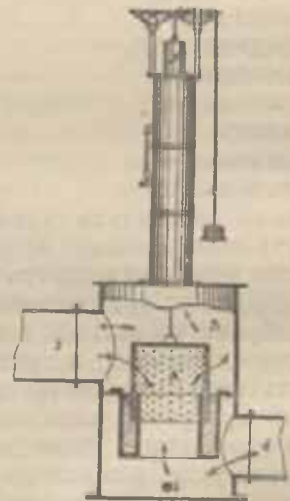


Рис. 113.

д, который закрывается и открывается вслѣдствіе большаго или меньшаго поднятія колокола, поднятія, производимаго самимъ токомъ газа (отвѣтвленіе Е). Экстаусторы Кёртинга весьма просты по устройству но имѣютъ тотъ недостатокъ, что нагрѣваютъ газъ; вслѣдствіе этого приходится, или еще разъ охлаждать газъ послѣ экстаустора или же помѣщать послѣдній между холодильниками и скрубберами.

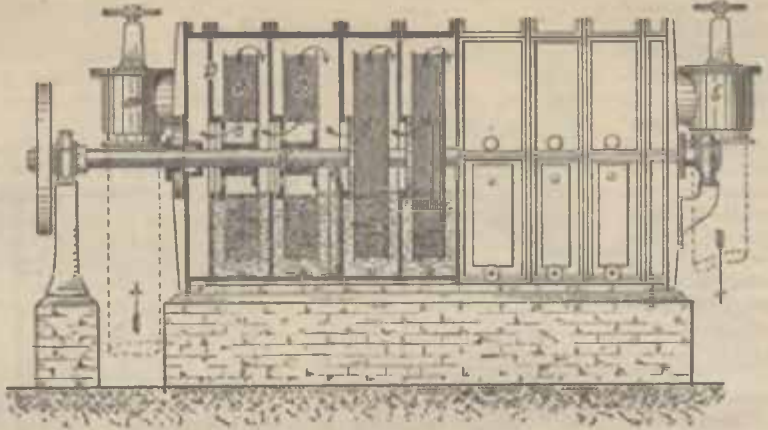


Рис. 114.

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 сѣрнистыхъ и цианистыхъ соединений производится въ сухихъ очистителяхъ.

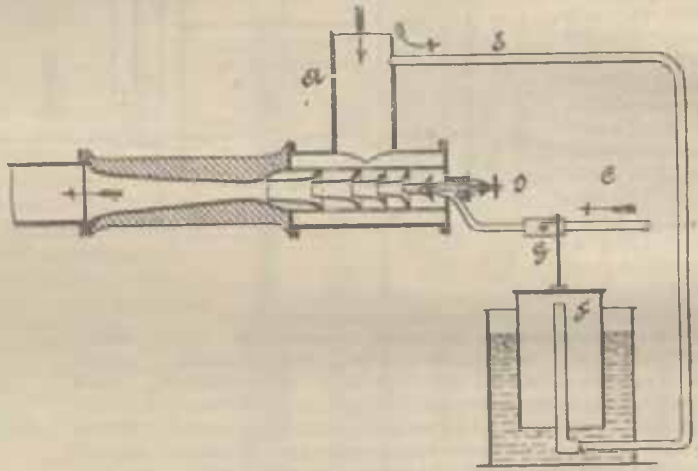


Рис. 115.

дѣленіе же изъ газа сѣрнистыхъ и цианистыхъ соединений производится въ сухихъ очистителяхъ. Предложенное для этой цѣли (впервые Клеггомъ) известковое молоко дѣйствуетъ мало удовлетворительно, твердая же гашеная известь (часто примѣняемая въ Англіи) даетъ весьма неудобный продуктъ — сѣрнистый кальцій, который не представляется возможнымъ использовать съ выгодой; 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. Болотная руда, которая въ противоположность другимъ кислороднымъ желѣзнымъ рудамъ весьма легко вступаетъ въ реакцію, измельчается въ порошокъ, смѣшивается съ большимъ или меньшимъ количествомъ древесныхъ опилокъ въ рыхлую массу, которая раскладывается въ желѣзныхъ ящикахъ (рис. 115а) по полкамъ (1, 2, 3), расположеннымъ одна надъ другой. Черезъ такой приборъ пропускается подлежащая очисткѣ газъ; онъ входитъ въ очиститель у *a*, и выходитъ черезъ *b*. Нѣсколько такихъ ящиковъ, обыкновенно 4, соединяются послѣдователь-

но 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 сѣрнистаго желѣза Fe_2S_3 или $2FeS + S$; когда масса оказывается насыщенной SH_2 , то ее регенерируютъ, разстилая на воздухъ и смачивая водой. Процессъ регенерации можетъ быть выраженъ слѣдующимъ уравненіемъ: $Fe_2S_3 + 3O + aq = Fe_2O_3 + 3S$, такъ что массу можно использовать много разъ.

Цианистыя соединенія удерживаются сѣрнистымъ желѣзомъ, но не окисью желѣза, въ видѣ желѣзистосинеродистаго соединенія (*Берлинская лазурь*); если въ газѣ еще содержится амміакъ, то послѣдній образуетъ съ цианистымъ водородомъ и сѣрой—*роданистый аммоній*. При регенерации массы цианистыя соединенія не подвергаются измѣненію, такъ какъ температура остается довольно умѣренной. Подъ конецъ очистительная масса можетъ содержать до 50% свободной сѣры и до 25% цианистыхъ соединеній, (перечисляя на желѣзисто-синеродистый калий); она представляетъ собой весьма цѣнный побочный продуктъ производства, который съ газоваго завода продается на химическіе заводы, какъ весьма важный исходной матеріалъ для производства цианистыхъ соединеній.

Регенерацию можно производить въ самихъ очистителяхъ, смѣшивая газъ съ $\frac{1}{2}$ % (по объему) кислорода, или, такъ какъ послѣдній сравнительно дорогъ, то вмѣсто него можно примѣшивать воздухъ. Съ воздухомъ при этомъ вводится въ газъ и азотъ, поэтому его прибавляютъ всего 1—1 $\frac{1}{2}$ % по объему (лучше всего въ гидравликѣ), такъ что по крайней мѣрѣ часть регенерации происходитъ внутри очистителей.

Водная окись желѣза не удаляетъ изъ газа сѣроуглерода, который можетъ быть задержанъ только водной известью; послѣдняя съ сѣроводородомъ образуетъ сначала сульфидратъ кальція, а затѣмъ уже, соединяясь съ CS_2 , образуетъ тритіоуглекислый кальцій $CaCS_2$. Смотря по тѣмъ требованіямъ, которыя предъявляются относительно содержанія сѣры въ свѣтельномъ газѣ, въ сухіе очистители ставятъ большее или меньшее число полокъ съ гашеной известью.

Очистка свѣтительнаго газа, въ сущности, могла бы быть еще улучшена; въ особенности желательнѣе болѣе полное удаленіе изъ него углекислоты, такъ какъ послѣдняя сильно ослабляетъ свѣтимость газа, а именно 1% (по объему) углекислоты понижаетъ силу свѣта на 3%. Болѣе совершеннымъ является способъ очистки Гилльса и Клауса, которые задерживаютъ избыткомъ амміака всѣ кислыя составныя части газа, а именно CO_2 , H_2S , HCN и $HCNS$; для этого устраивается промывная батарея, состоящая изъ ряда цилиндровъ, черезъ которую навстрѣчу неочищенному газу въ присутствіи воды пропускается токъ амміачнаго газа. Полученная такимъ образомъ газовая вода подвергается осторожному нагреванію, при чемъ вслѣдствіе диссоціации растворенныхъ солей сначала выдѣляются и удаляются кислоты CO_2 , H_2S и т. д.; при болѣе же сильномъ нагреваніи выдѣляется болѣе чистый амміачный газъ, который отчасти вновь направляется въ батарею и т. д. Способъ этотъ впрочемъ еще не вошелъ въ употребленіе, такъ какъ при этомъ затрудняется полученіе весьма цѣнныхъ цианистыхъ соединеній.

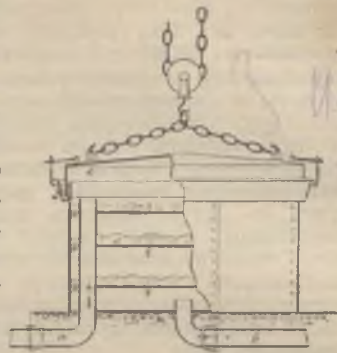


Рис. 115а.

Очищенный газъ проходитъ затѣмъ сперва черезъ большіе *газовые часы*, въ которыхъ происходитъ измѣненіе протекающаго объема газа и отмѣчается этотъ объемъ и отсюда поступаетъ въ *газоальдеръ* (газохранитель) (сравни рис. 14 стр. 29); этотъ газоальдеръ представляетъ (рис. 116) громадный колоколъ *a*, склепанный изъ листового желѣза и обладающій объемомъ въ 50,000 куб. метровъ и болѣе. Колоколъ этотъ плаваетъ въ сдѣланномъ изъ бетона водяномъ резервуарѣ *B*, такъ что, будучи пустымъ, онъ можетъ вполне погрузиться подъ воду. Труба *c*, выдающаяся надъ уровнемъ воды, приводитъ газъ изъ очистителей, а другая труба отводитъ его въ газопроводную сѣть. Для того чтобы избѣжать очень глубокихъ водяныхъ резервуаровъ, устраиваютъ *телескопическіе газоальдеры*, состоящіе изъ рядадвигающихся другъ въ друга большихъ колоколовъ. Между газоальдеромъ и газопроводной трубой ставится еще *регуляторъ давления* для того, чтобы по возможности держать равнымъ давленіе во всей газопроводной сѣти. Регуляторъ этотъ состоитъ въ существенныхъ чертахъ изъ колокола, приподнимаемаго давленіемъ газа, который при своемъ поднятіи или опусканіи болѣе или менѣе открываетъ вентиль, приводящій газъ.

Для проведенія газа служатъ чугуныя 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 мѣду. Соединенія между трубами обыкновенно плохо держатъ газъ, такъ что 4—10% проводимаго черезъ трубы газа теряется при длинныхъ проводахъ, благодаря не полной герметичности мѣсты скрѣпленія трубъ (сравни также стр. 238). 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 заливаніемъ спирта.

Расходъ газа потребителями его измѣряется при помощи газовыхъ часовъ или газомѣровъ съ *жидкостью* и *сухихъ*. Принципъ первыхъ газовыхъ часовъ (старой конструкціи) представленъ на рис. 117. Въ кожухѣ *b* наполненномъ до половины водой или воднымъ глицириномъ, вращается на горизонтальной оси барабанъ; барабанъ этотъ раздѣленъ на 4 отдѣленія при помощи своеобразно устроенныхъ перегородокъ. Газъ, входящій по срединѣ у *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.

Менѣе употребительныя и не совсемъ целесообразно устроенныя сухіе газомѣры состоятъ изъ двухъ кожанныхъ мѣховъ, изъ которыхъ одинъ наполняется газомъ, въ то время какъ другой освобождается отъ газа. Въ Англіи большимъ успѣхомъ пользуются газовые автоматы, которыхъ въ Лондонѣ въ 1896 году было установлено 120,000 штукъ; эти автоматы отпускаютъ на одно пенни определенное количество газа и такимъ образомъ даютъ возможность пользоваться газомъ малосостоятельнымъ классамъ населенія.

Горѣлки. Для того чтобы при сожиганіи газа дать доступъ достаточному количеству воздуха, газъ выпускаютъ не изъ круглаго отверстія, но дѣлаютъ пламя плоскимъ при помощи горѣлокъ съ двумя отверстіями, или же обыкновенно—горѣлокъ со щелью, (разрѣзныхъ горѣлокъ), которыя въ особенности употребительны для уличныхъ фонарей и для освѣщенія заводскихъ помѣщеній. Для каждаго сорта газа и для каждаго давленія существуетъ определенная длина разрѣза, при которой дости-

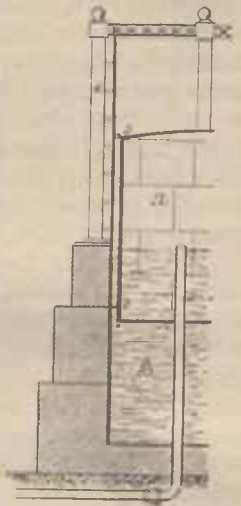


Рис. 116.

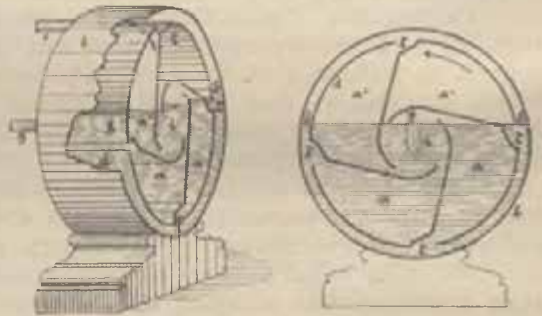


Рис. 117.

гается наибольшая сила свѣта. Для газа, богатаго углеродомъ, напр. для маслянаго газа, разрѣзь горѣлки долженъ быть уже и пламя должно быть тоньше, чѣмъ для газа, бѣднаго содержаніемъ углерода. Давленіе должно достигать всего 10—30-мм. водяного столба и быть настолько сильнымъ, чтобы пламя не трепетало; для точнаго регулированія давленія весьма часто примѣняются мембранные регуляторы. Головки горѣлокъ изготовляются изъ жировика, такъ какъ металлъ окислялся бы и охлаждалъ пламя. Для комнатнаго освѣщенія употребляются *Арандовыя горѣлки*, съ цилиндрическимъ стекломъ, въ которыхъ газъ вытекаетъ черезъ многочисленныя отверстія, расположенныя по кругу. *Регенеративныя лампы*, въ которыхъ какъ воздухъ такъ и газъ предварительно подогреваются, даютъ значительно большее количество свѣта.

Первая регенеративная лампа была устроена Сименсомъ; новая и болѣе совершенная лампа Венгама (рис. 118) устроена на томъ же принципѣ и отличается только тѣмъ, что она не отбрасываетъ внизъ тѣни. Свѣтильный газъ выходитъ подогреваемъ снизу изъ кольцевой горѣлки изъ жировика, при чемъ смѣшивается какъ снаружи такъ и изнутри съ также подогреваемъ воздухомъ; пламя развертывается по большой кольцевой поверхности и отсасывается тягой вверхъ. Стеклою колпакъ прикрѣпляется снизу лампы.

Сила свѣта свѣтильнаго газа опредѣляется при помощи фотометра, обыкновенно Бузеневского, въ которомъ бумажка съ маслянымъ питномъ освѣщается съ двухъ сторонъ двумя источниками свѣта: нормальной свѣчей и изслѣдуемымъ источникомъ свѣта; когда пятно исчезаетъ, то обѣ стороны бумаги оказываются одинаково освѣщенными. За единицу свѣта принято считать нормальныя свѣчи, которыя къ сожалѣнію бываютъ различными (англійская—спермацетовая, нѣмецкая—парафиновая свѣча); различія эти между разными нормальными свѣчами довольно значительны и кромѣ того свѣчи одного и того же типа могутъ быть не одинаковы по силѣ издаваемого ими свѣта, влѣдствіе неодинаковости фитилей. Съ 1891 года въ Германіи за единицу силы свѣта принята весьма постоянная Гефнеровская свѣча, т. е. лампа, въ которой сжигается искусноаміловый эфиръ; одна Гефнеровская свѣча = 0,81 нѣмецкой и = 0,87 англійской свѣчи. На основаніи химическаго состава газа нельзя судить о его силѣ свѣта.

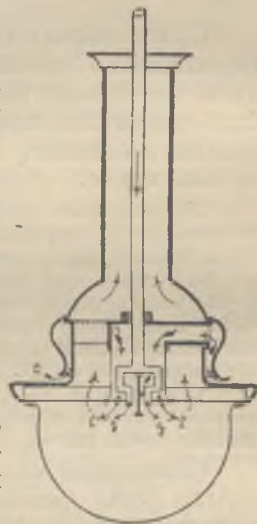


Рис. 118.

Удельный весъ газа опредѣляется или прямымъ взвѣшиваніемъ на вѣсахъ Дюкса, или же по Бузену—выпусканіемъ газа черезъ тонкое отверстіе подъ постояннымъ давленіемъ; какъ извѣстно, скорости истеченія газовъ приблизительно обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ удѣльныхъ вѣсовъ. Это опредѣленіе имѣетъ главнымъ образомъ значеніе указанія на содержаніе углекислоты.

Химическій анализъ главныхъ составныхъ частей газа производится по методу газоваго 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 жидкаго кали, тяжелые углеводороды дымящейся сѣрной кислотой, окись углерода амміачнымъ 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 въ сѣрную кислоту въ аппаратъ Дрешмита.

Изъ составныхъ частей свѣтильнаго газа наибольшій интересъ съ гигиенической точки зрѣнія представляетъ ядовитая окись углерода. Дос-

таточно присутствія въ воздухѣ 0,08—0,2% по объему СО или 2% по объему свѣтельного газа, чтобы вызвать головную боль, потерю сознанія, а при продолжительномъ вдыханіи даже смерть. На свѣжемъ воздухѣ всѣ эти тяжелые симптомы отравленія постепенно проходятъ.

При поломкѣ трубъ газъ можетъ (въ особенности зимой въ замерзшей почвѣ) проникать въ дома, слѣдя 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 предвартительно проходилъ черезъ толстые слои земли, то онъ можетъ быть вполне лишеннымъ запаха и въ такомъ случаѣ присутствіе его обнаруживается палладіевой бумажкой, которая чернѣетъ отъ окиси углерода.

Смѣси значительныхъ количествъ свѣтельного газа съ воздухомъ представляютъ собой взрывчатые смѣси. Наиболѣе опасной является смѣсь 1-го объема газа съ 6-ю объемами воздуха; тѣже 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.

При освѣщеніи газомъ весьма вреднымъ является содержаніе въ немъ S и N; сѣрнистыя соединенія порождаютъ вредную для растений сѣрнистую кислоту, а амміакъ даетъ отчасти цианъ и окись азота. Обыкновенно для обоихъ веществъ устанавливается максимумъ содержанія; такъ напр. въ Англіи по закону въ 1-мъ куб. метрѣ не должно содержаться болѣе 430 миллиграммовъ сѣры. При горѣніи газа въ замкнутыхъ 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. СО₂ и 270 гр. Н₂О, тогда какъ человѣкъ выдѣляетъ только 92 кал., 44 гр. СО₂ и 33 гр. Н₂О. Въслѣдствіе этого весьма удобными являются лампы съ вентиляціонными приспособленіями, какъ напр. таковыя у Венгамовскихъ лампъ. Электрическое освѣщеніе почти или по крайней мѣрѣ въ значительной степени лишено этихъ недостатковъ.

Свѣтельный газъ для нагреванія. Такъ какъ не всегда возможно пользоваться болѣе дешевыми газами, какъ напр. водяной газъ и смѣшанный, то свѣтельный газъ все чаще и чаще примѣняется какъ для домашняго отопленія (весьма удобнаго), такъ и для малыхъ двигателей. Въ большей части городовъ газовые заводы взимаютъ за газъ днемъ болѣе дешевую цѣну, чѣмъ вечеромъ и ночью; такъ напр. въ первомъ случаѣ газъ стоитъ 10—12 пфен. 1 куб. метр., а во второмъ 16 пфен.; эта сбавка въ цѣнѣ съ избыткомъ окупается благодаря болѣе усиленному потребленію газа. Теплотворная способность свѣтельного газа весьма значительна: одинъ куб. метр. даетъ 5000—5500 калорій.

Улучшеніе газового освѣщенія.

Въ теченіе ста лѣтъ полученіе свѣтельного газа изъ каменнаго угля производилось при помощи чисто эмпирическихъ, мало рациональныхъ пріемовъ; 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 калийнаго свѣта, при чемъ пламя сначала обезцвѣчиваютъ и затѣмъ нагреваютъ въ немъ до каленія какое либо твердое тѣло, обладающее сильной способностью лучеиспусканія. Оба эти пріема 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 сожалѣнiю превращаютъ большую часть потребляемой энергiи въ теплоту и только весьма малую часть ея въ свѣтъ. Наиболѣе производительнымъ въ этомъ смыслѣ является электрическое освѣщенiе, а за нимъ ацетиленовое и Ауэровскiй свѣтъ.

Ауэровскiй калильный свѣтъ.

Ауэромъ въ 1880 году было найдено, что нѣкоторые изъ окисловъ рѣдкихъ металловъ обладаютъ весьма интенсивной способностью лучеиспусканiя; когда же удалось разобраться въ этихъ сравнительно мало изслѣдованныхъ веществахъ и получить ихъ въ чистомъ видѣ, то оказалось, что это свойство въ особенности присуще окислу торiя, содержащему примѣсь церiя. Чистая окись торiя свѣтится не болѣе, чѣмъ другiя твердыя вещества при соответственной температурѣ, но если къ ней прибавить немного (лучше всего около 1-го%) окиси церiя, то она начинаетъ излучать весьма интенсивный бѣлый свѣтъ; прибавленiе окиси урана вызываетъ меньшiй эффектъ. Причина такой специфической «люминисценци» лежитъ можетъ быть въ томъ, что окись торiя, содержащая окись церiя играетъ роль контактнаго вещества, участвующаго своей поверхностью въ процессъ горѣнiя смѣси газа и воздуха и этимъ самымъ вызываетъ весьма высокую температуру.

Окись торiя ThO_2 , весьма близко стоящая къ титановой кислотѣ, находится въ сопровожденiи церитовыхъ металловъ—церiя, лантана, ди-дима, иттрия и т. д. въ монацитовомъ пескѣ, который, вскорѣ послѣ открытiя Ауэра, былъ найденъ въ весьма значительныхъ количествахъ въ Каролинѣ и въ Бразилiи. Другiе рѣдкiе минералы, какъ напр. торитъ почти не имѣютъ никакого промышленнаго значенiя. Монацитъ, главнымъ образомъ представляющiй фосфорнокислыя соли окисловъ упомянутыхъ металловъ и содержащiй отъ 3 до 6% окиси торiя, разлагается крѣпкой SO_4H_2 , затѣмъ изъ сѣрнокислаго раствора окислы осаждаются щавелевой кислотой въ видѣ щавелевокислыхъ солей, которыя подвергаются обработкѣ щавелевокислымъ аммонiемъ, причемъ соль торiя растворяется, щавелевокислыя же соли металловъ группы церiя и иттрия почти не растворимы. Полная очистка окиси торiя весьма затруднительна; въ продажѣ встрѣчается азотнокислая соль $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (съ кристаллизаціонной водой или безъ нея) вполне свободная отъ церiя. Цѣна на нее за нѣсколько лѣтъ весьма рѣзко упала съ 1000 марокъ до 60 марокъ за 1 кгр.

Для приготовленiя калильнаго тѣла берутъ тщательно очищенную хлопчатобумажную ткань, пропитываютъ ее крѣпкимъ растворомъ азотнокислаго торiя, къ которому прибавлено около 1% азотнокислаго церiя, затѣмъ сушатъ и обжигаютъ (озоливаютъ); остается нѣжная ткань изъ окисловъ (ауэровскiй колпачекъ) вѣсомъ около $\frac{1}{2}$ грамма; колпачекъ этотъ подвергается еще выправкѣ и пропитывается для удобства перевозки. Если его подвѣсить въ пламя бунзеновскаго рожка, обезцвѣченное доступомъ воздуха, то онъ издаетъ въ 6 разъ больше свѣта, чѣмъ обыкновенная разрѣзная горѣлка при одинаковомъ размѣрѣ потребленiя газа (стр. 253). Такая ткань (если избѣгать рѣзкихъ сотрясенiй) является довольно устойчивой и можетъ служить на 600 и болѣе часовъ горѣнiя, причемъ впрочемъ ея сила свѣта постепенно падаетъ. Обыкновенныя Ауэровскiя лампы устраиваются въ расчетъ на потребленiе 100 литровъ газа въ одинъ часъ и даютъ сначала 60 и болѣе свѣчей; меньшiя (Juwelbrenner) горѣлки даютъ 25—30 свѣчей.

Если газъ, въ которомъ находится Ауэровскій колпачекъ, выходитъ изъ горѣлки подъ давленіемъ одного метра водяного столба, то сила свѣта его возрастаетъ въ два раза противу нормальныхъ условий, такъ что силу свѣта Ауэровскаго колпачка при двойномъ потребленіи газа можно довести до 200 свѣчей.

К а р б у р и р о в а н н ы й с в ѣ т и л ь н ы й г а з ъ .

Обогащеніе газа изъ каменнаго угля такими газами, которые содержатъ большія количества углерода, можетъ происходить а) во время перегонки каменнаго угля, прибавляя кѣннельскій уголь или же впрыскивая каменноугольную или буроугольную смолу и нефтяные остатки, и б) карбурированіемъ готоваго уже газа холоднымъ путемъ, пропуская газъ черезъ слой легко летучихъ маселъ (бензола и нефтянаго эфира), причемъ онъ насыщается парами этихъ жидкостей. Послѣдній приемъ даетъ лучшіе результаты.

Одно изъ обыкновенныхъ веществъ для карбурированія есть *бензолъ* C_6H_6 , съ т. к. 80° , который содержится въ свѣтильномъ газѣ въ количествѣ около 1% по объему (35 гр. въ одномъ куб. метрѣ); газъ, соотвѣтственно упругости пара бензола, можетъ принимать въ себя при $0^\circ - 3\frac{1}{3}\%$ по объему (116 гр. въ 1 куб. метрѣ), при $+10^\circ$ 6% по объему, при -10° 1, 7% по объему бензола. Присутствіе каждыхъ 4 граммовъ бензола въ одномъ куб. метрѣ газа повышаетъ свѣтящуюся способность на одну свѣчу. Нефтяной бензинъ даетъ меньше свѣта, такъ какъ онъ бѣднѣе содержаніемъ углерода, чѣмъ бензолъ.

Бензолъ получается въ большихъ количествахъ изъ смолы съ газовыхъ заводовъ, а также изъ смолы изъ коксовальныхъ печей; его съ успѣхомъ можно примѣнять для карбурированія, такъ какъ 100 кгр. его стоятъ не болѣе 40 марокъ. Холодный бензолъ пускаютъ стекать въ небольшой приемникъ, черезъ который пропускаютъ часть газа; газъ насыщается парами бензола и при смѣшеніи съ остальной частью газа настолько разбавляется, что впослѣдствіи при прохожденіи его по газопроводнымъ трубамъ не происходитъ уже выдѣленія бензола.

Въ Соединенныхъ Штатахъ для освѣщенія по большей части пользуются *карбурированнымъ водянымъ газомъ*. Водяной газъ получаютъ при помощи встрѣчающихся тамъ въ большомъ изобиліи антрацитовыхъ углей (см. стр. 26) и проводятъ его черезъ желѣзные цилиндры, выложенные внутри въ видѣ рѣшетки шамотовыми кирпичами; въ этихъ цилиндрахъ нефтяные остатки при температурѣ каленія разлагаются на углеводородные, постоянные при обыкновенной температурѣ, газы. Эти газы весьма богаты содержаніемъ углерода и, придають несвѣтящемуся водяному газу высокую способность свѣтлостности, 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. Главный недостатокъ его состоитъ въ томъ, что онъ ядовитъ, вследствие значительнаго содержанія въ немъ окиси углерода.

Въ Англіи точно также начинается распространяться употребленіе карбурированнаго водянаго 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 водянаго газа по системѣ Лове (Гласговъ), въ которыхъ попеременно добывается водяной и воздушный газъ. Воздушный газъ служитъ для накаливанія аппаратовъ, служащихъ для карбурированія, въ которые (послѣ того, какъ перестановкой вентилля проводится токъ водянаго газа) впрыскиваются нефтяныя масла; изъ нихъ получаютъ углеводородистые газы, карбурирующие водяной газъ. Полученный такимъ образомъ карбурированный газъ примѣшивается къ обыкновенному газу изъ каменнаго угля въ такомъ количествѣ, чтобы свѣтлостъ послѣдняго поднялась смотря по надобности отъ 14 до 16—20 свѣчей. Въ Германіи производсто карбурированнаго водянаго газа встрѣчается сравнительно рѣдко, вследствие налога на нефть и отсутствія дешевыхъ мѣстныхъ подходящихъ матеріаловъ (Бременъ).

Масляный газъ.

При сухой перегонкѣ всякихъ жировъ, отбросовъ отъ растительныхъ и животныхъ жировъ, перстяного жира, смоль, парафиновыхъ маселъ и нефтяныхъ остатковъ получается прекрасный свѣтильный газъ высокой свѣтимости, весьма богатый содержаніемъ тяжелыхъ углеводородовъ и бензола, который вполне пригоденъ для освѣщенія небольшихъ заводовъ и т. д. Въ Германіи примѣняютъ тяжелыя масла, получающіеся на Саксонскихъ парафиновыхъ заводахъ и при томъ такія, которыя богаты содержаніемъ парафиновыхъ углеводородовъ; въ Австріи примѣняются галиційскія, въ Россіи бакинскія тяжелыя нефтяныя масла. На рис. 119 изображенъ аппаратъ Гирцеля въ Лейпцигѣ для полученія маслянаго газа.

Въ раскаленную желѣзную реторту В изъ пріемника L пускаютъ медленно по каплямъ масло (жиръ), которое немедленно разлагается на газы и углеродъ: закрывая выпускной кранъ а можно въ каждый моментъ прекратить газообразованіе. Газъ черезъ гидравлику Е поступаетъ въ плоскій холодильникъ Т 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 К переходитъ въ газгольдеръ Н. Газовой воды въ данномъ случаѣ не получаютъ, деготь же собирающійся въ Т и G можно опять вернуть на газообразованіе.

Весьма распространенными также являются аппараты И. Пинча, въ которыхъ масло испаряется въ одной ретортѣ, а пары его превращаются въ газъ въ другой накаливаемой ретортѣ. Свѣтильный газъ Пинча примѣняется какъ въ Германіи, такъ и въ другихъ странахъ для освѣщенія желѣзнодорожныхъ вагоновъ, гдѣ онъ вполне вытѣснилъ болѣе плохое и болѣе дорогое керосиновое освѣщеніе; кромѣ того онъ употребляется для освѣщенія буевъ, напр. въ Суэцкомъ каналѣ. Свѣтильный газъ Пинча сжимается до 10 атмосферъ и нагнетается при 6—8 атмосферахъ въ находящіяся подъ вагонами желѣзные цилиндры при помощи газопроводныхъ трубъ на станціяхъ, гдѣ устроены такіе заводы. При сжатіи газа

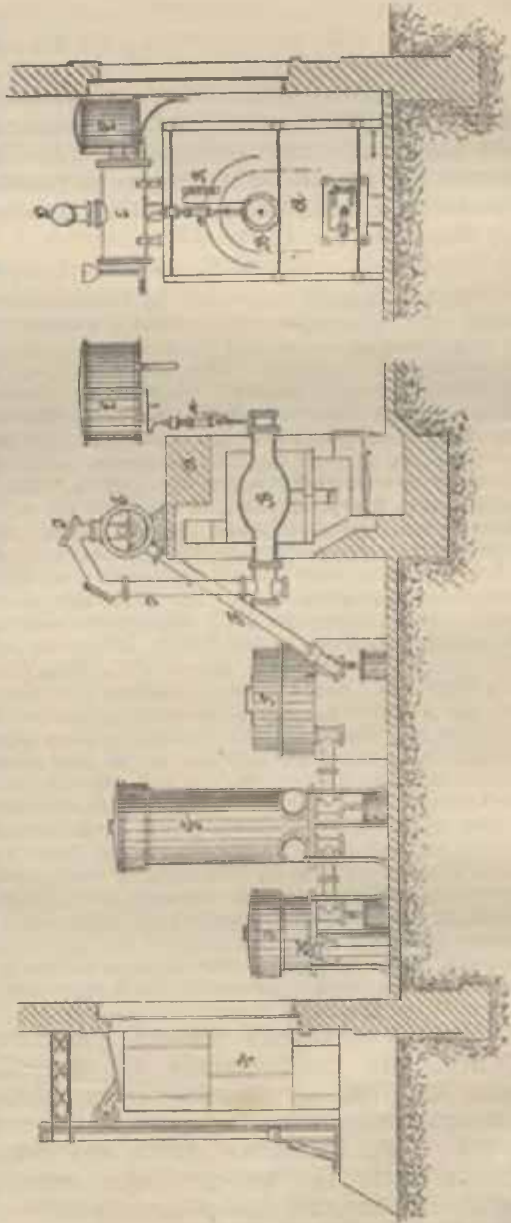


Рис. 119.

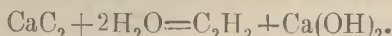
подъ вагонами желѣзные цилиндры при помощи газопроводныхъ трубъ на станціяхъ, гдѣ устроены такіе заводы. При сжатіи газа

часть бензола сгущается, вслѣдствіе чего свѣтимость его уменьшается; свѣтильный газъ изъ каменнаго угля при такомъ сжатіи, какъ оказывается, еще болѣе уменьшаетъ свою свѣтимость, а такъ какъ нормальная сила свѣта его сама по себѣ ниже, чѣмъ у газа Пинча, то такой газъ мало пригоденъ для сгущенія и транспорта.

Масляный газъ можно еще значительно улучшить добавкой 25% ацетилена, что и производится на германскихъ желѣзныхъ дорогахъ. Въ такой смѣси ацетиленъ можно безъ всякой опасности сжимать до 10 атмосферъ.

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 жженая 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 въ электрическихъ печахъ разнообразной конструкціи, въ тигельныхъ печахъ при періодическомъ и въ шахтенныхъ—при непрерывномъ производствѣ. 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: $CaO + 3C = CaC_2 + CO$. Сначала при 3000° образуется металлическій кальцій, который уже при 800° соединяется съ углемъ въ карбидъ. При слишкомъ долгомъ нагрѣваніи карбидъ вновь разлагается. По теоретическому расчету, сдѣланному на основаніи теплотъ образованія, можно при помощи $1PS=736$ уаттовъ въ 24 часа получить 8 кгр. карбида, на практикѣ же получается 3—5 кгр. Карбидъ кальція, сѣровато-черная кристаллическая масса, весьма гигроскопиченъ и потому перевозится въ наглухо запаянныхъ желѣзныхъ барабанахъ; 1 кгр. стоитъ 30—40 пфен. Одиль килограммъ чистаго карбида кальція развѣиваетъ съ водой 350 литровъ ацетиленоваго газа, техническій же препаратъ—всего 280—300 литровъ. Въ немъ содержатся примѣси соединений кремнія (напр. карборундъ SiC), сѣристыхъ соединений, фосфористаго кальція, металлическаго кальція, азотистаго магнія и т. д. Вслѣдствіе этого въ ацетиленовомъ газѣ также содержится примѣсь постороннихъ газовъ: PH_3 , NH_3 , SH_2 и органическихъ сѣристыхъ соединений, H и SiH_4 , изъ которыхъ наиболѣе вреднымъ является фосфористый водородъ, такъ какъ при горѣніи газа онъ даетъ пары фосфорной кислоты.

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 разогревается и отчасти полимеризуется въ бензолъ и деготь; кромѣ того замѣчается весьма продолжительное образованіе газа по окончаніи погруженія въ воду или же приливанія воды. Болѣе удобными являются тѣ аппараты, въ которыхъ карбидъ по немного вбрасывается въ большой объемъ воды; такіе аппараты изготовляются напр. „Обществомъ для изготовленія карбида и ацетилена“ (Allgemeine Carbid-und Acetylen-Gesellschaft). Для очистки газа предложены кислая хлористая мѣдь, хлорное желѣзо, хромовая кислота и бѣлизняная известь; все они впрочемъ представляютъ довольно крупныя недостатки, наиболѣе же употребительными являются препараты бѣлизняной извести (*акажингъ*, *пуратилень*) въ зернахъ соответственной величины. Послѣ нихъ ставится еще известковый очиститель для удержанія хлора.

Чистый ацетиленъ имѣетъ уд. вѣсъ около 0,9; 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. 149); вслѣдствіе этого его нельзя примѣнять на практикѣ въ жидкомъ видѣ. На холоду и при атмосферномъ давленіи въ отсутствіи воздуха онъ вполне безопасенъ; если его смѣшать 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.

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 разнѣсныя или съ круглыми отверстіями (когда эти отверстія очень малы) скоро закупориваются отложеніями сажи и дегтя. Его сжигаютъ, примѣшивая къ нему немного воздуха, лучше всего въ особыхъ горѣлкахъ, въ которыхъ два капиллярныхъ отверстія, наклоненныхъ другъ къ другу подъ угломъ въ 90°, находятся на нѣкоторомъ разстояніи другъ отъ друга и горячее пламя не касается головки горѣлки. Какъ разъ подъ выходными для газа отверстіями расположены многочисленныя боковыя отверстія для воздуха. Давленіе газа при горѣнн обыкновенно составляетъ 80—100 мм. водяного столба. Въ хорошихъ горѣлкахъ ацетиленъ даетъ ослѣпительно бѣлый свѣтъ, превосходящій своей силой и бѣлизной ауэровскій свѣтъ; въ немъ содержатся всѣ лучи спектра и цвѣтные предметы выглядываютъ при немъ, какъ при дневномъ свѣтѣ. Ацетиленовое освѣщеніе въ особенности умѣстно тамъ, гдѣ не имѣется центральныхъ учреждений для освѣщенія; тѣмъ не менѣе онъ уже примѣняется во многихъ небольшихъ городкахъ. Къ числу недостатковъ ацетиленоваго освѣщенія надо отнести отсутствіе хорошихъ приборовъ для образованія газа и цѣлесообразныхъ очистительныхъ веществъ. Температура свѣтящагося ацетиленоваго пламени ниже, чѣмъ температура каменноугольнаго свѣтильнаго газа, но если его обезцвѣтитъ, примѣшавъ къ нему достаточное количество воздуха, то получается очень горячее пламя, вполне пригодное для паяльныхъ работъ. Теплота горѣнн 1 куб. метра ацетилена составляетъ 14,000 калорій, 1 кгр.—12,000 калорій.

Въ ниже приведенной таблицѣ приведены для сравненія данныя относительно общепотребительныхъ способовъ освѣщенія.

	Сила свѣта въ часахъ.	Расходъ на 1 ча- сосвѣчу.	Стоимость 1 ч. горѣ- ннѣ.	На 1 свѣчу выдѣляется тепла.
Свѣтильный газъ, раз- рѣзная горѣлка	20	13,3 л. газа	4,2 пфен.	70,0 кал.
Свѣтильный газъ, ар- гандовская круглая горѣлка	20	10,0 » »	3,2 »	53,0 »
Венгамовская лампа ма- лая.	110	3,7 » »	6,5 »	20,0 »
Ауэровскій калильный свѣтъ.	50	2,0 » »	1,6 »	10,5 »
Ацетиленъ, горѣлка съ двумя отверстіями	25	0,6 л. ацетил.	2,4 »	8,4 »
Керосинъ, большая круг- лая горѣлка	25	3 к. с. керос.	2,0 »	27,0 »
Электрическая дуговая лампа	600	—	15,5 »	0,37 »
Электрическая лампа на- каливанія	16 •	3 уатта	2,9 »	2,6 »

К о к с ъ.

Каменный уголь подвергается еще сухой перегонкѣ въ особыхъ печахъ съ цѣлью полученія кокса и при томъ въ бѣльшихъ количествахъ, чѣмъ на газовыхъ заводахъ. Въ Германіи вырабатывается въ коксоваль-
ныхъ печахъ около 10 милліоновъ тоннъ кокса изъ 14 милліоновъ тоннъ

каменнаго угля, при чемъ $\frac{2}{3}$ этого количества получаютъ въ Рурской области. Въ данномъ случаѣ коксъ является главнымъ продуктомъ, требующимся для металлургическихъ цѣлей, въ особенности для выплавки желѣза въ доменныхъ печахъ. Каменные угли мало пригодны для послѣдней цѣли, такъ какъ они легко плавятся или размягчаются и затрудняютъ прохожденіе вдуваемаго въ домну воздуха; кромѣ того они часто содержатъ большія количества сѣры, весьма нежелательной примѣси при производствѣ чугуна. Хорошій же коксъ, напротивъ, есть матеріалъ не плавкій, прочный и твердый, который можетъ переносить большое давленіе засыи емыхъ въ домну колошъ; кромѣ того коксъ не распадается на мелкіе куски и содержитъ сѣру въ небольшомъ количествѣ. Въ 100 частяхъ кокса (по вычетѣ золы) содержится 95—96% С, 1% Н, 2,5% О и 1% N; кромѣ того въ коксѣ содержится большее или меньшее количество золы. Теплопроизводительная способность кокса равняется 7—8000 калорій; объемъ его содержитъ меньшее количество горючаго матеріала, чѣмъ такой же объемъ болѣе плотныхъ каменныхъ углей. Чѣмъ плотнѣе коксъ, тѣмъ болѣе высокая температура получается при его помощи. Цвѣтъ кокса темносѣрый, онъ плохо загорается, не коптитъ и не дымитъ и образуетъ только голубое пламя окиси углерода.

Коксъ представляетъ собою прекрасный горючій матеріалъ для отопленія паровыхъ котловъ и для всякихъ другихъ топковъ; онъ годится и для комнатнаго отопленія, такъ какъ работа съ нимъ болѣе чистая, чѣмъ съ углемъ; кромѣ того онъ не даетъ въ комнатѣ неприятнаго запаха, но зато вълѣдствіе своей меньшей плотности онъ требуетъ большей нагрѣвательной поверхности. Въ городахъ коксъ для комнатнаго отопленія доставляется въ достаточномъ количествѣ газовыми заводами, но такой коксъ еще менѣе плотенъ, чѣмъ коксъ изъ коксовальныхъ печей.

Для полученія плотнаго, твердаго и сильно спекшагося кокса, каковой требуется для доменнаго производства, наиболѣе пригодными являются спекающіеся коксовые угли (Рурская область, Нижняя Силезія); тощіе угли, неспекающіеся пламенные угли, какъ напр. Верхне-Силезскіе, даютъ коксъ въ кускахъ такой же формы, какъ и взятый каменный уголь, такъ что спеканія не происходитъ; но такой коксъ легко крошится и не годится для производства чугуна. Чѣмъ выше температура коксованія и чѣмъ быстрѣе ведется нагрѣваніе, тѣмъ плотнѣе и тверже получающійся коксъ, такъ какъ смолистые продукты перегонки большею частью разлагаются уже внутри кокса съ выдѣленіемъ углерода. При медленномъ же нагрѣваніи даже хорошіе коксовые угли даютъ плохой коксъ.

Заводы, добывающіе чугунъ, сами готовятъ для себя коксъ въ особыхъ коксовальныхъ печахъ, вмѣсто раньше употреблявшагося древеснаго угля. Для этой цѣли устраиваются большія, сложенные изъ кирпичей печи, которыя прогрѣваются выдѣляющимися при сухой перегонкѣ каменнаго угля горючими газами. Въ большинствѣ случаевъ ни смола, ни амміакъ, получающіеся при этомъ, не подвергаются собиранію и представляютъ чистую потерю; но въ послѣднее время начали устраивать ступительные аппараты для этихъ цѣнныхъ побочныхъ продуктовъ (Гюссенеръ, Гельзенкирхенъ), такъ что для прогрѣванія печи отводятся только не ступающіеся горючіе газы. Устраиваемыя для этой цѣли конденсаціонныя приспособленія на подобіе тѣхъ, которыя существуютъ на газовыхъ заводахъ, довольно дороги, но какъ оказывается, они могутъ хорошо окупаться; такимъ образомъ благодаря устройству такихъ коксовальныхъ печей съ добываніемъ побочныхъ продуктовъ, называемыхъ также заводами для перегонки каменнаго угля, открылись новые обильные источни-

ки каменноугольной смолы для производства красокъ и аммиачныхъ солей для сельскаго хозяйства. Изъ 15,000 коксовыхъ печей въ Германіи добываніемъ побочныхъ продуктовъ занято въ верхней Силезіи почти 2000 печей, въ Рурской же области нѣсколько меньше; въ этихъ печахъ коксуется около $5\frac{1}{2}$ мил. тоннъ каменнаго угля т. е. 40% всего количества.

Существовавшее раньше мнѣніе, что нельзя соединять полученіе хорошаго кокса съ добываніемъ побочныхъ продуктовъ, оказалось предразсудкомъ. Газъ изъ коксовальныхъ печей—плохой свѣтильный газъ, такъ какъ влѣдетвіе долгаго соприкосновенія его съ раскаленными поверхностями въ большихъ коксовальныхъ печахъ, онъ болѣе бѣденъ углеродомъ, чѣмъ обыкновенный свѣтильный газъ, но теплотворная способность его весьма значительна и кромѣ того по обогрѣванію коксовальныхъ печей остается еще значительная часть газа для нагрѣванія паровыхъ котловъ.

Уголь для коксованія употребляется въ мелкомъ видѣ; кулачный и орѣшный уголь, которые болѣе выгодно прямо продавать, а не коковать, предварительно отбваются. Смотря по надобности каменноугольная мелочь обогащается мокрой переработкой, которая состоитъ въ сущности въ отмучиваніи и отдѣленіи угля отъ пустой породы; такой уголь, содержащій около 10% воды, поступаетъ затѣмъ въ коксовальную печь.

Коксовальныя печи бываютъ двухъ типовъ: печи съ добываніемъ побочныхъ продуктовъ и безъ онаго. Весьма распространены въ особенности въ Англии и Америкѣ старыя *ульеобразныя*, сложенные изъ кирпичей, печи, въ которыя снаружи поступаетъ воздухъ такъ, что на счетъ горѣнія одной части угля остальная часть его подвергается коксованію подобно тому, какъ это имѣетъ мѣсто при обжиганіи древеснаго угля въ кострахъ; газы при этомъ сгораютъ или же теряются въ воздухъ. Джемсонъ пробовалъ добывать побочные продукты изъ этихъ печей, отсасывая газы черезъ особыя отверстія снизу, но не достигъ хорошихъ результатовъ. Благодаря доступу воздуха и низкой температурѣ коксованія, получающаяся при этомъ смола имѣетъ совершенно другія свойства, чѣмъ обыкновенная каменноугольная смола; она болѣе бѣдна ароматическими углеводородами и скорѣе напоминаетъ древесный деготь.

Въ Германіи на ряду съ костовыми и ульеобразными печами весьма распространены печи Коппе, въ которыя уголь обогрѣвается пламенемъ снаружи; газъ и смола отходятъ по дымовымъ каналамъ, сжигаются подѣ подомъ ближайшей печи и въ боковыхъ промежуточныхъ каналахъ (причемъ въ этой ближайшей печи происходитъ коксованіе) и наконецъ догораютъ въ низкой дымовой трубѣ. 15 лѣтъ тому назадъ такія печи Коппе послужили основаніемъ для устройства извѣстныхъ коксовыхъ печей Гофманна и Отто съ полученіемъ побочныхъ продуктовъ.

На рисунокѣ 121 изображенъ въ разрѣзѣ рядъ такихъ печей Гофманна-Отто, рис. 120 же изображаетъ продольный разрѣзъ АВ одной изъ такихъ печей, а въ пунктирныхъ линияхъ продольный разрѣзъ СD черезъ промежуточные каналы. Печи эти имѣютъ въ длину 9 метровъ, въ высоту 1,6 и въ ширину 0,6 метра; они должны быть узкими, чтобы прогрѣваніе доходило легко до внутреннихъ частей.

Чѣмъ выше печь, тѣмъ плотнѣе получается коксъ, но зато и тѣмъ труднѣе выдвинуть груды кокса изъ печи. Образующіеся газъ выходитъ изъ главной трубы *g* въ нагрѣвательный

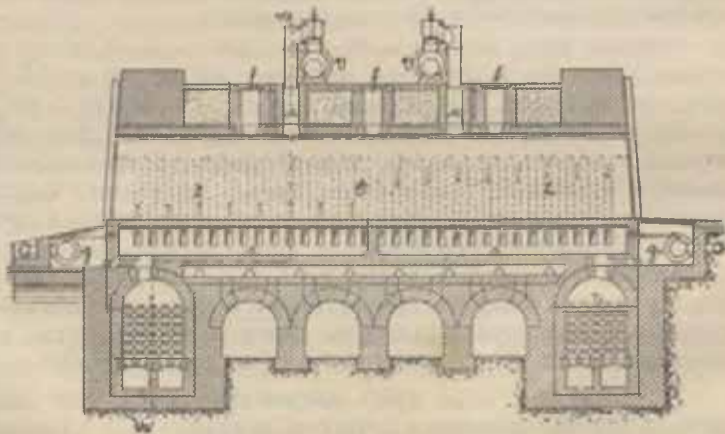


Рис. 120.

каналъ s подъ подомъ печи и сгораетъ здѣсь, смѣшиваясь съ воздухомъ, который предварительно сильно прогревается, проходя черезъ горячій регенераторъ r . Топочные газы поднимаются вверхъ по боковымъ каналамъ t , лежащимъ въ промежуточной между двумя печами стѣнѣ, поворачиваютъ направо во вторую половину печи, проходятъ по каналамъ t_1 внизъ въ каналъ s_1 , лежащій подъ подомъ и затѣмъ поступаютъ во второй регенераторъ r_1 , оставляя въ немъ свое тепло и оттуда уходятъ въ дымовую трубу. По истеченіи нѣкотораго времени (1 часа) газы заставляютъ двигаться въ обратномъ направленіи: газъ выходитъ изъ g_1 , воздухъ проходитъ черезъ регенераторъ r_1 , затѣмъ оба направляются по s_1 , t_1 , t и r въ дымовую трубу. Летучіе продукты разложенія угля выделяются изъ обѣихъ отверстій a , проходятъ черезъ гидравлику v и отсасываются при помощи эжектора въ очистительное отдѣленіе, гдѣ они выделяютъ смолу и амміакъ въ холодильникахъ и скрубберахъ, подобно тому, какъ это имѣетъ мѣсто на газовыхъ заводахъ. Затѣмъ газъ этотъ послыается эжекторомъ въ газгольдеръ, а изъ послѣдняго по трубѣ g или g_1 опять направляется въ печь. Для упрощенія устраиваютъ всего одну пару регенераторовъ для подогреванія воздуха, потребнаго для сожженія; воздуха же требуется отъ 6 до 10 объемовъ на 1 объемъ газа, обладающаго большою теплотворною способностью. Самъ газъ не подвергается предварительному нагреванію. Конденсаціонные аппараты при новѣйшихъ коксовальныхъ печахъ въ настоящее время устраиваются въ большихъ размѣрахъ и весьма совершеннымъ образомъ, такъ что газовые заводы въ сущности могутъ у нихъ многому научиться.

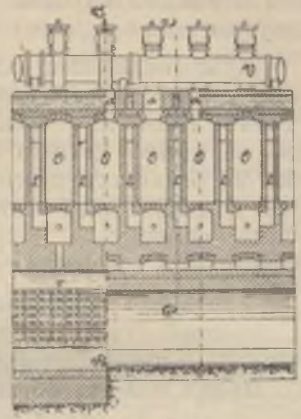


Рис. 121.

Готовый коксъ находится въ печи въ видѣ компактныхъ, расколовшихся равномерно (въ направленіи распространенія жара) на подобіе базальта, кусковъ; подъ отверстиями для забрасыванія, гдѣ уголь падаетъ съ наибольшей высоты, коксъ обладаетъ наибольшею плотностью. По удаленіи плитъ, закрывающихъ печь спереди и сзади (когда коксъ уже готовъ), вся раскаленная гряда кокса выпирается наружу изъ печи при помощи тарана, приводимаго въ движеніе механической силой и тушится водой, при чемъ конечно теряется громадное количество тепла.

Новѣйшія печи Гофманна-Отто устраиваются нѣсколько иначе, чѣмъ выше описанныя; горячій газъ входитъ въ нихъ не съ боковъ въ нагревательные каналы s , но снизу черезъ рядъ отверстій, вслѣдствіе чего нагреваніе идетъ болѣе равномерно.

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, а газы и воздухъ не нагнетаются, но вытягиваются изъ печей дымовой трубой (Гельзенкирхенъ). Въ печахъ Смита-Сольвей также устроены горизонтальные огневые каналы, а между каждами двумя печами болѣе толстая перегородка, которая дѣйствуетъ какъ собиратель тепла и способствуетъ болѣе быстрому нагреванію и развитію болѣе высокихъ температуръ.

Каждая печь даетъ въ 30—48 часовъ 5—6 тоннъ каменнаго угля; вестфальскіе угли (считая на безводное вещество) даютъ до 75% хорошаго кокса (въ старыхъ ульобразныхъ печахъ не болѣе 60%), 3% смолы и 1% сѣрнокислаго аммонія; часть газа, кромѣ той, которая идетъ на нагреваніе коксовыхъ печей, можетъ быть употреблена еще на нагреваніе паровыхъ котловъ. Въ настоящее время полученіе кокса безъ добыванія побочныхъ продуктовъ представляется мало выгоднымъ, но съ другой стороны устройство печей новаго типа весьма дорого. Чтобы получить по возможности плотный коксъ пробовали предварительно спрессовывать уголь. Лучше всего было бы брикеттировать уголь съ прибавкой пека; при этомъ во первыхъ возрастаетъ выходъ кокса и во вторыхъ можно коксовать малоспекающіеся угли; способъ этотъ впрочемъ довольно дорогъ.

Въ послѣдніе годы при коксованіи стали еще получать изъ газа бензолъ, такъ что коксовые печи теперь становятся главнымъ источникомъ производства этого цѣннаго углеводорода. При сухой перегонкѣ одной тонны угля въ небольшихъ ретортахъ на газовыхъ заводахъ получается свыше 10 кгр. легкихъ углеводородовъ, бензола, толуола и гомологовъ,

при чемъ со смолой ихъ конденсируется всего 7—8%, а 92—93% остаются въ газѣ въ парообразномъ состояніи. Въ большихъ коксоваль-ныхъ печахъ нѣкоторая часть этихъ легкихъ каменноугольныхъ маселъ разрушается, но тѣмъ не менѣе въ одномъ куб. метрѣ газа всегда оста-ется въ парообразномъ состояніи еще 20—25 гр. бензола и т. д., которые, такъ какъ газъ этотъ не предназначается для освѣщенія, можно выдѣлить изъ него, промывая его черезъ слой тяжелаго каменноугольнаго масла. Газъ, охладенный и освобожденный отъ смолы и амміака, пропускаютъ черезъ промывательныя башни, широкія башни съ колонной, въ которыхъ сверху стекаетъ тяжелое каменноугольное масло, добытое изъ каменно-угольной смолы; это масло забираетъ изъ газа пары легко летучихъ углеводородовъ и по достаточномъ насыщеніи ими подвергается перегонкѣ съ водянымъ паромъ въ другихъ колонныхъ аппаратахъ, тяжелыя же масла возвращаются обратно въ промывательныя башни.

Изъ одной тонны угля, промывая получающійся изъ него газъ, по-лучаютъ такимъ образомъ 4—7 кгр. легкаго масла, состоящаго главнымъ образомъ изъ бензола. Подробности см. въ слѣдующей главѣ.

Каменноугольная смола.

Лит.: *Lunge-Köhler: Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniak.* 4 изд. 1900.

Каменноугольная смола получается какъ побочный продуктъ при добываніи свѣтильнаго газа и при полученіи кокса. Изъ каменнаго угля, перерабатываемаго на газовыхъ заводахъ Германіи, получается при вы-ходѣ въ 4½%—150,000 тоннъ смолы; коксовыя печи могли бы доставлять ее въ значительно большихъ количествахъ, но въ настоящее время онѣ даютъ около 150,000 тоннъ смолы. Англія на своихъ обширныхъ газовыхъ заводахъ добываетъ около 600,000 т. каменноугольной смолы и весьма немного изъ коксовыхъ печей; въ Шотландіи нѣкоторое количество ея по-лучается какъ отбросъ доменнаго производства.

Каменноугольная смола приобрѣла со времени открытія ацилновыхъ красящихъ веществъ широкое промышленное значеніе; прежде она не имѣла почти никакого значенія, теперь же она служитъ матеріаломъ для завод-скаго добыванія бензола, толуола, нафталина, антрацена, карболовой кис-лоты, пиридина и др. веществъ. Возникъ даже особый родъ заводовъ для перегонки каменноугольной смолы, которые закупаютъ ее на газовыхъ и коксовальныхъ заводахъ и затѣмъ раздѣляютъ перегонкой на сос-тавныя части. Одинъ изъ крупнѣйшихъ нѣмецкихъ заводовъ красокъ еже-годно перерабатываетъ 2000 т. бензола, т. е. больше, чѣмъ сколько его содержится во всемъ нѣмецкомъ каменноугольномъ дегтѣ съ газовыхъ заводовъ, общая же потребность нѣмецкихъ заводскихъ состав-ляетъ около 18,000 т. бензола. Нѣкоторый недостатокъ въ бензолѣ воспол-няется полученіемъ его изъ газовъ коксовыхъ печей, которые уже теперь ежегодно даютъ 7,000 т., а могутъ дать гораздо больше, такъ что Гер-манія теперь не только не зависитъ въ этомъ отношеніи отъ Англій, но даже можетъ употреблять часть легкихъ маселъ для другихъ цѣлей, напр. для карбурированія свѣтильнаго газа (стр. 250).

Кромѣ этого продукты перегонки каменноугольной смолы служатъ еще въ весьма значительныхъ размѣрахъ для полученія взрывчатыхъ ве-ществъ: нитроуглеводородовъ, пикриновой кислоты; для дезинфекціи и для изготовленія медицинскихъ препаратовъ: карболовой кислоты, креоли-

на, салициловой кислоты, антипирина; для получения сахарина и массы разнообразных химических препаратов, въ особенности изъ ряда ароматическихъ соединений, которые Германія доставляетъ на всемирный рынокъ.

Въ 1898 г. ввозъ составныхъ частей каменноугольной смолы въ Германію (большей частью изъ Англій) превысилъ вывозъ на:

4300 т.	легкаго каменноугольнаго масла	по	620 марокъ
2300 "	карболовой кислоты	"	400 "
3600 "	нафталина	"	90 "
8000 "	антрацена неочищеннаго	"	500 "

въ общей сложности на 8 милл. марокъ.

Цѣны на каменноугольную смолу, бензолъ и карболовую кислоту подвержены большимъ колебаніямъ; такъ напр.

	1870	1882	1884	1886	1890	18 ⁹⁴ / ₉₅	1899
1 т. кам. смолы	23 м.	—	54—60 м.	12 м.	—	—	23 м.
100 кгр. бензола	—	400 м.	90 "	38 "	120 м.	25 м.	21 "

Паденіе цѣнъ на бензолъ послѣ 1882 года было слѣдствіемъ полученія каменноугольной смолы въ коксовыхъ печахъ, паденіе же ихъ послѣ 1890 года было результатомъ добычанія бензола изъ газовъ коксовыхъ печей.

Но и сырая каменноугольная смола начинаетъ употребляться въ возрастающихъ количествахъ непосредственно какъ предохраняющее средство для обмзки дерева, камня, сосудовъ для соляной кислоты, конденсационныхъ баллоновъ, кровельной черепицы и толя, а также для желѣзныхъ проводныхъ трубъ и для полученія сажи. Отопленіе каменноугольной смолой не привилось на практикѣ вслѣдствіе большой густоты послѣдней и частаго засоренія отверстій, черезъ которыя ее впускаютъ въ печь.

Составныя части смолы.

Каменноугольная смола представляетъ собой черную жидкость уд. в. отъ 1,1 до 1,2, характернаго запаха и съ чрезвычайно разнообразнымъ составомъ; въ ней содержатся:

1) *Углевсдороды*: а) углеводороды ряда метана, парафины C_nH_{2n+2} , отъ метана CH_4 до $C_{27}H_{56}$, въ особенности высоко кипящіе; б) олефины C_nH_{2n} , в) (преимущественно) ароматическіе углеводороды: бензолъ и гомологи, стироль, нафталинъ, дифениль, флуоренъ, антраценъ, фенантренъ, хризень и др.

2) *Фенолы*: феноль, три крезолы, нафтолы;

3) *Сѣрнистыя соединенія*: сѣрнистый водородъ, сѣрнистый углеродъ, меркаптаны, тиофень;

4) *Азотистыя соединенія*: амміакъ, метиламинъ; анилинъ, пирдинъ, хинолинъ, акридинъ, пирроль, карбазоль.

5) Главная масса каменноугольной смолы состоитъ изъ весьма густого, не перегоняющагося безъ разложенія, асфальта или смолы, необыкновенно сложной смѣси безчисленныхъ веществъ.

Изъ цѣнныхъ составныхъ частей хорошіе сорта нѣмецкаго каменноугольнаго дегтя съ газовыхъ заводовъ доставляютъ около:

1,0—1,5% бензола, C_6H_6 , т. к. 80°, уд. в. 0,8820 и толуола $C_6H_5 \cdot CH_3$ т. к. 110°, уд. в. 0,87 при 17,5°,

0,6—0,8% тяжелыхъ производныхъ бензола, гомологовъ толуола,

0,4—0,5 " чистаго фенола, $C_6H_5 \cdot OH$ т. к. 183°,

1,0—1,5 " крезоловъ $C_6H_4(CH_3) \cdot OH$ и гомологовъ,

3,0—6,0 " нафталина, $C_{10}H_8$,

0,4—0,5 „ чистаго антрацена, $C_{14}H_{10}$,
 0,25 „ основаній пиридиноваго и хинолиноваго ряда и кромѣ
 того
 20% тяжелаго масла для пропитыванія (содержащаго напр.
 нафтолы),
 50—60% смолы, $\frac{1}{3}$ которой составляетъ твердый углеродъ,
 5% и болѣе воды и потери.

Каменноугольная смола въ количественномъ и качественномъ отноше-
 нии представляетъ весьма крупныя различія. Верхнеслезскіе каменные
 угли даютъ больше бензола, чѣмъ вестфальскіе, кеннельскіе угли достав-
 ляютъ больше парафина; при горячемъ ходѣ нагреванія реторть смолы
 бѣдиѣ легко летучими составными частями (бензолъ) и богаче нафтали-
 номъ и твердымъ углеродомъ; теперешніе сорта газовой каменноугольной
 смолы часто содержатъ 20% и болѣе твердаго углерода (см. стр. 242). Смо-
 ла коксовыхъ печей вообще не уступаетъ въ качествѣ газовой камен-
 ноугольной смолѣ, но ея получается меньше, (изъ 100 частей угля только
 отъ 2,5 до 3,5 ч. смолы) между тѣмъ какъ на газовыхъ заводахъ выходъ
 смолы составляетъ 4—5%. Смола, получаемая изъ каменнаго угля въ
 шотландскихъ домнахъ, не годится для добыванія ароматическихъ углево-
 дородовъ; она болѣе близка къ древесному дегтю и благодаря содержанію
 въ ней составныхъ частей, подобныхъ креозоту, она находитъ примѣне-
 ніе въ качествѣ антисептика (т. наз. «неозоть»).

Перегонка. Способъ переработки смолы при сильномъ колебаніи цѣны
 на сырой матеріалъ и на получающіеся изъ него продукты бываетъ весь-
 ма различенъ. При низкихъ цѣнахъ на бензолъ легкія каменноугольныя
 масла часто не перерабатываются на бензолъ, но идутъ на приготовленіе
 лаковъ, жидкости для вывода пятенъ и на карбуриваніе газа; выдѣле-
 ніе антрацена изъ смолы, содержащей его въ маломъ количествѣ, не вы-
 годно. Карболовую кислоту прежде только отчасти выдѣляли изъ смолы
 и усиленная добыча ея производилась только во время эпидемій и войнъ;
 въ настоящее время цѣны на нее высоки и она идетъ главнымъ образомъ
 на изготовленіе пикриновой кислоты. Значительныя же количества камен-
 ноугольной смолы не перерабатываются на всѣ содержащіяся въ нихъ
 продукты: отгоняютъ только легкія масла, а остатокъ употребляютъ въ
 видѣ асфальта для изготовленія толя и для обмазки или же ведутъ отгон-
 ку до образованія «пека», получая при этомъ еще и тяжелыя масла.

Смола, по возможности освобожденная продолжительнымъ отстаива-
 ніемъ отъ суспендированной въ ней воды, перегоняется затѣмъ на го-
 ломъ огнѣ въ желѣзныхъ кубахъ съ выгнутымъ (внутри) дномъ и чугу-
 ннымъ шлемомъ, рѣже въ лежачихъ котлахъ, отъ 20 до 30 тоннъ емкости; при-
 сутствие воды вызываетъ сильное вспѣиваніе. Весьма цѣлесообразнымъ
 является, въ особенности при обильномъ содержаніи свободнаго угля,
 одновременно опорожнять кубъ, а также проводить подъ конецъ перегонки
 водяной паръ и препятствовать приставанію ко дну осадка посредствомъ
 мѣшалки, которая волочить по дну цѣпи. Перегонъ отходитъ изъ куба
 по холодильнымъ трубамъ изъ желѣза или свинца, охлаждаемымъ въ на-
 чалѣ холодной, а затѣмъ теплой водой и отдѣленнымъ отъ куба каменной
 стѣпной; развивающіеся при этомъ какъ въ началѣ, такъ и въ концѣ
 перегонки газы получаютъ такимъ образомъ выходъ наружу. Перегонъ
 раздѣляютъ на 3—5 фракцій, сообразно съ точкой кипѣнія, если пере-
 гоняютъ съ термометромъ, или обыкновенно по удѣльному вѣсу и по виду
 перегона.

Фракціи эти слѣдующія:

- 1) Первый погонь до 105°,
- 2) Легкое масло до 170°,
- 3) Среднее масло (карболовое масло) до 230°,
- 4) Тяжелое масло до 270° и
- 5) Антраценовое масло выше 270°;

остающийся густой пекъ выпускаютъ черезъ нижнее отверстие.

1) *Легкое масло*, уд. в. 0,8—0,95, прежде всего еще разъ перегоняютъ (все, что кипитъ выше 170° 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, причемъ основанія соединяются съ кислотой, а ненасыщенные углеводороды, фенолы и сѣрнистыя соединенія (напр. тиофенъ) растворяются или осмолаются; потеря при этомъ достигаетъ 5—10%. Темно окрашенная кислота (отъ очистки) перерабатывается затѣмъ на сѣрноаммиачную соль, при чемъ при насыщеніи ея аммиакомъ выдѣляются черныя смолистыя вещества, или же ее разбавляютъ водой, при чемъ выдѣляется смола, а водную кислоту сгущаютъ выпариваніемъ. Кислота, примѣнявшаяся для очистки, содержитъ также основанія каменноугольнаго масла, которыя въ настоящее время также находятъ себѣ примѣненіе. Очищенныя сѣрной кислотой, промытыя водой и разведеннымъ натровымъ щелокомъ, легкаго масла раздѣляютъ затѣмъ фракціонированной перегонкой на 1) первый погонь, 2) сырой бензолъ съ т. к. 70—140°, 3) бензинъ (для чистки) съ т. к. 140°—170° и 4) остатокъ.

Сырой бензолъ, въ видѣ 50-или 90 процентнаго продажнаго бензола, состоитъ главнымъ образомъ изъ бензола и толуола и раздѣляется на составныя части (обыкновенно на заводахъ, приготовляющихъ краски, при помощи весьма совершенныхъ ректификаціонныхъ аппаратовъ Савалля, Гекмана и др.; полное раздѣленіе его на чистые продукты представляетъ весьма большія затрудненія. 90 процентный бензолъ, т. е. тотъ, отъ котораго до 100° отгоняется 90%, даетъ около 70%, 50 процентный же даетъ 44—48% чистаго бензола; послѣдній содержитъ много толуола, который въ настоящее время цѣнится выше, чѣмъ бензолъ. Главная масса бензола теперь получается изъ газа коксовальныхъ печей; сырой бензолъ такого происхожденія весьма богатъ бензоломъ; онъ содержитъ его около 80%, затѣмъ 11% толуола и только слѣды жирныхъ углеводородовъ и сѣрнистыхъ соединеній. Небольшія количества легкаго масла доставляютъ еще сгущенный бензолъ изъ маслянаго газа, тоже почти свободный отъ тѣлъ жирнаго ряда.

Рис. 122 изображаетъ весьма распространенный колонный аппаратъ для бензола Гекмана, въ Берлинѣ. Сырой бензолъ нагревается въ желѣзномъ котлѣ А до кипѣнія паромъ, пропускаемымъ по амфику; 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 крышки і и проходятъ при этомъ черезъ слой жидкости; избытокъ же жидкости стекаетъ внизъ по трубчатымъ насадкамъ, расположеннымъ по срединѣ. Употреблявшіеся прежде Гекманомъ „капельныя доща“ дѣйствуютъ совершенно чѣмъ ситчатые доща. Чтобы поддерживать необходимую разность температуръ въ колоннѣ, и чтобы каждое дно все время было покрыто жидкостью, часть паровъ сгущается въ конденсаторѣ С 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 послѣдовательному сгущенію и стекаютъ черезъ *s*, *t* и *u*. Остатокъ выпускается изъ куба черезъ *f*. Болѣе подробно о колонномъ аппаратѣ см. въ главѣ о винокурении.

Кипящій выше 140° бензинъ, а иногда и вся фракція легкаго масла употребляется для вывода пятенъ въ заведенныхъ для химической чистки матерій, для приготовленія лаковъ (растворовъ смоль), для растворенія каучука (составъ для водонепроницаемыхъ матерій) и для очистки антрацена. Каменноугольный бензинъ отличается отъ употребляемаго для тѣхъ же цѣлей нефтянаго бензина болѣе сильнымъ запахомъ, большимъ уд. в. (приблизительно 0,88 для нефтянаго же 0,7), большей способностью растворять каменноугольный пекъ и пикриновую кислоту, на холоду почти совершенно нерастворимые въ нефтяномъ бензинѣ, а также своимъ отношеніемъ къ крѣпкой азотной кислотѣ, которая не дѣйствуетъ на нефтяной бензинъ, но нитрируетъ каменноугольный бензинъ.

Каменноугольный бензинъ служитъ единственно пригоднымъ средствомъ для раствора каучука или перевода его въ разбухшее еостояніе. Для приготовления каучуковыхъ плащей и резиновыхъ покрывалъ каучукъ замѣшивается съ бензиномъ въ густую кашу, и эта каша послѣдовательно наносится на ткань нѣсколькими слоями при помощи прокатныхъ валковъ; растворитель затѣмъ испаряется. Послѣ этого обрабатываемый кусокъ матеріи вулканизируется растворомъ хлористой сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ на холоду. Искрящійся блескъ такихъ тканей вызывается посыпаніемъ ихъ картофельной мукой послѣ вулканизирования.

Составныя части легкихъ маселъ основнаго характера извлекаются сѣрной кислотой и затѣмъ выдѣляются вновь въ свободномъ видѣ при помощи извести; изъ нихъ добывается пиридинъ C_5H_5N съ т. к. 111° и его гомологи; смѣсь этихъ пиридиновыхъ основанийъ служитъ главнымъ образомъ для денатурированія спирта.

2) *Среднее масло* или *карболовое масло* съ т. к. $170-230^\circ$ и уд. в. около 0,9, служитъ для полученія весьма цѣнной карболовой кислоты и нафталина. Обыкновенно при охлажденіи выкристаллизовывается сырой нафталинъ; его отжимаютъ и оставшуюся жидкость обрабатываютъ разведеннымъ натровымъ щелокомъ, растворяющимъ фенолъ и гомологи; концентрированный щелокъ можетъ растворить также и нейтральныя составныя части каменноугольнаго масла. Изъ щелочнаго раствора выдѣляютъ маслянистую сырую карболовую кислоту сѣрной кислотой или углекислотой, допускающей обратное полученіе углекислаго и затѣмъ ѣдкаго натра. Добываніе очищенной кристаллической карболовой кислоты обыкновенно производится на особенныхъ заводахъ; ее перегоняютъ въ желѣзныхъ или мѣдныхъ кубахъ съ колоннымъ аппаратомъ и цинковымъ холодильникомъ (змѣвишкомъ), оставляютъ перегонъ кристаллизоваться на холоду и сливаютъ или удаляютъ центрофугированіемъ остающіеся жидкими крезолы. Отдѣленіе отъ гомологовъ облегчается предшествующимъ фракционированнымъ осажденіемъ недостаточными количествами кислоты, выдѣляющей сначала крезолы.

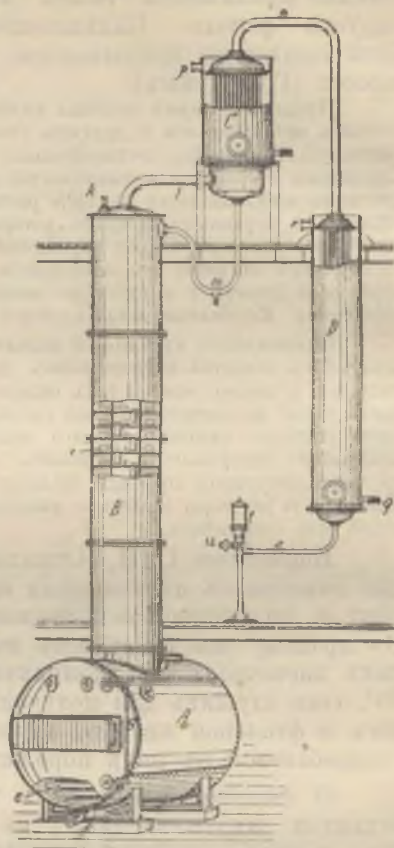


Рис. 122.

Чистая *карболовая кислота* C_6H_5-OH —твердое тѣло, плавящееся при 42° ; небольшія количества трудно удаляемыхъ примѣсей окрашиваютъ кристаллы при дѣйствіи свѣта и воздуха въ красный цвѣтъ. Карболовая кислота, какъ и ея гомологи, представляетъ сильное антисептическое средство, ядъ для бактерий. Весьма важныя свойства ея—растворимость въ водѣ и летучесть; благодаря этимъ свойствамъ пульверизованіе ея воднаго раствора (5%) оказываетъ превосходное дѣйствіе при врачеваніи ранъ, такъ какъ окружаетъ раны атмосферой, лишенной бактерий; ее примѣняютъ поэтому для дезинфекціи помѣщеній. Къ сожалѣнію у нея есть и отрицательныя стороны—непріятный запахъ и ядовитость.

Чистая карболовая кислота служитъ для полученія *салициловой кислоты* $C_6H_4OH-COOH$, натріевая соль которой образуется при соединеніи фенолята натрія со сжатой углекислотой при 150° . Салициловая кислота также антисептикъ, но не ядовита въ малыхъ количествахъ, и потому примѣняется: для консервированія пива и вина, какъ средство противъ суставнаго ревматизма, а также для полученія различныхъ красящихъ веществъ. Германія вывезла въ 1898 году салициловой кислоты и ея солей 454 тонны на сумму около $1\frac{1}{3}$ мил. марокъ.

Пикриновая кислота, тринитрофенолъ, $C_6H_2(NO_2)_3-OH$, въ большихъ количествахъ употребляется какъ взрывчатое вещество, а также какъ

желтая краска. Феноль сперва переводят сѣрной кислотой въ фенол-сульфо-кислоту въ глиняныхъ баллогахъ, затѣмъ при помѣшиваніи постепенно приливаютъ смѣсь азотной и сѣрной кислотъ, которая нитрируетъ феноль. Выдѣляющіеся желтые кристаллы пикриновой кислоты тщательно промываются, отжимаются на центрофугахъ и высушиваются (Гриссгеймъ).

Продажная *сырая жидкая карболовая кислота*, совсѣмъ не содержитъ фенола а состоитъ изъ крезоловъ и другихъ гомологовъ и изъ болѣе или менѣе значительнаго количества углеводородовъ, составляющихъ отбросъ при производствѣ чистой карболовой кислоты. Содержание въ ней составныхъ частей фенольнаго характера (кислыхъ) опредѣляютъ многократнымъ вѣлбтиваніемъ съ 15% растворомъ вѣдлага натра, послѣ чего щелочную жидкость извлекаютъ нефтянымъ эфиромъ, который извлекаетъ нейтральныя масла, содержащіяся въ щелочномъ растворѣ. Сырая карболовая кислота въ большихъ количествахъ употребляется въ случаяхъ эпидемій для дезинфекціи жилыхъ помѣщеній и отхожихъ мѣсть въ видѣ карболовой извести т. е. смѣси съ известью, а также съ хлорной известью или торфянымъ порошкомъ. *Карболовое мыло* служитъ для мытья при заразительныхъ болѣзняхъ.

Сапокарболъ, креолинъ и лизолъ суть смѣси каменноугольныхъ маселъ съ мыломъ, которая въ качествѣ антисептиковъ имѣютъ нѣкоторое преимущество передъ карболовой кислотой, а именно они не такъ сильно пахнутъ; нейтральныя каменноугольныя масла обладаютъ такой же антисептической силой, какъ и фенолы. *Креолинъ Ширсона* напр. представляетъ растворъ смолянонатріевога мыла въ нейтральныхъ каменноугольныхъ маслахъ съ небольшимъ содержаніемъ крезоловъ, карболовой же кислоты въ немъ нѣтъ; при смѣшеніи съ водой получается прочная эмульсія выдѣлившихся нейтральныхъ маселъ. Сапокарболъ и лизолъ суть растворы калийнаго смолянаго мыла въ крезолахъ, способные смѣшиваться съ водой безъ помутнінія.

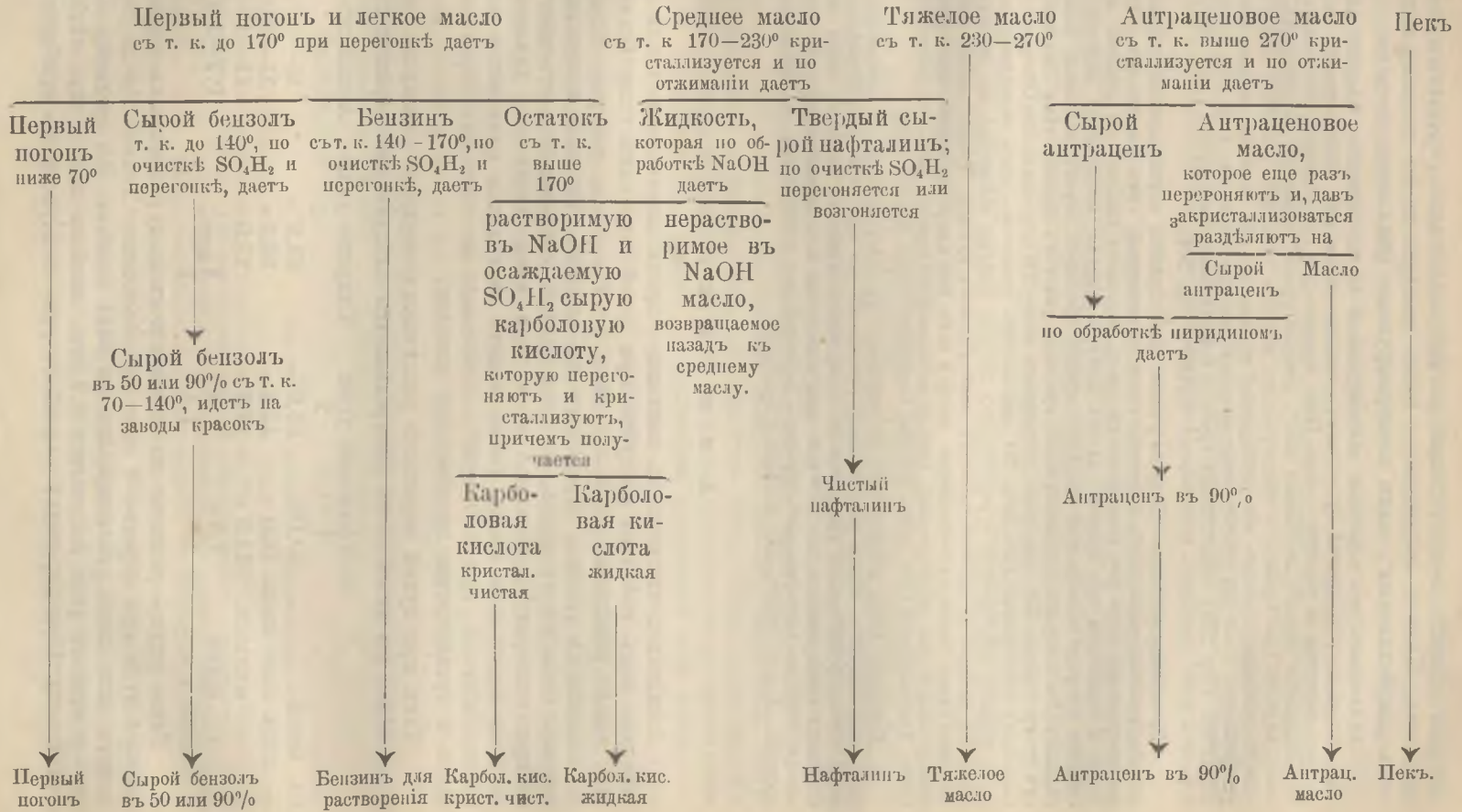
Нафталинъ, C₁₀H₈. Отжатый сырой нафталинъ (стр. 261) сплавляютъ для очистки съ нѣсколькими процентами концентрированной сѣрной кислоты и, по удаленіи осевшихся кислотъ, перегоняютъ или возгоняютъ. Въ продажу онъ поступаетъ въ видѣ химически чистаго продукта—легкихъ листочковъ или компактныхъ кристаллическихъ кусковъ съ т. пл. 79°. Онъ служитъ для полученія нафтоловъ, нафтиламиновъ, сульфокислотъ и фталевой кислоты (матеріалы для красящихъ веществъ), а также употребляется въ видѣ порошка отъ моли.

3) *Тяжелыя масла*, съ т. к. 230—270°, тяжеле воды и обыкновенно остаются жидкими даже на холоду; они содержатъ крезолы, нафтолы и много жидкихъ параффиновъ. Ихъ рѣдко подвергаютъ дальнѣйшему раздѣленію на составныя части, а прямо употребляютъ для пропитыванія дерева, свай, желѣзнодорожныхъ шпалъ и тѣхъ деревянныхъ частей построекъ, которыя приходится помѣщать въ сырую землю или подъ водой. Дерево для этого высушивается подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ желѣзныхъ котлахъ, и затѣмъ подъ большимъ давленіемъ нагнетается въ поры тяжелое масло; предварительная сушка дерева весьма важна.

Для пропитыванія желѣзнодорожныхъ шпалъ по большей части употребляютъ *хлористый цинкъ*, а также растворъ *сулемы*. Шпалы сперва пропариваютъ, затѣмъ по удаленіи получающагося шелока, выкачиваютъ воздухъ и затѣмъ нагнетаютъ подъ давленіемъ 8 атм. растворъ хлористаго цинка. Сулема образуетъ въ деревѣ нерастворимыя соединенія съ азотистыми веществами. Въ Баваріи въ 1896 году 280,000 шпалъ были пропитаны хлористымъ цинкомъ и 60,000 сулемой. На нѣкоторыхъ желѣзныхъ дорогахъ употребляютъ на ряду съ хлористымъ цинкомъ тяжелыя масла; они немного дороже, но зато глубже проникаютъ въ дерево, чѣмъ хлористый цинкъ.

4) *Антраценовое масло*, кипящее выше 270°, содержитъ весьма цѣнную составную часть дегтя, антраценъ, къ сожалѣнію въ весьма небольшомъ количествѣ и въ смѣси съ трудно отдѣляемыми твердыми углеводородами и азотистыми соединеніями—фенантреномъ, хризеномъ, карбазоломъ и параффинами. Выкристаллизовывающійся на холоду сырой антраценъ отжимается на фильтрпрессахъ, полученный продуктъ (около 30—50% антрацена) обрабатывается въ желѣзныхъ котлахъ пирпдиномъ, послѣ чего получается 90% продуктъ (послѣдняя операція производится на заводахъ красокъ),

Каменноугольная смола,
обезвоженная, при перегонке дает



который служит исключительно для фабрикаціи ализашиновых красящихъ веществъ. Жидкое антраценовое масло поступаетъ въ продажу подъ именемъ „карболинеума“, какъ консервирующее обмазочное средство.

5) Остатокъ отъ перегонки каменноугольной смолы составляетъ твердый или мягкій *пекъ*, смотря по тому, вполне ли отгоняютъ тяжелыя масла или только отчасти; иногда перегонка доводится до смоляного кокса. Пекъ служитъ для приготовления различныхъ лаковъ, въ особенности чернаго „железнаго лака“, который прочно держится на металлахъ, деревѣ, кожѣ, картонѣ (для крышъ) и предохраняетъ ихъ отъ окисленія; для этого пекъ сплавляется съ тяжелыми маслами, или растворяется въ бензинѣ для жидкихъ сортовъ лака. Пекъ употребляется даѣе для приготовления каменноугольныхъ брикетовъ (стр. 15), доломитовыхъ кирпичей (стр. 234), асфальтовыхъ трубъ и асфальтовыхъ троттуаровъ; для этихъ цѣлей впрочемъ болѣе пригоденъ естественный асфальтъ (стр. 284).

Приготовленіе сажи. Для полученія сажи служитъ сырая каменноугольная смола, каменноугольная смола, пекъ, древесная смола, естественный газъ и ацетиленъ. Для этого каменноугольное масло или расплавленную смолу, пускаютъ каплями на горячія желѣзныя доски, и сожигаютъ при возможно маломъ доступѣ воздуха; насыщенные мельчайшими частицами углерода газообразные продукты горѣнія проходятъ черезъ нѣсколько камеръ или мѣшковъ, въ которыхъ отлагается сажа, при чемъ она тѣмъ тоньше, чѣмъ дальше садится отъ очага горѣнія. 500 кгр. пека доставляютъ около 200 кгр. сажи. Въ Сѣверной Америкѣ сожигаютъ естественный газъ (стр. 30) небольшимъ пламенемъ подъ охлажденными желѣзными листами при возможно ограниченномъ доступѣ воздуха; осѣдающія на листахъ комки сажи отъ времени до времени снимаютъ механическимъ путемъ. Точно также готовится и ламповая сажа, далеко превосходящая, какъ и сажа изъ природнаго газа, обыкновенную каменноугольную или смоляную сажу, какъ по интенсивности окраски, такъ и по покровной способности. Ацетиленовый газъ даетъ большое количество очень черной сажи.

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 вака состоитъ изъ сосновой сажи или лучше изъ костяного угля, растертаго въ мазкую массу съ картофельнымъ сиропомъ, ворванью или глицириномъ и небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты или желѣзнаго купороса.

А м м і а к ъ .

Аммиакъ и его соли въ настоящее время получаютъ почти исключительно какъ побочные продукты при сухой перегонкѣ угля. Къ сожалѣнію, только небольшая доля изъ тѣхъ 1—2% азота, которые содержатся въ каменныхъ угляхъ, переходитъ въ аммиакъ; большая половина обыкновенно остается въ коксѣ, который вполне освобождается отъ азота только при температурѣ доменной печи, при чемъ часть его удаляется въ видѣ элементарнаго азота, (быть можетъ вслѣдствіе разложенія аммиака, начинающагося при 500—800°); небольшая же часть его переходитъ въ ціанъ и органическія производныя аммиака.

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%
» видѣ своб. азота	55,0 »	47,1 »	16,1 »
» » аммиака	11,9 »	14,1 »	15,9 »
» » ціана	1,8 »	1,8 »	} 4,1 »
» смолѣ	1,3 »	1,4 »	

Такое рѣзкое различіе по отношенію къ азоту различныхъ сортовъ каменнаго угля при перегонкѣ еще не объяснено. Только $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{6}$ азота можетъ быть пока утилизирована въ видѣ аммиака. Въ среднемъ изъ 100 кгр. каменнаго угля получается 0,2 кгр. аммиака или 1 кгр. сѣрноаммиачной соли. При перегонкѣ каменнаго угля по Куперу съ прибавкой нѣ-

колькохъ процентовъ извести выходъ амміака нѣсколько больше; значительно больше онъ — также при перегонкѣ съ водянымъ паромъ, какъ напр. при добываніи водяного газа; такъ Мондъ въ своемъ генераторѣ для смѣшаннаго газа изъ каменнаго угля получаетъ вмѣстѣ съ газомъ 3% сѣрноамміачной соли. Въ шотландскихъ домнахъ, работающих на каменномъ углѣ, получаютъ значительныя количества амміака при одновременномъ выдѣленіи смолы или же безъ него.

Смолистые сланцы, бурые угли и торфъ также даютъ много амміака; на шотландскихъ, но не нѣмецкихъ параффиновыхъ заводахъ, амміакъ добывается въ значительныхъ количествахъ.

Въ прежнее время, когда количество амміака, добываемаго изъ каменнаго угля, было еще незначительно, весьма важной задачей являлось получить дешевый амміакъ для сельскаго хозяйства и такимъ образомъ приготовить дешевый, богатый азотомъ, питательный матеріалъ; въ особенности желательно было получение амміака изъ атмосфернаго азота. Осуществленіе этого было бы возможно при посредствѣ ціанистыхъ соединений, напр. ціанистаго барія, который легко образуется при температурѣ каленія изъ воздуха, угля, ѣдкаго барита и при нагрѣваніи съ водой даетъ амміакъ: $\text{Ba}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}$. Съ другой стороны была мысль получать азотъ въ видѣ амміака изъ человѣческой и животной мочи. Для настоящаго времени и для ближайшаго будущаго эти способы не имѣютъ никакого практическаго значенія, во первыхъ потому, что каменный уголь, включая сюда и перерабатываемый въ коксовыхъ печахъ, можетъ доставить амміака гораздо больше, чѣмъ сколько его требуется, во вторыхъ потому, что (какъ показали позднѣйшія изслѣдованія) многія растенія могутъ поглощать азотъ непосредственно изъ воздуха. Теперь, наоборотъ, получаютъ ціанистыя соединения изъ амміака (стр. 110). Если даже залежи чилийской селитры истощатся, то тѣмъ не менѣе потребность въ азотистомъ удобреніи съ избыткомъ будетъ покрываться амміакомъ изъ каменнаго угля, ибо только ничтожная доля ежегодно добываемаго каменнаго угля утилизируется теперь для добычи амміака.

Въ Германіи добывается на газовыхъ заводахъ 14,000 т., а изъ коксовальныхъ печей 86,000 т. сѣрно-амміачной соли; если бы весь потребляемый уголь до сжиганія подвергался коксованію, то это дало бы въ настоящее время, при выходѣ въ 1% амміака, 1 милл. тоннъ сѣрноамміачной соли; если бы же удалось перевести весь азотъ каменнаго угля въ амміакъ, то послѣдняго получилось бы въ шесть и болѣе разъ большее количество. Ввозъ амміака въ Германію доходитъ до 26,000 т.

Въ Англии въ 1898 году было добыто

На газовыхъ заводахъ	138,500 т. сѣрнокислаго аммонія
Изъ смолистыхъ сланцевъ	36,400 „ „
„ доменныхъ печей	18,000 „ „
„ коксовальныхъ печей	11,500 „ „

Въ суммѣ . . . 205,000 т. сѣрнокислаго аммонія.

Изъ этого количества 35,000 т. были вывезены. Такъ какъ главное количество сѣрноамміачной соли употребляется для удобренія, то цѣна на нее колеблется въ зависимости отъ цѣны на чилийскую селитру: 100 кгр. сѣрноамміачной соли продавались въ 1874 году по 34 марки, въ 1892 по 22 м., и въ 1898 по 16 м. Впрочемъ амміакъ и его соли примѣняются также въ красильномъ дѣлѣ, при ситцепечатаніи, для мойки шерсти, для получения амміачной соды, для холодильныхъ машинъ и для разныхъ химическихъ препаратовъ.

Амміачная вода газовыхъ заводовъ и коксовыхъ печей содержитъ какъ главную составную часть углекислый аммоній, въ маломъ количествѣ сѣрнистый и ціанистый аммоній, которые все летучи; изъ нелетучихъ солей: роданистый аммоній, немного хлористаго, сѣрноватистокислаго,

сѣршисто-кислаго, и др. аммонія; кромѣ того немного пиридина и другихъ органическихъ основаній, пиррола, ацетонитрила, феноловъ, углеводородовъ и др. составныхъ частей смолы. Содержаніе амміака по большей части достигаетъ 2—3%; для приблизительнаго опредѣленія содержанія дѣлаютъ пробу ареометромъ (1° Б. соотвѣтствуетъ приблизительно 0,8% NH_3), для болѣе же точнаго изслѣдованія производятъ перегонку съ избыткомъ извести и собираютъ амміакъ въ нормальную сѣрную кислоту.

Для переработки амміачной воды ее сперва перегоняютъ одну, а затѣмъ съ прибавкой извести и перегонъ собираютъ въ 50% сѣрную кислоту, такъ что образуется сѣрнокислый аммоній. Для перегонки теперь повсюду употребляютъ непрерывно дѣйствующие аппараты, колонные аппараты, въ которыхъ амміачная вода непрерывно втекаетъ сверху и встрѣчнымъ токомъ водяного пара освобождается отъ летучихъ амміачныхъ солей; затѣмъ въ нижней части аппарата впускается известковое молоко, выдѣляющее амміакъ изъ нелетучихъ солей. Эти аппараты, изъ которыхъ наиболѣе распространены аппараты Грюнеберга и Блума, а также Фельдмана, требуютъ незначительнаго расхода пара и извести.

На рис. 123 изображенъ колонный аппаратъ Фельдмана. Амміачная вода течетъ черезъ регуляторъ притока *a* въ трубчатый *преднагрѣватель* (калоризаторъ) *b* и, нагрѣвшись здѣсь, поступаетъ черезъ *e* сверху въ колонну *A*. Последняя содержитъ, какъ и колонны для спирта, рядъ перегородокъ съ перепускными (чересными) трубками, черезъ которыя протекаетъ газовая вода, задерживаясь на перегородкахъ на определенной высотѣ; черезъ другія открытыя трубки посрединѣ перегородокъ проходитъ водяной паръ и такъ какъ эти трубки прикрыты

опрокинутыми колпачками съ зубчатыми краями, то паръ принужденъ промываться черезъ слой жидкости на перегородкѣ, при чемъ онъ, конечно, увлекаетъ съ собою пары амміака. Газовая вода, освобожденная въ колоннѣ, отъ летучихъ амміачныхъ солей, поступаетъ въ *B*, куда наносомъ постоянно накачивается изъ *f* известковое молоко; смѣшанная жидкость 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 *g*, густой же известковый иль — внизу изъ *V*. Амміачные пары идутъ изъ *C* черезъ *k* въ *A* и послѣ дефлегмаціи поступаютъ черезъ *l* въ сосудъ *D* съ сѣрною кислотой подъ свинцовымъ колоколомъ; не поглощенные кислые газы проходятъ далѣе черезъ *m*, и въ *b* подогреваютъ газовую воду.

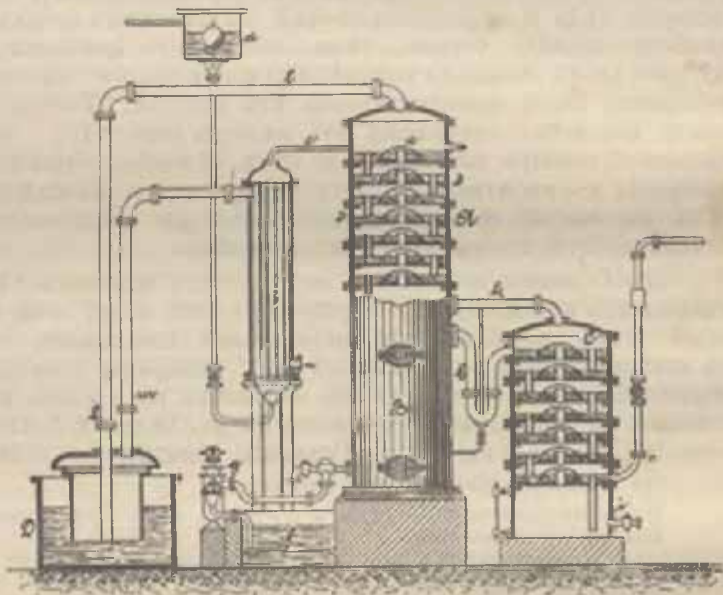


Рис. 123.

Въ аппаратахъ Грюнеберга-Блума верхняя часть представляетъ ректификаціонную колонну, въ средней части происходитъ смѣшеніе съ известковымъ молокомъ, внизу же въ расширенномъ приемникѣ находится терраса, по которой стекаетъ внизъ жидкая смѣсь, а на встрѣчу, касаясь ея, идетъ струя водяного пара. Весьма непріятный отбросъ производства составляютъ дурно пахнущіе газы, выдѣляющіеся при поступленіи амміачныхъ паровъ въ сѣрную кислоту, а именно сѣрнистый водородъ и цианистыя соединенія; на небольшихъ заво-

дахъ ихъ отводить черезъ вытяжную трубу въ топку, на большихъ же заводахъ ихъ, подобно свѣтильному газу, пропускаютъ черезъ очистительную массу для удаленія сѣры и затѣмъ добываютъ изъ этой массы сѣру и цианистыя соединения.

Сѣрноамміачная соль, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, выдѣляется въ твердомъ видѣ въ ящикахъ съ сѣрной кислотой, достаточно чистая и только немного окрашенная въ сѣрый цвѣтъ; ее отдѣляютъ отъ маточнаго раствора или простымъ спусканіемъ послѣдняго или же на центрофугахъ и затѣмъ пускаютъ прямо въ продажу, какъ удобрительный матеріалъ. Присутствіе въ ней роданистаго аммонія вредно для растеній. Она служитъ также для полученія другихъ амміачныхъ солей. Чистый сѣрнокислый аммоній получаютъ, пробѣливая неочищенную соль въ центрофугахъ, или же перекристаллизовывая ее.

Хлористый аммоній, нашатырь, NH_4Cl , 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 осмоленаго песчаника. Сырая соль окрашена отъ примѣси смолистыхъ веществъ; ее подвергаютъ осторожному прокаливанію и очищаютъ кристаллизаціей или возгонкой. Прежде большія количества нашатыря получали путемъ сжиганія и возгонки верблюжьяго помета и другихъ богатыхъ азотомъ экскрементовъ.

Фосфорнокислый аммоній, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, весьма цѣнный удобрительный матеріалъ, получается заводскимъ путемъ подобно сѣрнокислой соли проведеніемъ амміачныхъ паровъ въ концентрированный растворъ фосфорной кислоты, извлекаемой изъ фосфоритовъ разведенной сѣрной кислотой; растворъ затѣмъ фильтруютъ и выпариваютъ.

Углекислый аммоній находится въ продажѣ въ видѣ кислой соли $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, содержащей 21,5% NH_3 , или скорѣе въ видѣ смѣси этой соли съ карбаминвокислымъ аммоніемъ $\text{NH}_2\text{-CO-O}(\text{NH}_4)$, съ содержаніемъ 25—30% 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. Сгущенные пары этой соли улавливаются въ свинцовыхъ камерахъ; очищается же эта соль весьма медленной возгонкой въ желѣзныхъ чашахъ съ большими свинцовыми колпаками. Соль эта весьма летуча, сильно пахнетъ и диссоциируетъ при улечиваніи; составныя части ея при охлажденіи вновь соединяются въ упомянутые выше продукты измѣнчиваго состава. Ее примѣняютъ главнымъ образомъ при печеніи хлѣба и въ химическихъ лабораторіяхъ.

Ѣдкій амміакъ, нашатырный спиртъ, можетъ быть полученъ изъ сѣрно-амміачной соли перегонкой ея съ Ѣдкой известью или же прямо изъ газовой амміачной воды; послѣдній способъ чаще всего примѣняется; для этого служатъ непрерывно дѣйствующие аппараты, какъ напр. аппараты, конструируемые Берлигъ-Ангальтскимъ акціонернымъ машиностроительнымъ заводомъ. Изъ газовой водѣ напередъ прибавляютъ такое количество Ѣдкой 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 отсѣвший известковый иль спускаютъ въ другой ниже стоящій сосудъ, въ которомъ его кипятятъ при помощи водяного пара. Отстоявшую прозрачную жидкость переводятъ въ высоко расположенный приемникъ, откуда она постепенно стекаетъ въ колонну, въ которую снизу входятъ также пары амміака, выдѣляющіеся изъ пла. 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, связывающимъ остатокъ H_2S , затѣмъ черезъ парафиновое масло, задерживающее часть смолы, и наконецъ черезъ нѣсколько фильтровъ изъ древеснаго угля, въ которыхъ задерживаются летучіе, упорно задерживающіеся въ парахъ амміака, пригорѣлыя вещества.

Очищенный амміачный газъ или проводятъ (при охлажденіи) въ воду для полученія воднаго амміака или же стущаютъ его безводнымъ подъ давленіемъ и при охлажденіи; такой безводный жидкій амміакъ, съ т. в.— 32° , идетъ въ продажу въ особыхъ стальныхъ бутылкахъ и употребляется для амміачныхъ холодильныхъ машинъ, (стр. 32—33), а также для мытья шерсти и др. цѣлей.

Содержаніе NH_3 въ водныхъ растворахъ его опредѣляется по уд. вѣсу по таблицамъ Лунге (при 15°):

Уд. в. при 15°	100 гр. раствора содержатъ NH_3 въ граммахъ	100 к. с. раствора содерж. 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

Очистительная масса. Цианистыя соединенія.

Окончательно отработанная сухая очистительная масса газовыхъ заводовъ (стр. 245), которая содержитъ наряду съ водной окисью желѣза 40—50% свободной сѣры, большую часть ціана изъ свѣтильнаго газа въ видѣ его соединенія съ желѣзомъ (берлинская лазурь) и роданистаго аммонія, далѣе немного сѣрнистаго, сѣрнокислаго и углекислаго аммонія, перерабатывается на многихъ химическихъ заводахъ и представляетъ весьма цѣнный сырой матеріалъ для изготовленія желѣзистоціанистыхъ и роданистыхъ соединеній. Очистительная масса оцѣнивается исключительно по содержанію въ ней соединенія желѣза съ ціаномъ. Когда свѣтильный газъ поступаетъ въ очистительную массу свободнымъ отъ амміака, то ціанъ образуетъ съ Fe_2S_3 (Fe_2O_3 не поглощаетъ ціана) почти исключительно берлинскую лазурь, но если онъ содержитъ еще и амміакъ, то образуется нѣкоторое количество роданистаго аммонія. Поэтому свѣтильный газъ по возможности вполне освобождаютъ отъ амміака въ скрубберахъ, чтобы достигнуть наиболѣе высокаго выхода желѣзистоціанистыхъ соединеній; нѣкоторыя очистительныя массы содержатъ до 25% ціанистыхъ соединеній, если считать на желтую кровяную соль. При долгомъ лежаніи масса можетъ подвергнуться вслѣдствіе окисленія сѣристыхъ соединеній сильному самонагрѣванію, причемъ ціанистыя соединенія разлагаются. Небольшая часть ціана всетаки остается въ свѣтильномъ газѣ.

Очистительную массу сперва систематически выщелачиваютъ водою для извлеченія растворимыхъ амміачныхъ солей, и изъ раствора получаютъ путемъ выпариванія и кристаллизаціи отдѣльныя соли, въ особенности легко растворимый роданистый аммоній $(NH_4)CNS$; содержаніе его въ очистительной массѣ часто доходитъ до 6—8%. Такъ какъ эта соль нѣсколько летуча, то выпарку раствора производятъ въ вакуумѣ. Для раздѣленія другихъ

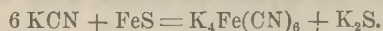
солей можно осадить всю роданистую кислоту (прибавляя мѣднаго купороса и сѣрнистой кислоты) въ видѣ роданистой мѣди $\text{Cu}(\text{CNS})$; послѣдняя же при дѣйствіи BaS переходитъ въ роданистый барій $\text{Ba}(\text{CNS})_2$. Аммиачная и баритовая соли находятъ примѣненіе въ ситцепечатаніи.

Дальнѣйшую переработку очистительной массы можно произвести напр. по способу Купгейма. Массу слегка высушиваютъ, смѣшиваютъ съ ѣдкой известью и нагреваютъ паромъ въ закрытыхъ ящикахъ; синеродистое соединеніе желѣза, выдѣляя водную окись желѣза, переходитъ въ растворимый желѣзисто-синеродистый кальцій; при этомъ развивается нѣкоторое количество амміака (отчасти вследствие разложенія ціана), который улавливается. Затѣмъ, желѣзисто-синеродистый кальцій, $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2\text{Ca}(\text{CN})_2$, выщелачивается водой. Остатокъ отъ выщелачиванія идетъ на заводы сѣрной кислоты, гдѣ сѣра перерабатывается на сѣрную кислоту.

Концентрированный растворъ желѣзисто-синеродистаго кальція при прибавленіи хлористаго калия при температурѣ кипѣнія выдѣляетъ почти нерастворимую въ водѣ желѣзисто-синеродистую соль калия и кальція— $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$; послѣдняя при нагреваніи съ углекислымъ калиемъ даетъ углекислую известь и желѣзисто-синеродистый калий, который выдѣляется изъ отфильтрованного раствора въ видѣ чистыхъ кристалловъ. Разведенные растворы желѣзисто-синеродистаго калия, а также маточные растворы выпариваются въ вакуумъ—аппаратахъ для предохраненія ихъ отъ разложенія. Нечистый желѣзисто-синеродистый калий, а именно въ присутствіи сѣрнокалиевой соли, кристаллизуется въ видѣ иголъ, но при перекристаллизовываніи его легко получить въ чистомъ видѣ; въ послѣднемъ случаѣ онъ представляетъ большія лимонно-желтыя моноклиническія призмь, соединенныя въ друзы, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, легко растворимыя въ горячей, трудно въ холодной водѣ.

Наибольшее количество желѣзисто-синеродистаго калия перерабатывается на *ціанистый калий* (ср. стр. 109). Сильный спросъ на ціанистый калий для извлеченія золота вызвалъ новый прямой синтезъ ціанистаго калия, а также побудилъ возобновить старый способъ полученія изъ желтой кровяной соли (способъ, вполнѣ заброшенный въ Германіи). Способъ этотъ состоитъ въ слѣдующемъ:

Богатые азотомъ животныя отбросы: кровь, кожу, рога, волосы, шерсть забрасываютъ отдѣльными порціями въ толстостѣнные желѣзные, до красна накаленные, горшки, въ которыхъ содержатся расплавленные углекислый калий и желѣзные опилки; изъ угля, азота и калия образуется ціанистый калий; послѣдній весьма постояненъ при плавленіи, но при выщелачиваніи въ присутствіи сѣрнистаго желѣза (образовавшагося изъ желѣза и сѣры животнаго вещества) и поташа, превращается въ желѣзистосинеродистый калий и сѣрнистый калий:



При выпариваніи раствора желтая кровяная соль выкристаллизовывается. Богатый поташемъ маточный щелокъ часто вновь употребляется для плавленія; весьма цѣнный твердый остатокъ отъ выщелачиванія ((зацъ, Schwärze) содержитъ много угля и солей и служитъ превосходнымъ обезцвѣчивающимъ средствомъ для парафина, вазелина и маслъ (стр. 281). Большое количества азота теряется при выгораніи органическихъ веществъ, кромѣ того желѣзные горшки сильно разѣдаются.

Ціанистыя щелочи можно получать также изъ роданистыхъ, прокаливая послѣднія съ мелкимъ порошкомъ цинка или желѣза: $\text{KCNS} + \text{Fe} = \text{KCN} + \text{FeS}$. Плавъ этотъ подвергается выщелачиванію, при чемъ получается прямо желтая кровяная соль. Для крупнаго производства способъ этотъ не пригоденъ вследствие дороговизны. На ряду съ калиевой солью готовятъ также еще труднѣе растворимую *желѣзисто-синеродистонатріевую соль* $\text{FeCu}_6\text{Na}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Дальнѣйшимъ препаратомъ изъ желѣ-

зисто-синеродистаго калия является *берлинская лазурь*, прекрасная, устойчивая противъ свѣта и кислотъ, но не противъ основаній, краска; она была открыта въ началѣ 18-го вѣка и до середины прошлаго столѣтія имѣла весьма большое значеніе въ крашеніи и ситцепечатаніи, но затѣмъ отчасти была вытѣснена ультрамариномъ и анлиновыми красками. Берлинская лазурь легко можетъ быть образована на самой ткани двойнымъ разложениемъ, а также при обработкѣ паромъ желѣзисто-синеродистой кислоты (паровая сиць). Она примѣняется также въ живописи и для печатанія обоевъ. Берлинская лазурь представляетъ желѣзисто-синеродисто-водородную соль окиси желѣза $Fe_4(Fe(CN)_6)_3 = 3Fe(CN)_2 + 4Fe(CN)_3$, но постоянно содержитъ также примѣсь желѣзисто-синеродистаго калия, который съ трудомъ вымывается изъ нея. Ее получаютъ, осаждая растворъ соли окиси желѣза растворомъ желтой кровяной соли или же щелокомъ желѣзисто синеродистаго кальція (см. стр. 269); еще лучшей по отгѣнку продуктъ получается путемъ смѣшиванія желѣзисто-синеродистаго калия съ растворомъ соли закиси желѣза и послѣдующаго окисленія образующагося сначала бѣлаго осадка азотной кислотой или хлоромъ (основная берлинская лазурь).

Берлинская лазурь нерастворима въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ. „Растворимая“ лазурь получается при осторожномъ вливаніи по каплямъ соли окиси желѣза въ избытокъ желѣзисто-синеродистаго калия; она состоитъ изъ желѣзисто-синеродистой соли желѣза и калия $FeKFe(CN)_6$ и будучи нерастворима въ растворахъ солей, тотчасъ же выпадаетъ, но въ чистой водѣ растворяется. Обыкновенная лазурь растворяется въ щавелевой кислотѣ въ темносинюю жидкость. Щелочи, разбавленныя и на холоду, даже мыльный растворъ легко разлагаютъ берлинскую лазурь, выдѣляя водную окись желѣза, и образуя растворимый желѣзисто-синеродистый натрій.

При обработкѣ воднаго раствора хлоромъ или при дѣйствіи электрическаго тока (Кунгеймъ) желѣзисто-синеродистый калий переходитъ въ *желѣзо-синеродистый калий, красную кровяную соль*, $K_3Fe(CN)_6$, въ которой желѣзо содержится въ видѣ соединенія окиси. Она легко кристаллизуется въ гранатово-красныхъ призмахъ. Ее употребляютъ для полученія техническихъ рисунковъ при помощи свѣтописи; на бумагу, пропитанную растворомъ желѣзо-синеродистаго калия и хлорнаго желѣза, накладываютъ рисунокъ, сдѣланный на прозрачной бумагѣ и ставятъ его въ копировальной рамкѣ на свѣтъ. Хлорное желѣзо въ присутствіи органическихъ веществъ восстанавливается въ хлористое желѣзо и даетъ при этомъ съ желѣзо синеродистымъ калемъ синій осадокъ, тогда какъ не освѣщенные части остаются бѣлыми. Песокъ экпорированія на свѣту слѣдуетъ тщательная промывка. Съ солями закиси желѣза желѣзосинеродистый калий даетъ почти тождественную съ берлинской лазурью—Турибулеву лазурь.

Н е ф т ь .

Лит.: *Höfer, Erdöl*, 1888.—*Veith, das Erdöl*, 1892.—*Engler, Verschiedene Abhandlungen*.—*Тумский, Технологія нефти*, 1891—1896.—*Квятковскій, Практическое руководство къ обработкѣ нефти и ея продуктовъ*, 1894.

Нефть, встрѣчающаяся въ готовомъ состояніи въ иѣдрахъ земли, представляетъ наиболѣе важный освѣтительный матеріалъ настоящаго времени; въ Германіи размѣры керосиноваго освѣщенія вдвое болѣе, чѣмъ газоваго. Кромѣ того нефть имѣетъ весьма важное значеніе, какъ матеріалъ для полученія смазочныхъ маселъ.

Мисторожденія нефти. Нефть встрѣчается въ большихъ количествахъ въ Соединенныхъ Штатахъ (Пенсильваніи и Нью-Йоркѣ), гдѣ съ 1859 года развилась мощная нефтяная промышленность съ своими буровыми вышками, рафинировочными заводами и керосиновымъ освѣщеніемъ. Въ послѣдніе 10 лѣтъ замѣчается истощеніе старинныхъ Пенсильванскихъ мѣсторожденій нефти и постепенно на первый планъ начинается

выступать западная нефть изъ Огіо и Индіаны. Кромѣ того небольшія количества нефти добываются въ Канадѣ, Виргиніи и Техасѣ. Извѣстные 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, какъ кажется, неизмѣримо. 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 Галиціи и Румыніи, далѣе на Явѣ, Суматрѣ и въ Бирмѣ. Эльзасскія мѣсторожденія у Пехельбронна даютъ значительныя количества 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, наставляемые 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 начинаетъ бить мощный нефтяной фонтанъ; такъ напр. въ 1893 году въ Баку забилъ фонтанъ, который въ теченіе долгаго времени выбрасывалъ ежедневно 11,000 тоннъ нефти или 130 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 близъ лежащія 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.

Происхожденіе нефти. Нефть по всѣмъ вѣроятіямъ продуктъ органическаго происхожденія и образовалась изъ веществъ растительнаго или животнаго царства. Прежде всего естественнымъ является предположеніе, что нефть представляетъ собою продуктъ сухой перегонки растеній каменноугольнаго періода, изъ которыхъ она произошла подобно тому, какъ получается нами древесный или каменноугольный деготь, но только въ теченіе болѣе длиннаго промежутка времени и при болѣе низкой температурѣ; но противъ этого предположенія говорятъ слѣдующіе факты: 1) нефть состоитъ почти исключительно изъ углеводородовъ, между тѣмъ какъ искусственный деготь содержитъ большія количества веществъ, въ составъ которыхъ входитъ кислородъ; 2) Сѣвероамериканскіе сорта нефти находятся въ Девонской и Силурійской формаціяхъ, т. е. въ формаціяхъ болѣе древнихъ, чѣмъ каменноугольная и притомъ часто эти мѣсторожденія ограничены непроницаемыми жидкости горными породами, такъ что нефть такимъ образомъ не могла попасть въ эти слои изъ другихъ слоевъ земли болѣе поздняго происхожденія; 3) вообще не существуетъ указаній на генетическую связь между мѣсторожденіями каменнаго угля и нефти.

Нефть, напротив, залегаетъ въ «первичныхъ слояхъ пропитыванія» по большей частью въ сопровожденіи животныхъ остатковъ; такъ напр. Бакинская нефть залегаетъ въ пористомъ песчаникѣ зоны раковистыхъ известняковъ, Пенсильванская въ Девонскихъ напластованіяхъ, бѣдныхъ растеніями, но богатыхъ животными остатками. Не рѣдко были находимы коралловые штоки и большія раковины ортоцератитовъ, наполненные нефтью. Такимъ образомъ, вѣроятно нефть представляетъ собою продуктъ измѣненія тѣлъ животныхъ. Точно также смолистыя составныя части многихъ сланцевъ происходятъ безъ сомнѣнія изъ находившихся въ этихъ отложеніяхъ рыбъ и другихъ морскихъ животныхъ. Можно себѣ представить, что при разложеніи морскихъ животныхъ, залеженныхъ массами ила, сначала происходило разрушеніе легко разлагающихся мясистыхъ частей животного, которая и удалялись изъ мѣста залеганія, а затѣмъ, изъ образовавшихся при этомъ болѣе постоянныхъ жировъ или жирныхъ кислотъ, постепенно, при низкой температурѣ и подъ давленіемъ образовывалась нефть, весьма бѣдная содержаніемъ азота.

Энглеръ придалъ большую правдоподобность этой гипотезѣ при помощи искусственнаго превращенія животныхъ жировъ (глицеридовъ) въ нефть путемъ сухой перегонки ихъ подъ давленіемъ. При перегонкѣ рыбьяго жира при 4—10 атмосферахъ давленія развивается значительное количество газа и жидкій перегонъ, который въ существенныхъ чертахъ состоитъ изъ тѣхъ же параффиновыхъ углеводородовъ, какъ и американская нефть; кромѣ того въ этомъ перегонѣ содержатся такіе же, какъ и въ нефти ненасыщенные углеводороды и образуется небольшой угольный остатокъ. При постепенномъ измѣненіи допотопныхъ растеній, при образованіи ископаемыхъ углей врядъ ли могли образоваться значительныя количества жидкихъ продуктовъ превращенія; дерево, содержащее значительное количество кислорода, подвергается разложенію въ томъ направленіи, что весь водородъ, соединяясь съ кислородомъ, выдѣляется въ видѣ воды, между тѣмъ какъ бѣдные содержаніемъ кислорода, животныя жиры, даже въ томъ случаѣ, если бы весь кислородъ ихъ превратился въ воду, содержать еще достаточное количество водорода для образованія съ углеродомъ углеводородовъ.

Существуетъ еще третья—неорганическая—гипотеза происхожденія нефти; главнымъ представителемъ такого взгляда на нефть является проф. Менделѣевъ. Извѣстно, что чугуны, при раствореніи его напр. въ СіН, выдѣляютъ часть углерода въ видѣ углеводородовъ. Если предположить, что внутри земли находятся расплавленныя массы металлическаго желѣза съ раствореннымъ въ немъ углеродомъ (что весьма вѣроятно уже хотя бы потому, что средній уд. вѣсъ земли гораздо больше уд. вѣса всякихъ горныхъ породъ, встрѣчающихся въ земной корѣ), то, при дислокаціяхъ горныхъ породъ, черезъ трещины можетъ просачиваться на большія глубины морская вода, которая, встрѣчаясь съ расплавленнымъ чугуномъ, реагируетъ съ нимъ, образуя въ числѣ прочихъ продуктовъ и углеводороды, составляющіе нефть. Характерно то обстоятельство, что нефтеносныя залежи обыкновенно находятся вблизи горныхъ тѣпей, т. е. такихъ мѣстъ земной коры, въ которыхъ влѣдствіе сильнаго перемѣщенія и изгибанія слоевъ, возможно наиболѣе частое образованіе трещинъ, дающихъ доступъ воды къ расплавленнымъ металламъ.

Нефть поднимается водой изъ первичныхъ мѣстъ находженія вверхъ черезъ трещины и разсѣлины, а также всасывается въ силу капиллярности пористыми песчаными слоями; вообще нефть всегда сопровождается пескомъ. Въ тѣхъ случаяхъ, когда приводящія нефть буровыя скважины оказываются лежащими по направленію тѣхъ линій, которыя совпадаютъ съ линіями, опредѣляющими направленія изгибовъ подземныхъ сѣдловинъ, это можно объяснить тѣмъ, что эти сѣдловины весьма богаты трещинами и содержатъ много пустотъ.

Статистика. Общее количество сырой нефти, добытой въ 1878 и 1898 годахъ составляетъ:

	1878	1898
Въ Соединенныхъ Штатахъ	1,900,000 тоннъ	7,500,000 тоннъ
„ Канадѣ	40,000 „	120,000 „
„ Россія (Баку)	290,000 „	8,000,000 „

Въ Галиціи	23,500 тоннъ	300,000 тоннъ
„ Румыніи	25,000 „	100,000 „
„ Германіи	750 „	20,000 „
„ Голландской Индіи	— „	300,000 „
На всемъ земномъ шарѣ	2.350,000 „	16,500,000 „

Общая міровая добыча нефти возросла за послѣдніи 20 лѣтъ въ 7 разъ. Въ Баку бр. Нобель для удешевленія перевозки нефти ввели наливные пароходы и вагоны-цистерны, въ которыхъ бакинская нефть развозится во внутрь Россіи до Балтійскаго моря, а съ другой стороны черезъ Батумъ и Черное море доставляется въ страны, лежащія у Средиземнаго моря и въ Западную Европу, а также на Востокъ. Въ настоящее время изъ Баку проводится въ Батумъ нефтепроводъ. Въ Америкѣ также оставили прежній способъ перевозки нефти въ деревянныхъ бочкахъ (барреляхъ въ 160 литровъ) и перевозить ее въ наливныхъ пароходахъ; кромѣ того для внутренняго транспорта нефти устроено большое количество нефтепроводовъ. Вся Американская торговля керосиномъ находится исключительно въ рукахъ Standard Oil Company (Рокфеллеръ) и имѣетъ своимъ рынкомъ Западную Европу и Германію.

Въ 1898 году въ Германію было ввезено 890,000 тоннъ очищеннаго керосина (стоимостью въ 46 мил. марокъ), 10,400 тоннъ сырой нефти, 96,000 тоннъ минеральныхъ смазочныхъ маселъ (стоимостью въ 15 мил. марокъ, и 48,000 тоннъ неочищеннаго минеральнаго масла, въ общемъ всего на сумму 64 мил. марокъ. Керосинъ для освѣщенія, потребляемый въ Германіи, раньше былъ почти исключительно Американскаго происхожденія, но въ послѣднее время ввозъ русскаго керосина начинаетъ сильно возрастать; такъ въ 1897 году его было ввезено 29,600 т., а въ 1899 (только въ теченіе 10 мѣсяцевъ) 69,000 т. Смазочныя масла въ Германіи большею частью получаютъ изъ Россіи, а сырой бензинъ изъ Галиціи. Ввозная пошлина въ размѣрѣ 6 марокъ за 100 килограммовъ масла затрудняетъ ввозъ сырой нефти.

Сырая неочищенная нефть представляетъ собою подвижную или густую, несмѣшивающуюся 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. Къ числу наиболѣе легкихъ сортовъ нефти относятся пенсильванская и галиційская; болѣе тяжелую нефть представляетъ собою нефть изъ Баку, Огіо, Эльзаса; Бирманская же нефть имѣетъ консистенцію коровьяго масла. Весьма часто составъ сортовъ нефти изъ близъ лежащихъ буровыхъ скважинъ бываетъ совершенно различенъ. Всякая нефть состоитъ почти исключительно изъ углеводородовъ; въ ней рѣдко содержится болѣе 2—3% кислорода, въ видѣ нефтяныхъ кислотъ (нафтенкарбоновыхъ и жирныхъ кислотъ) и феноловъ, кромѣ того содержится немного сѣры и слѣды азота. Углеводороды нефти принадлежатъ къ параффиновому, олефиновому, нафтеновому и ароматическому рядамъ; эти углеводороды, содержатся во всякихъ сортахъ нефти, но только въ различныхъ относительныхъ количествахъ.

Въ Пенсильванской нефти главнымъ образомъ содержатся углеводороды ряда метана C_nH_{2n+2} , парафины, отъ метана до высшихъ гомологовъ. Въ Бакинской нефти содержится до 90% нафтеновъ C_nH_{2n} , своеобразныхъ циклическихъ углеводородовъ, отличающихся отъ олефиновъ и представляющихъ пента- и гексаметилены. Изъ нея выдѣлено много отдѣльныхъ и даже изомерныхъ углеводородовъ какъ напр. гептанафтенъ C_7H_{14} съ т. к. 100—101°, уд. вѣса 0,778 при 0°, пентадканафтенъ $C_{15}H_{30}$ съ т. в. 247°, уд. вѣса 0,829 при 14°. Нафтены не присоединяютъ брома и мало поддаются дѣйствию азотной и сѣрной кислотъ. Въ Американской и Галиційской нефти также встрѣчаются нафтены, какъ высоко- такъ и низко-кипящіе, но только въ значительно меньшихъ количествахъ. Кромѣ того въ нефти всякаго происхожденія, въ ея высоко кипящихъ фракціяхъ, содержатся олефины, которые полимеризуются, а на воздухѣ осмоляются, вызывая загустѣніе нефти.

Нефть иногда начинаетъ закипать уже при небольшомъ нагрѣваніи, въ другихъ же случаяхъ только при болѣе высокой температурѣ: это объясняется тѣмъ, что одни сорта нефти состоятъ изъ низко кипящихъ составныхъ частей, а другіе — изъ высоко кипящихъ. Ни одинъ сортъ нефти не

годится непосредственно для цѣлей освѣщенія; въ большинствѣ случаевъ сырая нефть подвергается на раффиновочныхъ заводахъ однократной перегонкѣ, которая раздѣляетъ ее на три фракціи:

- а) на бензины съ т. кип. до 150°,
- б) на освѣтительныя масла (керосинъ) съ т. кип. 150°—300°,
- в) на остатокъ, перегоняющійся выше 300°.

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%
Огіо	0,80—0,85	10—20 .	30—40 .	35—50 .
Баку	0,85—0,90	5 .	25—30 .	60—65 .
Галиціи	0,82—0,90	5—30 .	35—40 .	30—55 .
Эльзаса	0,90	0—5 .	25 .	67—75 .

Количества этихъ фракцій, напр. для различныхъ сортовъ галиційской нефти, весьма различны. Выходъ керосина можетъ быть увеличенъ при помощи такъ называемаго *краклингъ-процесса*, перегонкой остатковъ изъ высокихъ желѣзныхъ ретортъ, перегрѣтые стѣнки которыхъ дѣйствуютъ разлагающимъ образомъ на пары нефти. При очень сильномъ перегрѣваніи впрочемъ на ряду съ бензолными углеводородами образуется большое количество газовъ. Послѣ перегонки слѣдуетъ обработка сѣрной кислотой.

Перегонка нефти. Въ Сѣверной Америкѣ сырая нефть перемѣщается непрерывнымъ токомъ при помощи станцій съ насосами по желѣзнымъ нефтепроводамъ съ діаметромъ трубъ въ 5—8 см. на разстояніи до 500 километровъ изъ Пенсильваніи на перегонные заводы, находящіеся въ большихъ городахъ Восточной Америки. Нефть изъ Огіо направляется въ Чикаго (Уайтингсъ, Клевландъ) къ большимъ озерамъ. Перегонка производится въ большихъ лежащихъ котлахъ, склепанныхъ изъ котельнаго желѣза, или въ „вагонныхъ“ котлахъ, которые обогрѣваются или снизу изъ нѣсколькихъ топковъ, или при помощи лежащихъ внутри котла жаровыхъ трубъ. Емкость этихъ котловъ достигаетъ 200 и болѣе куб. метровъ; работа ведется периодически, при чемъ отгоняется бензинъ и керосинъ до 300°, нефтяные же остатки выпускаются изъ котла и подвергаются дальнѣйшей перегонкѣ въ кубахъ меньшаго размѣра.

Перегонка Бакинской нефти производится въ Черномъ Городкѣ—предмѣстіи Баку. Перегонка эта иногда ведется какъ и въ Америкѣ, но по большей части работаютъ по способу Бр. Нобель при помощи непрерывно работающей батареи котловъ. Нефть перетекаетъ по очереди черезъ 18 цилиндрическихъ котловъ, вмѣщающихъ каждый до 20 тоннъ и террасообразно вмазанныхъ въ одну общую печную кладку. Въ первыхъ 4 котлахъ происходитъ отгонка бензина при подъемѣ температуры до 150°, а въ слѣдующихъ 14 (температура доходитъ до 300°) отгоняется керосинъ; изъ 18-го котла вытекаютъ непрерывно нефтяные остатки (мазутъ). Перегонка въ послѣднихъ котлахъ облегчается введеніемъ перегрѣтаго водяного пара. Отопление въ данномъ случаѣ, какъ и вообще во всей Юго-восточной Россіи, производится нефтяными остатками. Въ другихъ нефтяныхъ мѣсторожденіяхъ перегонка нефти ведется по американскому или по русскому способу. По большей части за перегонкой слѣдятъ не термометромъ, а по удѣльному вѣсу перегона, опредѣляемому ареометромъ.

К е р о с и н ѣ.

Пенсильванскій керосинъ, имѣющій точку кипѣнія отъ 150° до 300° и уд. вѣсъ отъ 0,73 до 0,87 перепускаютъ въ большія желѣзныя, книзу конически суживающіяся и сверху открытыя, цистерны, гдѣ и перемѣшиваютъ (при помощи струи вдуваемаго воздуха) съ 2% 60 градусной сѣрной кислоты; послѣ выдѣленія смолистаго кислаго отстоя, его выпускаютъ снизу и затѣмъ тщательно промываютъ керосинъ водой, разбавленнымъ натровымъ щелокомъ и опять водой. Часто прибѣгаютъ также къ обезцвѣчиванію керосина дѣйствіемъ солнечнаго свѣта. Получающійся продуктъ, который можетъ содержать только самые незначительные слѣды щелочи и кислоты, представляетъ собой обыкновенный продажный керо-

синь въ томъ видѣ, какъ онъ получается изъ Америки, съ удѣльнымъ вѣсомъ отъ 0,790 до 0,805, безцвѣтный или слегка желтоватый, съ слабо-синеватой 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 увеличивается его безопасность въ пожарномъ отношеніи и усиливается освѣтительная сила, въ особенности при горѣнціи его въ лампахъ съ сильнымъ притокомъ воздуха. Такой безопасный керосинъ выпускается въ продажу фирмой Корфа въ Бременѣ подъ названіемъ Королевскаго масла (Kaiseröl, Astralöl); удѣльный вѣсъ его 0,786.

Сырая нефть изъ западнаго Огіо и Индіаны, называемая также Лимской нефтью и все болѣе вытѣсняющая старую Пенсильванскую нефть, содержитъ значительныя количества сѣры отъ 0,5 до 0,75%, въ видѣ дурно пахнущихъ соединеній; она даетъ меньшій выходъ керосина и большій нефтяныхъ остатковъ. Для удаленія изъ нея сѣры, пары ея при перегонкѣ пропускаютъ по способу Фраша надъ тонко измельченнымъ слоемъ окиси мѣди, которую затѣмъ регенерируютъ; послѣ этого идетъ обработка сѣрной кислотой. Полная очистка и удаленіе сѣры представляетъ большія затрудненія; сѣрная кислота не такъ энергично дѣйствуетъ на эту нефть, какъ на другіе сорта ея и не вполне очищенный керосинъ внослѣдствіи темнѣетъ. Удѣльный вѣсъ такого керосина 0,80—0,835.

Бакинскій керосинъ, подвергающійся такимъ же образомъ очисткѣ крѣпкой сѣрной кислотой, натровымъ щелокомъ и водой, представляетъ весьма чистый и доброкачественный продуктъ уд. вѣса 0,826—0,828; и кипящій между 150—290°; онъ обладаетъ большою силой свѣта, но для полнаго проявленія ея требуется обильный притокъ воздуха, вслѣдствіе чего лампы для этого керосина обладаютъ особой конструкціей. Бакинская нефть даетъ въ среднемъ 27—33% хорошаго легкаго керосина и кромѣ того около 5—8% болѣе тяжелаго соляроваго масла съ уд. вѣсомъ 0,86.

Испытованіе керосина. Очищенный керосинъ долженъ быть свѣтлымъ, не имѣть слишкомъ сильнаго запаха, не оставлять на бумагѣ постоянного жирнаго пятна и не очень сильно бурлить отъ крѣпкой сѣрной кислоты. Для испытанія его на огнеопасность опредѣляютъ температуру вспышки при помощи Абелевскаго прибора, который въ Германіи принимаютъ какъ аппаратъ для officialнаго испытанія. 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 лежитъ выше 30° (по закону требуется не ниже 28°). Температура керосина въ резервуарахъ керосиновыхъ лампъ не должна особенно превышать температуру вспышки. Наиболѣе сильно взрываетъ смѣсь 1-го объема паровъ керосина съ 8—10 объемами воздуха.

Для сравнительныхъ опредѣленій силы свѣта керосина для каждаго сорта его должны быть устроены соответственные лампы. Для Русскаго керосина требуется большее количество воздуха, чѣмъ для американскаго. Чѣмъ гуще керосинъ, тѣмъ болѣе всасывающей силой долженъ обладать фитиль и тѣмъ короче онъ долженъ быть. Кавказскій керосинъ по своему удѣльному вѣсу тяжелѣе чѣмъ американскій, но менѣе густъ, чѣмъ послѣдній и потому поджиганіе его въ фитиль происходитъ легче, чѣмъ для американскаго керосина. Опредѣленіе степени вязкости керосина состоитъ въ опредѣленіи скорости истеченія (каплями) изъ тонкаго отверстія при опредѣленной температурѣ, какъ это изобрѣтено производителемъ въ аппаратѣ Энглера. Содержаніе сѣры въ керосинѣ не должно превышать 0,02—0,05%.

Спутемъ перегонки можно опредѣлить составъ керосина по точкамъ кипѣнія отдѣльныхъ фракцій. Вообще всякій керосинъ долженъ почти на цѣло перегоняться между 150°—300°. Керосинъ, обладающій температурой вспышки въ 21°, можетъ одновременно содержать значительное количество какъ легко кипящихъ углеводородовъ, такъ и кипящихъ выше 300°; сила свѣта такого керосина быстро понижается при горѣнціи, такъ какъ сперва выгораютъ легко летучія части, и остаются болѣе тяжелыя. Для того чтобы фракціонированная перегонка давала сколько нибудь однородныя относительныя данныя, необходимо вести ее съ однимъ и тѣмъ же количествомъ керосина и въ однихъ и тѣхъ же аппаратахъ.

Бензинъ.

Кипящіе ниже 150° углеводороды Пенсильванской нефти и легко кипящіе составныя части ея, какъ напр. такъ называемый петролейный (нефтяной) эфиръ, бензинъ, получили въ 60-хъ годахъ нѣкоторое значеніе какъ матеріалъ для «химической» чистки тканей сухимъ путемъ; массовое же потребленіе бензина, началось съ тѣхъ поръ, какъ его стали примѣнять для извлеченія жира изъ костей и масла изъ пальмовыхъ косточекъ, вмѣсто равьше примѣнявшагося сѣроуглерода. Кромѣ того въ Германіи большое количество бензина идетъ для безопасныхъ бензиновыхъ лампочекъ, примѣняющихся въ каменноугольныхъ копяхъ. Вообще должно замѣтить, что ни одна страна не потребляетъ столько бензина, какъ Германія.

Въ настоящее время Германія получаетъ большую часть сырого бензина изъ Галиціи, который болѣе дешевъ, чѣмъ американскій бензинъ; при одинаковой точкѣ кипѣнія уд. вѣсъ галиційскаго бензина на 0,05 болѣе, чѣмъ уд. вѣсъ американскаго. Сырой бензинъ подвергается на многочисленныхъ бензиновыхъ заводахъ сначала очисткѣ крѣпкой сѣрной кислотой и натровымъ щелокомъ и затѣмъ фракціонированной перегонкой раздѣляется на рядъ составныхъ частей.

Химическая очистка производится въ батарее, состоящей изъ ряда стоячихъ желѣзныхъ цилиндровъ, изъ которыхъ первые внутри освинцованы и наполнены сѣрной кислотой въ 60° Б.; 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 поставленной на него желѣзной колонной съ колпачками. 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 отбираютъ или по точкамъ кипѣнія или по ихъ удѣльному вѣсу.

Американскій бензинъ даетъ напр. слѣдующія фракціи:

Нефтяной (петролейный) эфиръ (газолинъ, кероселенъ, канадское масло) съ т. к. $40-70^{\circ}$, уд. вѣсомъ 0,64—0,65, состоящій почти исключительно изъ пентана и гексана, служитъ растворителемъ для смоль, маслъ и каучука, какъ жидкость для «химической» чистки, для воздушнаго газа.

Бензинъ, съ т. к. $70-120^{\circ}$, уд. вѣсомъ около 0,70, употребляется въ заведеніяхъ, занимающихся химической чисткой платья, въ особенности же для извлеченія жира изъ костей и масла изъ пальмовыхъ косточекъ, а также для моторовъ.

Лигроинъ, съ т. к. $120-135^{\circ}$, и уд. вѣсомъ 0,73, служитъ для освѣщенія (особыя лигроиновые лампы для горѣнія на открытомъ воздухѣ).

Масло для чистки съ т. к. $130-160^{\circ}$ и уд. вѣсомъ 0,74—0,75, употребляется для чистки частей машинъ, для растворенія осмолившихся смазочныхъ маслъ, и какъ добавка къ скипидару 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 приставшая грязь; затѣмъ въ особыхъ сосудахъ обмываютъ чистымъ бензиномъ, отдѣляютъ отъ послѣдняго на центрофугахъ и высушиваютъ, бензинъ же регенерируютъ. Происходящіе при этомъ часто случаи самовоспламененія бензина обуславливаются развитіемъ электричества отъ тренія шерсти и шелка, находящихся въ движеніи; проявленію искръ благоприятствуютъ металлическія пуговицы и сухость воздуха. По Рихтеру можно уменьшить опасность развитія электричества и самовоспламененія бензина, растворяя въ послѣднемъ небольшое количество воднаго олеиновокислаго натрія или магнезіи.

Нефтяные остатки и смазочные масла.

Лит.: *Holde, Untersuchung der Schmiermittel, 1897.*

По отгонкѣ изъ Бакинской нефти бензина и керосина до 300° остается около $\frac{2}{3}$ неотогнаннаго остатка; Лимская нефть даетъ около половины остатка. Такіе нефтяные остатки, какъ въ Россіи, такъ и въ Америкѣ примѣняютъ главнымъ образомъ для отопленія. Часть этихъ остатковъ перерабатывается на смазочныя масла, въ Америкѣ же, въ особенности остатки нефти изъ Огіо, перерабатываются на парафинъ, который не содержится въ Бакинской нефти. Нефтяные остатки изъ Лимской нефти, богатые парафиномъ, подвергаются перегонкѣ, перегонъ этотъ охлаждается при помощи холодильныхъ машинъ и прессованіемъ раздѣляется на твердый парафинъ и жидкія масла, которыя идутъ на приготовленіе смазочныхъ маселъ. Эльзасская нефть также довольно богата содержаніемъ смазочныхъ маселъ и парафина.

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 трущихся поверхности слоемъ жира, который 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. По мѣрѣ развитія машиностроенія и средствъ для передвиженія, смазочныя вещества получали все большее и большее значеніе и въ настоящее время они представляютъ одинъ изъ важнѣйшихъ продуктовъ химической промышленности, причемъ минеральныя смазочныя масла являются въ общемъ наиболѣе важными.

Смазочное масло тѣмъ совершеннѣе, чѣмъ больше его прилипаніе къ трущимся поверхностямъ и чѣмъ меньше 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. На первомъ планѣ является необходимой 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 центробѣжекъ, для которыхъ давленіе весьма не велико, болѣе пригодными являются жидкія масла, такъ какъ болѣе большой расходъ на смазочный матеріалъ болѣе чѣмъ покрывается малымъ внутреннимъ треніемъ послѣдняго. По Петрову общее сопротивленіе тренія скользящихъ поверхностей пропорціонально вязкости смазочнаго вещества и 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 при 150—180° и не испаряться при болѣе высокихъ температурахъ (обладать высокой температурой вспышки). Наоборотъ для смазочнаго масла, предназначаемаго къ работѣ при низкихъ температурахъ, требуется постоянство на холоду; для

вагонных осей (зимой), для башенных 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 оны не должны высыхать и осмоляться.

Смотря по характеру примѣненія различаютъ:

a) Веретенныя масла, жидкія масла для легкихъ, быстро двигающихся машинъ, уд. вѣса 0,88—0,89.

b) Машинныя масла, легкія и тяжелыя, уд. вѣса 0,90—0,925.

c) Вагонныя масла, уд. вѣса 0,90—0,925.

d) Цилиндровыя масла для паровыхъ цилиндровъ, уд. вѣса 0,91—0,94, при 20°.

Въ общемъ смазочная способность масла возрастаетъ съ удѣльнымъ вѣсомъ ихъ, но только не пропорціонально.

Минеральныя масла доставляютъ намъ смазочныя масла для всевозможныхъ цѣлей; при хорошей очисткѣ они не содержатъ кислоты, и мало осмоляются, кромѣ того они очень дешевы. Для вагонныхъ осей, примѣняются большей частью не подвергавшіеся перегонкѣ нефтяные остатки; въ особенности пригодны бакинскіе остатки, не содержащіе парафина и устойчивые на холоду. Остатки эти подвергаютъ большей или меньшей очисткѣ сѣрной кислотой; окрашены они въ темный цвѣтъ. Масла, употребляемыя для смазки машинъ, подвергаются перегонкѣ для удаленія черныхъ смолистыхъ частей. Производство минеральныхъ маселъ тогда только стало на прочную почву, когда удалось найти способъ перегонки остатковъ при низкой температурѣ; такую перегонку ведутъ въ вакуумѣ или обыкновенно при помощи перегрѣтаго водяного пара, благодаря чему избѣгается разложение масла и сохраняется его вязкость. Полученный перегонъ подвергаютъ путемъ фракціонированнаго охлажденія раздѣленію на болѣе легкія и тяжелыя „жирныя“ масла, а иногда и выдѣляютъ изъ нихъ парафинъ путемъ охлажденія (стр. 277). Вслѣдъ за этимъ обыкновенно слѣдуетъ очистка перемѣшиваніемъ съ нѣсколькими процентами сѣрной кислоты, иногда даже дымящейся (благодаря чему происходитъ выдѣленіе еще нѣкотораго количества смолистаго вещества) и промываніе растворомъ соды и водой.

Минеральныя смазочныя 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.

Прежде для смазки машинъ исключительно примѣнялись глицериды, растительные и животныя жиры и масла; въ особенности широко примѣнялось дешевое сурѣнное масло. Эти масла дороже, чѣмъ минеральныя и они легко пріобрѣтаютъ 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 самая лучшій минеральный масла при существующей въ цилиндрѣ высокой температурѣ (180°) становятся очень жидкими и улечтчиваются. 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 вродѣ льнянаго масла не пригодны для смазки.

Для многихъ цѣлей примѣняются нежидкія смазочныя вещества, какъ напр. твердое сало или похожій на коровье масло вазелинъ, или масла и жиры, растертыя съ известковымъ или глиноземнымъ мыломъ въ мягкую однородную мазь. Для автоматической смазки такими веществами примѣняются особенные сальники, изъ которыхъ подъ давленіемъ выжимается смазочный матеріалъ. Весьма цѣннымъ считается, похожій на коровье масло, *вазелинъ* (себонафтъ, нефтяное сало) изъ Американскихъ и Галицискихъ нефтяныхъ остатковъ, представляющій смѣсь

твердых аморфныхъ „изопарафиновъ“ и жидкихъ маслъ. Для полученія вазелина нефтяные остатки не подвергаютъ перегонкѣ, но очищаютъ дымящейся сѣрной кислотой и обезцвѣчиваютъ костянымъ углемъ.

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 маслъ 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.

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 углеводовъ 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, по большей части въ смѣси съ минеральными маслами. Самая дешевая экипажная мазь получается размѣшиваніемъ смоляного масла съ густымъ известковымъ молокомъ. Масла изъ буроугольнаго дегтя и тяжелыя масла изъ каменноугольной смолы также пригодны какъ обыкновенные смазочные матеріалы.

Смазочныя масла испытываютъ на удѣльный вѣсъ, на вязкость (стр. 275), на устойчивость на холоду (содержаніе парафина), на температуру вспышки, на содержаніе омыляемыхъ жировъ, въ частности 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 маслъ.

П а р а ф ф и н ъ .

Лит.: *Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle, 1895.*

Названіе 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 въ настоящее время 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 (*Schweelkohlen*), весьма богатыхъ смолистыми составными частями; угли эти залегаютъ въ перемежку съ пластами обыкновенныхъ бурыхъ углей и окрашены въ болѣе свѣтлый цвѣтъ. Наболѣе богатый парафиномъ сортъ такихъ углей называется *пирописситомъ*. Эти угли при сухой перегонкѣ даютъ буроугольный деготь, состоящій изъ жидкой маслянистой части и твердаго парафина. Полученіе смолистыхъ составныхъ частей изъ бурогаго угля безъ перегонки, а напр. путемъ извлеченія бензиномъ, не удалось осуществить въ большихъ размѣрахъ.

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 Огіо, его больше; весьма значительныя количества его находятся, напр., въ мягкой Бирмавской

нефти. Большія залежи «земляного воска» находятся въ Галиціи. Всѣ эти естественныя параффины, озокериты и вообще битуминозныя вещества могутъ происходить или изъ животнаго или изъ растительнаго царства. Въ томъ случаѣ, когда они являются спутниками нефти, то, по всѣмъ вѣроятіямъ, они, также какъ и нефть, представляютъ собою продукты измѣненія животныя жировъ; то же самое можно сказать про смолистыя составныя части шотландскихъ смолистыхъ сланцевъ, въ которыхъ встрѣчаются въ большомъ изобиліи остатки животныя. Напротивъ, смолистыя составныя части нѣмецкихъ бурыхъ углей (Schweel kohlen) происходятъ изъ смолы листовенныхъ и хвойныхъ деревьевъ третичной формации, которыя можетъ быть при сплавкѣ ихъ водой и дальнѣйшемъ измѣненіи распредѣлились на пласты богатыхъ смолой «Schweelkohlen» и бѣдныхъ смолой обыкновенныхъ бурыхъ углей.

Параффинъ добывается заводскимъ путемъ въ Шотландіи съ 1850 года, въ Саксонско-Тюрингенской области съ 1855 года. Въ Шотландіи ежегодно добывается 230,000 тоннъ смолы изъ горючихъ сланцевъ и изъ этой смолы на 70 заводахъ вырабатывается 22,000 т. твердаго параффина; кромѣ того въ 1898 году было получено 36,400 т. сѣрнокислаго аммонія. Большой заводъ Юнга въ Глазго выработалъ въ 1885 году 6,000 т. параффина, 30,000 т. освѣтительнаго масла, 4,000 т. бензина, 9,000 т. смазочныхъ маселъ и 4,000 т. сѣрнокислаго аммонія. Въ Саксонской Тюрингіи (Вейсенфельсѣ. Цейцъ) было добыто въ 1895 году 62,500 т. бурогольной смолы и изъ нея получено 5,500 т. твердаго параффина, 1,850 т. мягкаго параффина, 4,080 т. солироваго масла, 29,000 т. среднихъ и тяжелыхъ маселъ и около $\frac{1}{4}$ милліона тоннъ кокса (Grudekoks); почти половина этого количества добывается на Рибковскихъ заводахъ (Вебау). Кромѣ того въ Германіи около Дармштадта перерабатывается смолистый сланецъ изъ коней Месселя на параффинъ (300 тоннъ смолы). Въ послѣднее время Сѣверная Америка также начала доставлять на рынокъ большія количества параффина, извлекаемаго изъ нефти.

Бурогольная смола. Сухая перегонка бураго угля должна быть ведена быстро и по возможности при низкой температурѣ, такъ какъ параффинъ при накаливаніи разлагается. Въ Саксоніи примѣняютъ стоячія цилиндрическія реторты, иногда сдѣланныя изъ желѣза и обложенныя кирпичной кладкой; по большей же части ихъ дѣлаютъ изъ шамотовыхъ кирпичей; пламя изъ топки охватываетъ и обогрѣваетъ эти реторты. Перегонку ведутъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, отсасывая продукты перегонки; производство идетъ непрерывно.

На рис. 124 изображена такая реторта для перегонки (по Шейтгауеру). Цилиндръ, имѣющій въ высоту 8 метровъ, наполненъ внутри желѣзными колоколообразными кольцами, по которымъ сверху внизъ спускаются загружаемые въ него угли; при этомъ угли заполняютъ узкое пространство между стѣнками цилиндра и кольцами и легко и быстро могутъ быть прогрѣты до соотвѣтственной температуры поступающими съ рѣшетки В топочныя газы. 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 проводную трубу G при помощи высасывающаго ихъ пароваго инжектора. Внизу реторта заканчивается желѣзнымъ конусомъ, на который надѣтъ 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 происходитъ въ длинномъ ряду лежащихъ и стоячихъ желѣзныхъ трубъ, охлаждаемыхъ воздухомъ; полная конденсація весьма затруднительна, благодаря значительной примѣси несгущающихся газовъ. На нѣкоторыхъ заводахъ эти газы, содержащіе значительное количество окиси углерода и сѣроводорода, отводятся въ тонку и служатъ такимъ образомъ для нагрѣванія реторты; на другихъ же заводахъ ихъ выпускаютъ прямо въ воздухъ, хотя большое содержаніе въ нихъ сѣроводорода дѣлаетъ ихъ весьма

неприятным отбросомъ. Изъ 100 кгр. угля получается 10 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 материала и въ настоящее время она меньше, чѣмъ это было раньше.

Бурая, весьма неприятно пахнущая смола, уд. вѣса 0,82—0,93, состоитъ главнымъ образомъ изъ жидкихъ и твердыхъ углеводородовъ металлового ряда, но кромѣ того содержитъ значительныя количества ненасыщенныхъ, а также ароматическихъ, углеводородовъ, кислородныя соединения (креозотъ), сѣру (до 4%) и азотъ. Смолу эту затѣмъ подвергаютъ еще разъ перегонкѣ для полного превращенія ея въ парафины и для раздѣленія на двѣ главные фракціи, *легкое сырое масло и парафинную массу*; подъ конецъ отгоняется еще нѣсколько процентовъ тяжелого „сырого масла“, а въ остаткѣ получается пекъ или коксъ. Какъ эта перегонка, такъ и слѣдующія за ней ведутся обыкновенно по способу, примѣняемому въ Вебау, съ отсасываніемъ.

На рис. 125 изображенъ вакуумный аппаратъ для перегонки смолы и масла. Чугунный перегонный кубъ А съ плоскимъ шлемомъ, трубой для притока смолы, предохранительнымъ клапаномъ и спускной трубой В обогревается прямымъ огнемъ; перегонъ, сгущающійся въ змѣвникѣ, стекаетъ по цилиндрическому приемнику съ наблюдательнымъ окошкомъ и черезъ четырехходный кранъ h въ сборники Е и Е₁, изъ которыхъ высасывается воздухъ Кертинговскимъ эксгаусторомъ G. Сборники эти отдѣлены отъ перегоннаго куба стѣной; трубы f₁, f₂, f₃ отводятъ перегонъ далѣе. Сначала ведутъ перегонку до образования пека, чтобы имѣть возможность выпустить черезъ В остатки еще въ жидкомъ состояніи, дальнѣйшая же перегонка производится въ другихъ меньшихъ кубахъ до образования кокса.

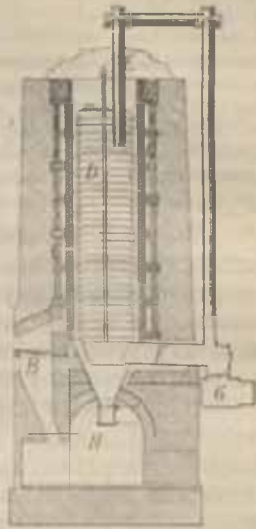


Рис. 124.

Объ фракціи (сначала главная фракція, которая на холоду застываетъ въ чешуйчатую парафинную массу) подвергаются въ теченіе продолжительнаго времени обработкѣ крѣпкой сѣрной кислотой на холоду или же при умеренномъ нагреваніи; обработка эта производится въ большихъ желѣзныхъ, внутри оцинкованныхъ и конически книзу суживающихся, закрытыхъ сосудахъ, причемъ содержимое постоянно перемѣшивается струей вдуваемаго воздуха. Сѣрная кислота растворяется, а отчасти осмоляется и окисляется значительныя количества оснований, сѣрнстыхъ соединений и углеводородовъ другихъ классовъ, причемъ выделяется сѣрнистая кислота; затѣмъ слѣдуетъ промывка водой, баритомъ или натровымъ щелокомъ.

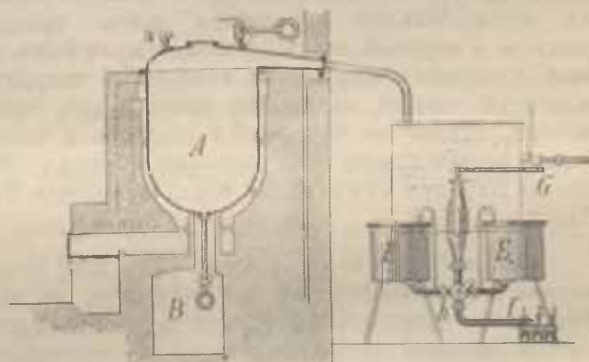


Рис. 125.

Очищенную парафинную массу охлаждаютъ въ высокихъ узкихъ желѣзныхъ цилиндрахъ водой до 15° и затѣмъ отпрессовываютъ выкристаллизовавшіеся бурыя чешуйки, сначала на фильтрпрессахъ, а затѣмъ между шерстяными салфетками съ нагрѣтыми прокладками изъ листового желѣза при помощи гидравлическаго пресса подъ давленіемъ 100—200 атмосферъ. Плитки отпрессованнаго парафина сплавляютъ для дальнѣйшаго удаленія масла 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 сплавления съ костянымъ углемъ, или лучше съ остаткомъ отъ приготовленія желтой кровяной соли (Schwätze), а также съ порошкомъ глины и затѣмъ фильтруютъ черезъ бумагу или на фильтрпрессахъ. Такимъ образомъ получаютъ твердый бѣлый парафинъ съ т. пл. 56—65°. Отжатое отъ парафина парафиновое масло охлаждается затѣмъ до -5°, пользуясь зимнимъ холодомъ или при помощи холодильныхъ машинъ (наиболѣе пригодны для этого охлажденія вертикальныя трубки, погруженныя въ сильно охлажденный соляной растворъ), причемъ выкристаллизовывается мягкій парафинъ съ болѣе низкой точкой плавленія отъ 30° до 45°. Вновь отжатое масло подвергается еще разъ очисткѣ сѣрной кислотой и перегонкѣ, причемъ получается еще нѣкоторое количество мягкаго парафина.

Легкое сырое масло подвергается сначала обработкѣ слегка разбавленной сѣрной кислотой для удаленія изъ него оснований. Изъ полученной смѣси оснований выдѣляютъ пиридинъ C_5H_5N и гомологи (стр. 261) для цѣлей денатурированія. Затѣмъ производятъ очистку крѣпкой сѣрной кислотой, перегоняютъ масло въ вакуумѣ и повторяютъ обѣ эти операціи нѣсколько разъ, причемъ опять выдѣляется мягкій параффинъ въ твердомъ видѣ. Кислыя составныя части, „креозотныя масла“, состоящія изъ крессоловъ, креозота и гомологовъ, извлекаются натровымъ щелокомъ. При ректификаціи въ колонныхъ аппаратахъ легкое масло даетъ бензинъ, соляровое масло, параффиновое масло и т. д. Среднія 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 креозотового натрія и для полученія сѣрнокислаго аммонія на заводахъ, приготавливающихъ 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% С, 14—15% Н и кромѣ того по большей части небольшое количество кислорода; удѣльный вѣсъ равенъ 0,91 и выше. Твердый параффинъ съ т. пл. 56—65° представляетъ довольно твердую массу; параффины низшей т. пл. (до 30°)—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°, $C_{28}H_{58}$ и т. д.

Твердый параффинъ служитъ исключительно для изготовленія свѣчей; онъ даетъ большее количество свѣта, чѣмъ содержащіе кислородъ стеаринъ и пчелиный воскъ. Мягкій параффинъ употребляется для изготовленія восковыхъ спичекъ и восковыхъ шнуровъ, для навощиванія нитей, аппретуры тканей, лакировки кожи и для пропитыванія обыкновенныхъ спичекъ. Цѣны на параффинъ падаютъ и возвышаются одновременно съ цѣнами на стеаринъ; въ настоящее время 100 вѣр. параффина стоятъ 60—80 марокъ; чѣмъ выше точка плавленія параффина, тѣмъ онъ дороже цѣнится.

Соляровое масло съ т. кип. 175—260° и уд. вѣсомъ 0,825—0,83 употребляется для освѣщенія; оно уступаетъ въ чистотѣ американскому продукту, ибо содержитъ нѣсколько десятыхъ процента сѣры, полное удаленіе которой связано съ большой потерей матеріала; съ теченіемъ времени оно темнѣетъ, запахъ его довольно рѣзкій и сжигать его приходится въ особыхъ лампахъ, такъ какъ въ обыкновенныхъ керосиновыхъ лампахъ оно сгораетъ съ копотью. Въ продажѣ оно встрѣчается въ смѣси съ американскимъ керосиномъ и употребляется также для керосиновыхъ двигателей. Наиболеѣ низко кипящій *бензинъ*, содержащій въ себѣ бензолъ, употребляется для очистки параффина, а другія легкія масла или для освѣщенія, или же для химической чистки.

Болѣе важное значеніе имѣютъ болѣе тяжелыя *параффиновыя*, *жирныя* и *красныя* масла. Они идутъ на производство *маслянаго* или *жирнаго* газа, въ особенности для освѣщенія желѣзныхъ дорогъ; наилучшій свѣтильный газъ получается изъ маселъ, богатыхъ содержаніемъ настоящихъ параффиновъ, болѣе плохой изъ ненасыщенныхъ углеводородовъ съ высокой точкой кипѣнія. Германское военно-морское вѣдомство примѣняло большія количества неочищенныхъ тяжелыхъ маселъ для отопленія, вмѣстѣ русскаго мазута, но такъ какъ мѣстная промышленность, добывающая масла изъ бурого угля въ Саксонско-Тюрингенской области и изъ нефти въ

Эльзассъ, не можетъ доставить въ достаточномъ количествѣ это цѣнное топливо, то вѣроятно морскому вѣдомству придется отказаться отъ него. Другія параффиновые масла съ уд. вѣсомъ отъ 0,86 до 0,92 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 позже предложены были особыя топки, представляющія собой желѣзные ящики съ задвижными дверцами для впусканія 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 и даже скорѣе главнымъ продуктомъ сухой перегонки бурого угля.

Горючіе сланцы въ Шотландіи перерабатываются такимъ же образомъ какъ и бурый уголь. Перегонка ведется въ стоячихъ ретортахъ и, какъ и 30 лѣтъ тому назадъ, такъ и теперь, не подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Образующіеся въ избытокъ газы перерабатываются сначала на амміакъ и затѣмъ отводятся въ топку для нагрѣванія перегонныхъ ретортъ. Деготь изъ сланцевъ болѣе бѣденъ параффиномъ и богаче маслами, чѣмъ смола изъ бурого угля. Австраліи горючіе сланцы не даютъ параффина, а только масла.

Въ Американской нефти, въ особенности въ тяжелой западной нефти, содержатся большія количества параффина. Послѣ отгонки керосина, остатокъ подвергается дальнѣйшей перегонкѣ съ перегрѣтымъ паромъ до образованія пека или же кокса; перегонъ, содержащій твердый парффинъ, охлаждается до $-10-20^{\circ}$, причемъ онъ застываетъ въ чешуйчатую массу; послѣ прессованія гидравлическимъ прессомъ получается съ одной стороны параффинъ, съ другой устойчивыя на холоду смазочныя масла. Такое производство существуетъ также въ Пехельброннѣ (Эльзасъ). Параффинъ изъ нефти болѣе мягокъ, чѣмъ изъ бурого угля и менѣе пригоденъ для освѣщенія.

Земляной воскъ.

Лит.: *Berlinerblau*, Das Erdwachs, Ozokerit und Ceresin, 1897.

Земляной воскъ, называемый также *озокеритомъ*, есть продуктъ сгущенія нефти и встрѣчается обыкновенно на ряду съ послѣдней; большія массы его находятся въ восточной Галиціи у Борислава и Волянки въ видѣ многочисленныхъ маленькихъ гнѣздъ, а также заполненныхъ имъ трещинъ въ миоценовой сланцевой глинѣ, куда онъ по веѣмъ вѣроятіямъ проникъ изъ нижнихъ слоевъ. Въ Галиціи ежегодно вырабатывается до 8000 тоннъ земляного воска. Кромѣ того земляной воскъ найденъ на Кавказѣ и въ Сѣверной Америкѣ (Утахъ).

Земляную породу, содержащую воскъ, помѣщаютъ въ желѣзные котлы и выплавляютъ (подъ конецъ при помощи горячей воды) воскъ (выплавленный воскъ), землистый же остатокъ подвергаютъ вытяжкѣ бензиномъ (экстракціонный воскъ). Сырой воскъ, обладающій отъ бурога до темнозеленаго цвѣтомъ, съ т. пл. $60-70^{\circ}$ и уд. вѣсомъ 0,845—0,930, раньше подвергали перегонкѣ, причемъ получался кристаллическій параффинъ на ряду съ жидкими маслами, вслѣдствіе частичнаго разложенія при перегонкѣ; въ настоящее время земляной воскъ перерабатывается только на весьма цѣнный *черезинъ*, искусственный воскъ.

Сырой земляной воскъ нагрѣваютъ въ чугунныхъ котлахъ съ 20—25% дымящейся сѣрной кислоты до $140-180^{\circ}$, пока происходитъ энергичная реакція съ сильнымъ выдѣленіемъ сѣрнистой кислоты, причемъ масса раздѣляется на слой черезина и слой черной кислой смолы; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи эта смола обугливается и вся кислота удаляется

въ видѣ SO_2 . 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 окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, такъ что если требуется имѣть совершенно бѣлый продуктъ, то необходимо еще разъ подвергнуть его такой же операци. 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 обезцвѣчивающихъ порошковъ безусловно не достаточно.

Церезинъ, искусственный воскъ, минеральный воскъ, по физическимъ свойствамъ очень напоминаетъ пчелиный воскъ, мало кристалличенъ, при нагрѣваніи легко подвергается замѣшиванію, 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 $60-80^\circ$, почему онъ является весьма цѣннымъ матеріаломъ для восковыхъ свѣчей. Далѣе онъ употребляется для навощиванія паркетныхъ половъ, мебели, какъ аппретура для тканей и кожи, для смазки ядеръ и патроновъ; большія количества его идутъ на изготовленіе искусственнаго вазелина (см. стр. 279), а также на выдѣлку искусственныхъ воцинъ, которыя вставляють въ улья, вмѣсто настоящихъ воцинъ, для того, чтобы облегчить пчеламъ производсто меда. Съ химической точки зрѣнія онъ представляетъ смѣсь мало извѣстныхъ изопараффиновъ, которые являются изомерами углеводородовъ парафиноваго ряда, но мало или совсѣмъ некристалличны.

А с ф а л ь т ь .

Встрѣчающійся въ природѣ асфальтъ, называемый также земляной, горной, іудейской смолой, слѣдуетъ разсматривать, какъ продуктъ измѣненія нефти, которая, вслѣдствіе присоединенія кислорода, подверглась осмоленію и почерненію; кромѣ нѣсколькихъ процентовъ кислорода въ немъ еще содержится азотъ и сѣра. 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 кантонѣ Нейенбургъ (Траверсъ), въ Сициліи, у Лиммера и во многихъ другихъ мѣстахъ. Въ Россіи въ 1897 г. на 33 ломкахъ добыто 1,443,000 пудовъ асфальтоваго камня.

Асфальтъ представляетъ собой весьма важный матеріалъ для устройства мостовыхъ; молотый природный асфальтовый камень насыпають на сухой бетонный грунтъ и сильно штампуютъ горячими трамбовками или катками, причемъ масса плотно спекается (прессованный асфальтъ); или же плавятъ асфальтовую мастику вмѣстѣ съ пескомъ и жидкую массу разливають по мостовой (литой асфальтъ); первый способъ годится для мощенія проѣзжихъ дорогъ, второй же главнымъ образомъ—для троттуаровъ, такъ какъ при сильномъ давленіи тяжелыхъ экипажей такая мостовая легко покрывается трещинами. Асфальтовая мастика приготавливается сплавленіемъ гудрона (выплавленной земляной смолы) съ молотымъ асфальтовымъ камнемъ. Искусственный каменноугольный и буроугольный пекъ весьма мало пригодны для мостовыхъ, такъ какъ они слишкомъ хрупки и мало устойчивы, между тѣмъ какъ естественная земляная смола въ высшей степени эластична и весьма тверда. Мостовая изъ пресо-

ваннаго асфальта, приготовленная изъ доброкачественныхъ матеріаловъ. болѣе устойчива и прочна, чѣмъ каменная мостовая; ѣзда по ней происходитъ безъ шума и содержать такую мостовую въ чистотѣ гораздо легче. Въ Берлинѣ, въ которомъ первыя асфальтовые мостовыя были введены въ 1876 году, считается:

	1884	1896
Каменныхъ мостовыхъ	4,000,000 кв. метровъ	4,10 мил. кв. метровъ
Асфальтовыхъ »	254,000 »	1,28 » » »
Деревянныхъ »	36,000 »	59,500 » »

Въ Лондонѣ и во многихъ другихъ городахъ предпочитаютъ деревянную (торцовую) мостовую изъ кубиковъ буковаго дерева или шведской сосны, которые пропитываются креозотомъ или каменноугольными маслами и устанавливаются свободно на фундаментъ изъ цементнаго бетона, такъ что ихъ можно легко перемѣнять. Далѣе асфальтъ примѣняется для асфальтовыхъ трубъ и половъ, для камеръ для бѣлизной извести и т. д. въ виду его большой устойчивости по отношенію къ химическимъ реагентамъ. Для предохраненія стѣнъ отъ почвенной влаги и для производства брикетовъ являются пригодными также различные сорта искусственной смолы (пека).

Продуктъ, весьма напоминающій асфальтъ, получается при продуваніи воздуха черезъ нагрѣтые нефтяные остатки; часть маслъ отгоняется, а получающійся остатокъ близокъ по своимъ свойствамъ къ асфальту.

Сухая перегонка дерева.

Лит.: *Klar, Moderne Holzdestillation, Chem. Industrie, 1897, 152 и дал.—Токарскій, Сухая перегонка дерева. 1895.—Веберъ, Руководство по смолокурению.*

Уже съ давнихъ временъ въ лѣсахъ деревья подвергають обжиганію на древесный уголь, представляющій собой чистое, несодержащее сѣры и бѣдное золой, топливо. По мѣрѣ возрастанія цѣня на дерево, древесный уголь постепенно стали замѣнять каменнымъ углемъ и коксомъ, въ особенности въ металлургіи; но и въ настоящее время въ нѣкоторыхъ мѣстахъ выплавка желѣза ведется на древесномъ углѣ, напр. на Гарцѣ, въ Штиріи, въ Швеціи для высшихъ сортовъ чугуна и въ Сѣверной Америкѣ для закаленнаго чугуна для вагонныхъ колесъ. Далѣе древесный уголь примѣняется для изготовленія пороха, какъ порошокъ для зубовъ, для очистки виннаго и напатырнаго спирта и для другихъ цѣлей.

Обугливаніе дерева до сихъ поръ еще производится въ большихъ размѣрахъ по старому способу въ кострахъ, причемъ летучіе продукты сухой перегонки совершенно теряются, а главнымъ и даже единственнымъ про-



Рис. 126.

дуктомъ является древесный уголь: но значительныя количества его получаютъ также перегонкой дерева въ закрытыхъ ретортахъ съ утилизаціей всѣхъ продуктовъ, въ особенности же уксусной кислоты и метиловаго спирта, которые представляютъ собой весьма важныя продукты химической промышленности.

Обугливаніе въ кострахъ. Костеръ (рис. 126) складываютъ равномерно изъ древесныхъ полѣнцевъ вокругъ находящейся по серединѣ узкой шахты *a*, прикрываютъ сверху угольнымъ порошкомъ съ землею и дерномъ и зажигаютъ по серединѣ снизу. Воздухъ медленно входитъ снизу и, сожигая часть дерева, подвергаетъ обугливанію всю остальную массу. Обугливаніе въ кострѣ идетъ постепенно изнутри къ наружнымъ частямъ, причемъ 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 Гарцѣ обугливаніе длится 8 дней. Полученіе хорошаго, вполне однороднаго древеснаго угля представляетъ большія затрудненія и 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 2—5% золы. Свѣжій древесный уголь очень легко воспламеняется и сильно гигроскопиченъ. Его теплопроизводительная способность достигаетъ 7000 калорій. Продукты сухой перегонки при этомъ способѣ совершенно не утилизируются.

Костровая печь. Въ Россіи и въ Швеции 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 приемники, куда стекаютъ трудно летучія расплавленные смолы или деготь, или же обугливаніе производится въ снабженной стѣнами костровой печи, причемъ отгоняющійся деготь и подземная вода собираются въ приемникъ.

Обугливаніе дерева въ ретортахъ. Полное использованіе всѣхъ продуктовъ сухой перегонки дерева возможно только при современномъ способѣ обугливанія дерева въ закрытыхъ желѣзныхъ, обогрѣваемыхъ снаружи, ретортахъ, соединенныхъ съ приемниками. 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 уксуса	Укс. 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 при высокой температурѣ получается вообще меньше угля и больше газа, чѣмъ при медленномъ нагрѣваніи и болѣе низкой температурѣ, т. е. совершенно подобно тому, какъ это наблюдается 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 большій выходъ, содержащаго скипидаръ, дегтя. Ретортный древесный уголь по качеству не уступаетъ костровому углю.

На рис. 127 изображена печь для ретортного обугливания дерева. Двѣ лежащихъ желѣзныхъ перегонныхъ реторты А и В длинной въ 3 метра и диаметромъ въ 1 метръ лежатъ задѣланными въ печь; нагревание (медленное) ихъ происходитъ при помощи топки с, лежащей спереди между обѣими ретортами. Топливомъ сначала служитъ уголь, но потомъ въ топку проводятся по трубѣ *h* изъ конденсационной системы не сгущающіяся газы, продукты сухой перегонки; такимъ образомъ часть продуктовъ перегонки утилизируется для самой же перегонки. Температура сначала держится совсѣмъ низко: при 150° удаляется главнымъ образомъ вода, между 150°—280° отгоняется главная масса уксусной кислоты и древеснаго спирта, а затѣмъ выше 300° отходить преимущественно деготь. Изъ газообразныхъ продуктовъ сначала выдѣляется только углекислота, затѣмъ окись углерода, метанъ и водородъ и весьма малыя количества тяжелыхъ углеводородовъ, такъ что газъ этотъ горитъ не свѣтящимся 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 сгустившіеся газы подѣ конецъ проходятъ черезъ гидравлическій затворъ (для предупрежденія перебрасыванія пламени внутрь) и по трубѣ *h* поступаютъ въ топку. Дерево (какъ это показано въ В на рис. 127) загружается въ реторту сзади при помощи проволочной корзины. Выходъ сырого древеснаго уксуса значительно возрастаетъ при отсасываніи продуктовъ, вслѣдствіе чего у выходнаго отверстія реторты помѣщаютъ обыкновенно паровой эжекторъ.

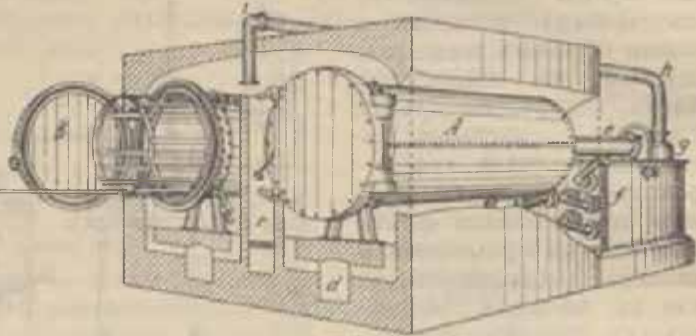


Рис. 127.

По окончаніи перегонки, дѣящейся около 12 часовъ, уголь выгружаютъ въ желѣзные, снабженные крышкой, цилиндры. Выходъ изъ одного куб. метра буковыхъ полѣнцевъ (приблизительно 396 кгр.) составляетъ: 122 кгр. древеснаго угля, 157 кгр. сырого древеснаго уксуса, содержащаго 18,5 кгр. кислоты 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 днѣ которыхъ находится отверстие для спуска выплавленной смолы. Стоячія реторты даютъ лучший 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%), метиловый спиртъ (1—2%) и ацетонъ (0,1—0,5%); кромѣ уксусной кислоты въ немъ содержится также и ея гомологи, а именно пропионовая и масляная, а также муравьиная кислота, ненасыщенные кислоты, затѣмъ эфиры (уксусно-метиловый эфиръ), гомологическіе кетоны, аллиловый спиртъ, фурфуроль, фенолы, амины, небольшія количества сѣристыхъ соединений и наконецъ около 10% какъ подвѣшенныхъ, такъ и растворенныхъ смолистыхъ и пригорѣлыхъ продуктовъ весьма рѣзкаго запаха.

Для выдѣленія дегтя изъ сырого древеснаго уксуса послѣдній подвергаютъ еще разъ перегонкѣ, причемъ одновременно отдѣляютъ кислоты отъ древеснаго спирта. Для этой цѣли можетъ служить трехкубовый аппаратъ (рис. 128, Ф. Г. Мейеръ, Ганноверъ), сдѣланный цѣликомъ изъ мѣди, но съ латуной арматурой. Кубъ А наполняютъ сырымъ древеснымъ уксусомъ и нагреваютъ паромъ, доставляемымъ трубой *a*, причемъ перегонъ поступаетъ въ кубы В и С, въ которыхъ находится известковое молоко. Ки-

слоты соединяются съ известью, а древесный спирт отгоняется далѣе и собирается въ приемникъ D съ холодильникомъ.

Находящіеся 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 (причемъ выдѣляющійся деготь постоянно вычерпывается) и наконецъ выпаривается до суха въ плоскихъ, обогрѣваемыхъ голымъ огнемъ, чренахъ при постоянномъ перемѣшиваніи. Остатокъ отъ выпарки представляетъ нечистую уксусно-кислую известь въ видѣ зернистой массы съ содержаніемъ 80—85% уксуснокислаго кальція.

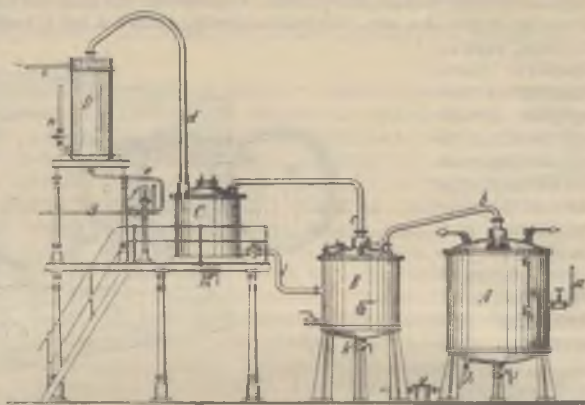


Рис. 128.

Эта известковая соль является исходнымъ матеріаломъ для заводовъ уксусной кислоты. Въ Германію ввозится изъ Сѣверной Америки большія количества этого продукта (въ 1898 году ввезено 10,000 тоннъ по 125 марокъ), хотя и въ самой Германіи производится такое же количество уксусно-кислой извести. Соль эту въ настоящее время обыкновенно разлагаютъ крѣпкой сѣрной кислотой, причемъ отгоняется 70—75%-ная уксусная кислота съ большимъ количествомъ пригорѣлыхъ веществъ и сѣрнистой кислоты. По предложенію Линде для облегченія этой перегонки ее ведутъ въ вакуум-аппаратъ.

Въ чугунныхъ котлахъ, снабженныхъ мѣшалками и нагрѣваемыхъ на голомъ огнѣ, обрабатываютъ 80%-ную известковую соль, медленно приливая къ ней 65 частей 66 градусной сѣрной кислоты; отгоняющаяся уксусная кислота сгущается въ мѣдныхъ или глиняныхъ змѣвикахъ, а неконденсированные зловонные газы отводятся подъ топку; сѣрнистая кислота отчасти удаляется, отчасти остается растворенной въ сырой уксусной кислотѣ, въ котлѣ же остаются гипсъ, сѣрнистокислый кальцій и углистый остатокъ. Если перегонка происходитъ въ вакуумѣ, то котель, въ которомъ производится разложеніе, обогрѣвается паромъ, причемъ пригорѣлыхъ веществъ и сѣрнистой кислоты образуется гораздо меньше. Полученный сырой уксусъ, содержащій 70—75% уксусной кислоты и 5% SO_2 (или же, при перегонкѣ въ вакуумѣ, содержащій 75—79% уксусной кислоты и 0,1% SO_2) нѣсколько разъ подвергается ректификаціи въ мѣдныхъ кубахъ съ колонными аппаратами. Въ настоящее время ледяная уксусная кислота, которую получали раньше разложеніемъ уксуснокислаго натрія, очищенного кристаллизацией и затѣмъ сплавленнымъ, добывается исключительно ректификаціей 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 гомологическія кислоты, пропионовая и масляная. При послѣдней ректификаціи обыкновенно предварительно прибавляютъ нѣкоторое количество марганцово-кислаго калия, сгущеніе же ведутъ въ серебряныхъ змѣвикахъ.

Рис. 129 изображаетъ современный ректификаціонный аппаратъ для уксусной кислоты керамическаго завода въ Беттенгаузенѣ. Чугунный кубъ A выложенъ внутри шамотовыми плитками; пары изъ него поступаютъ по мѣдной трубѣ B въ колонну C, сдѣланную сплошь изъ шамотоваго матеріала. Такъ какъ приготовленіе дѣльного, непродускающаго паровъ, кожуха изъ шамотовыхъ колець, весьма затруднительно то, лучше дѣлать его изъ мѣди и обкладывать внутри шамотовыми 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 сгущается въ змѣвикѣ G и стекаетъ въ H.

Уксусная кислота. Чистая 100% уксусная кислота, такъ называемая *ледяная уксусная кислота*, плавится при 17° и кипитъ при 113°; продажная ледяная уксусная кислота содержитъ 95—99% кислоты. При разбавленіи водой удѣльный вѣсъ ея сначала возрастаетъ, а затѣмъ падаетъ; кислота въ 80% обладаетъ наибольшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

Уксусная кислота % по вѣсу	Уд. вѣсъ при 15°, (d ^{15/4})	Уксусная кислота % по вѣсу	Уд. вѣсъ 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 растворъ марганцовокислаго калия. Ежегодное производство ледяной уксусной кислоты въ Германіи доходитъ приблизительно до 10,000 тоннъ (по 600 марокъ за тонну).

Уксусная кислота примѣняется главнымъ образомъ въ производствѣ красокъ и протравъ для крашенія и печатанія тканей. 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 полоторными окислами) путемъ улетучиванія. Соли эти готовятся часто на самихъ красильныхъ фабрикахъ въ видѣ растворовъ путемъ двойного обмена уксуснокислыхъ солей свинца или кальція съ соответственными сѣрнистыми солями. Растворъ солей желѣза, *древеснокислаго желѣза*, *транки*, готовится растворомъ металлическаго желѣза въ сырой подземельной водѣ.

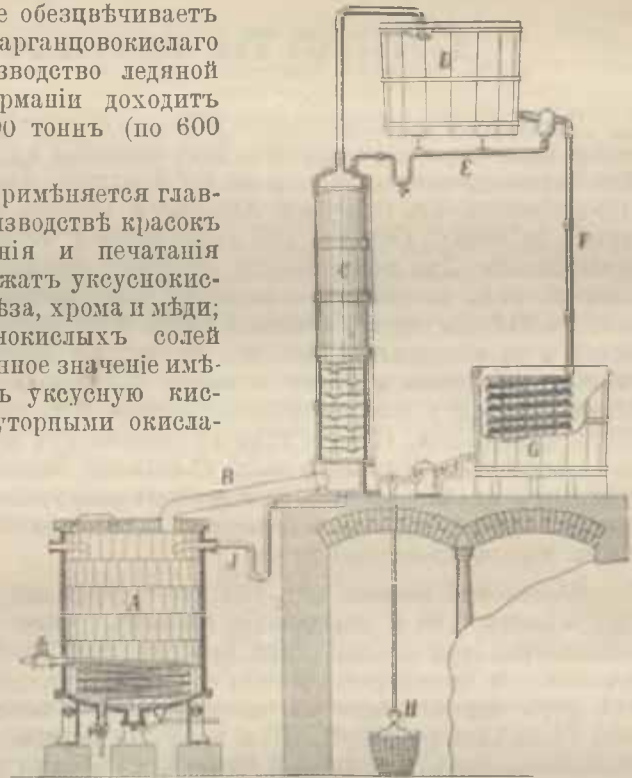


Рис. 129.

Уксуснокислый свинецъ, *свинцовый сахаръ*, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $3H_2O$, 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 $Ca(C_2H_3O_2)_2$, $2H_2O$ кристаллизуется плохо; мѣдная соль *„яръ-мѣдянка“* $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $2H_2O$ служитъ для производства различныхъ мѣдныхъ красокъ; соль натрія $Na(C_2H_3O_2)$, $3H_2O$ хорошо кристаллизуется.

Большія количества древеснаго уксуса потребляются для консервирования мяса. Химически чистая крѣпкая уксусная кислота (изъ дерева) постепенно вытѣсняетъ столовый уксусъ, приготовлявшійся изъ спирта; для этой цѣли ее вполне освобождаютъ отъ пригорѣлыхъ веществъ и при-

даютъ тотъ или другой аромать, настаивая ее на такихъ травахъ, какъ эстрагонъ и укропъ.

Весьма важнымъ техническимъ значеніемъ обладаетъ *искусный эфиръ* $C_2H_5(C_2H_3O_2)$, съ т. кип. $77,5^{\circ}$, употребляемый для желатинированія современнаго нѣмецкаго ружейнаго пороха. Его получаютъ перегонкой въ мѣдныхъ кубахъ безводной уксуснонатріевой соли съ крѣпкой сѣрпой кислотой и спиртомъ. Перегонъ освобождаютъ отъ кислоты взбалтываніемъ съ растворомъ поташа, промываютъ, обезвоживаютъ хлористымъ кальціемъ и подъ конецъ ректифицируютъ надъ жженой магнезіей. Эфиръ, требующійся въ производствѣ пороха, не долженъ содержать ни кислоты, ни воды; въ случаѣ содержанія въ немъ воды онъ легко пріобрѣтаетъ кислую реакцію.

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 1898 году въ Германію было ввезено его изъ Сѣверной Америки и Австріи около 1,800 тоннъ по 600 марокъ за тонну. Очистка его производится главнымъ образомъ путемъ ректификаціи. Для этого берутъ довольно объемистые кубы съ наставленными на нихъ колоннами и 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 высоко кипящіе кетоны и т. д., не имѣющіе пока никакого примѣненія. Полное удаленіе ацетона изъ метиловаго спирта можетъ быть облегчено перегонкой надъ бѣлизной известью, при чемъ ацетонъ переходитъ въ хлороформъ, но при этомъ разрушается и метиловый спиртъ. Для удаленія пригорѣлыхъ веществъ часто 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 также опьяняюще, какъ и этиловый спиртъ, но только онъ дорогъ для изготовленія изъ него спиртныхъ напитковъ; 100 кгр. его стоятъ 115 марокъ.

Нечистый метиловый спиртъ, содержащій много ацетона, ненасыщенныхъ и другихъ соединений, обладаетъ сильнымъ, ароматическимъ запахомъ и вкусомъ и примѣняется для денатурированія обыкновеннаго спирта, для полученія лаковъ, а также для нагрѣванія (въ домашнемъ хозяйствѣ). Содержаніе въ немъ ацетона опредѣляется іодоформной пробой.

Ацетонъ, диметилкетонъ, $CH_3-CO-CH_3$, съ т. кип. $56,5$ и уд. вѣсомъ $0,797$ при 15° , 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 нагрѣваніемъ до $400-600^{\circ}$ сырой уксуснокислой извести въ желѣзныхъ котлахъ, снабженныхъ мѣшалками, при чемъ подъ конецъ операціи черезъ котель проводится еще водяной паръ: $Ca(CH_3CO_2)_2 = (CH_3)_2CO + CaCO_3$.

Въ видѣ побочныхъ продуктовъ получаютъ (образующіяся изъ гомологическихъ кислотъ) гомологическіе кетоны—ацетоновыя масла, а также альдегиды, кислоты и метаны; очистка производится фракционированной перегонкой надъ известью. Изъ 100 кгр. 80%-ной сырой уксуснокислой извести получается 25—30 кгр. сырого ацетона въ 60—70° Траллеса. Чистый ацетонъ долженъ быть свободнымъ отъ кислотъ и альдегида, обладать нормальной точкой кипѣнія и давать при іодоформной пробѣ вычисленное количество іодоформа. 1 молекула ацетона при обработкѣ растворомъ іода и ѣдкаго натра даетъ 1 молекулу іодоформа CH_3I по уравненію $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} = 3\text{NaI} + \text{CHI}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$. Кромѣ примѣненія его при производствѣ пороха, онъ употребляется для приготавленія хлороформа CHCl_3 ; при дѣйствіи бѣлизной извести онъ цѣлкомъ переходитъ въ хлороформъ.

Древесный деготь. Въ древесномъ дегтѣ (изъ буковаго дерева) содержатся легко кипящія составныя части, представляющія главнымъ образомъ углеводороды параффиноваго и ароматическаго ряда, затѣмъ въ большомъ количествѣ фенолы, кипящіе выше 200° и ихъ эфиры; собственно фенола въ дегтѣ находится мало, главнымъ же образомъ въ немъ содержится паракрессоль и его метиловый эфиръ, гваяколь $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OH} (1) \\ \text{OCH}_3 (2) \end{matrix}$, затѣмъ крезолъ $\text{C}_6\text{H}_3 (\text{CH}_3) < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$, и эфиры пирогаллола; кромѣ того жирныя кислоты и ихъ эфиры, высококипящія параффины, смола и пекъ. Путемъ перегонки выделяются легкія и тяжелыя смоляныя масла; первыя употребляются какъ бензинъ, вторыя же главнымъ образомъ служатъ для пропитыванія различныхъ предметовъ, для каковой цѣли они являются еще болѣе пригодными, чѣмъ тяжелыя масла изъ каменноугольной смолы. Изъ тяжелаго смолянаго масла извлекаютъ крезозоль обработкой натровымъ щелокомъ и слѣдующей затѣмъ очисткой; крезозоль представляетъ собою жидкость съ сильнымъ запахомъ дыма, кипитъ между 200—220°, уд. вѣсъ его = 1,07. Крезозоль состоитъ главнымъ образомъ изъ гваякола и крезола, которые оба менѣе ядовиты, чѣмъ карболовая кислота. Онъ имѣетъ большое примѣненіе въ медицинѣ какъ внутреннее средство, напр. при туберкулозѣ легкихъ, какъ антисептическое средство, и наконецъ, для быстрого конченія мясныхъ консервовъ. Химически чистый гваяколь, выдѣленный при помощи калиевой или баритовой его соли, кристаллизуется въ большихъ безцвѣтныхъ кристаллахъ съ точкой кипѣнія 205°; 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 аппретуры 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 (живица).

Скипидаръ, какъ и канифоль добывается изъ живыхъ хвойныхъ растений. Вытекающая изъ надрѣзовъ на стволѣ 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 венеціанскомъ, главной составной частью являются изомерныя углеводороды—пинены $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ съ т. кип. 155—160° 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 (*холофонъ*, *канифоль*) представляетъ собою наиболѣе дешевую смолу; она окрашена въ цвѣтъ отъ желтаго до бураго, хрупка, состоитъ изъ ангидридовъ органическихъ кислотъ какъ напр. абіетиновой кислоты $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ и примѣняется въ производствѣ лаковъ и мыла, для проклейки бумаги, для добыванія смоляныхъ маселъ (стр. 279) и для многихъ другихъ цѣлей. Въ 1898 году ввозъ въ Германію превышалъ вывозъ на 77.000 т. живицы по 100 марокъ за тонну и 24.600 т. скипидара по 550 марокъ.

Щавелевая кислота.

Щавелевая кислота, имѣющая большое техническое значеніе, приготавливается сплавленіемъ древесныхъ опилокъ съ ѣдкимъ кали-натромъ при 240—250°, 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 сплавленіи же съ однимъ

Ѣдкимъ натромъ выходи 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 дѣйстви же на соль кальція сѣрной кислотой выдѣляется свободная щавелевая кислота; Ѣдкій щелокъ возвращается обратно въ производство. Кислота встрѣчается въ продажѣ или въ видѣ кристаллической кислоты $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ или въ видѣ кислой щавелевой соли калия, состоящей главнымъ образомъ изъ $KH_3C_4O_8 + 2H_2O$. Щавелевыя соли желѣза примѣняются въ фотографіи, какъ проявитель.

Ж И Р Ы.

Лит.: *Schädler-Lohmann*, Technologie der Fette und Öle, 1892.—*Benedikt-Ulzer*, Analyse der Fette und Wachsorten, 1897.—*Kirchner*, Molke-reiwirtschaft, 1898.—*Deite*, Seifenfabrication 1896.—*H. Hirzel*, Toilettenche-mie, 1892.—*Marazza-Mangold*, die Stearinindustrie, 1895.

Твердые жиры и жирные масла суть произведения животного и рас-
тительного царства. Растение создает их из неорганических веществ
при помощи процесса ассимиляции и отлагает их вмѣстѣ съ бѣлками
и углеводами, преимущественно въ сѣмянахъ, какъ питательное вещество
для зародыша въ первыхъ стадіяхъ его развитія. Растительные жиры
служатъ питательнымъ матеріаломъ также для животныхъ и разлагаются
при процессѣ обмена веществъ; одновременно животное образуетъ, какъ
предполагаютъ посредствомъ расщепленія бѣлковъ или превращенія угле-
водовъ, новые жиры, которые накапливаются 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. глицери-
довъ стеариновой, пальмитиновой и относящейся къ ряду акриловому
олеиновой кислоты. 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. 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°
Мавриновая 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	$C_{26}H_{53}-COON$	"	78,0°
Кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$:			
Физетоловая кислота	$C_{10}H_{18}-COON$	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:

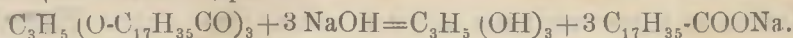
Льняная кислота	$C_{17}H_{31}-COOH$	жидкая
Линоленовая кислота	$C_{17}H_{29}-COOH$	
Рициноловая кислота	$C_{17}H_{32}(OH)-COOH$	

Большинство жировъ суть глицериды и притомъ триглицериды, нейтральные жиры; ди- и моноглицериды повидимому не встрѣчаются въ природныхъ жирахъ. Но жиры, особенно старые, содержатъ въ себѣ часто большія количества свободныхъ жирныхъ кислотъ (напр. старое пальмовое масло), до 60 и болѣе % кислотъ, которыя могутъ быть извлечены растворомъ соды.

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 спермацетъ цетиловымъ спиртомъ $C_{16}O_{33}-OH$ и шерстяной жиръ съ холестериномъ $C_{26}H_{43}-OH$. Наоборотъ минеральныя масла и парафины не должны причисляться къ жирамъ, хотя своими физическими свойствами походятъ на нихъ.

Жиры бываютъ твердые и кристаллическіе или жидкіе, они жирны на ощупь и оставляютъ неисчезающія жирныя пятна, въ водѣ совершенно не растворимы, въ спиртѣ мало, въ эфирѣ же, сѣроуглеродѣ, хлороформѣ и бензинѣ они легко растворимы. Сами по себѣ не перегоняются безъ разложешя, при перегонкѣ же съ перегрѣтымъ паромъ они перегоняются съ частичнымъ разложешемъ. 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 вліяшемъ 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 совершенномъ отсутствіи доступа воздуха жиры не должны прогоркать.

При нагрѣваніи съ ждкими 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 растворимыя въ водѣ жирнокислая известь или жирнокислый свинецъ; углекислыя же щелочи при кипяченіи не обмыливаютъ жировъ.

Жиры представляютъ питательный матеріалъ, затѣмъ матеріалъ для производства мыла, стеариновыхъ свѣчей, смазочныхъ веществъ и лаковъ.

Въ 1898 году въ Германію было ввезено жировъ и жирныхъ маселъ круглымъ счетомъ на 120 мил. марокъ болѣе чѣмъ вывезено, а именно:

Коровьяго масла на	10,5 мил. мар.	Сала и стеарина	14 мил. мар.
Свиного сала	53,6 " "	Хлопчатобулажнаго масла	10 " "
Олеомаргарина	11,5 " "	Воска	1 " "

Кромѣ того было вывезено болѣе, чѣмъ ввезено

Пальмоваго и кокосоваго масла на	1,2 мил. мар.
Сурьбнаго масла на	1,2 " "

Ввозъ сырыхъ матеріаловъ превышаетъ вывозъ:

Льняного сѣмени	на 45,0 мил. мар.	Кунжута, землян. орѣха на	10,7 мил. мар.
Рапсоваго, сурьбнаго сѣм.	25,6 " "	Маковаго сѣмени	5,7 " "
Пальмов. косточ. и копры	22,2 " "	Оливковыхъ жмыховъ	40,0 " "

Добываніе жировъ.

А. *Твердые животные жиры*, какъ напр. сало, добываются вытапливаніемъ ихъ изъ содержащей ихъ соединительной ткани; вытапливаніе 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 счершываютъ съ «шквары» или съ водной жидкости и очищаютъ, если это требуется, перетапливая его съ соленой водой или со слабой сѣрной кислотой, которая не дѣйствуетъ на жиры.

В. *Растительныя масла* добываются изъ сѣмянъ различныхъ растений, какъ напр. рапса, льна, мака, кунжута (сезама) путемъ прессованія. Сѣмена предварительно измельчаютъ на маслобойныхъ заводахъ въ толчеяхъ, а въ настоящее время 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 гидравлическихъ прессахъ) при 150—200 атмосферахъ давленія, перекадывая слои мезги шерстяными или волосяными (верблюжій волосъ) салфетками, получающіеся же жмыха опять размельчаютъ и отпрессовываютъ вторично. При содержаніи въ сѣменахъ 40% масла первое прессованіе даетъ 26%, а второе 7%, такъ что въ жмыхахъ остается еще около 7% масла.

На рис. 130 изображенъ *валцовый постаог* (Грузоноvsкаго завода Фридриха Круппа) для измельченія сѣмянъ съ 5 гладкими чугунными вальцами; вальцы въ немъ расположены вертикально, но существуютъ и лежація системы. Нижний валецъ (5) приводится въ движеніе отъ большого шкива; по концамъ его оси насажены двойные шкива меньшаго размѣра, которые при помощи ременной передачи приводятъ въ движеніе средней и верхней вальцы (3 и 1) въ томъ же направленіи; промежуточные же вальцы (2 и 4) вращаются при этомъ въ противоположномъ направленіи. Матеріалъ, подаваемый сверху черезъ воронку и два небольшихъ питательныхъ валика, падаетъ на желѣзные листы и проходитъ 4 раза зигзагообразно черезъ эти пары вальцовъ. Если дать каждой парѣ вальцовъ одинаковый діаметръ и одинаковую скорость, какъ это изображено на рисункѣ, то сѣмена только раздавливаются, при различной же скорости вращенія вальцовъ, сѣмена еще подвергаются растиранію. Послѣ такого многократнаго размола дальнѣйшее измельченіе на бѣгунахъ является излишнимъ.

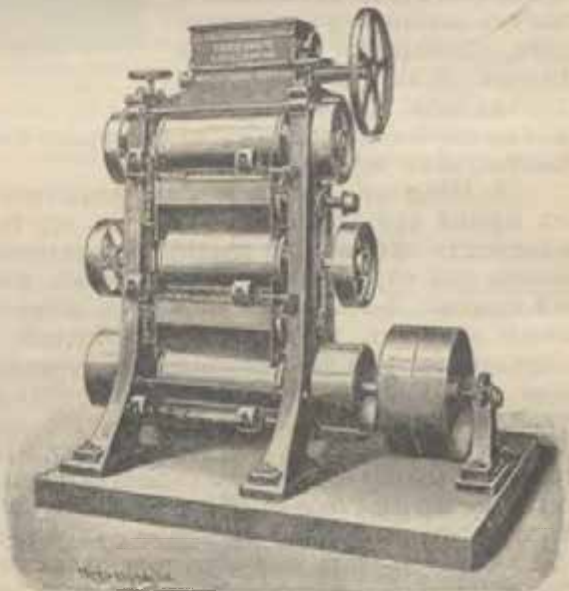


Рис. 130.

Послѣ этого сѣмена подвергаются прессованію на *стоячемъ гидравлическомъ прессѣ* (рис. 131, издѣліе того же завода). Прессъ этотъ, соотвѣтственно изображенному на стр. 318 лежащему прессу для стеарина, состоитъ изъ укрѣпленной на 4 прочныхъ столбахъ верхней плиты (*лобъ*) и гидравлически поднимаемаго снизу прессоваго поршня съ прессовой доской (*платформа*). Между верхней плитой и прессовой доской кладутъ въ нѣсколько рядовъ завороченныя въ салфетки и измельченныя сѣмена, помѣщая между ними стальныя листовыя прокладки; при поднятіи поршня платформа выдавливаетъ изъ сѣмянъ масло, которое по жолобу на ней

стекает вниз. При поверхности прессируемаго пакета смятъ въ 1500—2500 кв. сант. давленіе доводятъ до 350 атмосферъ. Когда затѣмъ по отжиманіи поршень опускается внизъ, то прокладки, съ лежащими на нихъ лепешками жмыховъ, задерживаются своими выступами на зубцахъ боковыхъ стоекъ на равномерномъ другъ отъ друга разстояніи, вслѣдствіе чего разгрузка и новая нагрузка прессы производится очень удобно и быстро. Если отжиманіе мезги производится въ салфеткахъ, то такой прессъ называется пакетнымъ, если же мезга закладывается въ сосуды съ отверстиями въ стѣнкахъ, то такой прессъ называется тигельнымъ.

Сырое масло фильтруется затѣмъ черезъ мѣшки для удаленія подвѣшенныхъ въ немъ частичекъ, а чтобы выдѣлить растворенныя въ немъ азотистыя примѣси, его подвергаютъ очисткѣ, обрабатывая 1—2% крѣпкой сѣрной кислоты, которая обугливаетъ, и отчасти растворяетъ эти примѣси; при неправильной обработкѣ часть масла можетъ подвергнуться разложенію. Остающіеся въ маслѣ слѣды кислоты удаляютъ промывкой водой и растворомъ соды или магнезіей и затѣмъ фильтруютъ черезъ слой пакли. Промываніе въ центробѣжномъ эмульсорѣ идетъ значительно легче. Полученныя жмыха, благодаря содержанію въ нихъ жировъ и азотистыхъ веществъ, весьма цѣнятся, какъ кормъ для скота.

С. Извлеченіе масла изъ жмыховъ (въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ они имѣютъ плохой прямой сѣчь), остатковъ отъ выжиманія масла изъ оливокъ, пальмовыхъ косточекъ и костей происходитъ при помощи *растворителей* — бензина или сѣроуглерода. Этотъ способъ извлеченія жировъ, предложенный впервые Дейссомъ въ 1855 году, даетъ обыкновенно продукты, обладающіе запахомъ растворителя, вслѣдствіе чего такія масла являются непригодными для употребленія ихъ въ пищу, но идутъ на производство мыла и свѣчей. Растворители должны быть во всякомъ случаѣ хорошо очищены.

Сѣроуглеродъ CS_2 , обладающій т. кип. 46° и уд. вѣсомъ 1,293, представляетъ собой безцвѣтную, напоминающую по запаху хлороформъ, жидкость; нечистый сѣроуглеродъ содержитъ зловонныя сѣрнистыя примѣси, отъ которыхъ его можно вполне освободить перегонкой надъ ѣдкимъ паромъ, а затѣмъ надъ сѣвжимъ растительнымъ масломъ, которое обладаетъ способностью упорно задерживать въ себѣ эти примѣси; на воздухѣ сѣроуглеродъ желтѣетъ. Онъ очень огнеопасенъ, такъ какъ его пары загораются даже при соприкосновеніи съ металлическими поверхностями, нагрѣтыми выше 150° ; благодаря этому горячая паропроводная труба или нагрѣвшійся подшипникъ могутъ вызвать и часто вызываютъ взрывы смѣси паровъ сѣроуглерода съ воздухомъ. Нефтяной бензинъ, съ т. кип. $80—120^\circ$ (стр. 276) гораздо менѣе опасенъ въ пожарномъ отношеніи, дешевле и потому все болѣе и болѣе вытѣсняетъ въ этой области сѣроуглеродъ;

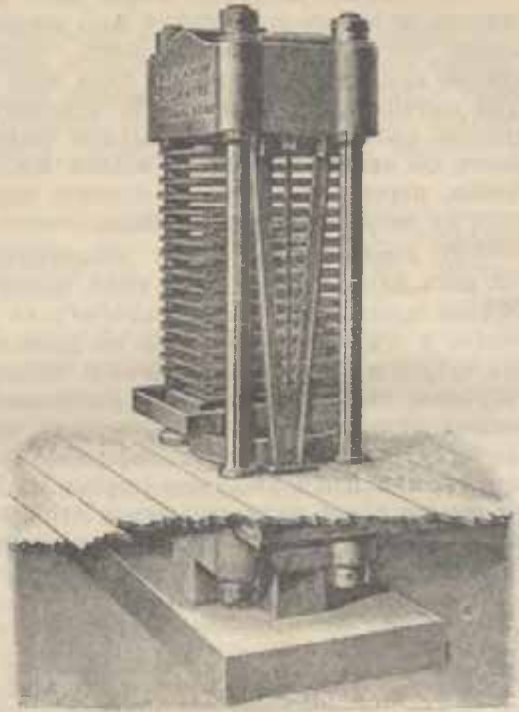


Рис. 181.

впрочемъ осмолившіеся жиры, напр. старое масло изъ пальмовыхъ косточекъ, легче растворяется въ CS_2 , чѣмъ въ бензинѣ. Эфиръ и хлороформъ слишкомъ дороги для примѣненія ихъ въ данномъ случаѣ.

Экстракция можетъ быть холодной при помощи холодной жидкости и паровой, когда извлеченіе производится парами растворителя.

Для количественнаго аналитическаго опредѣленія жира употребляется экстракционный аппаратъ Сокелета (рис. 132). Въ трубку *a*, запаивающую при *f*, помѣщаютъ экстрагируемое вещество, напр. измельченное льняное сѣмя; въ колбѣ *b* кипятятъ эфиръ, бензинъ и т. д., причемъ пары его по *c* поступаютъ въ холодильникъ *d*, гдѣ они сгущаются и стекаютъ въ жидкомъ видѣ внизъ въ трубку *a*. Когда жидкости набралось столько, что поверхность ея поднимается выше верхняго сѣверія боковой трубки *e*, то послѣдняя трубка дѣйствуетъ какъ сифонъ и стягиваетъ растворъ жира въ нижнюю колбу, откуда пары растворителя вновь отгоняются вверхъ; операцию эту повторяютъ до тѣхъ поръ, пока вещество находящееся въ *a* не окажется совсѣмъ лишеннымъ жира. По отгонкѣ растворителя въ колбѣ *b* остается чистый жиръ.



Рис. 132.

Извлеченіе масла изъ пальмовыхъ косточекъ въ Гарбургѣ, Марсели и Дармштадтѣ производится или прессованіемъ (Гейзеръ, Асбекъ въ Гарбургѣ) или извлеченіемъ сѣроуглеродомъ (Дармштадтъ) или бензиномъ (Нюбле и Тёрль въ Гарбургѣ). Экстракция сѣроуглеродомъ производится слѣдующимъ образомъ: пальмовыя косточки, содержащія около 48% жира, слегка размалываются на вальцовой мельницѣ, слабо подогреваются для удаленія воды и затѣмъ загружаются въ батарею изъ 6 желѣзныхъ цилиндровъ, въ которыхъ происходитъ промывка жидкимъ сѣроуглеродомъ. Сѣроуглеродъ протекаетъ черезъ всѣ 6 цилиндровъ сверху внизъ, оставаясь въ каждомъ изъ цилиндровъ нѣкоторое время, и выходитъ изъ батареи съ содержаниемъ 50% масла. Цилиндры съ отработанной мезгой подвергаются пропариванію, причемъ пары сѣроуглерода конденсируются въ отдѣльномъ аппаратѣ. Растворъ жира помѣщается въ мѣдный кубъ съ двойнымъ дномъ, нагрѣвательными паровыми трубками и мѣшальной и изъ него отгоняется растворитель сперва при помощи глухого пара, а подъ конецъ голымъ паромъ. Пары отводятся въ конденсаціонную систему состоящую изъ ряда длинныхъ и хорошо охлаждаемыхъ трубокъ. Потеря 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 деревянныя бочки. Онъ почти не имѣетъ никакого запаха, тогда какъ жиръ, извлекаемый бензиномъ, всегда нѣсколько пахнетъ послѣднимъ. Жиръ этотъ точно такъ же, какъ и жиръ, полученный путемъ прессованія примѣняется исключительно для изготовленія хорошихъ сортовъ бѣлаго мыла.

Для извлеченія жира изъ костей обыкновенно примѣняется бензинъ (Зельтзамъ, 1879). На рис. 133—135 изображенъ передній и боковой видъ (а также видъ сверху) весьма распространеннаго аппарата для извлеченія жира изъ костей (Вегелина и Гюбнера въ Галлѣ). Въ заводскомъ помѣщеніи, въ которомъ строго воспрещается зажигать огонь, поставлены два лежачихъ желѣзныхъ экстрактора *A* и *A*₁, которые попеременно загружаются сырыми, высушенными на воздухѣ, костями; для загрузки служатъ два верхнихъ лаза, для разгрузки два боковыхъ по концамъ экстрак-

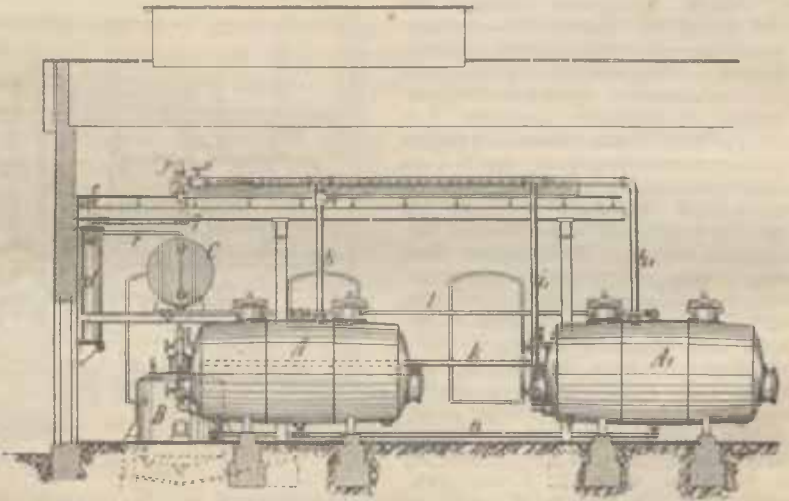


Рис. 133.

тора *A* и *A*₁, которые попеременно загружаются сырыми, высушенными на воздухѣ, костями; для загрузки служатъ два верхнихъ лаза, для разгрузки два боковыхъ по концамъ экстрак-

тора. Ниже послѣднихъ лазовъ въ котлѣ помѣщено горизонтальное рѣшетчатое дно, на которомъ лежатъ кости, такъ что пространство подъ этимъ дномъ остается пустымъ. Въ есть перегонный кубъ, поставленный нѣсколько пониже, С приемникъ для бензина, GG плоскій холодильникъ съ ле-

жащимъ въ немъ змѣвникомъ; всѣ аппараты сдѣланы изъ желѣза. Бензинъ, наполняющій кубъ В, нагревается до кипѣнія при помощи находящагося въ послѣднемъ и прогреваемого паромъ змѣвника; пары бензина по трубѣ К поступаютъ въ экстракторъ А подъ рѣшетчатое дно, проходятъ черезъ слой костей, извлекаютъ жиръ, причемъ сгущаются и стекаютъ вмѣстѣ съ нимъ въ нижнюю часть экстрактора; впоследствии пары эти одновременно съ водяными парами, выдѣляющимися изъ костей, поступаютъ по трубѣ h въ холодильникъ G. Собирающійся подъ рѣшетчатымъ дномъ растворъ жира въ бензинѣ также нагревается паровымъ змѣвникомъ до кипѣнія, такъ что вообще для извлеченія жира въ сущности требуется небольшое количество бензина. Подъ конецъ растворъ жира по трубѣ n перецускается въ кубъ В, гдѣ послѣдніе слѣды бензина выдѣляются при помощи продуванія голаго пара. Точно также пропариваніемъ удаляется и бензинъ, осѣвшій въ костяхъ.

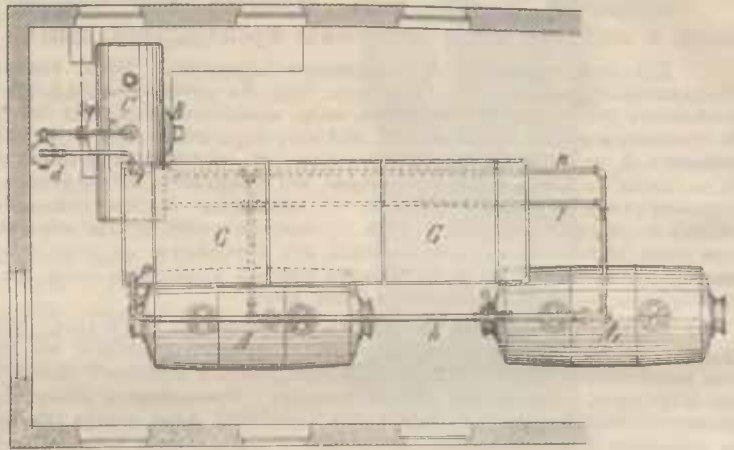


Рис. 134 (132).

Сгущающійся въ холодильнике 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 С; слегка прикрытая труба e въ отдѣлитель d даетъ возможность удалиться несгущающимся газамъ. Бензинъ, собирающійся въ сборникѣ С, снабженномъ предохранительной трубкой съ водянымъ затворомъ f и съ трубкой, показывающей уровень жидкости, поступаетъ по трубѣ l въ ниже поставленный кубъ В, причемъ для каждой отдѣльной операции въ кубъ В отливается определенное количество бензина. Въ то время какъ одинъ изъ экстракторовъ разгружается и наполняется вновь свѣжимъ матеріаломъ, другой находится въ работѣ. Весь аппаратъ конструированъ и рассчитанъ такъ, что бы кубъ В можно было примѣнять какъ приемникъ для бензинового раствора жира, затѣмъ чтобы жидкій бензинъ можно было прямо пускать въ экстракторы А, по трубѣ lm, минуя В и наконецъ, чтобы пары бензина изъ В можно было непосредственно по Ki направлять въ холодильникъ. Въ заключеніе, не содержащій бензина, костяной жиръ выпускается снизу изъ куба В наружу.

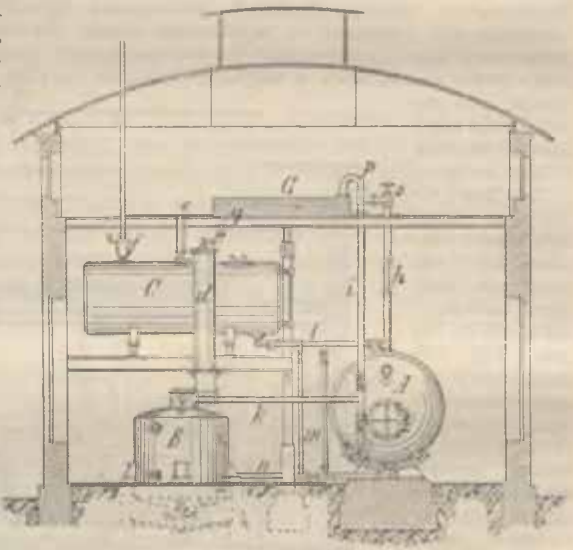


Рис. 135 (133).

Выходъ костяного жира при такомъ способѣ составляетъ 6—7%, тогда какъ при извлеченіи жира вывариваніемъ костей (не подвергавшихся обработкѣ С/Н) даетъ всего 2—4%. Относительно дальнѣйшей обработки обезжиренныхъ костей см. стр. 147.

Животные жиры.

Сало есть твердый жиръ, извлекаемый изъ жировыхъ тканей крупнаго рогатаго скота и овецъ; свѣжее баранье сало плавится при 50—51°, говяжье сало при 45—46°. Оба жира состоятъ почти исключительно изъ тристеарина, трипальмитина и триолеина; въ говяжьемъ салѣ содержится 40—46% триолеина. Значительныя количества сала ввозятся въ Европу изъ Южной Америки и Австрали. *Свиное сало*, обладающее болѣе мягкой консистенціей и точкой плавленія около 40°, содержитъ 60—70% триолеина; оно легко горкнетъ, окисляется и желтѣетъ. Большія количества его вывозятся изъ Сѣверной Америки (Чикаго) и часто бываютъ фальсифицированы хлопчатобумажнымъ масломъ и отпрессованнымъ саломъ (см. искусственное масло). *Гусиное сало* плавится при 25—33°; *коровье масло* см. слѣдующій отдѣлъ на стр. 304.

Костяной жиръ, выплавленный изъ свѣжихъ костей, плавится при 21—22°; жиръ, извлеченный бензиномъ изъ старыхъ костей, окрашенъ въ болѣе или менѣ бурый цвѣтъ, обладаетъ зловоннымъ запахомъ и содержитъ известковыя мыла и свободныя жирныя кислоты. *Костяное масло*, получается изъ ножныхъ костей и представляетъ жидкость; трудно горкнетъ.

Шерстяной жиръ. Грязная овечья шерсть, въ которой содержатся значительныя количества особаго рода жировъ и жирнокислыхъ солей калия (сравни стр. 103), не можетъ быть подвергнута обработкѣ бензиномъ или сѣроуглеродомъ для извлеченія жира, такъ какъ шерстяное волокно не переноситъ дѣйствія водяного пара, необходимаго для удаленія изъ шерсти указанныхъ растворителей. Для извлеченія этого жира чаще поступаютъ такимъ образомъ, что сперва изъ шерсти вымываютъ калийныя соли, а затѣмъ ее подвергаютъ нѣсколько разъ обработкѣ горячимъ мыльнымъ растворомъ. Получающіеся при этомъ мыльныя воды, содержація въ суспендированномъ состояніи шерстяной жиръ и грязь, осаждаются растворомъ хлористаго кальция; осадокъ этотъ или подвергаютъ отмучиванію водой, или центрофугируютъ, или обрабатываютъ растворителями для раздѣленія его съ одной стороны на жирнокислую известь и съ другой стороны на очищенный шерстяной жиръ — *adeps lanae*.

Чистый нейтральный шерстяной жиръ слѣдовало бы скорѣе отнести къ воскамъ; онъ состоитъ изъ эфировъ жирныхъ кислотъ и холестерина, изохолестерина, цериловаго спирта и т. д.; онъ съ трудомъ подвергается омыленію и мало прогоркаетъ. По консистенціи своей онъ напоминаетъ мазь (составныя части его, обладающія высокою точкой плавленія, представляютъ собой твердыя вещества), легко проникаетъ въ кожныя поры и обладаетъ характернымъ свойствомъ при растираніи съ водой давать однородную массу *лаолинъ*. Количество воды, которое можно смѣшать съ шерстянымъ жиромъ довольно велико и можетъ доходить до 100%; точно также, можно смѣшивать шерстяной жиръ и съ растворами солей, вслѣдствіе чего онъ является въ высокой степени цѣннымъ матеріаломъ для всякихъ медицинскіхъ мазей.

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 $C_{15}H_{29}-COOH$ (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 частью окрашены въ бурый цвѣтъ и обладаютъ зловоннымъ запа-

хоть, 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 fœcoris aselli, добывается въ Норвегій изъ печени трески, ловлей которой въ Европѣ занято около 100,000 человекъ: въ 1890 году было добыто 80,000 тоннъ тресковаго жира. Бѣлый рыбій жиръ вытапливается изъ свѣжей печени при помощи пара; его считаютъ весьма цѣннымъ лекарствомъ противъ зоба, причемъ, какъ кажется, наибольшее содержаніе въ немъ йода (0,03%) не имѣетъ никакого значенія. Темный рыбій жиръ изъ перегнившихъ старыхъ печенокъ идетъ на смазку кожи. Въ головѣ кашалота находятся большія отложенія жира, изъ котораго на холоду выдѣляется въ изобилии твердый спермацетъ. Какъ самый жиръ, такъ и содержащейся въ немъ твердый спермацетъ состоитъ изъ эфира только не глицерина, а одноатомныхъ спиртовъ; такъ напр. спермацетъ состоитъ исключительно изъ цетина, т. е. пальмитиново-цетиловаго эфира $C_{15}H_{31}.COO.C_{16}H_{33}$ 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 стбросъ, 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 эмульсии прибавкой сѣрной кислоты. Весьма похожій продуктъ получается при продуваніи воздуха черезъ ворвань при 120°. Въ дегрѣ, кромѣ неизмѣнившихся составныхъ частей ворвани, содержится еще смолообразное вещество, растворимое въ щелочахъ и нерастворимое въ нефтяномъ эфирѣ: природа его неизвѣстна. Дегра представляетъ собою превосходный матеріалъ для смазки жиромъ дубленныхъ 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. Оливковые плоды, мякоть которыхъ содержитъ отъ 20 до 60% масла, подвергаются холодному прессованію и промываются водой на бѣгунахъ: первое прессованіе даетъ самый высшій сортъ масла (huile vierge). Изъ остатковъ отъ прессованія извлекаютъ сѣроуглеродомъ низшій сортъ масла, идущій на производство мыла. Тѣ оливки, которыя передъ прессованіемъ подверглись процессу броженія, даютъ турнантовое масло (употребляется при крашеніи ализариномъ), содержащее свободныя кислоты. Удѣльный вѣсъ оливковаго масла 0,915—0,918 при 15°; около 0° оно начинаетъ уже отчасти застывать. Въ немъ содержится около 70% триолеина и немного линолеина, на ряду съ 28% трипальмитина и тристеарина.

Кунжутное масло, добываемое изъ кунжутнаго сѣмени (Sesamum indicum и orientale) представляетъ собой также прекрасное столовое масло и состоитъ изъ стеариноваго, пальмитиноваго, олеиноваго и льнянаго глицеридовъ; при обработкѣ спиртовымъ растворомъ фурфурола и крѣпкой соляной кислотой, оно даетъ характерное красное окрашиваніе (реакція Водуена). *Сурьжое* (рапсовое) масло, добываемое изъ сѣмянъ сурьжицы и рапса содержитъ вмѣсто олеиновой кислоты болѣе богатую содержаніемъ кислорода рапинскую кислоту $C_{17}H_{33}O_2$ въ видѣ глицерида. Это масло представляетъ собой въ Германіи наиболѣе дешевое растительное масло и употребляется какъ въ пищу, такъ и для смазки; прежде оно примѣнялось повсюду, какъ освѣтительный матеріалъ. *Хлопчатобумажное* масло, добываемое изъ сѣмянъ хлопчатобумажника, представляетъ одинъ изъ важнѣйшихъ продуктовъ, доставляемыхъ Сѣверной Америкой; кромѣ пальмитиновой и олеиновой кислотъ оно содержитъ еще ненасыщенныя кислоты и оксикислоты и быстро окисляется, такъ что можетъ быть причислено къ слабо высыхающимъ масламъ; на холоду изъ него выдѣ-

ляются большія количества твердаго хлопчатобумажнаго стеарина. При хорошей очисткѣ оно можетъ быть употребляемо въ пищу и для фальсификаціи свиного сала; главнымъ же образомъ оно идетъ на производство мыла и какъ смазочный матеріалъ.

Миндальное масло, добываемое изъ горькаго и сладкаго миндаля, называется въ от-
личие отъ летучей горькоминдальной эссенціи жирнымъ миндальнымъ масломъ; весьма близокъ
къ нему стоятъ масла изъ периковыхъ, сливныхъ и вишневыхъ косточекъ. *Масло земля-
ныхъ ореховъ*, добываемое изъ землянаго орѣха, *Arachis hypogaea*, содержитъ между прочимъ
арахиновую кислоту и употребляется въ пищу. *Буковое масло* изъ сѣмянъ бука также упо-
требляется въ пищу. *Рициновое, клешевицное, касторовое масло* изъ сѣмянъ *Ricinus com-
munis* содержитъ главнымъ образомъ глицеридъ рициноловой кислоты, одной изъ оксалоэ-
новыхъ кислотъ, смѣшивается со спиртомъ во всякомъ отношеніи и употребляется въ
цѣляхъ и при крашеніи ализариномъ.

Пальмовое масло, добываемое изъ мякоти небольшихъ плодовъ мас-
личныхъ пальмъ Западной и Восточной Африки, состоитъ главнымъ
образомъ изъ трипальмитина, триолеина и свободныхъ жирныхъ кислотъ
(даже въ свѣжемъ состояніи). Сырое пальмовое масло, добываемое боль-
шей частью туземцами, обладаетъ темнобурымъ цвѣтомъ и пріятнымъ
запахомъ; т. плав. его 27—42,5°; его отбѣливаютъ обработкой двуххромо-
вокислымъ калиемъ и соляной кислотой или же нагреваніемъ до 200°. *Масло изъ
пальмовыхъ косточекъ* добывается, начиная съ 60 хъ годовъ, въ
большихъ количествахъ въ Марсели, Гарбургѣ и Дармштатѣ экстракці-
оннымъ способомъ—сѣроуглеродомъ или бензиномъ (стр. 297); оно содер-
житъ много лавриновой кислоты и обмыливается холоднымъ крѣпкимъ нат-
ровымъ щелокомъ. Въ Гарбургѣ ежегодно добывается 20,000 тоннъ масла
изъ 50,000 тоннъ пальмовыхъ косточекъ.

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 *копррой*, пропитано масломъ,
которое извлекается такимъ же образомъ, какъ и масло изъ пальмовыхъ
косточекъ. Кокосовое масло состоитъ главнымъ образомъ изъ глицеридовъ
лавриновой, миристиновой, пальмитиновой или летучихъ жирныхъ кислотъ;
оно плавится при 20—28°, обладаетъ непріятнымъ запахомъ и вмѣстѣ
съ масломъ изъ пальмовыхъ косточекъ отличается отъ остальныхъ жировъ
тѣмъ, что можетъ быть омыляемо крѣпкимъ натровымъ щелокомъ уже
на холоду.

Масло какао извлекается изъ бобовъ какао, *мускатное*—изъ мускатнаго орѣха.
Китайское сало, получаемое изъ сѣмянъ китайскаго сальнаго дерева и *японскій воскъ*
изъ плодовъ японскихъ сортовъ еумаха (т. плав. 51°) содержатъ много пальмитина.

Восками называютъ такіе эфиры жирныхъ кислотъ, въ которыхъ вмѣсто глицерина
содержатся одноатомные спирты; въ остальныхъ отношеніяхъ они напоминаютъ жиры. Нами
уже раньше были описаны шерстяной жиръ и спермацетъ. Наиболее же извѣстенъ *пчелиный
воскъ*. Вещество это вырабатывается пчелами, по всѣмъ вѣроятіямъ изъ собираемаго и по-
требляемаго ими сахара и применяется для устройства сотовъ. Часто для увеличенія добычи
меда въ пчелиные ульи ставятъ искусственныя вошники изъ перезина. Сырой воскъ, отдѣ-
ляемый отъ меда прессованіемъ или центрофугированіемъ, подвергается очисткѣ переплавкой
съ водой и отбѣливаніемъ: для бѣленія воскъ превращаютъ въ тонкія ленты, обрызгиваютъ
водой и подвергаютъ дѣйствию солнечнаго свѣта (Люнебургъ, Селле); перекись водорода
также хорошо отбѣливаетъ; хлоръ же мало годится для бѣленія, такъ какъ входитъ въ со-
ставъ воска и дѣлаетъ его хрупкимъ; кромѣ того при горѣніи восковыхъ свѣчей, отбѣлен-
ныхъ хлоромъ, развивается соляная кислота.

Бѣлый пчелиный воскъ, обладающій т. плав. 63—64° и уд. вѣсомъ 0,965—0,975, на
холоду хрупокъ; теплый же воскъ весьма пластиченъ и отдѣльные куски его легко спаи-
ваются въ одинъ общій кусокъ. Онъ состоитъ главнымъ образомъ изъ пальмитиново-мири-
цоловаго эфира $C_{15}H_{33}$, $COOC_{30}H_{61}$, церотиновой кислоты $C_{26}H_{53}COOH$ и гомологическихъ со-
единеній, легко растворяется въ эфирѣ и легко обмыливается спиртовымъ вѣдкимъ кали.

Пчелиный воскъ еще менѣе ломокъ, и болѣе пластиченъ, чѣмъ перезинъ, но не обладаетъ липкостью. Онъ представляетъ прекрасный матеріалъ для наващиванія паркетовъ и мебели, для наведенія глянца на обои и ткани; онъ въ $2\frac{1}{2}$ раза дороже чѣмъ перезинъ. Тропическія страны доставляютъ намъ большія количества пчелинаго воска низшаго достоинства.

Карнаубскій воскъ находится въ видѣ слоя на листьяхъ бразильской восковой пальмы и состоитъ главнымъ образомъ изъ церетиново-мирициловаго эфира; точка плавленія его 84° . *Китайскій воскъ*, выдѣляемый пастковыми изъ рода *Coccus*, содержитъ главнымъ образомъ церетиновоцериловый эфиръ; точка плавленія его $82-83^{\circ}$.

Высыхающія масла. Лаки и олифа.

Нѣкоторыя изъ растительныхъ маселъ обладаютъ свойствомъ, находясь на воздухѣ, поглощать изъ него кислородъ, причемъ они обращаются въ прозрачную эластическую смолу; такія масла употребляются для приготовления лаковъ. Во главѣ ихъ можно поставить *льняное* масло, изъ сѣмянъ льна, *Linum usitatissimum*. Масло это добывается путемъ прессованія; самое чистое масло получается холоднымъ прессованіемъ (Остзейскія провинціи, Остиндія). Оно обладаетъ своеобразнымъ запахомъ и легко прогоркаетъ; нечистое, темное масло можно освѣтлять при помощи поваренной соли или сѣрнокислаго свинца. Если масло подвергнуть продолжительному дѣйствію солнечнаго свѣта въ присутствіи раствора желѣзнаго купороса, то оно отбѣливается. Льняное масло содержитъ, кромѣ $10-15\%$ твердыхъ глицеридовъ, главнымъ образомъ жидкіе глицериды ненасыщенныхъ кислотъ—льняной, линоленовой и изолиноленовой, которыя сильно поглощаютъ кислородъ изъ воздуха, чѣмъ и обуславливаютъ высыханіе масла. Продуктъ высыханія состоитъ изъ *линоксина*, каучукообразнаго вещества, нерастворимаго въ жидкихъ растворителяхъ, химическое строеніе котораго неизвѣстно.

Конопляное масло изъ сѣмянъ конопли, зеленоватаго цвѣта, также богато содержаніемъ льняной кислоты; на воздухѣ быстро высыхаетъ. Болѣе медленно высыхаютъ *маковое*, *ореховое*, *подсолнечное* и т. д. масла.

Олифа. Если растворить въ льняномъ или какомъ нибудь другомъ высыхающемъ маслѣ нѣкоторыя соли свинца или марганца, то получается весьма быстро высыхающая на воздухѣ олифа. 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° . Вслѣдствіе омыленія образуется свинцовая соль льняной кислоты, которая растворяется въ остальной жидкости и обуславливаетъ быстрое окисленіе всего продукта. Отстоявшаяся прозрачная свинцовая олифа окрашена въ довольно темный цвѣтъ и со временемъ темнѣетъ все сильнѣе, вслѣдствіе образованія чернаго сѣрнистаго свинца.

Олифу въ настоящее время обыкновенно готовятъ, растворяя льнянокислый, смолянокислый или борнокислый марганецъ или свинецъ въ умѣренно нагрѣтомъ (хуже въ холодномъ) льняномъ маслѣ; соли марганца придаютъ маслу опредѣленную способность высыханія, будучи взяты въ гораздо меньшихъ количествахъ, чѣмъ окись свинца; кромѣ того марганцовая олифа болѣе свѣтла и менѣе темнѣетъ при сохраненіи, чѣмъ свинцовая. Подобныя *сиккативы* получаютъ путемъ осажденія или же сплавленіемъ ихъ составныхъ частей; они почти цѣликомъ растворяются въ скипидарѣ. Другія металлическія соли, напр. соли цинка и мѣди, обладаютъ гораздо въ меньшей степени сиккативными свойствами. Способность льнянаго масла высыхать можетъ быть еще увеличена, если его оставить стоять долгое время

или пропускать через него воздух до или послѣ прибавленія сиккативовъ. Сырое льняное масло, взятое въ тонкомъ слоѣ засыхаетъ въ 3—4 дня, олифа же въ 24 часа.

Вареное льняное масло, растертое съ землистыми, минеральными красками, представляетъ такъ называемыя масляныя краски, которыя употребляются для покрытія дерева и металловъ предохранительнымъ слоемъ; для живописи берутъ высшіе сорта вареного масла (маковаго), провареннаго съ поваренной солью и часто съ подмѣсью воска. Кожистый слой, остающійся по высыханіи олифы, представляетъ собой довольно эластическое и въ извѣстной степени устойчивое по отношенію къ вышнимъ вліяніямъ вещество; оно также достаточно непроницаемо для воды и газовъ; въ присутствіи красящихъ веществъ оно становится еще болѣе устойчивымъ. На открытомъ воздухѣ масляныя краски постепенно вывѣтриваются въ особенности въ мѣстахъ, подвергающихся сильному освѣщенію солнцемъ и рѣзкимъ измѣненіямъ температуры.

Льняное масло, сваренное безъ всякихъ примѣсей до сильно густой консистенціи, идетъ для приготовленія типографской и литографской красокъ; для черной краски берутъ сажу, а для цвѣтныхъ примѣняють хромовую желть, охру, краплакъ, возиновый лакъ и другія твердыя землистыя и лаковыя краски. Типографская краска не должна распыляться на бумагѣ и давать жирныя края у буквъ; кромѣ того она должна быстро высыхать. Чѣмъ тоньше печать, тѣмъ болѣе должно быть проварено и сгущено масло для краски. Къ обыкновеннымъ типографскимъ краскамъ часто примѣшиваютъ еще канифоль, а также мыло и смоляное масло. Для другихъ цѣлей льняное масло сгущаютъ продуваніемъ черезъ него воздуха при 120—150°.

Жирными лаками называются растворы смолъ въ олифѣ и скипидарѣ. Наиболѣе цѣнными лаковыми смолами являются *копаловыя смолы*: твердый Восточно-африканскій копаль (Занзибаръ, 1 кгр. стоитъ 6—9 марокъ) и мягкій Новозеландскій Каури-копаль; весьма хорошіе лаки даетъ также янтарь, добываемый въ Восточной Пруссіи. Эти смолы растворяются въ скипидарѣ, бензолѣ, сероуглеродѣ, хлороформѣ и т. д., но не вполне и только при соблюденіи извѣстныхъ условий. Такъ напр. копаловая смола растворяется къ скипидарѣ только при продолжительномъ дѣйствіи солнечнаго свѣта; растворы эти до сихъ поръ не имѣютъ технического примѣненія. Въ сыромъ видѣ онѣ нерастворимы также ни въ льняномъ маслѣ, ни въ олифѣ и растворяются только послѣ плавленія, если ихъ нагрѣть выше 300°, причѣмъ около 20 и болѣе % вещества отгоняется въ видѣ масла (дистиллированный копаль). При нагрѣваніи эти смолы постепенно все болѣе и болѣе темнѣютъ, вслѣдствіе чего на фабрикахъ, изготовляющихъ лаки, считается одной изъ наиболѣе трудныхъ задачъ получить свѣтлый расплавленный копаль и, смѣшавъ его съ олифой, пригнотивъ свѣтлый лакъ. Для того чтобы придать лаку болѣе жидкую консистенцію (необходимую при лакированіи), къ смѣси прибавляется еще скипидаръ.

Жирные Копаловыя лаки, золотисто-желтаго цвѣта, являются наиболѣе важными лаками, для покрытія металлическихъ издѣлій, дерева, мебели, экипажей и т. д.; эти лаки отличаются твердостью, эластичностью, непроницаемостью для воды и устойчивостью по отношенію къ атмосфернымъ вліяніямъ. Послѣднее свойство въ особенности необходимо для сортовъ вагоннаго лака, употребляемаго для железнодорожныхъ вагоновъ и экипажей; лаки эти изготовляются изъ лучшихъ сортовъ копаловой смолы. Лаки для грунтованія подвергаются грубому шлифованію, для того чтобы наносимый на нихъ верхній слой лака лучше присталъ къ поверхности. Лаки, применяемые для покрытія внутренней поверхности жестяныхъ для консервовъ должны переносить кипяченіе съ водою; въ составъ ихъ также входитъ копаль. Целовые лаки, которыми покрываютъ покрашенный масляной краской полъ, должны быть твердыми; въ составъ ихъ входитъ янтарь, который при плавленіи окрашивается въ темный цвѣтъ. Обыкновенные дешевые лаки готовятся изъ канифоли. Канифоль, растворенная въ олифѣ, не вполне высыхаетъ; гораздо лучше высыхаетъ лакъ, содержащій смолянокислую известь (MgO), но онъ легко покрывается трещинами и легко вывѣтривается; лучшие лаки получаются изъ «эфирной смолы», т. е. изъ глицериновыхъ эфировъ смоляной кислоты, которые изготовляются нагрѣваніемъ канифоли съ глицериномъ до 300°.

Летучие лаки суть растворы смолъ въ летучихъ растворителяхъ безъ прибавки олифы; смотря по роду растворителя различаютъ спиртовые, скипидарные и т. д. лаки. Спиртовые лаки, напр., применяются для лакированія бумаги. Однимъ изъ наиболее извѣстныхъ лаковъ является столовая политура, растворъ красноватаго или предварительно отбѣленнаго шеллака въ спиртѣ; лакъ этотъ при натираниі на мебель, даетъ блестящую устойчивую по отпращенію къ водѣ, политуру. Такимъ же образомъ применяются болѣе или менѣе легко растворимыя смолы, какъ напр. сандаракъ, алеми, мастика, живица и т. д. Каучукъ значительно растворяется (но не цѣлкомъ) въ сѣроуглеродѣ, хлороформѣ и скипидарѣ и даетъ непроницаемый для воды лакъ, которымъ покрываютъ географическія карты и мѣдныя гравировальныя доски. Часто къ нему прибавляютъ еще олифы, такъ что получается жирный каучуковый лакъ. Целлюлоидный лакъ есть растворъ коллоидовой нитроцеллюлозы и камфоры въ смѣси спирта и эфира. Сюда же можно отнести асфальтовые, желѣзные, кожаные и прочіе многочисленные лаки, окрашенные различными красящими веществами.

Линолеумъ изготовляютъ, нанося на плотную ткань смѣсь сгущеннаго льнянаго масла съ пробковымъ порошкомъ и подвергая ее окисленію въ хорошо вентилируемыхъ помѣщеніяхъ; болѣе дешевые сорта готовятся съ примѣсью канифоли, для лучшихъ же сортовъ берется копаль. Рисунки на такую ткань наносятся тисненіемъ. *Клеенка* также представляетъ собой ткань, на которую сперва наносятъ грунтъ, а затѣмъ ее покрываютъ слоемъ олифы или масляной краски, иногда съ прибавкой лака. *Масляныя замазки* суть смѣси олифы съ твердыми порошковатыми тѣлами. Олижновенная оконная замазка готовится изъ олифы и мѣла, а также свинцовыхъ бѣлизъ; если при ея приготовленіи ее хорошо затѣшали, то она хорошо затвердѣваетъ и переноситъ атмосферныя вліянія.

Молоко и масло.

Производство молока и масла стало въ нѣкоторой степени отраслью сельско-хозяйственной промышленности, съ тѣхъ поръ, какъ сельскіе хозяйства начали образовывать союзыныя молочни, въ которыхъ различныя составныя части молока подвергаются раціональной 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 (K, HPO ₄ , NaCl, известковыхъ солей)	0,7 „	0,3 „

При плохомъ питаніи коровъ, напр. испорченными жмыхами, свежловичнымъ жомомъ и т. д. составъ молока и содержащагося въ немъ жира можетъ существенно измѣняться. Жиръ является наиболее 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. Чтобы сдѣлать коровье молоко легче перевариваемымъ для грудныхъ дѣтей, его разбавляютъ водой и прибавляютъ молочнаго сахара, а ~~иногда~~ также еще и сливокъ, или же, обрабатывая пастеризационнымъ ферментомъ, переводятъ казеинъ въ легко усваиваемый пептонъ.

Свѣжее молоко имѣетъ среднюю реакцію; въ составъ его входятъ соли, сахаръ, альбуминъ въ растворенномъ состояніи, казеинъ же въ особенномъ, какъ бы разбухшемъ состояніи (вродѣ крахмального клейстера). Непрозрачность молока обуславливается главнымъ образомъ присутствіемъ

мельчайшихъ капелекъ (100 миллионовъ въ 1 куб. сантиметрѣ) жира, которая подвѣшены въ молочной, слабо опализирующей, жидкости; при стояннн молока эти капельки поднимаются вверхъ и даютъ слой сливокъ. Весьма оригинально то обстоятельство, что хлороформъ, при взбалтываннн съ молокомъ, не извлекаетъ жира изъ этого послѣдняго, эфиръ же извлекаетъ только по добавленнн спирта или щелочи.

Молоко представляетъ собою весьма удобную питательную среду для развитнн бактернн; молоко, взятое отъ большихъ животныхъ или несвѣжее молоко, можетъ явиться носителемъ заразныхъ началъ. Употреблять молоко слѣдуетъ, въ особенности въ городахъ, прокипяченнымъ; для грудныхъ дѣтей его стерилизуютъ въ особыхъ бутылкахъ продолжительнымъ нагрѣваннмъ въ кипящей водяной банѣ, причемъ патогенныя (если не все) бактернн погибаютъ. Если оставить стоять свѣжее молоко, то оно скоро прнобрѣтаетъ кислую реакцію, въ особенности паходясь въ теплѣ; находящнися всегда въ молокѣ молочныя бактернн, попадающн въ него изъ вымени коровы, превращаютъ сахаръ въ молочную кислоту (до извѣстнаго содержаннн кислоты); образующаяся свободная кислота медленно створаживаетъ казеинъ въ видѣ довольно густого студня (кислое молоко). Такое окисанн молока значительно замедляется кипяченнмъ его, пастеризованнмъ (при 60°), прибавкой небольшого количества салициловой кислоты, а также храненнмъ молока въ холодномъ мѣстѣ; прибавка уксусной или какой либо минеральной кислоты немедленно вызываетъ образование творожистаго осадка казеина.

Помимо кислотъ казеинъ створаживается при дѣйствнн *сычуа*, который встрѣчается въ продажѣ или въ видѣ сухого измельченнаго телячьаго или свиного желудка или въ видѣ, сдѣланной на холоду, водной (съ примѣсью глицерина и борной кислоты) вытяжки желудка: слѣды сычужнаго фермента могутъ створожить большнн количества казеина въ слабо нагрѣтомъ молокѣ.

Испѣдованн молока прежде всего должно быть направлено на опредѣленн содержанн жира; для этого 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 опредѣленн удѣльнаго вѣса молока; послѣднн колеблется между 1,029 до 1,034, для снятаго же молока между 1,032 до 1,037 при 15°. Если къ снятому молоку прибавить соответственное количество воды, то можно получить смѣсь, обладающую удѣльнымъ свойствомъ, свойственнымъ нормальному цѣльному молоку. Разбавленн молока колодезной водой можно открыть, доказавъ присутствие азотнокислыхъ солей, которая совершенно отсутствуютъ въ чистомъ коровьемъ молокѣ. Точное опредѣленн содержанн жира производится путемъ извлеченн жира какимъ либо растворителемъ.

Молоко употребляютъ въ пищу, по большей части не подвергая его никакой обработкѣ; только небольшнн количества его (по прибавленн сахара или безъ него) подвергаются выпариванн и даютъ хорошо сохраняющееся и выдерживающее перевозку стущенное молоко. Кромѣ того молоко перерабатывается на сыръ и масло.

Масло. Въ небольшихъ хозяйствахъ масло добываютъ по кислому способу, оставляя стоять молоко въ холодномъ помѣщенн 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 центрофугированнмъ, причемъ цѣльное молоко раздѣляется на болѣе легкнн 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 прнготовленн сыровъ или скармливается скоту.

На рис. 136 изображена центрофуга Бурмейстера и Вайна, дѣлающая 3,000—4,000 оборотовъ въ минуту; нагрѣтое до 30° цѣльное молоко втекаетъ по трубѣ В въ нижнюю часть луженаго стального барабана и подымается по его стѣнкамъ D вверхъ, раздѣляясь при этомъ на внутренній слой снятого (тощаго) молока М; сливки отводятся по черпальной трубѣ В, тогда какъ снятое молоко, обходя сверху кружокъ С, отходитъ по трубѣ А. Работа идетъ непрерывно; чѣмъ медленнѣе втекаетъ молоко, и чѣмъ выше стоять черпальная трубка, тѣмъ полнѣе происходитъ раздѣленіе. Регулированіе аппарата можетъ происходить во время работы. *Сепараторъ* Лавалы (рис. 137—138) дѣлаетъ 6,000 оборотовъ въ минуту и конструируется въ малыхъ размѣрахъ; снятое молоко оттекаетъ по трубамъ *s* и *t* наружу, а сливки переливаются черезъ верхній край барабана; регулировка производится при помощи винта *y*, *t*, но только не во время работы. Аппаратъ приводится въ движеніе при помощи паровой турбины, поставленной на нижнемъ концѣ барабанной оси.

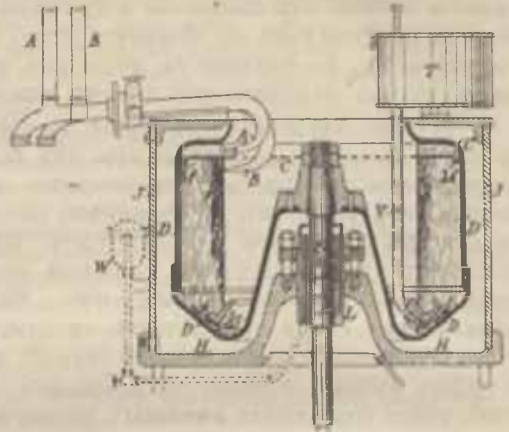


Рис. 136.

Весьма хорошіе результаты получаются также на *альфа-сепараторахъ* Бергедорфа. Для небольшихъ хозяйствъ изготовляются молочныя ручныя центробѣжки, барабанъ которыхъ имѣетъ всего 20 сантиметровъ въ діаметрѣ; въ одинъ часъ въ такой центробѣжкѣ можно отдѣлать сливки изъ 100 литровъ молока. Молочныя центробѣжки должны вращаться весьма спокойно (безъ сотрясеній), во избѣжаніе сбиванія сливокъ въ масло.

Сливки, содержація въ себѣ 30—40% жира, сбиваются на масло, т. е. отдѣльныя капельки жира слипаются въ комочки и отдѣляются отъ окружающей ихъ и содержащей казеинъ жидкости—*пахтанья*; сбиваніе это лучше всего идетъ при слабомъ подкисленіи и при 15° , причемъ жидкія частицы жира отчасти застываютъ. Остающееся въ свѣже сбитомъ маслѣ пахтанье удаляется промываніемъ масла водой. Чѣмъ полнѣе удалено изъ масла пахтанье, тѣмъ масло прочнѣе, такъ какъ бѣлковыя вещества дѣйствуютъ вродѣ ферментовъ и легко вызываютъ прогорканіе масла. Совершенно чистый масляный жиръ весьма устойчивъ, какъ и всѣ жиры; такой жиръ составляетъ топленое масло, которое впрочемъ лишено пріятнаго вкуса свѣжаго масла. Присутствіе солей придаетъ маслу прочность. Зимнее блѣдноватое масло подкрашивается обыкновенно морковнымъ сокомъ, орлеаномъ, куркумой и другими красками. Хорошее свѣжее, несоленое масло содержитъ въ среднемъ 82,5% (минимумъ 80%) жира, 0,8 казеина, 2,0 молочнаго сахара, 0,2 солей и 14,5% воды;

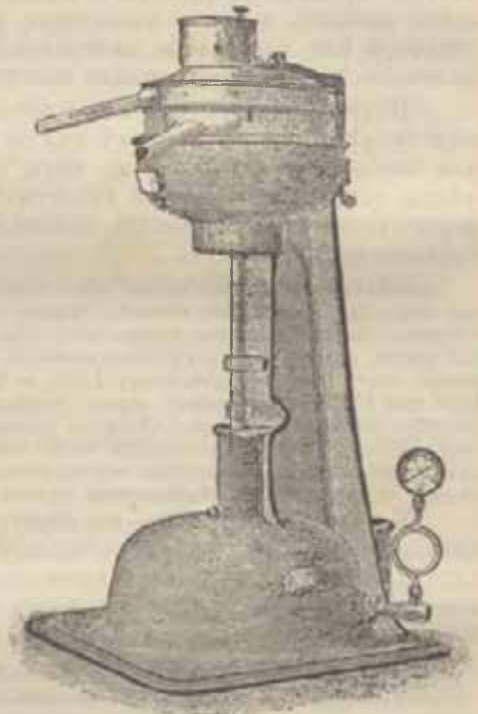


Рис. 137.

въ соленомъ маслѣ содержитсяъ еще 2—3% NaCl. Высокая оцѣнка коровьяго масла обусловливается его легкой усваиваемостью организмомъ, а также пріятнымъ ароматомъ, зависящимъ отъ небольшихъ количествъ такихъ примѣсей, какъ напр. эфиры масляной кислоты и т. д.

Чистый жиръ изъ коровьяго масла содержитъ 57% стеарина и пальмитина, 36% олеина, 8% бутирина вмѣстѣ съ капроиномъ и каприлиномъ. Онъ существенно отличается отъ всѣхъ остальныхъ жировъ по высокому содержанию въ немъ масляной кислоты. Точка плавления его въ среднемъ лежитъ около 31° (29—34°), точка застыванія при 20°; уд. вѣсъ при 15° равняется 0,936—0,940.

Сыр. Выдѣленный изъ молока казеинъ идетъ главнымъ образомъ на приготовленіе сыра, т. е. пептонно-образнаго 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 казеина было произведено сычужнымъ ферментомъ; къ первымъ по большей части относятся тощіе сыры, съ малымъ содержаниемъ жира, къ послѣднимъ же — жирные сыры, которые получаютъ изъ цѣльнаго молока при помощи сычуга. Если створаживаніе производится 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.

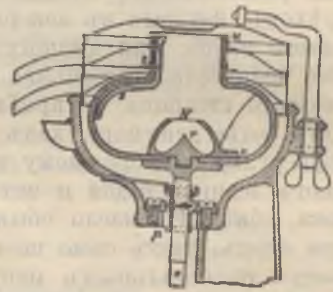


Рис. 138.

Швейцарскій сыръ представляетъ собою твердый, жирный сыръ изъ сладкаго молока: весьма цѣнные въ немъ пузырьки, наполненные жидкостью (глазки), образуются вслѣдствіе броженія молочнаго сахара. Высокіе сорта мягкихъ сыровъ, какъ напр., *невшатель*, *рамадуръ*, *бри*, приготовляются еще съ прибавкой сливокъ. Знаменитый французскій *рокфоръ* готовится изъ овечьяго молока; молоко створаживаютъ сычугомъ, прибавляютъ нѣкоторое количество покрытаго плѣсенью хлѣба и затѣмъ даютъ ему созрѣвать при извѣстныхъ условіяхъ, которые впрочемъ мало выяснены, такъ какъ приготовить настоящій хорошій рокфоръ удается только въ нѣкоторыхъ опредѣленныхъ мѣстностяхъ.

Нутроза, изготовляемая на химическомъ заводѣ въ Гёхстѣ, представляетъ собою казеиновый натрій, получаемый изъ свѣжаго казеина; какъ этотъ препаратъ, такъ и другіе казеиновые препараты, *эйказимъ*, *санатогенъ*, *саноза* употребляются, какъ легко перевариваемыя вещества, вмѣсто мясного бѣлка. Сладкая сыворотка перерабатывается на молочный сахаръ въ Швейцаріи и въ нѣкоторыхъ пунктахъ Сѣверной Германіи. Ее выпариваютъ въ вакуумахъ до кристаллизаціи, 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 коровьяму молоку при искусственномъ кормленіи дѣтей, а также для серебренія мокрыйхъ путей.

Искусственное масло, маргаринъ.

По предложенію Наполеона III въ 1870 году Межъ-Мурье приготовилъ изъ низко плавящихся составныхъ частей бычачьяго сала искусственное масло, которое въ химическомъ отношеніи почти тожественно съ коровьимъ масломъ и представляетъ въ настоящее время во всѣхъ странахъ одно изъ важнѣйшихъ питательныхъ веществъ для небогатыхъ классовъ народонаселенія. Въ Германіи существуютъ большіе заводы маргарина въ Баренфельдѣ-Альтонѣ, Кельнѣ и Везелѣ.

Лучшіе сорта свѣжаго бычачьяго сала вытапливаютъ при возможно низкой температурѣ (45°), отдѣляютъ отъ жировой соединительной ткани, освѣтляютъ соляной водой, оставляютъ кристаллизоваться въ луженыхъ сосудахъ при 24—30° и отпрессовываютъ выдѣлившіяся твердыя части

жира отъ жидкихъ. Отпрессованный твердый жиръ вълѣдствіе своей высокой точки плавленія не пригоденъ для изготовленія искусственнаго масла и перерабатывается затѣмъ на свѣчи или мыло; оставшаяся же жидкой при 24—30° часть бычачьяго сала, *маргаринъ* или *олеомаргаринъ*, при застываніи на холоду дающій массу вродѣ коровьяго масла, является главнымъ сырымъ матеріаломъ для изготовленія искусственнаго масла. Громадныя количества этого маргарина, весьма чистаго и прочнаго, доставляются на рынокъ изъ Чикаго.

Такъ какъ маргаринъ не достаточно мягокъ, то къ нему подбавляютъ еще растительнаго масла, а именно кунжутнаго или же масла земляныхъ орѣховъ, которыя въ совершенно чистомъ состояніи не имѣютъ почти никакого вкуса. Для низшихъ сортовъ искусственнаго масла берутъ большее количество бычачьяго сала (выдѣляя изъ него меньшее количество твердаго стеарина) и прибавляютъ побольше растительнаго масла, при томъ болѣе дешеваго, какъ напр. хлопчатобумажнаго. Смѣсь сала и масла подвергаютъ осторожному плавленію, тщательно перемѣшиваютъ, охлаждаютъ ледяной водой и затѣмъ прибавивъ равный вѣсъ коровьяго молока, сбиваютъ масло обыкновенными приѣмами. Молоко, употребляемое при этомъ, даетъ само по себѣ 3—4% коровьяго масла, которое смѣшивается съ остальнымъ искусственнымъ масломъ и придаетъ ему свой спеціальнѣйшій ароматъ; ароматъ этотъ часто усиливаютъ, прибавляя нѣкоторыя глицериновые эфиры или кумаринъ. Въ Германіи запрещено закономъ прибавлять къ искусственному маслу болѣе 4% коровьяго масла и вообще изготовлять смѣси изъ искусственнаго и естественнаго коровьяго масла.

Открытіе въ коровьемъ маслѣ небольшихъ количествъ искусственнаго масла, т. е. маргарина, въ высшей степени затруднительно, вълѣдствіе чего въ Германіи по закону 1897 года заводчики, изготовляющіе маргаринъ, обязаны прибавлять къ послѣднему по крайней мѣрѣ 10% кунжутнаго масла, которое можно весьма легко обнаружить фурфуроловой реакціей по Водену, такъ какъ другіе жиры на холоду не даютъ этой реакціи.

Лучшіе сорта маргарина почти не отличаются по вкусу, стоимости и питательности отъ естественнаго коровьяго масла; впрочемъ при жареньи мяса, маргаринъ не даетъ того характернаго аромата, который свойственъ поджаренному коровьему маслу. На большихъ заводахъ приготовленіе маргарина производится со всей тщательностью и соблюденіемъ чистоты, какъ и при полученіи коровьяго масла въ хорошо устроенныхъ маслодѣльныхъ. Относительно низшихъ сортовъ искусственнаго масла, точно также ничего нельзя возразить (если ихъ продаютъ подъ ихъ настоящимъ названіемъ), такъ какъ въ нихъ не содержится никакихъ вредныхъ веществъ.

Приготавливаемый въ Мангеймѣ *пальминъ* представляетъ собою искусственное масло растительнаго происхожденія и изготовляется изъ похожаго на коровье масло кокосоваго масла, изъ котораго удалены обладающія неприятнымъ запахомъ свободныя жирныя кислоты. Оно особенно въ ходу у строгихъ вегетеріанцевъ. *Маргариновый сыръ* получается изъ снятаго молока съ прибавкой къ нему маргариноваго жира, въ остальномъ же способъ приготовленія его такой же, какъ и для обыкновеннаго сыра.

При изслѣдованіи масла и сыра на содержаніе въ нихъ маргарина, примѣняются обыкновенныя методы изслѣдованія жировъ; въ особенности имѣетъ значеніе опредѣленіе числа Рейхерта-Мейссля и числа обмыливанія.

Исслѣдованіе жировъ.

Открытие въ смѣсяхъ различныхъ жировъ, въ сущности весьма похожихъ другъ на друга, представляетъ большія затрудненія, а часто является совершенно невозможнымъ; тѣмъ не менѣе въ последнее время въ этой области химіи удалось достигнуть значительнаго успѣха. См. *Benedict-Ulzer, Analyse der Fette, 1897.*—*Лидовъ, Руководство къ химическому изслѣдованію жировъ и восковъ, 1894.*

1. *Открытие и отдѣленіе жировъ* отъ минеральныхъ маселъ и парафиновъ и др. неомыляемыхъ веществъ. Исслѣдуемое вещество обмыливаютъ спиртовымъ ѣдкимъ кали, выпариваютъ до суха и извлекаютъ избыточную часть нефтянымъ эфиромъ.

2. *Точка плавленія и застыванія* жировъ колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ и не представляется строго опредѣленной. Больше характерной и опредѣленной является точка плавленія и въ особенности точка застыванія получаемой при омыленіи смѣси жирныхъ кислотъ.

3. *Удельный вѣсъ.* Удельный вѣсъ твердыхъ жировъ опредѣляется при помощи точныхъ ареометровъ при 100° на водяной банѣ. Величина удельнаго вѣса при 100°, отнесенная къ водѣ при 15°, имѣетъ 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).

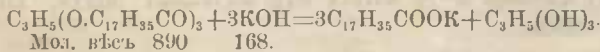
4. *Число Рейхерта-Мейссля* даетъ содержаніе въ жирѣ жирныхъ кислотъ, улетающихся съ водянымъ паромъ. 5 гр. жира обмыливаютъ въ колбочкѣ 2 гр. ѣдкаго кали и 50 к. с. 70% спирта, удаляютъ спиртъ выпариваніемъ, растворяютъ въ 110 к. с. воды, разлагаютъ 40 к. с. сѣрной кислоты (1: 10), отгоняютъ 110 к. 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. ниже приведенныхъ жировъ идетъ щелочи въ куб. сант.:

Жиръ коровьяго масла	28 (24—33) к. с.	Сурьпное масло	0,3 к. с.
Бычачье сало	0,5 к. с.	Пальмовое масло	1 "
Оливковое масло	0,6 "	Кокосовое масло	7 "
Кунжутное масло	0,7 "	Масло изъ пальм. косточекъ	5 "

5. *Число Генера* даетъ процентное содержаніе въ жирѣ жирныхъ кислотъ, нерастворимыхъ въ водѣ. Жиръ омыляютъ, какъ это указано въ (3), выпариваютъ, растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ сѣрной кислотой, промываютъ расплавленными горячими жирными кислотами на фильтрѣ 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	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 "
" " Пальмьятина	20,6 "	" " Кокосоваго "	25,5 "
" " Бутиринна	55,6 "	" " Масла пальм. косточекъ	24,8 "
" " Коровьяго масла 22,7(22,1—23,2)	" "	" " Льнянаго масла	19,3 "
" " Бычачьяго сала	19,8 "	" " Рициноваго "	18,0 "
" " Оливковаго масла	19,3 "	" " Тресковаго жира	18,0 "
" " Хлопчатобумажнаго масла	19,5 "	" " Пчелинаго воска	10,0 "
" " Сурьпнаго масла	17,5 "	" " Парафина	0 "

7. *Иодное 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 1 атома іода (а точно также 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	" льняного масла	" 175	"
"	кунжутнаго масла	" 108	" рициноваго масла	" 83	"
"	сурьфинаго масла	" 100	" тресковаго жира	" 135	"

Иодный растворъ Гюбля дѣйствуетъ какъ растворъ HJO и довольно медленно; по Вйсу растворъ JCl въ спиртѣ дѣйствуетъ скорѣе и даетъ такіе же результаты.

8. *Кислотное число*, которое получается титрованіемъ десятичнымъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра неомыленнаго жира, взятаго въ растворѣ смѣси спирта съ эфиромъ; число это даетъ содержаніе свободныхъ кислотъ.

9. *Ацетильное число* даетъ намъ содержаніе въ жирѣ оксикислотъ; его опредѣляютъ, ацетилируя укуснымъ ангидридомъ жирныя кислоты, выдѣленные изъ жира обмываніемъ.

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 зависить отъ присутствія въ маслахъ бѣлковыхъ веществъ.

МЫЛО.

Мыло было уже извѣстно Римлянамъ (по Плинію его изобрѣли Галлы, по примѣняли, какъ мазь), но тѣмъ не менѣе даже и въ средніе вѣка оно не играло большой роли въ жизни; только со времени появленія Леблановской соды, мыло сдѣлалось дешевымъ и всеобщимъ продуктомъ ежедневнаго употребленія. 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) потребленіе мыла, считая съ начала прошлаго столѣтія, сильно возросло. Весьма большое вліяніе на мыловаренную промышленность оказалъ начавшійся лѣтъ 50 тому назадъ ввозъ тропическихъ растительныхъ жировъ—пальмоваго и кокосоваго масла. Въ прошломъ столѣтіи весьма часто мыло готовили домашнимъ образомъ для своего обихода. Въ настоящее время мыло изготовляется на многочисленныхъ маленькихъ, въ большинствѣ случаевъ нераціонально работающихъ, мыловаренныхъ заводахъ, которые впрочемъ постепенно уступаютъ мѣсто крупнымъ заводамъ предпріятіямъ.

Мыла можно раздѣлить на: 1) *твердыя* или *натровыя* мыла, а именно а) *ядровыя* и б) *клеевыя* и 2) *мякыя* или *калійныя* мыла, которыя всегда являются клеевыми.

Растворимыми въ водѣ и пригодными для мытья являются только калийныя и натріевыя соли жирныхъ кислотъ; 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. Глиноземное и оловянное мыла входятъ въ составъ тканей, окрашенныхъ ализариномъ.

Ядровыя мыла. Ядровыми мылами называются твердыя натровыя мыла, которыя отдѣлены отъ содержащаго глицеринъ воднаго щелока при

помощи отсаливания; они представляют собою наиболее чистый препарат главной составной части мыла — жирнокислого натрия.

Сырымъ матеріаломъ для мыловаренія служатъ жиры самаго разнообразнаго качества, по большей части дешевые, непригодные для употребленія въ пищу, животные и растительные жиры и масла, *сало, костяной жиръ* и жиры, составляющіе отбросы; для лучшихъ сортовъ мыла употребляется чистое пресованное сало — отбросъ маргариноваго производства. Изъ растительныхъ жировъ примѣняются *пальмовое* масло, какъ желтое небѣленое, такъ и бѣлое отбѣленное, *жиръ изъ пальмовыхъ косточекъ, оливковое масло*, которое во Франціи и въ Германіи служитъ для приготвленія лучшихъ сортовъ мыла, употребляемаго въ производствѣ тканей. Большинство жидкихъ мылъ даютъ не особенно твердое мыло. Кромѣ того для мыловаренія употребляется *олеинъ*, являющійся отбросомъ на свѣчныхъ заводахъ; олеинъ состоитъ главнымъ образомъ изъ олеиновой кислоты и прибавляется при мыловареніи къ твердымъ жирамъ.

Кромѣ жировъ для болѣе дешевыхъ сортовъ ядроваго мыла употребляется древесная смола — *канифоль*; *канифоль* представляетъ собой ангидридъ абетиновой кислоты $C_{19}H_{28}O_2$ и другихъ кислотъ, обладающихъ очень сложной молекулой, которыя даютъ со щелочами растворимыя соли, напоминающія мыла; сами по себѣ эти соли не пригодны для употребленія, по въ смѣси съ натріевыми солями жирныхъ кислотъ, они даютъ вполне годныя твердыя натровыя ядровыя мыла. Растворы чистаго смолнокислаго натрия примѣняются въ большомъ количествѣ при отбѣлкѣ суровыхъ хлопчато-бумажныхъ издѣлій.

Въ настоящее время для мыловаренія повсюду употребляется натровый щелокъ; мыловарь приготавливаетъ его, растворяя въ водѣ ѣдкій натръ, изготовляемый на содовыхъ заводахъ. Обыкновенно для мыловаренія берутъ нечистый ѣдкій натръ, содержащій поваренную соль и сульфатъ. Раньше мыловары употребляли соду, переводя ее въ щелочь кипяченіемъ съ известковымъ молокомъ; лѣтъ же 50 тому назадъ въ Германіи, да и въ другихъ странахъ примѣняли древесный поташъ, который, по обработкѣ известью служилъ для омыленія жировъ. Полученное калийное мыло подвергали отсаливанію поваренной солью, при чемъ калийное мыло превращалось въ натровое. Что касается свободныхъ жирныхъ кислотъ (олеиновой) и смолы, то ихъ можно обмыливать прямо содой.

Для обмыливанія 100 частей жира требуется 17—20 ч. ѣдкаго натра; теоретически же на 100 частей стеарина требуется $13,5 NaOH = 10,45 Na_2O$, а на 100 частей пальмитина $14,9 NaOH = 11,54\% Na_2O$. Крѣпкій натровый щелокъ съ большимъ трудомъ разлагаетъ жиры, за исключеніемъ кокосоваго масла и масла изъ пальмовыхъ косточекъ, такъ какъ не растворимо въ крѣпкомъ натровомъ щелокѣ. Для омыленія сала наиболее пригоденъ 8—10 градусный щелокъ.

Варка мыла производится въ большихъ, склепанныхъ изъ котельнаго желѣза, открытых и кверху расширенныхъ, стоячихъ котлахъ, подъ которыми снизу устроена топка; можно также подвѣшивать въ котелъ паровыя змѣевки. Сначала въ котлѣ расплавляютъ жиръ и прибавляютъ небольшую порцію щелока. Слабый щелокъ переводитъ жиръ въ эмульсію, что значительно облегчаетъ омыленіе. Когда щелочь уже вступила въ соединеніе, что мыловаръ узнаетъ пробой на языкъ, то подбавляютъ еще новую порцію щелока и т. д. до полнаго обмыливанія, что длится отъ одного до двухъ дней. Подъ конецъ при сильномъ вспѣваніи образуется густой растворъ мыла — „мыльный клей“, который выпариваютъ еще до тѣхъ поръ, какъ онъ не начнетъ стекать со шпателя въ видѣ тянущихся нитей. Когда мыло сварено до надлежащей концентрации, то приступаютъ къ отсаливанію, вбрасывая твердую поваренную соль; мыло, насыщенное растворомъ поваренной соли, выдѣляется въ видѣ полурасплавленной массы, глицеринъ же, соли и избытокъ щелочи остаются въ нижнемъ маточномъ щелокѣ.

Слѣдующей операцией является *варка на ядро*, имѣющая цѣлью превратить сильно пѣнящееся мыло въ однородную, лишенную пузырей, массу — „*ядро*“. Для этого спускаютъ (совсѣмъ или отчасти) нижній щелокъ и прибавляютъ воды съ небольшимъ количествомъ свѣжей поваренной соли и щелога (послѣдній прибавляется для обмыливанія оставшагося неразложеннымъ жира). Чѣмъ разбавленнѣе соляной растворъ, съ помощью котораго производится варка на ядро, тѣмъ болѣе принимаетъ въ себя воды мыло и тѣмъ легче оно становится однороднымъ и лишеннымъ пѣны. Такая добавка воды къ мылу пазывается *лощеніемъ*, шлифованіемъ и полученное мыло — *лощеннымъ* или *шлифованнымъ*. Къ обыкновенному ядровому мылу нельзя прибавлять болѣе 10—15% воды, не уменьшая его твердости.

Соли, а также свободная щелочь, содержащаяся въ нижнемъ щелокѣ, не могутъ быть вполне удалены при этихъ операціяхъ изъ мыла; этого можно достигнуть путемъ повторнаго растворенія мыла въ чистой водѣ и отсаливанія, чего впрочемъ мыловары избѣгаютъ, такъ какъ при этомъ мыло, въ особенности ядровое мыло изъ сала, пріобрѣтаетъ зернистое строеніе. Въ томъ случаѣ, когда для омыленія былъ взятъ не содовый, а поташный щелокъ, мыльный клей представляеть сбой калийное мыло; при отсаливаніи его поваренной солью калий замѣщается въ большей или меньшей степени натріемъ, вслѣдствіе чего получается твердое натровое мыло.

Полужидкая масса ядроваго мыла переносится въ большія, прямоугольныя деревянные или желѣзныя формы, гдѣ оно медленно застываетъ. При общепринятомъ лощеніи мыла получается однородное бѣлое или желтоватое мыло, которое легко можно перевести къ *мраморному*, перемѣшивая его съ красящими веществами передъ тѣмъ моментомъ, когда оно начинаетъ застывать. Раньше мраморности мыла получалась у ядровыхъ мылъ естественнымъ путемъ, благодаря примѣсямъ, содержащимся въ щелокѣ и потому ее считали признакомъ хорошаго чистаго ядроваго мыла. Застывшая глыба мыла разрѣзывается затѣмъ на большіе куски стальной проволокой; дальнѣйшее разрѣзваніе на куски, идущіе въ продажу, производится при помощи рѣзальныхъ машинъ, представляющихъ рамы съ натянутыми стальными проволоками.

Изъ 100 частей жира получается 135—145 частей чистаго ядроваго мыла съ 25—30% воды или же 150—165 частей лощенога мыла. Теоретически 100 частей стеарина должны дать 103,1, а 100 частей пальмитина 103,5 частей безводнаго натроваго мыла.

При прибавкѣ къ обмыливаемому жиру сосновой смолы получаютъ дешевыя желтыя смоляныя ядровыя мыла; если количество смолы не превышаетъ $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ количества жира, то смоляное мыло отсаливается вмѣстѣ съ жирнымъ мыломъ; самъ по себѣ смолянокислый натрій не выдѣляется поваренной солью изъ воднаго раствора. Изъ небѣленаго пальмоваго масла готовится красновато-бурое мыло.

Туалетныя мыла. Для приготовленія высшихъ сортовъ туалетнаго мыла берутъ самый чистый жиръ, напр. хорошій говяжій жиръ, пресованное сало съ маргариновыхъ заводовъ, а также пальмовое масло. Сначала готовятъ простое мыло, т. е. салное или пальмовое ядровое мыло (изъ бѣленаго или небѣленаго пальмоваго масла). 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 мѣсельныхъ и прессовальныхъ машинахъ, изъ которыхъ мыло выдавливается (на подобіе кирпичедѣлательныхъ машинъ) въ видѣ безконечнаго бруска, который разрѣзывается на куски; кускамъ этимъ при помощи особенныхъ формовальныхъ машинъ придается соответственная форма и на нихъ выдавливается надпись. Высокая цѣна нѣкоторыхъ сортовъ мыла обыкновенно обусловливается тѣмъ, что къ нимъ примѣшаны дорогія парфюмерныя вещества, обыкновенно смѣся различныхъ эфирныхъ маселъ. Душистыя мыла представляютъ весьма важную отрасль парфюмернаго производства. Въ Германіи вывозъ такого мыла превысилъ въ 1896 г. ввозъ на 11 милліоновъ марокъ.

Приятно 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 Востоку, а также на Балканскомъ полуостровѣ; такъ напр. Болгарія производитъ около 2500 кгр. розоваго масла. Изъ западной Европѣ центрами этого производства являются Гресса и Каннъ на французской Ривьерѣ. Большая торговая фирма Шиммель и К^о. въ Лейпцигѣ, которая напр. за одинъ разъ выписываетъ изъ Цейлона 10.000 кгр. (610 пудовъ) масла цитронелы, имѣеть свои собственные

плантации, на которыхъ въ 1896 году изъ 265.000 кгр. розовыхъ листьевъ было добыто свыше 50 кгр. розоваго масла; масло это по своимъ достоинствамъ выше турецкаго. Розовое масло является однимъ изъ самыхъ дорогихъ эфирныхъ маселъ (1 кгр. стоитъ 1000 марокъ и болѣе). Весьма похоже на розовое масло обыкновенное гераниевое масло (изъ *Pelargonium*) и индйское гераниевое масло; во всѣхъ нихъ, кромѣ твердой составной части *stearoptena*, содержится главнымъ образомъ особый спиртъ *гераниолъ* $C_{15}H_{18}O$.

Въ корняхъ ириса, обладающихъ запахомъ фиалки, содержится пахучее вещество, относящееся къ классу кетоновъ, *иронъ* $C_{12}H_{16}O$; кромѣ того въ настоящее время получаютъ изъ *цитраля* $C_{11}H_{16}O$, составной части лимоннаго масла, искусственную фиалковую эссенцію — *иононъ*, $C_{13}H_{20}O$, изомерный съ ирономъ. Въ парфюмеріи также весьма цѣнятся эссенція апельсиновыхъ цвѣтовъ (масло нероли), померанцовое масло (изъ сладкихъ апельсиновъ), лавандовое, розмаринное, укропное, тимьяновое, гвоздичное, мятное (изъ перечной мяты), аписовое, коричное масло, горько-миндальная эссенція, кумаринъ изъ бобовъ тонка и яминника (*Asperula odorata*), эссенція пачули изъ Остиндекаго пачули и наколецъ животнаго происхожденія мускусъ. Кромѣ того къ туалетнымъ мыламъ прибавляютъ благовонныя балзамы и смолы, какъ напр. стираксъ и перуанскій балзамъ.

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), вилтерриповое масло и сильно напоминающій мускусъ тринитроизобутилтолуолъ, съ весьма интенсивнымъ запахомъ.

Классовыя мыла представляютъ затвердѣвшій мыльный клей, изъ котораго маточный щелокъ не удаленъ путемъ отсаливанія; въ нихъ поэтому содержится вода, глицеринъ, соли и взятый въ избыткѣ свободный ѣдкій натрѣ. Полученіе твердыхъ клеевыхъ мылъ легко удается при употребленіи кокосоваго масла и масла изъ нальмовыхъ косточекъ, появленіе которыхъ на Европѣйскомъ рынкѣ въ 40-хъ годахъ составило эпоху въ мыловаренномъ производствѣ. Эти жиры легко подвергаются обмыливанію холоднымъ крѣпкимъ натровымъ щелокомъ и даютъ мыльный клей, застывающій въ очень твердую массу, которая съ водой очень хорошо пѣнится; мыла эти растворимы въ растворѣ поваренной соли.

Для полученія такого мыла медленно размѣшиваютъ расплавленное кокосовое масло съ натровымъ щелокомъ въ 36 В°, взятымъ въ нѣсколько большемъ противъ вычисленнаго количествѣ; смѣсь эта разогрѣвается и превращается въ густую кашу, которая, послѣ охлажденія и долгаго стоянія, даетъ готовое клеевое мыло, годное для продажи. Если къ кокосовому маслу примѣнять 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 тѣмъ болѣе правится покупателямъ, чѣмъ больше оно даетъ пѣны. Такое мыло примѣняется для изготовленія дешевыхъ туалетныхъ мылъ, причемъ 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 клевого мыла допускаютъ „наполненіе“ мыла, т. е. подмѣшаніе раствора жидкаго стекла, соды, поташа, талька, буры и т. д., благодаря чему выходъ мыла изъ 100 частей жира можетъ быть доведенъ до 500 и болѣе частей, при чемъ твердость мыла мало измѣняется. Болѣе солидные мыловары въ настоящее время стараются воздерживаться отъ такой фальсификаціи мыла, но она въ сущности весьма сильно распространена. Нѣкоторый смыслъ еще пожалуй имѣетъ подмѣшаніе растворимаго стекла, но собственно говоря эту операцію слѣдуетъ также устранить, такъ какъ растворимое стекло своей щелочью и кремнекислотой вызываетъ ломкость у тканей.

Хорошее клеевое мыло изъ сала можно приготовить, размѣшивая при 50° расплавленное сало съ очень крѣпкимъ калийнымъ щелокомъ (1 ч. КОН на 1 ч. воды) и оставляя стоять въ тепломъ мѣстѣ на 2—3 дня. Вообще крѣпкій калийный щелокъ при умѣренномъ нагреваніи обмыливаетъ всякій жиръ, крѣпкій же натровый щелокъ дѣйствуетъ медленно и при отсутствіи кокосоваго масла — не обмыливаетъ до конца.

Прозрачныя мыла получаютъ изъ кокосоваго мыльнаго клея прибавкой спирта, а также и глицерина; болѣе дешевыя прозрачныя мыла готовятъ съ прибавкой большого количества тростниковаго сахара.

Медицинскими мылами называютъ такія мыла (а также мыльные порошки), къ которымъ примѣшаны карболовая кислота, сулема, деготь, сѣбра, бромъ, пемза и т. д.; такія мыла дѣйствуютъ дезинфекцирующе, а также примѣняются вмѣстѣ мазей при наложныхъ болѣзняхъ. Желчныя мыла получаютъ при прибавкѣ бычачьей желчи; натріевыя соли желчныхъ кислотъ дѣйствуютъ совершенно аналогично натріевымъ солямъ жирныхъ кислотъ.

Мякія мыла. Мякія мыла, примѣняемая въ домашнемъ обиходѣ, а также въ технологіи волокнистыхъ веществъ, суть калиевыя клеевыя мыла. Матеріаломъ для нихъ служатъ дешевыя жидкія масла, ворвань, льняное масло, конопляное, сурѣнное, хлопчатобумажное, не дающія хорошаго твердаго натроваго мыла; для обмыливанія идетъ щелокъ изъ древесной золы или изъ бардяного поташа, въ послѣднее же время получаемый путемъ электролиза калийный щелокъ. Сваренный до готовности мыльный клей (и не подвергавшійся отсаливанію, такъ какъ послѣдняя операція перевела бы калиевое мыло въ натровое), разливаютъ въ тепломъ состояніи въ деревянные бочки, гдѣ онъ и застываетъ въ студенистую массу мягкаго мыла.

Мягкое мыло окрашено по большей части въ бурый или зеленый (изъ зеленого коноплянаго масла) цвѣтъ, 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 щелокѣ, становится жидкимъ при небольшомъ уже нагрѣваніи, то для лѣтнаго употребленія готовятъ мыло съ нѣкоторой добавкой натра. Наилучшіе 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. 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 и въ особенности муку, такъ какъ крахмалъ муки отъ ждкого щелока принимаетъ студенистое строеніе.

Примѣненіе мыла. Очищающее дѣйствіе мыльнаго раствора состоитъ въ томъ, что онъ переводитъ въ состояніе эмульсіи какъ обыкновенныя жиры и масла, такъ и минеральныя масла. Слой жира на какой либо поверхности, при дѣйствіи на него мыльнаго раствора, переходитъ постепенно въ вихревое движеніе, раздробляясь на мельчайшія капельки, которыя благодаря окружающей ихъ щелочной оболочкѣ не сплываются вмѣстѣ въ большія капли и долгое время остаются въ суспендированномъ состояніи, подобно каплямъ жира въ молокѣ. Такимъ образомъ происходитъ въ сущности эмульсированіе жира, а не его раствореніе. При удаленіи жира съ кожи и тканей вмѣстѣ съ нимъ удаляется и грязь. Всякіе растворы, способные хорошо эмульсировать жиры, какъ напр. растворы желчи, смолянокислой щелочи, а въ извѣстной степени и растворъ соды, могутъ служить для мытья.

По мнѣнію Краффта (1894) нейтральное мыло разлагается водой на кислую соль и свободную щелочь: такъ изъ раствора чистаго стеариновокислаго калия, при разбавленіи большимъ количествомъ холодной воды, выдѣляется кристаллизующаяся чешуйками, весьма трудно растворимая, кислая стеариновокислая соль измѣнчиваго состава. При нагрѣваніи диссоціація можетъ дойти до выдѣленія свободной стеариновой (пальмитиновой) кислоты, которая остается суспендированной въ разбавленномъ щелочномъ

растворѣ и можетъ быть извлечена изъ него взбалтываніемъ съ толуоломъ. Въ маломъ количествѣ горячей воды чистое мыло растворяется въ прозрачный растворъ (напр. чистый пальмитиновокислый натрій растворимъ въ 20 частяхъ воды) и такой растворъ обладаетъ средней реакціей.

Олеиновокислый натрій гораздо менѣ диссоціируетъ въ водномъ растворѣ и даетъ съ большимъ количествомъ холодной или горячей воды почти прозрачный растворъ; при раствореніи въ холодной водѣ обыкновеннаго продажнаго мыла, входящая въ его составъ олеиновокислая соль растворяется почти вполнѣ, кислыя же соли стеариновой и пальмитиновой кислотъ выдѣляются. Мыла тѣмъ болѣе дѣйствуютъ очищающимъ образомъ и тѣмъ лучше эмульсируютъ какъ жиры такъ и минеральныя масла, чѣмъ полнѣе они растворяются въ водѣ, причемъ горячіе растворы ихъ дѣйствуютъ лучше, чѣмъ холодные. Мыла, приготовленные изъ жидкихъ жировъ, дѣйствуютъ хорошо и въ холодномъ растворѣ. Если имѣется щелочной растворъ мыла, то отсаливаніемъ его поваренной солью всегда можно выдѣлить вполнѣ нейтральное мыло.

Встрѣчающіяся въ продажѣ мыла по большей части имѣютъ щелочную реакцію, вслѣдствіе неполнаго удаленія избытка щелочи, который былъ необходимъ для полнаго обмыливанія жира. Слишкомъ большой избытокъ свободной щелочи въ мылѣ вызываетъ шереховатость кожи и ломкость тканей, дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ на шерстяныя волокна и уничтожаетъ или по крайней мѣрѣ измѣняетъ окраску многихъ окрашенныхъ матерій. Оставлять въ мылѣ часть неразложеннаго жира также не слѣдуетъ, такъ какъ послѣдній легко портится, разлагается и, вслѣдствіе образованія изъ него свободныхъ кислотъ, портитъ мыло. Въ хорошихъ туалетныхъ мылахъ не должно содержаться ни свободной щелочи, ни неразложеннаго жира; тоже самое можно сказать и про мыло, употребляемое для мытья крашенныхъ шерстяныхъ матерій.

Содержаніе въ мылѣ неразложеннаго жира опредѣляется путемъ извлеченія послѣдняго нефтянымъ эфиромъ изъ сухаго мыла; въ нефтяномъ эфирѣ мыло совершенно не растворяемо. Свободную щелочь можно опредѣлить или отсаливаніемъ или же экстрагируя вполнѣ сухое мыло абсолютнымъ спиртомъ и титруя получающійся растворъ; углекислая щелочь находится въ остаткѣ.

При мытьѣ мыломъ слѣдуетъ употреблять мягкую воду, такъ какъ соли извести, магnezіи и желѣза осаждаютъ жирныя кислоты, вслѣдствіе чего значительное количество мыла тратится совершенно непроизводительно. При употребленіи жесткой воды для мытья ее слѣдуетъ предварительно подвергать химической очисткѣ.

Стеаринъ и свѣчи.

Материаломъ для изготовленія свѣчей до прошлаго столѣтія служилъ исключительно пчелиный воскъ, потреблявшійся въ громадныхъ количествахъ средневѣковой католической церковью и княжескими дворами, а также болѣе дешевое сало, которое впрочемъ вслѣдствіе своей липкости, непріятнаго запаха и низкой точки плавленія представляетъ матеріаль плохого достоинства. Съ середины прошлаго столѣтія для свѣчей стали употреблять спермацетъ, но благодаря дороговизнѣ такія свѣчи не имѣли широкаго распространенія. За то, начиная съ 30-хъ годовъ, *стеариновая кислота*, а съ 50-хъ *парафинъ* дали прекрасный матеріаль для свѣчнаго

производства. Матеріалы эти все таки настолько дороги, что освѣщеніе свѣчами обходится въ 20 разъ дороже керосиноваго.

Величайшій изъ свѣчныхъ заводовъ „Princes Patent Candle-Company“ изготовляетъ ежегодно 7000 тоннъ параффиновыхъ и 3000 тоннъ стеариновыхъ свѣчей. Саксонско-тюрингенскіе параффиновые заводы выработали въ 1896 году 6750 тоннъ параффиновыхъ и „композиціонныхъ“ свѣчей, причемъ одинъ Рибековскій заводъ въ Вебау, являющийся наиболее крупнымъ заводомъ въ Германіи, одинъ выработалъ болѣе 5000 тоннъ свѣчей. Въ Гамбургѣ также имѣется цѣлый рядъ заводовъ стеариновыхъ свѣчей. Въ наиболее совершенномъ состояніи производство стеариновыхъ свѣчей находится теперь, какъ и раньше во Франціи, доставляющей и въ настоящее время на нѣмецкіе заводы наилучшіе аппараты. Въ Россіи въ 1897 г. на 82 заводахъ было выработано 94,000 пуд. салныхъ свѣчей на 432,000 рублей, а на 16 заводахъ— $1\frac{1}{2}$ мил. пудовъ стеариновыхъ свѣчей на сумму болѣе 9 мил. рублей. Кроме того на 203 заводахъ было изготовлено 387,000 пуд. восковыхъ свѣчей, стоимостью около 11 мил. рублей.

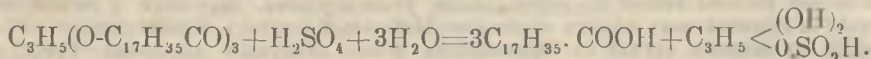
Шеврель, занимавшійся изслѣдованіемъ жировъ и Гей-Люссака взяли еще въ 1825 году патентъ на изготовленіе свѣчей изъ жирныхъ кислотъ, причемъ жиры обмыливались натровымъ щелокомъ, но собственно изобрѣтателемъ стеариновыхъ свѣчей слѣдуетъ считать Де-Милли, который въ 1831 году предложилъ обмыливать жиры вмѣсто натроваго щелока болѣе дешевой известью. По его способу жиры нагреваютъ въ открытыхъ котлахъ съ взятымъ въ избытокъ известковымъ молокомъ, полученное нерастворимое известковое мыло разлагаютъ сѣрной кислотой, расплавленные жирныя кислоты отдѣляютъ отъ гипса, и по застываніи ихъ, подвергаютъ прессованію, причемъ получается 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 году понизить потребное для обмыливанія жира количество ѣдкой извести съ теоретическихъ 12% до 2% (считая на весь жир); для этого онъ предложилъ вести обмыливаніе въ мѣдныхъ автоклавахъ. При температурѣ 170—180° (8—10 атмосферъ) для обмыливанія требуется весьма незначительное количество извести, причемъ 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. Водяной слой содержитъ почти исключительно глицеринъ, который можетъ быть легко полученъ изъ него. Если вести обмыливаніе при температурѣ выше 200 градусовъ, т. е. при 15—20 атмосферахъ давленія, то жиръ обмыливается одной водой, но при этомъ необходимо весьма тщательно регулировать температуру, чтобы избѣжать разложенія жировъ, причемъ обмыливаніе иногда не доходитъ до конца и кромѣ того легко разлагается глицеринъ; вслѣдствіе этого предпочитаютъ вести обмыливаніе не одной водой, а съ прибавкой 1—2% извести или часто берутъ вмѣсто извести магнезію, которая хорошо обмыливается и легко можетъ быть удалена впослѣдствіи въ видѣ растворимой сѣрнокислой соли. Само собою разумѣется, что, благодаря меньшей величинѣ молекулярнаго вѣса, магнезіи для обмыливанія требуется менѣе, чѣмъ извести.

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*. Перегонка съ паромъ производится безъ примѣненія вакуума; водяной паръ понижаетъ точку кипѣнія кислотъ, понижая парціальное давленіе

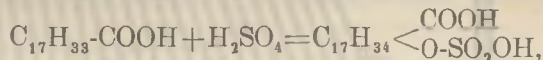
ихъ; благодаря своей большой теплоемкости онъ вноситъ въ кипящія жирныя кислоты большое количество тепла и кромѣ того уменьшаетъ перегрѣваніе горячихъ стѣнокъ перегоннаго куба. Благодаря перегонкѣ можно получать совершенно безцвѣтныя чистыя кислоты изъ нечистаго жира, такъ что всеобщее введеніе перегонки кислотъ съ водянымъ паромъ представляетъ существенный шагъ впередъ въ производствѣ свѣчей.

Есть и другой способъ обмыливанія, предложенный Вильсономъ въ 1842 году, а именно *обмыливаніе стѣрной кислотой*. Крѣпкая стѣрная кислота на холоду почти не дѣйствуетъ на жиры, но при нагрѣваніи легко разлагаетъ ихъ на жирныя кислоты и глицеринѣрную кислоту:



По этому уравненію для разложенія 100 частей жира требуется 11 частей стѣрной кислоты. Но можно ограничиться обработкой съ 4% стѣрной кислоты, если вести обмыливаніе при 120°, а при высшей температурѣ требуется еще меньшее количество стѣрной кислоты, такъ что послѣдняя въ сущности только начинаеть распаденіе 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 вслѣдствіе обугливанія остатковъ животныхъ тканей стѣрной кислотой; при слишкомъ высокой температурѣ стѣрная кислота дѣйствуетъ и на кислоты, образуя довольно постоянныя сульфокислоты, глицеринъ же отчасти разлагается.

Въ особенности важнымъ является то измѣненіе, которое претерпѣваетъ олеиновая кислота; какъ ненасыщенная кислота, она съ SO_4H_2 даетъ эфирокислоту—оксистеарин-стѣрную кислоту:



а оксистеарин-стѣрная кислота, при нагрѣваніи съ водой, разлагается на стѣрную кислоту и оксистеариновую $C_{17}H_{34}(OH)-COOH$, которая при слѣдующей затѣмъ перегонкѣ распадается на воду и твердую *изоолеиновую* кислоту $C_{17}H_{33}-COOH$ съ т. плав. 44°. Кромѣ того образуются еще и другіе жидкіе и твердые продукты—лактоны (ангидриды оксикислотъ) и углеводороды неизвѣстнаго строенія.

При обмыливаніи стѣрной кислотой въ общемъ получается болѣеій 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 стѣрной 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 стѣрной кислотой мало принято на практикѣ, такъ какъ и свѣчной матеріалъ получается невысокаго достоинства и глицеринъ оказывается почти цѣликомъ разложеннымъ, но зато вводятъ обработку стѣрной 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—2% магнезін и небольшимъ количествомъ воды. По обмыливаніи содержимое котловъ

представляетъ легкій слой жирныхъ кислотъ, съ растворенными въ немъ магнезійей и нѣсколькими % необмыленного жира и подъ нимъ водный растворъ глицерина. Слой жирныхъ кислотъ освобождаютъ отъ магнезійи разбавленной сѣрной кислотой, промываютъ водой, сушатъ, затѣмъ нагреваютъ часть при 129—130° въ чугунныхъ сосудахъ съ 3% крѣпкой сѣрной кислоты въ 66° Б. и затѣмъ кипятятъ съ водой.

Вслѣдъ затѣмъ ведутъ перегонку съ водянымъ паромъ. Жирныя кислоты помѣщаютъ въ плоскіе мѣдные кубы въ количествѣ до 2-хъ тоннъ сразу; паръ изъ котловъ въ нѣсколько атмосферъ давленія, нагревается до 350° въ перегрѣвателѣ, представляющемъ систему чугунныхъ трубъ, лежащихъ внутри топки (причемъ 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. 143, стр. 323. 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— C_3H_4O и въ кубѣ остается около 2% черного пека.

Перегонъ, собирающійся въ мѣдныхъ пріемникахъ, переводятъ для кристаллизаціи въ оловянные или никелевыя чашки, стоящія въ холодильникахъ; застывшіе куски кислотъ около 5 кгр. вѣсомъ, завернутые въ салфетки, подвергаются холодному прессованію на гидравлическомъ прессѣ подѣ давленіемъ 250 до 300 атмосферъ, а затѣмъ горячему прессованію подѣ еще большимъ давленіемъ въ обогрѣваемыхъ 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.

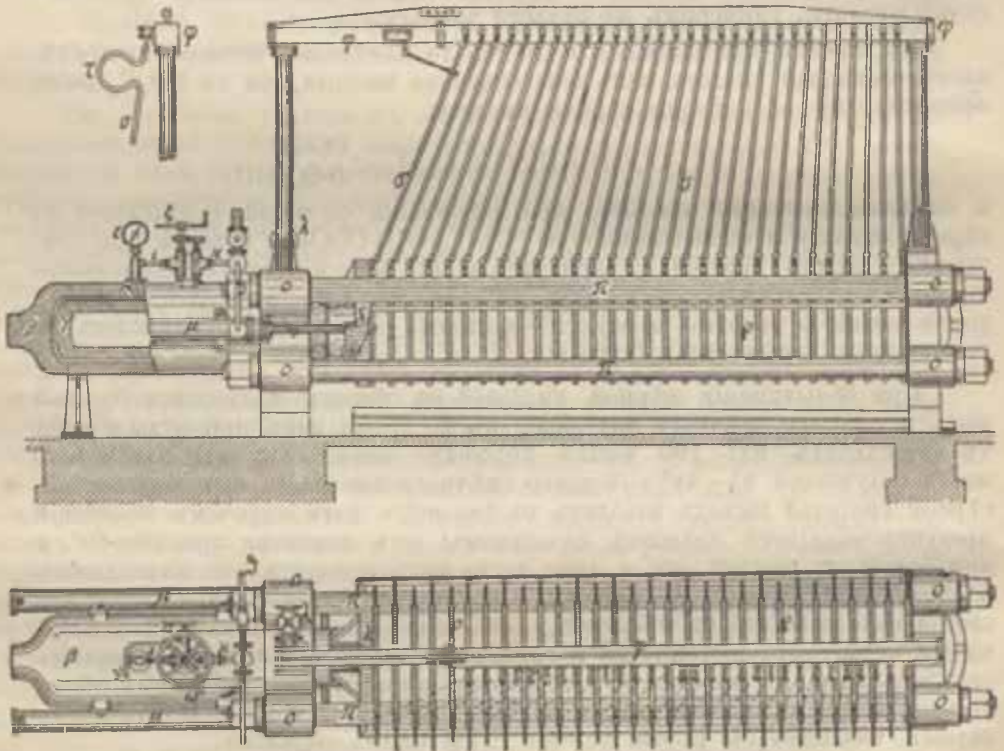


Рис. 139.

На рис. 139 изображенъ лежачій гидравлическій прессъ для стеарина (для холоднаго и горячаго прессованія) Вегелина и Гюбнера въ Галле. На прочномъ фундамѣнтѣ укрѣплена на четырехъ опанкахъ π прессовая рама $\sigma\sigma$. Лобъ пресса (см. стоячій прессъ на стр. 296)

лежить вправо; въ раму вставлены прессовальныя плитки ρ , которыя можно передвигать какъ вправо, такъ и влѣво; плитки эти снабжены выступами, которые налегаютъ на края верхнихъ четырехугольныхъ штангъ π . Между плитками закладываются стеариновыя плитки, заверну-
тая въ салфетки. Налѣво находится прессовой цилиндръ β изъ толстой литой стали (на верхнемъ рисункѣ часть стѣнокъ цилиндра удалена), внутри котораго движется взадъ и впередъ поршень γ съ прессовальной плитой δ , проходящій черезъ тщательно къ нему пригнанный сальникъ съ кожанымъ воротникомъ. Вода входитъ въ промежутокъ между поршнемъ и цилиндромъ (манометръ ϵ) черезъ ω τ α (вентиль ζ) и гонитъ поршень вправо, который выдвигаетъ при этомъ изъ стеариновыхъ плитокъ жидкую часть, стекающую внизъ въ сборный желобъ. Для горячаго прессованія прессовальныя плитки дѣлаютъ полыми и пропускаютъ въ нихъ паръ изъ паровой трубы ϕ (вентиль λ) по мѣднымъ трубкамъ σ σ ; трубки эти снабжены петлеобразными выгибами τ , благодаря чему онѣ могутъ слѣдовать за передвиженіемъ плитокъ.

Въ стоячихъ гидравлическихъ прессахъ по прекращеніи давленія поршень пресса опускается внизъ отъ собственной тяжести; въ лежачихъ же онъ отходитъ назадъ подѣ гидравлическимъ давленіемъ. Когда масло перестаетъ уже вытекать изъ подѣ пресса, то воду, производившую давленіе, перепускаютъ (поворачивая вентиль ζ) по трубкамъ χ θ въ оба боковые цилиндра μ , поршни которыхъ при помощи штанги ν оттягиваютъ назадъ прессовальную плиту δ .

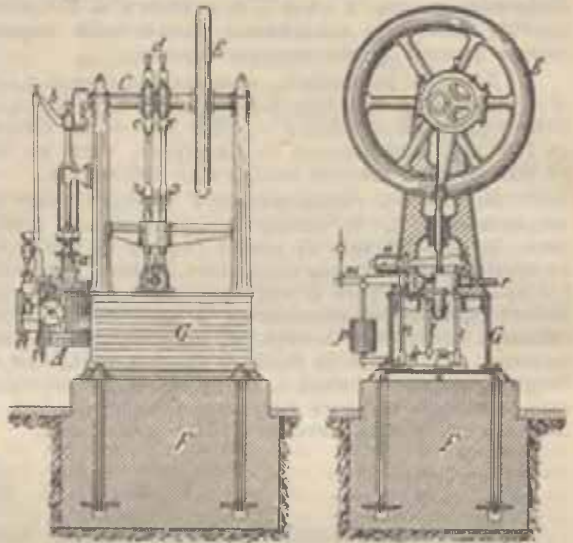


Рис. 140.

Вода накачивается при помощи нагнетательнаго насоса; такой насосъ изображенъ на рис. 140 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 съ всасывающими трубами l (съ 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 соответственной нагрузкой o . Поршни обоихъ насосовъ имѣютъ различный діаметръ; сначала они работаютъ оба одновременно и быстро поднимаютъ вверхъ прессовой поршень; но когда достигнуто известное давленіе, напр. 50 атмосферъ, то большій насосъ останавливаются и оставляютъ работать меньшій, который медленно и постепенно повышаетъ давленіе до назначеннаго предѣла, напр. 300 атмосферъ. Для автоматическаго разъединенія обоихъ насосовъ служатъ рычажныя приспособленія m и n . Когда въ напорной трубѣ r устанавливается опредѣ-

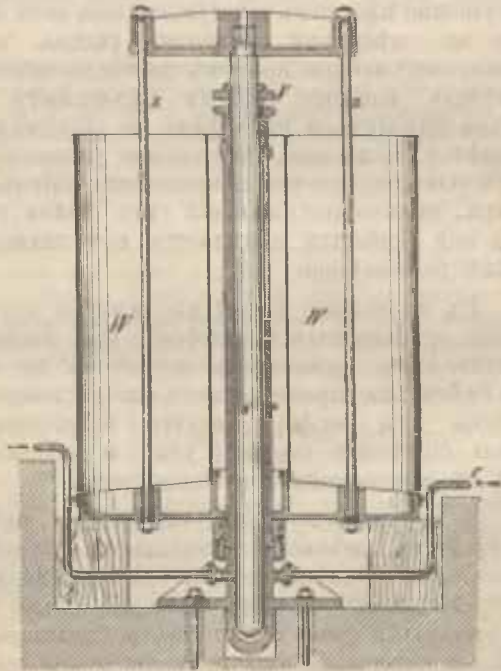


Рис. 141.

ленное давленіе, то штанга і отодвигается внизъ, причеиъ рычагъ К открываетъ всасывающій вентиль въ *l*, вслѣдствіе чего насосъ, хотя и продолжаетъ работать, но холостымъ ходомъ. Тоже самое происходитъ, когда аккумуляторы достигаютъ своего наивысшаго положенія, вслѣдствіе натягиванія цѣпи у *m* и штанги *и*. Когда вслѣдствіе вытеканія масла изъ прессы 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 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.

Во многихъ гидравлическихъ прессахъ между насосомъ и прессомъ вставляется еще *аккумуляторъ*, т. е. напорный резервуаръ (рис. 141). Вода, нагнетаемая насосомъ, входитъ въ него съ правой стороны по трубѣ *г* и выходитъ съ лѣвой, направляясь въ прессъ; при этомъ она поднимаетъ поршень *з*, двигающійся вверхъ и внизъ въ цилиндрѣ *т* и проходящій черезъ весьма тщательно сдѣланный сальникъ *У* съ кожанымъ воротникомъ. Вмѣстѣ съ поршнемъ поднимается и крестовина, къ которой при помощи штангъ *з* прикрѣпленъ объемистый ящикъ *W*, въ который помѣщаются 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 сѣченіи въ 255 кв. сант. должна составлять 76.500 килограммъ.

С В Ъ 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 должны образовываться не особенно глубокой 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 серединѣ свѣчи и сгорать одновременно со свѣчей. Если она, постепенно удлиняясь, попадаетъ 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 выдается изъ пламени, то сгораніе ея происходитъ вполнѣ равномерно.

Въ настоящее время для свѣчей изготовляются исключительно сгибающіяся въ сторону при горѣніи 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. 142 пламя свѣчи не симметрично; оно требуетъ свѣчнаго матеріала съ высокой точкой плавленія; чѣмъ выше точка плавленія, тѣмъ правильнѣе горитъ свѣча и менѣе оплываетъ и тѣмъ поэтому лучше свѣчной матеріаль. Для салыныхъ свѣчей напротивъ примѣняются скрученные фитили, съ которыхъ отъ времени до времени приходится снимать щипцами нагаръ.

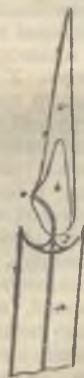


Рис. 142

Парафинъ даетъ больше свѣта, чѣмъ содержащая кислородъ стеариновая кислота, а эта послѣдняя—больше чѣмъ сало, въ составъ котораго входитъ глицеринъ. Изъ нафтalina или другихъ богатыхъ содержаниемъ углерода веществъ нельзя изготовлять свѣчей, такъ какъ послѣднія издавали бы сильную копоть, а также запахъ. Парафиновая свѣча уступаетъ стеариновой въ томъ отношеніи, что передъ плавленіемъ она размягчается. Наиболѣе цѣнными свѣчами являются восковыя и церезиновыя.

Приготовленіе свѣчей. Какъ стеариновыя, такъ и парафиновыя свѣчи, выливаются въ особыхъ машинахъ, которыя представляютъ рядъ формъ, соединенныхъ въ батарею; копической конецъ формы обращенъ внизъ, по серединѣ же формы проходитъ свѣтильня, запирающая снизу выходное отверстіе формы; свѣтильня эта сматывается съ расположенной внизу шпулки. Передъ заливаніемъ свѣчного матеріала въ формы, послѣднія прогрѣваютъ снаружки паромъ, послѣ же литья ихъ охлаждають холодной водой. При извлеченіи всей батареи свѣчей изъ формъ, новая часть свѣтильни, сматываясь со шпулки, втягивается въ пустую форму и потому возможно немедленно приступить къ литью новой партіи свѣчей. Готовыя отлитыя свѣчи отрѣзываютъ отъ свѣтильни, обравниваютъ концы ихъ и обыкновенно еще полируютъ суконками.

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 также при изготовленіи парафиновыхъ свѣчей въ большинствѣ случаевъ прибавляютъ 1—2% стеарина; такъ называются „композиціонныя“ свѣчи, изготовляемые въ Вебау, состоятъ изъ $\frac{2}{3}$ парафина и $\frac{1}{3}$ наилучшаго стеарина. Чистыя стеариновыя свѣчи имѣютъ точку плавленія около 54° (въ рѣдкихъ случаяхъ т. пл. доходить до 58°); парафиновыя свѣчи плавятся также при 54°, а иногда и выше; съ меньшей чѣмъ въ 50° точкой плавленія парафиновыхъ свѣчей не готовятъ. Наоборотъ стеарины съ т. пл. 50°—46° служатъ матеріаломъ для изготовленія довольно доброкачественныхъ стеариновыхъ свѣчей второго и третьяго сорта. Смѣси стеарина и парафина плавятся ниже, чѣмъ сами составныя части; смѣсь, употребляемая для композиціонныхъ свѣчей, плавится около 48°—50°. 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 шпуръ, вакштокъ, готовятъ, протягивая свѣтильню черезъ расплавленный воскъ и затѣмъ черезъ пластинку съ отверстіями увеличивающагося діаметра; кромѣ того ихъ можно еще готовить продавая воскъ черезъ мундштуки.

Для изготовленія окрашенныхъ свѣчей обыкновенно окрашиваютъ всю массу, тянутыя же свѣчи красятъ только съ поверхности; для краснаго цвѣта употребляется альканна, для зеленаго—Бременская зелень или хлорофиллъ; кромѣ того для окраски примѣняются всевозможныя, растворимые въ спирту и болѣе или менѣе устойчивыя на свѣту, смоляныя пигменты, какъ напр. хинолиновая желть, прочная желть (Echtgelb), озонъ (родаминъ), спиртовая снѣдь, нигрозинъ. Не растворимыя красящія вещества значительно понижаютъ силу свѣта свѣчи.

Примѣненіе олеиновой кислоты. Получающійся при фабрикаціи стеариновыхъ свѣчей въ видѣ отброса *олеинъ*, т. е. олеиновая кислота, примѣняется въ мыловаренномъ производствѣ (мыло изъ олеина). Наилучшій олеинъ получается при обмываніи жиромъ известую въ автоклавахъ, но олеинъ такого происхожденія въ настоящее время имѣется въ весьма небольшихъ количествахъ. Олеинъ же представляющій отбросъ отъ кислотъ, подвергшихся перегонкѣ, содержитъ примѣсь большаго или меньшаго количества неподвергающихся омыленію парафиновъ. Въ виду большаго спроса на свѣчи переработка олеиновой кислоты на твердыя кислоты можетъ представлять серьезный техническій интересъ; такая переработка можетъ быть произведена не только при помощи крѣпкой стѣрной кислоты, но и посредствомъ нагреванія съ хлористымъ цинкомъ до 180° и послѣдующей затѣмъ перегонкой, при чемъ получаютъ въ видѣ твердыхъ продуктовъ изоолеиновую кислоту и стеаролактонъ, ангидридъ одной изъ β -оксистерариновыхъ кислотъ. Можно также обработать олеиновую кислоту бромомъ или хлоромъ и затѣмъ возстановить въ стеариновую

кислоту, или наконецъ прибѣгнуть къ сплавленію олеиновой кислоты съ ѣдкимъ натромъ, причемъ получаются пальмитиновая и укусовая кислоты:



Г л и ц е р и н ъ .

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 1881 году, благодаря работамъ по прорытію Панамскаго канала, цѣна за 100 кгр. глицерина быстро поднялась съ 70 до 250 франковъ (въ настоящее время 100 кгр. глицерина стоятъ 80—120 марокъ). Въ виду этого въ настоящее время глицеринъ нерѣдко получаютъ, какъ главный продуктъ (помимо мыловареннаго и свѣчного производства) путемъ обмыливанія жировъ въ автоклавахъ, получающіяся же при этомъ въ видѣ побочнаго продукта жирныя кислоты поступаютъ на свѣчные и мыловаренные заводы.

Въ торговлѣ встрѣчаются три сорта сырого глицерина: наилучшій— „сапонификаціонный“ глицеринъ, получающійся при обмыливаніи жировъ въ автоклавахъ, „дестилляціонный“ глицеринъ—при обмыливаніи жировъ сѣрной кислотой и наконецъ глицеринъ изъ мыловареннаго производства, добываемый изъ нижнихъ мыловаренныхъ щелоковъ. Глицеринъ, встрѣчающійся въ перебродившихъ жидкостяхъ, напр. въ бардѣ, не извлекается изъ послѣдней и теряется даромъ. Общее количество добытаго въ 1891 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 соотвѣтственно, Германіи—въ 5000 и 2000 тоннъ. Въ 1898 году въ Германію было ввезено 8000 тоннъ сырого глицерина и вывезено 4400 тоннъ очищеннаго глицерина, главнымъ образомъ въ Южную Африку.

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.

Чистый глицеринъ представляетъ собой очень густую жидкость удѣльнаго вѣса 1,265 при 15°—(30°Б.), весьма сладкаго вкуса, смѣшивающуюся 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 вакуумъ, или съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ при 200—250°, то онъ перегоняется безъ разложенія. При очень низкой температурѣ, онъ иногда закристаллизовывается въ твердые, напоминающіе сахаръ, кристаллы съ т. плав. 22°, но образованіе этихъ кристалловъ происходитъ съ большимъ затрудненіемъ и кромѣ того они слишкомъ расплывчаты, вслѣдствіе чего кристаллизація не можетъ быть примѣнена для очистки глицерина.

Получающійся при обмыливаніи въ автоклавахъ водный растворъ глицерина съ содержаниемъ 10—20% глицерина нейтрализуютъ известью или сѣрной кислотой и затѣмъ выпариваютъ при возможно низкой температурѣ до 26—28° Б. въ вакуум-аппаратахъ, напо-

минающихъ выпарные аппараты сахарнаго производства. 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, сопряжено съ большими трудностями, благодаря большому содержанию растворенныхъ солей и присутствію свободной щелочи. Щелокъ сперва выпариваютъ сухимъ паромъ въ желѣзныхъ котлахъ до 34°Б., спускаютъ жидкость съ выдѣливагося слоя солей, нейтрализуютъ сѣрной кислотой, опять сгущаютъ и затѣмъ фильтруютъ. Въ обоихъ случаяхъ получается продажный сырой глицеринъ плотностью въ 26—28°Б.

Очистка сырого глицерина начинается съ удаленія находящихся въ растворѣ жидкихъ кислотъ. Сырой глицеринъ разбавляютъ до 20°Б. и кипятятъ долгое время съ нѣкоторымъ количествомъ известковаго молока, пока не осадятъ 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. Глицеринъ въ 20°Б. наливается въ мѣдный кубъ (рис. 143, Гекманъ, Берлинъ); паръ, перегрѣтый до 220—300° въ перегрѣвателѣ *a*, поступаетъ черезъ трубу *b* въ глицеринъ; кромѣ того кубъ сильно прогревается газами, отходящими изъ топки.

Отгоняющійся съ водяными парами глицеринъ подвергается сгущенію въ рядѣ цилиндрическихъ приемниковъ *c, d, e, f*; первые изъ нихъ поддерживаются въ горячемъ состояніи, остальные же охлаждаются. При такомъ фракционированномъ охлажденіи часть глицерина, сгущающаяся въ первыхъ приемникахъ, является въ безводномъ состояніи, послѣдній же погонъ, собирающійся въ холодильникѣ *g*, представляетъ слабый растворъ глицерина. Въ послѣднее время Гекманомъ взятъ патентъ на еще лучший аппаратъ, въ которомъ глицеринъ подвергается перегонкѣ съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ и одновременно подъ уменьшеннымъ давленіемъ, благодаря чему температура кипѣнія глицерина падаетъ до 180° и ниже. Перегонъ поступаетъ въ приемникъ съ надставленной капсельной колонной, въ которой температура поддерживается на 80°; въ этой колоннѣ большая часть глицерина сгущается въ безводномъ состояніи. За колонной слѣдуетъ холодильный змѣвикъ, въ которомъ сгущается оставшая часть глицерина вмѣстѣ съ водой.

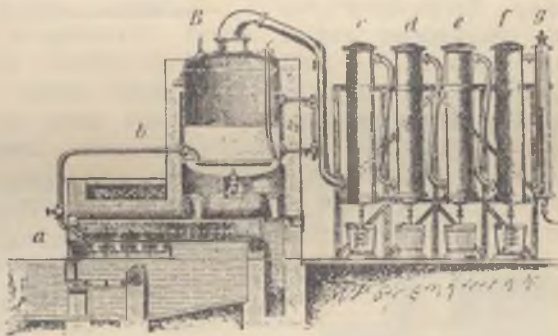


Рис. 143.

Въ кубѣ остается масса, состоящая изъ солей и осмолившихся полиглицеридовъ. Перегонъ 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. Водянистый перегонъ подвергается сгущенію въ вакуум-аппаратахъ до полученія безводнаго глицерина.

Къ глицерину, идущему на приготовленіе динамита, предъявляются слѣдующія требованія: уд. вѣсъ его долженъ быть не менѣе 1,262, далѣе въ немъ должны отсутствовать CaO , SO_4H_2 и хлоръ (общее количество золы не должно превышать 0,1%) и серебряный растворъ не долженъ имѣть возстановляться. Если глицеринъ былъ приготовленъ изъ жировъ, составлявшихъ отбросъ, то въ немъ можетъ содержаться нѣкоторое количество триметиленгликоля $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$, 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 неразрѣшае-

мая закономъ) къ бродильнымъ напиткамъ въ качествѣ сладкаго, не подвергающагося броженію, экстрактивнаго вещества; какъ консервирующая подмѣсь къ варенью; какъ не высыхающая подмѣсь въ краскахъ, употребляющихся для печатанія и въ сапожной ваксѣ; въ смѣси съ водою для наполненія газовыхъ часовъ, такъ какъ такая смѣсь мало испаряется и не замерзаетъ; какъ прибавка къ мыламъ и мазямъ для приданія мягкости кожѣ; какъ составная часть массы для типографскихъ валиковъ и какъ напорная жидкость въ гидравлическихъ машинахъ.

Красящія вещества.

Красящія вещества или пигменты представляют собой такія вещества, которыя отражаютъ или пропускаютъ 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 сѣрнистой мѣди изъ синихъ и фіолетовыхъ лучей, красное же мѣдное стекло пропускаетъ лишь одни красные лучи. Изслѣдованіе „спектра поглощенія“ можетъ дать весьма существенныя указанія для различенія красящихъ веществъ.

Рис. 144 представляетъ спектръ поглощенія кобальтоваго стекла (Vogel, Spectralanalyse); полоса 2 представляетъ спектръ поглощенія свѣтлаго, а полоса 3—спектръ поглощенія темноокрашеннаго кобальтоваго стекла; полосы же 1 и 4 представляютъ графику спектральныхъ полосъ 2 и 3-ей. Вертикальныя линии G, F, b, E и т. д. представляютъ темныя линии солнечнаго спектра.

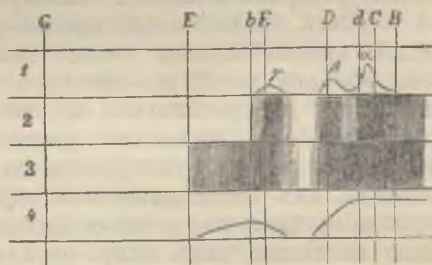


Рис. 144.

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; всего менѣе измѣняются цвѣта при ацетиленовомъ освѣщеніи. Если приходится вести крашеніе при электрическомъ освѣщеніи (вольтовой дуги), то необходимо устранить излишекъ его голубыхъ лучей, пропуская этотъ свѣтъ сквозь желтоватое стекло. При разсматриваніи черезъ пластинку краснаго мѣднаго стекла такихъ тѣлъ, которыя не отражаютъ соответственныхъ 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. Точно также кораллинъ, хризоидинъ, метилъ-фіолетъ отражаютъ фіолетовый или зеленый цвѣтъ съ металлическимъ блескомъ, а индиго-тинъ въ твердомъ состояніи имѣетъ красный отблескъ. Нѣкоторыя цвѣтныя вещества обнаруживаютъ въ растворѣ великолѣпную флуоресценцію,

которая может проявиться и въ окрашенныхъ ими тканяхъ, въ особенности въ шелковыхъ. Щелочной растворъ флуоресцеина, кажется въ проходящемъ свѣтѣ прозрачнымъ и буровато-краснаго цвѣта, а въ отраженномъ—не прозрачнымъ и травянисто-зеленаго цвѣта; то-же самое, хотя и въ болѣе слабой степени, наблюдается и у озина. Далѣе, флуоресценція наблюдается въ растворахъ хлорофилла и сѣрноокислаго хирина, у кристалловъ двойныхъ платиносинеродистыхъ солей, въ урановомъ стеклѣ и т. д.

Всѣ цвѣтныя вещества кажутся болѣе свѣтлоокрашенными въ томъ случаѣ, когда они превращены въ мельчайшій порошокъ, такъ какъ порошокъ отражаетъ много блага свѣта; прозрачное безцвѣтное стекло, мелко истолченное, представляетъ непрозрачный порошокъ. Вещества, проявляющія окраску лишь при определенныхъ физическихъ условіяхъ, напримѣръ въ слѣдствіе интерференціи, какъ перламутръ, не относятся къ красящимъ веществамъ.

Примѣненіе красящихъ веществъ.

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, мыль, маселъ, стеарина и воска; типографскія и литографскія краски; краски для чернилъ, 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 пигменты. Чтобы имѣть возможность употребить для крашенія нерастворимыя красящія вещества, ихъ необходимо или обратитъ предварительно въ растворимыя соединенія, какъ напр. синее индиго, или же осаждаютъ ихъ изъ растворовъ прямо на ткани, какъ напр. берлинскую лазурь. Для печатанія тканей служатъ главнымъ образомъ тѣ красящія вещества, которыя употребляются и для сплошнаго крашенія, но можно также съ помощью клейкихъ веществъ фиксировать на тканяхъ и нерастворимыя вещества, какъ ультрамаринъ.

Для окраски бумаги и печатанія обоевъ употребляются какъ растворимыя, такъ и нерастворимыя красящія вещества; въ однихъ случаяхъ красятъ „бумажную массу“, примѣшивая къ ней красящее вещество еще въ голландерѣ, въ другихъ же случаяхъ краску намазываютъ или печатаютъ на одной сторонѣ готоваго уже листа бумаги.

Въ качествѣ малярныхъ красокъ служатъ нерастворимыя въ водѣ и способныя сопротивляться дѣйствию свѣта и воздуха *минеральныя краски*, каковы: киноварь, желѣзныя краски—мумія, умбра и т. д., свинцовыя бѣлила и органическія лаковыя краски, нерастворимыя въ водѣ соединенія органическихъ красящихъ веществъ съ металлическими окислами, какъ напр. карминовый лакъ, представляющій собой соединеніе кошенильной краски съ глиноземомъ. Такъ какъ эти краски не растворимы, то ихъ необходимо превращать въ мельчайшій порошокъ. Ихъ растираютъ съ водой, масломъ или воднымъ растворомъ клея, въ слѣдствіе чего и различаютъ водяныя, масляныя и клеевыя краски; онѣ примѣняются какъ

въ живописи, такъ и въ декоративномъ искусствѣ, для штукатурки стѣнъ, для масляной грунтовки или покраски и т. д.; при примѣненіи ихъ на стѣнахъ, покрытыхъ известью, можно брать только такія краски, которыя устойчивы по отношенію къ ѣдкой извести. Для живописи пастелью, эти краски употребляются въ сухомъ видѣ, въ видѣ карандашей.

Для лаковъ, стеарина и парафина употребляются лишь такія красящія вещества, которыя растворяются въ спиртѣ или жирахъ, какъ напримѣръ основныя анилиновыя краски; число такихъ красокъ, растворимыхъ и способныхъ противостоять дѣйствию свѣта, невелико. Краски для мылъ должны быть растворимы и устойчивы по отношенію къ щелочамъ. Въ особую рубрику необходимо поставить краски для стеклянныхъ и фарфоровыхъ издѣлій, окиси тяжелыхъ металловъ и нѣкоторые чистые металлы, которые съ расплавленнымъ стекломъ сплавляются въ окрашенные силикаты или же въ металлическомъ видѣ растворяются въ стеклѣ, вызывая его окраску (смотри стекло и фарфоръ).

При техническомъ примѣненіи красокъ прежде всего обращается вниманіе на ихъ *прочность*. Почти все минеральныя краски, но за то очень немногія органическія, являются устойчивыми по отношенію къ дѣйствию свѣта и воздуха. Прочными на водѣ и на мылѣ называются такія краски (для крашенія тканей), которыя не смываются ни водой, ни мыломъ; окраска, не выдерживающая смыванія, обыкновенно не имѣетъ никакой цѣны. Прочной на кислотахъ называется краска, которая не измѣняется при дѣйстви разведенныхъ кислотъ; прочной на щелочи, называется та, которая не измѣняется при дѣйстви раствора соды или разведенныхъ щелочей, и, наконецъ, прочной къ валянію называется такая краска, которая не измѣняется отъ „валянія“, т. е. толченія съ растворами мыла или соды. Лишь очень немногіе пигменты, какъ синее индиго и красный ализаринъ, одновременно прочны на свѣту, на мылѣ и на кислотѣ; почему онѣ и цѣнятся гораздо выше, чѣмъ розанилиновые пигменты, эозины, кислотные и хлопчато-бумажные пигменты, которые, правда, очень красивы, но вмѣстѣ съ тѣмъ очень чувствительны къ дѣйствию свѣта.

Большинство металлическихъ красокъ, свинцовыя бѣлила, все мѣдныя краски и т. д., а также содержащія мышьякъ анилиновыя краски—*ядовиты*; даже не содержащій мышьяка фуксинъ бываетъ опасенъ, если его принять въ большомъ количествѣ. Въ Германіи запрещено закономъ окрашивать пищевые продукты всеми тѣми красками, которыя содержатъ Sb, As, Ba, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, U, Zn и Sn (за исключеніемъ совершенно не растворимыхъ BaSO_4 , Cr_2O_3 , HgS), а также гумми-гутомъ, кораллиномъ и шикриновой кислотой; точно такъ-же запрещено ими окрашивать дѣтскія игрушки. Все краски, содержащія мышьякъ, запрещено примѣнять для окраски ковровъ, мебельныхъ матерій, стѣнъ въ жилыхъ помѣщеніяхъ и платьевъ.

Все краски можно подраздѣлить на слѣдующія двѣ главныя группы: а) минеральныя краски и б) органическія краски; какъ тѣ, такъ и другія могутъ быть „естественными“ и „искусственными“. Искусственные органическіе пигменты называются каменноугольными, смоляными пигментами, такъ какъ они все добываются изъ каменноугольной смолы.

I. Минеральные краски.

Литт. Gentile, Farbenfabrication (Mineral-und Lackfarben). 1880.

Б ѣ л ы я.

Мѣлъ, CaCO_3 , встрѣчается массами въ природѣ, очищается отмучиваніемъ и находится въ продажѣ подъ названіемъ отмученнаго мѣла, вѣнскихъ бѣлизъ и т. д.; употребляется какъ водяная краска. Для масляныхъ красокъ онъ самъ по себѣ не годится, такъ какъ обладаетъ малою кроющей способностью. Измельченный известковый шпатель и гипсъ также служатъ, какъ бѣлизы краски.

Свинцовая бѣлила. Для полученія бѣлыхъ масляныхъ красокъ самымъ важнымъ матеріаломъ являются свинцовыя и цинковыя бѣлила. Первыя 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. Онѣ встрѣчаются въ продажѣ подъ названіями: *шифервейса*, *кремзервейса*, *перлоейса*, *Кельнскихъ*, *Мадебургскихъ бѣлизъ* и т. д.; весьма часто къ нимъ подмѣшаны тяжелый шпатель, мѣлъ, гипсъ и глина. Въ Россіи въ 1897 году на 47 заводахъ было изготовлено 485,000 пудовъ свинцовыхъ бѣлизъ на сумму 1½ мил. рублей; цинковыхъ бѣлизъ было изготовлено всего 1,750 пудовъ на 4-хъ заводахъ.

Способы добыванія ихъ слѣдующіе:

а) *Голландскій способъ*. Свинцовыя 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 лошадинаго навоза или въ вышелоченную одубину. Уксусная кислота медленно испаряется и образуетъ уксусно-свинцовыя соли, которыя 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 бѣлизъ.

б) *Нѣмецкій способъ* состоитъ въ томъ, что согнутые подъ угломъ свинцовыя листы раскладываютъ на деревянныхъ рѣшетинахъ въ большихъ камерахъ, куда проводятъ пары уксусной кислоты и углекислоту; первыя получаютъ нагрѣваніемъ въ мѣдныхъ кубкахъ разведенной уксусной кислоты, а вторыя—сжиганіемъ кокса. По истеченіи 8—10 недѣль свинцовыя листы раздѣдаются, а дно камеры покрывается тонкимъ маслянистымъ слоемъ свинцовыхъ бѣлизъ. Въ случаѣ недостатка влаги полученный продуктъ можетъ стать зернистымъ и желтоватымъ. Какъ при голландскомъ способѣ, такъ и при нѣмецкомъ полученія бѣлила подвергаютъ отмучиванію, при чемъ уксусно-свинцовая соль растворяется, а металлическій свинецъ остается въ осадкѣ; зернистыя части бѣлизъ 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 (экстаурторы, губки для рта и носа).

в) По рациональному *французскому* или *мокрому* способу свинцовый глетъ растворяютъ въ уксусной кислотѣ до образованія основнаго уксусно-кислаго свинца (три эквивалента PbO и бѣше растворяются въ одномъ эквивалентѣ кислоты) и затѣмъ въ прозрачный растворъ этой соли пропускаютъ CO_2 ; средній уксуснокислый свинецъ остается въ растворѣ, а большая часть PbO выпадаетъ въ видѣ основнаго углекислой соли. Осадокъ отдѣляютъ фильтраціей, въ полученномъ фильтратѣ опять растворяютъ свинцовый глетъ, затѣмъ опять осаждаютъ CO_2 и т. д.; такимъ образомъ съ помощью небольшого количества уксусной кислоты можно приготовить большія количества углекислаго свинца. Послѣдній промываютъ и сушатъ; въ отмучиваніи и измельченіи его нѣтъ надобности. Свинцовыя бѣлила, полученные мокрымъ путемъ, обладаютъ меньшей кроющей способностью (благодаря большому содержанію углекислоты) и требуютъ больше масла при растираніи, чѣмъ бѣлила, полученныя сухимъ путемъ.

д) *Электролитическій способъ*. Берутъ свинцовые электроды проводятъ электрическій токъ черезъ жидкость, содержащую хлорноватокислый натрій и небольшое количество углекислаго натрія и одновременно пропускаютъ углекислый газъ. Свинецъ переходитъ въ растворъ и отъ Na_2CO_3 выпадаетъ въ видѣ углекислаго свинца.

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 кроются, 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 измелеченіи. 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.

Баритовыя бѣлила (blanc fixe) представляютъ осажденный сѣрно-кислый барій. Естественный тяжелый шпатъ, какъ-бы онъ ни былъ мелко истолченъ, не обладаетъ кроющей способностью; осажденный сѣрнокислый баритъ также мало пригоденъ для масляныхъ красокъ, но очень хорошъ для водяныхъ красокъ, напримѣръ для цвѣтной бумаги. Смѣсь сѣрнокислаго барія и сѣрнистаго цинка называется *литопономъ*; она получается осажденіемъ сѣрнокислаго цинка сѣрнистымъ баріемъ и часто примѣняется на практикѣ, такъ какъ прекрасно кроетъ и стоитъ недорого.

Красныя и буро-красныя минеральныя краски.

Киноваръ HgS . Прекрасную ярко-красную краску представляетъ высокоцѣнившаяся еще въ древности киноваръ, Cinnabaris, которая встрѣчается въ природѣ (горная киноваръ), 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 атомно-вѣсовыхъ количествъ ртути и сѣры въ вращающихся барабанахъ и возгонкой буровато-черной смѣси въ чугунныхъ ретортахъ; въ началѣ возгоняется сѣра, а затѣмъ въ видѣ волокнистыхъ кристалловъ красная киноварь, которая послѣ измелеченія въ порошокъ и обработки различными реагентами, какъ напримѣръ слабой азотной кислотой, значительно выигрываетъ въ яркости; 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 KOH и 400 частями воды при температурѣ въ 50° ; черезъ нѣсколько часовъ черная HgS внезапно или постепенно переходитъ въ свое ярко-красное видоизмѣненіе.

Сурикъ, Pb_3O_4 , Minium древнихъ — оранжево-краснаго цвѣта и менѣе яркъ, чѣмъ киноваръ, но онъ дешевле и весьма цѣнится за свою большую кроющую способность. Получается онъ осторожнымъ нагреваніемъ желтой, порошкообразной окиси свинца (мастикота, а не кристаллическаго свинцоваго глета); всего лучше годится для этого окись, получающаяся при добываніи нитриговъ (см. стр. 105). Осторожнымъ нагреваніемъ свинцовыхъ бѣлилъ можно получить сурикъ прекраснаго оранже-

ваго 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.

Желѣзная красная окись, Fe_2O_3 . Окись и гидратъ окиси желѣза встрѣчаются въ природѣ въ самыхъ разнообразныхъ видахъ въ смѣси съ глиной, въ видѣ желтой, бурой, красной *охры*, красного мѣла, нюрнбергской красной, неаполитанской краски, желѣзнаго сурика, красного болгоса и т. д. около Регенсбурга, въ Пассау, въ Италіи (откуда, послѣ обжиганія поступаетъ въ продажу подъ названіемъ *terra-di-sienna*). Искусственнымъ путемъ она получается, какъ побочный продуктъ, при добываніи дымящейся сѣрной кислоты; на многихъ фабрикахъ въ Англіи и въ Линденѣ (Ганноверъ) ее получаютъ (Англійская красная, Венеціанская красная) какъ главный продуктъ, накаливаніемъ въ муфельныхъ печахъ сѣрнокислаго желѣза (полученнаго обжиганіемъ колчедана), при чемъ выдѣляющіеся газы (SO_2 , SO_3) поглощаются желѣзомъ, по которому течетъ вода (смотри стр. 55). Она служитъ для дешевой покраски (какъ водяная, клеевая и рѣже масляная краска) желѣза, дерева, кораблей и т. д. служить для «глазирования» дерева; въ противоположность всѣмъ, другимъ землистымъ краскамъ она позволяетъ грунту просвѣчивать и употребляется также, какъ «палисандровая краска» для искусственной поддѣлки палисандроваго дерева.

Пятикислотная сурьма. Sb_2S_5 — получается осажденіемъ изъ соли Шлиппе ($Na_3SbS_4 + 9H_2O$) дѣйствіемъ сѣрной кислоты; служитъ для окраски и для одновременнаго вулканизированія каучука.

Желтыя минеральныя краски.

Хромовая желть, кромъ, $PbCrO_4$, средняя хромовосвинцовая соль, получается осажденіемъ раствора двухромовокислаго калия растворомъ уксуснокислаго или азотно-кислаго свинца или обработкой растворомъ двухромовокислаго калия сѣрнокислаго свинца, представляющаго отбросъ на красильныхъ фабрикахъ; вмѣсто $PbSO_4$ можно взять хлористый или основной углекислый свинецъ. Въ зависимости отъ температуры и состава растворовъ получаютъ 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. Азотнокислый 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*, хромоть, хромовая киноваръ представляетъ собой кристаллическую основную хромово-свинцовую соль ($PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$), которую можно получить, прибавляя концентрированнаго натроваго щелока или известковаго молока при температурѣ кипѣнія во время осажденія хромовой желти.

Кадміевая желть, CdS . Очень цѣнная дорогая краска, обладающая прекраснымъ желтымъ цвѣтомъ и употребляющаяся въ живописи акварелью и масляными красками и для туалетныхъ мылъ; отъ дѣйствія H_2S не чернѣетъ, какъ хромовая желть. *Сусальное золото*, SnS_2 , получается

нагрѣваніемъ оловянныхъ опилокъ съ ртутью, сѣрой и нашатыремъ; нашатырь и сѣрнистая ртуть улечучиваются, а двусѣрнистое олово остается въ видѣ золотисто-желтыхъ чешуекъ съ металлическимъ блескомъ. Оно употребляется для поддѣльной позолоты и бронзирования металлическихъ вещей, предметовъ украшенія, дерева, бумаги, а также при печатаніи тканей. Для той-же цѣли служатъ обладающіи металлическимъ блескомъ *бронзовыя* краски, поступающія въ продажу изъ Фюрта и Нюренберга, отбросы, получаемые при механической обработкѣ металловъ, которые перетираются съ масломъ и нагрѣваются въ желѣзныхъ котлахъ. При этомъ вслѣдствіе поверхностнаго окисленія металла появляются разнообразныя «побѣжалые цвѣта» желтые, красные, бурые, фіолетовые.

Синія и зеленыя минеральныя краски.

О самыхъ важныхъ синихъ минеральныхъ краскахъ, какъ ультрамаринъ, берлинская лазурь и шмальта мы говорили уже выше на стр. 134, 270 и 209.

Мѣдныя краски. Въ природѣ встрѣчаются: синий минералъ—*мѣдная горная лазурь* $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ и зеленый *малахитъ* $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, 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. Приготовленныя искусственнымъ путемъ (осажденіемъ) карбонаты, находятся въ продажѣ подъ названіемъ «*Брауншвейгской зелени*».

Въ теченіе уже 80 лѣтъ приготовляются разнообразныя водныя окислы мѣди и поступаютъ въ продажу подъ названіемъ *Бременской зелени* и *Бременской сини*. Растворы сѣрнокислой мѣди и поваренной соли (свободные 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 опредѣленныхъ 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 зелень употребляется въ качествѣ масляной краски для жалюзіи и деревянныхъ крышъ.

Ярь-мѣдianка, основная уксусно-кислая мѣдь. *Синяя французская ярь-мѣдianка* готовится слѣдующимъ образомъ: мѣдныя листы перекалдываютъ послойно скишими 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 мышьяковистой мѣди, $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Cu} + \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cu}$. Ее получаютъ, смѣшивая кипящіе растворы сѣрнокислой мѣди и мышьяковистаго патрія, затѣмъ подкисляютъ и даютъ отстояться; краска эта, хотя и обладаетъ прекраснымъ смарагдо-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, Cr_2O_3 , имѣетъ прекрасный зеленый цвѣтъ. Она представляетъ собой чистую окись хрома и получается прокаливаніемъ двуххромово-кислаго калия съ сѣрой

и послѣдующимъ затѣмъ выщелачиваніемъ, или же прокаливаніемъ хромовокислой закиси ртути и употребляется главнымъ образомъ для окраски стекла и фарфора. Для печатанія бумаги, бумажныхъ денегъ и тканей часто употребляется совершенно не измѣняющаяся отъ дѣйствія свѣта *Гюинетова зелень*, представляющая собой окись хрома съ небольшимъ содержаніемъ борной кислоты и получающаяся при умѣренномъ прокаливаніи двуххромово-кислаго 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.

Древняя *помпейская синь* есть известково-мѣдный силикатъ, а *веронская зелень*—глинистый желѣзный силикатъ.

Коричневые минеральные 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*. Mn_2O_4 , можно получить дѣйствіемъ раствора бѣзильной извести на осажденный углекислый марганецъ. Употребляемая для водяныхъ и масляныхъ красокъ кельнская умбра и касельскій или кельнскій бистръ состоятъ изъ землистаго бурога угля.

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 есть измельченная цинковая обманка.

II. Органическіе пигменты.

A. Естественные органическіе пигменты.

Органическіе пигменты, находящіеся въ готовомъ видѣ въ растеніяхъ и животныхъ, служатъ уже въ теченіе столѣтій, а нѣкоторыя даже въ теченіе тысячелѣтій, для окраски тканей. Примѣненіе ихъ въ послѣдніе 30 лѣтъ значительно уменьшилось влѣдствіе появленія искусственныхъ органическихъ пигментовъ. Въ настоящее время имѣютъ еще значеніе индиго и сандалъ, но первое начинаетъ терять свое значеніе (какъ это было лѣтъ 30 тому назадъ съ мареной), такъ какъ открытъ способъ готовить его чисто искусственнымъ путемъ.

Синіе пигменты.

Индиго естественное смотри стр. 335.

Синій сандалъ, камтешевое дерево, древесина *Haematoxylon camptochianum*, растущаго въ средней Америкѣ, буровато-краснаго цвѣта, съ запахомъ фіалокъ, привозится въ видѣ большихъ полѣнъ; кромѣ того изъ него готовятъ экстракты, нагрѣвая измельченную древесину съ водой и затѣмъ выпаривая экстрактъ въ вакуумъ-аппаратахъ. Значеніе синяго сандала для крашенія и печатанія тканей еще и въ настоящее время весьма велико.

Красноватый экстрактъ сянга сандала содержитъ *гематоксилинъ*, $C_{16}H_{14}O_6$, кристаллизующійся въ чистомъ видѣ безцвѣтнымъ, сладкаго вкуса, по реакціямъ близкій къ гидрохинону и легко окисляющійся въ присутствіи оснований. Продуктомъ окисленія является *гематенинъ*, $C_{16}H_{12}O_6$, представляющій собственно красящее вещество этого дерева; гематенинъ есть красноватый порошокъ съ зеленоватымъ металлическимъ блескомъ, растворяющійся въ щелочахъ съ интенсивнымъ синева-краснымъ цвѣтомъ; съ глиноземомъ даетъ синева-фіолетовый осадокъ, съ окисью мѣди—синій, а съ желѣзомъ и хромомъ—черные осадки, составляющіе такъ называемые красильные лаки. Окраска синимъ сандаломъ, закрѣпляемая протравами на волокнахъ ткани, состоитъ именно изъ этихъ гематениновыхъ лаковъ, и вообще лаковъ гематоксилина и другихъ продуктовъ окисленія послѣдняго. Крашеніе ведутъ или при помощи опилокъ дерева, которое предварительно было смочено водой и подверглось слабому броженію и окисленію, или при помощи экстрактовъ; цвѣтъ окраски можетъ получиться самый разнообразный (смотри крашеніе).

Красные пигменты.

Фернамбука, бразильское дерево, дерево различныхъ видовъ семейства *Caesalpinaceae*, привозится изъ Фернамбука, Бахіи, Лимы, а также и изъ Японіи; окрашено въ красный цвѣтъ. Въ немъ содержится безцвѣтное 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 и превращается въ бразеленинъ, $C_{16}H_{12}O_5$, дающій съ глиноземомъ голубовато-красный, а съ хромомъ сѣрва-бурый лакъ. Пигментъ этотъ похожъ на красный ализаринъ, но менѣе проченъ, чѣмъ послѣдній и вообще въ значительной степени вытѣсненъ искусственными пигментами. *Сандальное* дерево, привозимое изъ Ост-Индіи, близко по свойствамъ къ фернамбуковому дереву: въ немъ содержится санталлинъ, $C_{15}H_{14}O_5$, спиртовая вытяжка котораго служитъ для приготовленія окрашенныхъ лаковъ, политуры для мебели и т. д.

Краппъ, марена, Rubia tinctorum, представляетъ собой кустарникъ, достигающій 1 метра высоты; онъ почти совершенно уступилъ мѣсто искусственному ализарину. Хотя онъ былъ извѣстенъ уже въ древности, но культура его была перенесена изъ Востока въ Европу только въ XVII столѣтіи. Впервые его стали культивировать во Франціи, при чемъ культура эта особенно разцвѣла 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 $C_{26}H_{25}O_{14}$, изъ которыхъ съ помощью процессовъ броженія или обработкой разведенными кислотами извлекаютъ вмѣстѣ съ другими красящими веществами наиболѣе цѣнные пигменты: *ализаринъ* $C_{14}H_8O_2(OH)_2$ и *пурпуринъ* $C_{14}H_8O_2(OH)_3$, которые вполнѣ тождественны съ получаемыми искусственнымъ путемъ ді- и триоксантрахинономъ. Для крашенія примѣняютъ какъ молотые корни марены, заключающіе около 1% красящихъ веществъ, такъ и извлеченную изъ корней помощью процессовъ броженія смѣсь пигментовъ (крапповый цвѣтъ, гарансинъ).

Красильные лишайи. Лишайи бережья Средиземнаго моря и Канарскіихъ острововъ, какъ, напримѣръ, *Roccella tinctoria*, *Lecanora*, доставляютъ пигментъ—*орсейл*. Заключающаяся въ этихъ лишаяхъ кислота, какъ, напримѣръ эритриновая кислота, $C_{26}H_{25}O_{14}$, при обработкѣ основаниями, даютъ продукты распадѣнія: эритритъ, $C_4H_6(OH)_4$, орселлеву кислоту, $C_6H_2(SH_2)(OH)_2COOH$ и орсинъ, $C_8H_5(SH_2)(OH)_2$; послѣдній подъ дѣйствіемъ амміака и воздуха медленно переходитъ въ окрашенный въ фіолетовый цвѣтъ *орсейлъ* $C_{25}H_{24}N_2O_7$ (?).

Лишайи помѣщаютъ въ слегка прикрытыхъ желѣзныхъ ящикахъ и обливаютъ растворомъ амміака (прежде—гнилой мочей съ известью) и затѣмъ, часто переѣшивая, предоставляютъ все дѣйствію амміака и воздуха въ теченіе нѣсколькихъ недѣль. Въ зависимости отъ продолжительности дѣйствія, температуры и т. д. пигментъ получается или красноватаго или же синева-фіолетоваго цвѣта. Въ продажу онъ 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 щелочноземельными 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 поташемъ и аммиакомъ и предоставленные дѣйствию воздуха при нѣсколько иныхъ условіяхъ, даютъ красящее вещество—лакмусъ, представляющей кислоту, окрашенную въ красный цвѣтъ, которая со щелочами образуетъ соли синяго цвѣта. Лакмусъ не употребляется для окраски тканей. *Персѳо* есть препаратъ изъ шотландскихъ лишавей, похожий на орсейль.

Сафлоръ, высушенные лепестки цвѣтовъ *Carthamus tinctorius*, привозимый изъ Египта, Испаніи и Остѣ-Индіи, содержитъ *картаминъ*, $C_{14}H_{16}O_7$, слабую кислоту, окрашивающую въ розовый цвѣтъ; раньше ее употребляли для крашенія шелка. Краска эта весьма чувствительна къ свѣту. *Шафранъ*, цвѣты *Crocus sativus*, содержитъ желтый глюкозидъ, при распаденіи выделяющей красный пигментъ *кроцинъ*; служитъ главнымъ образомъ въ качествѣ прянной приправы. *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 растения *Anchusa tinctoria*, содержитъ красный пигментъ 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 эгихъ веществахъ и при томъ весьма устойчивъ на свѣту.

Кошениль, краска животного происхожденія, въ прежнее время цѣнилась весьма высоко, какъ краска для шерсти. Красящее вещество добывается изъ кошенильнаго наѣвкомаго, *Coccus casti*, которое разводится чѣ Мексикѣ, и находится въ продажѣ въ видѣ кругловатыхъ зернышекъ. Въ наѣвкомомъ содержится около 10% *карминовой* кислоты, $C_{17}H_{18}O_{10}$, представляющей собой глюкозидъ, который отъ кислоты распадается на сахаристое вещество и карминную червьель $C_{11}H_{12}O_7$. Для крашенія берутъ растертыхъ въ порошокъ наѣвкомыхъ, изъ которыхъ вода извлекаетъ соединенія краснаго цвѣта; эти пигменты закрѣпляются на шерсти или въ видѣ глиноземнаго или оловяннаго лака. Продажный *карминъ* есть нерастворимое соединеніе кошенильнаго пигмента, содержащее известь и глиноземъ и богатое азотомъ; благодаря своему ярко-красному цвѣту, онъ весьма цѣнится живописцами, а также, какъ краска для косметикъ и кондиторскихъ товаровъ: растворяется въ аммиакѣ.

Другое наѣвковое, *Coccus lassa*, живущее на фikusахъ и мимозахъ въ Остѣ-Индіи, вызываетъ своими укулами выдѣленіе растеніемъ красной смолы, *гуммилака*, вытяжка изъ котораго растворомъ соды даетъ краску, похожую на карминъ, *лак-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 пигмента; сохранившіяся до настоящаго времени древнія ткани, окрашенныя въ пурпуръ, имѣютъ теперь синевато-фіолетовый цвѣтъ.

Ж е л т ы е п и г м е н т ы .

Фустикъ, желтое бразильское дерево, представляющей собой блѣдно-желтую древесину *Morus* и *Maclura tinctoria*, растущихъ въ Вестѣ-Индіи и Бразиліи, содержитъ *моринъ*, $C_{12}H_8O_5$ (?) и необладающей красящими свойствами *маклуринъ*, $C_{13}H_{10}O_6$. Первый даетъ съ глиноземомъ желтый лакъ, служитъ для окраски шерсти въ желтый цвѣтъ и какъ примѣсь къ синему сандалу для полученія черной краски, а также входитъ въ составъ другихъ смѣшанныхъ красокъ.—*Кверцитронъ* есть желтый порошокъ коры *Quercus tinctoria* сѣверной Америки, содержитъ пигментъ *кверцитринъ*, $C_{12}H_{22}O_{12}$, представляющей собой свѣтло-желтые листочки и распадающей при дѣйствиіи 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 ситце-печатаніи.

Грушка, *желтыя яблody*, *авишонскія зерна*, высушенные плоды различныхъ видовъ *Rhamnus*, встрѣчающихся на югѣ Европы, содержатъ ксанторамнинъ, распадающийся при дѣйствиіи кислотъ на изодульцитъ и *рамнетинъ* $C_{16}H_{12}O_7$. Послѣдній и есть настоящій пигментъ; онъ представляетъ собой лимонно-желтый, съ трудомъ растворяющийся порошокъ, даетъ при сплавленіи съ ѣдимымъ кали протокатеховую кислоту

$C_6H_3(OH)_2-COOH$ и обязанъ своимъ свойствомъ фиксироваться при помощи протравы существованію въ немъ двухъ, находящихся въ орто-положеніи гидроксильныхъ группъ. Отваръ грушки часто употребляется въ ситцепечатаніи; съ глиноземомъ и окисью олова онъ образуетъ весьма красивые желтые лаки, а съ окисью хрома—коричнево-желтый лакъ.

Bay, цerva, желтянка, (листья и стебли *Reseda luteola*), содержитъ *лутеолинъ*, $C_{15}H_{10}O_6$, при протравѣ съ алюминіевою солью красить въ прочный желтый цвѣтъ и употребляется для крашенія шелка.—*Куркума*, желтый корень, высушенный корень *Curcuma*, привозится изъ южной Азіи, содержитъ куркуминъ и отличается тѣмъ, что весьма прочно красить хлопчато-бумажныя ткани безъ протравы; употребляется также для краски 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, $C_{26}H_{34}O_5$, пигментъ оранжево желтаго цвѣта. Употребляется для окраски шелковыхъ и хлопчато-бумажныхъ тканей, при чемъ послѣднія красить безъ протравы; примѣняется также для окраски жировъ и лаковъ.—*Барбарисовый корень* содержитъ берберинъ, $C_{20}H_{17}NO_4$, который представляетъ собой единственную природную краску, обладающую (слабыми) основными свойствами; служить для покраски кожъ.

Katechu, кашу,—сгущенный экстрактъ различныхъ видовъ Остъ-Индскихъ акацій, представляетъ собой бурую 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 сплавленіи съ ѣдкимъ кали даетъ протокатеховую кислоту и флороглюцинъ. Составныя части катеху сами по себѣ—не пигменты, а становятся ими лишь при окисленіи; такъ на примѣръ съ двухромово-кислымъ калиемъ катеху даетъ весьма прочную красивую коричневую краску для хлопчато-бумажныхъ тканей, а съ растворомъ окиси желѣза—черную краску для шелка.

В. Искусственныя органическія пигменты изъ каменноугольной смолы.

Лит.: *Nietzky*, Chemie der organischen Farbstoffe, 1897 (есть и русскій переводъ).—*Schultz-Julius*, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, 1897.—*Schultz*, Chemie des Steinkohlenteers und der künstlichen organischen Farbstoffe, 1890.—*Friedländer*, Patentlitteratur der Teerfarben, 1877—1897.

Исторія разработки каменноугольной смолы начинается съ изслѣдованія ея Рунге, открывшимъ въ ней въ 1834-мъ году феноль 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--45), анилинъ вскорѣ сталъ однимъ изъ наиболѣе изслѣдованныхъ химическихъ соединеній.

При дѣйстви окислителей анилинъ даетъ фіолетовокрасное вещество. Перкинъ въ Англіи въ 1856-мъ году впервые получилъ изъ него при дѣйстви двухромовокислаго калия и сѣрной кислоты пигментъ, который онъ назвалъ *моветномъ*. Гофманъ въ 1858-мъ году также получилъ изъ него красящее вещество дѣйствиемъ тетрахлорметана, а Вергуинъ въ Лионѣ въ 1859-мъ году приготовилъ «фуксинъ», дѣйствуя на анилинъ хлорнымъ оловомъ. Вергуинъ сталъ добывать фуксинъ въ большихъ количествахъ на фабрикѣ Ренара, и потому считается основателемъ производства смоляныхъ пигментовъ. Въ этой новой области быстро

возникла лихорадочная дѣятельность. Вскорѣ была открыта анилиновая синь, относительно которой Гофманнъ въ 1863-мъ году указалъ (также какъ и относительно открытаго имъ и Лаутомъ анилиноваго фіолета), что ихъ слѣдуетъ разматривать какъ производныя основанія фуксина—розанилина; въ 1869-мъ году Гребе и Либерманъ получили искусственнымъ путемъ изъ антрацена ализаринъ, а въ 1874-мъ году Байеръ открылъ фталенины. Въ 1876-мъ году Е. и О. Фишеръ выяснили строеніе розанилиновыхъ красящихъ веществъ и, благодаря этому, была между прочимъ открыта малахитовая зелень. Съ 1876-го года начали разрабатывать обширную область азо-пигментовъ и съ 1884-го группу пигментовъ для безпротравнаго крашенія хлопчато-бумажныхъ тканей. Въ 1898-мъ году баденскому содово-анилиновому заводу удалось приготовить въ большихъ количествахъ искусственное пидигио.

Открытіе громаднаго числа превосходныхъ новыхъ пигментовъ создало новые пути въ производствѣ цвѣтныхъ и разцвѣченныхъ 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. Такъ какъ это сближеніе проявилось весьма сильно именно въ Германіи и такъ какъ тутъ химическое образованіе сравнительно широко проникло въ массы, то и въ настоящее время Германія занимаетъ первое мѣсто (за ней Швейцарія) въ производствѣ пигментовъ, не смотря на то, что впервые эта промышленность развилась во Франціи и Англии; въ настоящее время Англии приходится большую часть своей каменноугольной смолы вывозить въ Германію, чтобы затѣмъ обратно ее ввозить въ видѣ смоляныхъ пигментовъ.

Искусственныхъ каменноугольныхъ пигментовъ въ совокупности производится приблизительно на сумму 120 милліоновъ марокъ, при чемъ около $\frac{3}{4}$ производства приходится на Германію. Всего въ Германіи около 20 фабрикъ, приготовляющихъ смоляные пигменты, изъ которыхъ самыя значительныя суть слѣдующія три: фабрика красокъ (первоначально фирмы Meister, Lucius и Brüning) въ Гехетѣ (основана въ 1862-мъ году, съ акціонернымъ капиталомъ въ 17 милліоновъ марокъ), Баденская фабрика анилина и соды въ Лудвигсгафенѣ на Рейнѣ (основана въ 1865-мъ году съ акціонернымъ капиталомъ въ 20 милліоновъ марокъ) и фабрика красокъ (первоначально фирмы Байера и К^о) въ Эльберфельдѣ, съ акціонернымъ капиталомъ въ 12 милліоновъ марокъ; на каждой изъ этихъ фабрикъ занято свыше 4000 рабочихъ, около 150 химиковъ, получившихъ специальное образованіе и нѣсколько сотъ инженеровъ и служащихъ, вѣдающихъ коммерческую часть; далѣе весьма извѣстны фабрики фирмы Кассела и К^о, Руммельсбургъ-Берлинъ, Калле и К^о, Олера и другія. Послѣ нѣкоторой заминки въ 1885-мъ году фабрики въ настоящее время работаютъ съ большою выгодой, вывозъ красокъ сильно возросъ и усиливается еще устройствомъ филиальныхъ отдѣленій въ Россіи и Америкѣ. Нѣкоторыя фабрики анилина, какъ напримѣръ, фабрики въ Гриссгеймѣ, Маннгеймѣ, фирмы Вейлера и К^о получаютъ изъ сырого матеріала, доставляемаго перегонкой смолы, промежуточные продукты: чистый бензолъ, анилинъ, диметиланилинъ, нафталинъ, антраценъ и т. д.

Вывозъ пигментовъ изъ Германіи составлялъ въ 1898-мъ году:

Ализарина (10—20%-ая паста)	9,300 тоннъ по 1430 марокъ.
Анилиновыхъ и другихъ смоляныхъ пигментовъ	18,700 " " 3800 "
Анилиноваго масла и солей анилина	11,600 " " 1250 "

не считая прочихъ смѣшанныхъ красокъ; всего вывезено было на сумму около 110 милліоновъ марокъ. Взамѣнъ этого было ввезено сырыхъ продуктовъ изъ каменноугольной смолы приблизительно на сумму 8 милліоновъ марокъ. Самымъ важнымъ пигментомъ является ализаринъ, котораго всего производится около 25,000 тоннъ (10—20%-ая паста). Производство красна составляло въ 1869-мъ году около 70,000 тоннъ, стоимостью въ 60—70 милліоновъ

марокъ. Прогрессъ этой отрасли промышленности выразился и въ удешевленіи алиарина, который въ 1880-мъ году стоилъ 13—14 марокъ за 1 кгр., въ 1875-мъ году 7,2 марокъ, въ 1890-мъ году 1,6 марокъ, а въ 1898-мъ году 1,43 марки.

Искусственные органическіе пигменты почти всё принадлежатъ къ производнымъ бензола, нафталина, антрацена и хинолина и получаютъ лишь изъ составныхъ частей каменноугольной смолы. Краски изъ древеснаго дѣтя, пшитакала и др., а также мурексидъ, получаемый изъ мочевоы кислоты, не имѣютъ технического значенія. Смоляные пигменты можно подраздѣлить на слѣдующія группы:

1. Производныя трифенилметана; розанилиновые пигменты, феноловые и пигменты изъ фталевой кислоты.
2. Азо-пигменты.
3. Антраценовые пигменты.
4. Индиго.
5. Пигменты различнаго характера: нитро-пигменты, хинолиновые, метиленовая синь, сафранины, индулины, черный анилинъ и т. д.

Не всякое цвѣтное вещество можетъ считаться красящимъ веществомъ, ибо послѣднее, кромѣ цвѣта, должно еще обладать свойствомъ къ волокну ткани и прочно соединяться съ нимъ посредственно или непосредственно. Для этого обыкновенно необходимо, чтобы красящее вещество обладало кислотными или основными свойствами, а потому органическіе пигменты почти всегда кромѣ С и Н содержатъ О или N, а иногда и S. Виттъ и Ниецкій пытались дать обобщенія относительно связи между химическимъ составомъ пигментовъ и красящей способностью, но соображенія высказанныя ими слишкомъ еще сложны или гипотетичны и потому могутъ здѣсь быть опущены.

Производныя трифенилметана.

а) Розанилиновые пигменты.

Исходнымъ матеріаломъ для полученія розанилиновыхъ пигментовъ являются анилинъ, толуидинъ, метиланилины и гомологи, которые получаютъ изъ бензола и гомологичныхъ углеводородовъ каменноугольной смолы. Прежде перерабатывали 50-и 90%-ый сырой бензолъ, смѣсь бензола и толуола, на амидо-соединенія и розанилинъ; теперь же исходятъ изъ чистыхъ углеводородовъ, такъ какъ послѣдніе даютъ болѣе чистыя краски и болѣе выходъ.

Нитробензолъ, $C_6H_5NO_2$. Бензолъ (100 частей) помѣщаютъ въ чугунный, снабженный мѣшалкой сосудъ и при постоянномъ перемѣшиваніи медленно приливаютъ смѣсь изъ азотной кислоты уд. вѣса 1,42—1,45 (115 частей) и 66%-ой сѣрной кислоты (160 частей) (при этомъ на одинъ объемъ бензола приходится полтора объема смѣси). Эта смѣсь кислотъ употребляется взаимѣнъ дымящейся азотной кислоты, такъ какъ она болѣе удобна для оперирования, стоитъ дешевле и даетъ возможность вполне использовать всю азотную кислоту. Вначалѣ эту смѣсь охлаждаютъ холодной водой, которая омываетъ сосудъ снаружи, къ концу же ее нагреваютъ до 80—90°; впрочемъ при этомъ не должно происходить выдѣленія красныхъ паровъ. По окончаніи реакціи жидкость раздѣляется на два слоя: болѣе легкій нитробензолъ снимаютъ съ нижняго слоя, промываютъ водой, удаляютъ продуваніемъ парафинны и непрореагировавшій бензолъ; оставшееся масло очищаютъ перегонкой въ желѣзныхъ ретортахъ. Чистый „легкій“ нитробензолъ кипитъ при 206—208°.

Анилинъ, амидобензолъ, фениламинъ, $C_6H_5-NH_2$. Нитробензолъ помѣщаютъ въ чугунный цилиндръ, снабженный полой мѣшалкой, которая служитъ 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 $C_6H_5-NO_2 + 6H = C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$.

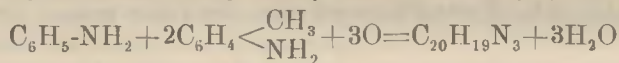
Для реакціи впрочемъ достаточно гораздо меньшее количество соляной кислоты, чѣмъ этого требуетъ первое уравненіе; металлическое желѣзо само восстанавливаетъ въ присутствіи воды и небольшого количества FeCl_2 (или CaCl_2), окисляясь въ гидратъ закисъ-оксида желѣза: $2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$. 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.

Такимъ-же образомъ получаютъ изъ толуола *нитротолуолы* $\text{C}_6\text{H}_4\left(\frac{\text{CH}_3}{\text{NO}_2}\right)$, при чѣмъ получаютъ жидкій орто- и твердый пара-нитротолуолъ въ измѣняющихся относительныхъ количествахъ; точки кипѣнія ихъ соответственно 218° и 236° ; мета-соединеніе образуется въ незначительномъ количествѣ. Оба нитротолуола раздѣляются другъ отъ друга кристаллизацией и фракціонированной 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, причемъ губы синѣютъ. Различаютъ анилинъ для синихъ пигментовъ, который представляетъ собой чистый анилинъ и анилинъ для красныхъ пигментовъ, представляющій собой смѣсь по одной молекулѣ анилина, орто- и пара-толуидина.—Орто-толуидинъ есть жидкость и кипитъ при 197° , а пара-толуидинъ есть тѣло твердое, которое плавится при 45° и кипитъ при 198° .

Фуксинъ, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$, HCl .

Этотъ великолѣпный кармазиново-красный анилиновый пигментъ, представляющій собой также исходной матеріалъ для полученія многихъ другихъ пигментовъ, есть хлористоводородный розанилинъ. Основаніе розанилина, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ образуется окисленіемъ анилина для красныхъ пигментовъ (см. выше) согласно слѣдующему эмпирическому равенству:



Изъ многочисленныхъ окислительныхъ веществъ самыми лучшими оказались мышьяковая кислота и нитробензолъ.

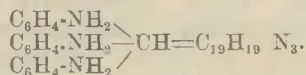
Окисленіе мышьяковой кислотой. 500 кгр. „краснаго“ анилиноваго масла смѣшиваютъ съ 750 кгр. сироповиднаго раствора мышьяковой кислоты въ 75°C . и смѣсь нагреваютъ въ эмалированномъ чугуномъ котлѣ, снабженномъ мѣшалкой, термометромъ, отверстиемъ для отбирания пробъ, трубой для отвода выдѣляющихся газовъ и широкимъ спускнымъ краномъ для готоваго плава; нагреваніе производится медленно и доводится до $170\text{--}190^\circ$. При этомъ отгоняется вода, анилинъ и ортолуидинъ, (паратолуидинъ отгоняется въ меньшемъ количествѣ), всего около $\frac{1}{3}$ оснований. Расплавленная масса все болѣе и болѣе густѣетъ и окрашивается въ красный цвѣтъ, а часть мышьяковой кислоты восстанавливается въ мышьяковистую. Нагреваніе прекращаютъ, когда взятая проба оказывается достаточно интенсивно окрашенной. Готовую расплавленную массу выпускаютъ и по застываніи извлекаютъ водой; мышьяково-кислый 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 чѣмъ выкристалливывается 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 соединенія очищаютъ перекристаллизовываніемъ изъ воды и отсаживаніемъ 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, хотя послѣдній на практикѣ и представляетъ большія затрудненія. Красное анилиновое масло окисляютъ нитробензоломъ и хло-

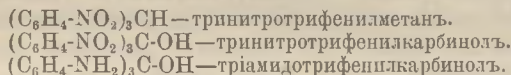
ристымъ желѣзомъ, при чемъ въ такомъ-же (какъ и при первомъ способѣ) котлѣ нагрѣваютъ 100 частей анилинового масла, нейтрализованнаго на $\frac{2}{3}$ соляной кислотой, съ 40 частями нитробензола (нитротолуола) и 3 частями желѣзныхъ опилокъ; нагрѣваніе доводятъ до 180—190°. Кислородъ нитросоединенія дѣйствуетъ подъ вліяніемъ гидрата окиси желѣза на основанія; входятъ ли нитросоединенія въ составъ розанилина, вопросъ невыясненный. 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 половину теоретическаго, именно 75 кгр. изъ 100 кгр. бензола; одновременно получаютъ коричневые, желтые и синіе пигменты, каковы *хризантинъ* $C_{19}H_{15}N_3$, 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, хлопчато-бумажныя же ткани лишь послѣ проотравленія ихъ таниномъ и рвотнымъ камнемъ; онъ употребляется также для окраски кожи, бумаги, карандашей, жировъ и свѣчей. Къ сожалѣнію, этотъ пигментъ весьма непроченъ на свѣту. При дѣйствіи ѣдкой щелочи изъ воднаго раствора фуксина выдѣляется нерастворимое основаніе, розанилинъ $C_{20}H_{19}N_3$, краснаго цвѣта, растворяющееся въ эфирѣ съ желтоватымъ цвѣтомъ; вещество это нестойко и, присоединяя воду, быстро превращается въ безцвѣтный триамидодифенилтолил-карбинолъ— $C_{20}H_{19}N_3, H_2O$. Цинковыя опилки съ уксусной кислотой легко возстановляютъ розанилинъ въ безцвѣтное основаніе лейкапилинъ— $C_{20}H_{21}N_3$.

Химическое строеніе розанилина и производныхъ отъ него пигментовъ было выяснено работами Эмиля и Отто Фишеровъ въ 1876 году, чѣмъ и былъ данъ новый могущественный толчокъ къ развитію химіи пигментовъ. Ни чистый анилинъ, ни чистый паратолуидинъ не образуютъ пигментовъ 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—*п-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 *паралейкапилинъ*, $C_{19}H_{19}N_3$, который тождественъ съ триамидотрифенил-метаномъ:

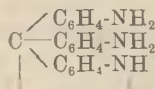


Этотъ паралейкапилинъ можно черезъ діазо-соединеніе перевести въ углеводородъ *трифенилметанъ* $C_{19}H_{16} = (C_6H_5)_3CH$, и наоборотъ, этотъ послѣдній твердый углеводородъ, получаемый синтетически изъ бензола, хлороформа и хлористаго алюминія, можетъ быть послѣдовательно переведенъ въ



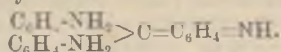
Карбинолъ, представляющій собой третичный спиртъ, есть парарозанилинъ, въ которомъ вода химически связана съ остальной частью молекулы; при дѣйствіи кислотъ онъ переходитъ въ $C_{19}H_{17}N_3, H_2O$, безцвѣтное карбинольное основаніе и затѣмъ въ окрашенныя соли безводнаго основанія.

Строеніе, содержащагося въ окрашенныхъ соляхъ безводнаго основанія—парарозанилина, выражается обыкновенно слѣдующей формулой:



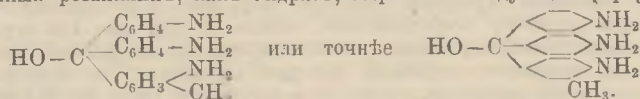
Ніецкій далъ этой формулѣ новое значеніе, разсматривая данное основаніе, какъ производное *глионимида*, $O \cdot C_6H_4 \cdot NH$; если же для хинонимиды взять болѣе правильную

формулу; $O-C_6H_4=NH$, то формула пигментнаго основанія будетъ слѣдующая:



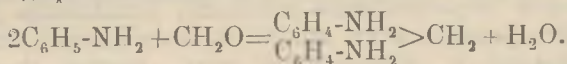
Кислота въ такомъ случаѣ присоединяется къ одному изъ трехатомныхъ атомовъ азота, образуя аммиачную соль.

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, CH_2O , соединяется съ анилиномъ съ выдѣленіемъ воды, образуя формалдегиданилинъ, $C_6H_5-N=CH_2$; этотъ послѣдній, соединяясь дальше съ молекулой анилина (CН-ная соль), образуетъ при перегруппировкѣ атомовъ діамидо-дифенилметанъ:



Полученный діамидо-дифенилметанъ затѣмъ смѣшиваютъ съ одной молекулой анилина (толуидина и т. д.), окисляютъ мышьяковой кислотой или шитробензолемъ при $170-200^\circ$ и ведутъ дальнѣйшую обработку, какъ и въ первомъ случаѣ. По этому способу можно легко изготовить пара-фуксинъ и метилированные фуксины вплоть до гексаметил-парарозанилина; легче всего получается новый фуксинъ, $C_{22}H_{13}N_3, HCl$, заключающій остатки отъ трехъ молекулъ *o*-толуидина. Этотъ фуксинъ краситъ въ синевато-красный цвѣтъ и гораздо легче растворяется въ водѣ, чѣмъ обыкновенный фуксинъ, что весьма важно для техники крашенія. Пара-фуксинъ также добывается лишь по этому способу.

Кислотный фуксинъ, фуксинъ S, $C_{70}H_{17}N_3(SO_2-ONa)_2$, натріевая соль дисульфокислоты розанилина. Чтобы превратить фуксинъ въ кислотный пигментъ, розанилинъ обрабатываютъ дымящейся сѣрной кислотой при 120° 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 фильтрпрессахъ; растворъ сульфокислоты извести разлагаютъ растворомъ соды, отфильтровываютъ углекислую известь, а растворъ натріевой соли выпариваютъ при помѣшиваніи до суха. Соль легко растворяется въ водѣ и въ кислому растворѣ краситъ шерсть и шелкъ; хотя она краситъ почти вдвое слабѣе, чѣмъ основной фуксинъ, тѣмъ не менѣе ее употребляютъ часто для нюансированія другихъ кислотныхъ пигментовъ.

Анилинъ фіолетъ.

Если въ розанилинѣ или парарозанилинѣ замѣстить атомы водорода амидной группы радикалами метиломъ или этиломъ, то получаютъ прекрасные фіолетовые пигменты (Гофманнъ, 1863). Вначалѣ эти пигменты получали нагрѣваніемъ розанилина съ CH_3J или C_2H_5J (фіолетъ Гофманна), а затѣмъ стали примѣнять вмѣсто дорогихъ іодистыхъ соедине-

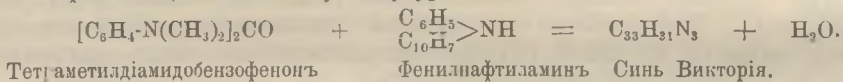
Анилиновая синь.

Если въ розанилинъ ввести нѣсколько фенильныхъ группъ, которыя гораздо болѣе отрицательны, чѣмъ группы метильныя, то получается чисто синій пигментъ, впервые полученный Жираромъ и де-Лэромъ и признанный Гофманномъ за трифенилрозанилинъ, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$.

Для его полученія нагрѣваютъ до 180° смѣсь изъ розанилина (25) съ большимъ избыткомъ свободнаго отъ толудида анилина, „синяго анилиноваго масла“ (250) и съ бензойной кислотой (3). Большая часть анилина отгоняется прочь, часть же соединяется съ розанилиномъ, выдѣляя амміакъ. Бензойная кислота при этомъ остается неизмѣненной; роль ея еще не выяснена; она можетъ быть замѣнена, но съ худшимъ результатомъ, уксусной кислотой или другими органическими кислотами. 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.

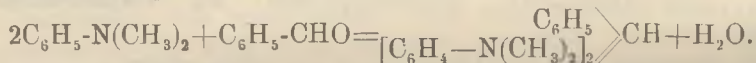
Основная анилиновая синь съ трудомъ растворяется въ водѣ и легче въ алкогольѣ, вслѣдствіе чего ее еще называютъ «спиртовой синью»; она краситъ въ чисто-синій цвѣтъ, но примѣняется довольно рѣдко для крашенія шелка. Гораздо большее значеніе имѣютъ ея сульфокислоты, какъ кислотные пигменты. Трифенилрозанилинъ легко сульфонируется крѣпкой сѣрной кислотой; при 50° образуется моносульфокислота, а при 90° —трисулфо-кислота; въ продажѣ онѣ имѣются въ видѣ растворимыхъ въ водѣ натріевыхъ солей. Натріевая соль моносульфокислоты, называемая *щелочной синью*, употребляется главнымъ образомъ для крашенія шерсти, а натріевыя соли ди и трисулфокислоты, называемыя *водной синью* употребляются главнымъ образомъ для крашенія хлопка.

Гомологичная пара-синь получается нагрѣваніемъ парарозанилина съ анилиномъ. Синь Викторія, ночная, нафтаминовая синь, $C_{33}H_{31}N_3, HCl$, часто примѣняемая для крашенія шерсти, получается подобно кристаллфіолету изъ тетраметилдіамидобензофенона и фенил-2-нафтамина, согласно слѣдующему уравненію:

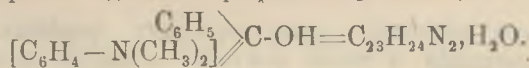


Малахитовая зелень,

или горько-миндальная зелень $C_{23}H_{24}N_2$, $HCl + \frac{2}{3}ZnCl_2 + aq.$ представляетъ собой прекрасную зеленую краску, открытую въ 1877 году О. Фишеромъ и Дѣбнеромъ. Для полученія ея берутъ бензойный альдегидъ и диметиланилинъ и нагрѣваютъ ихъ на водяной банѣ съ конденсирующими веществами, при чемъ первые прямо соединяются въ тетраметилдіамидотрифенилметанъ:



Тетраметилдіамидо-трифенилметанъ, „лейкомалахитовая зелень“ при окисленіи перекисью свинца и соляной кислотой образуетъ пигментное основаніе, тетраметилдіамидо-трифенилкарбиноль,



въ которомъ содержится лишь двѣ амидныя группы.

Масло горькихъ миндалей, бензойный альдегидъ, получается нагрѣваніемъ подъ давленіемъ бензалхлорида, $C_6H_5-CHCl_2$ съ известковымъ молокомъ и выдѣляется изъ смѣси въ видѣ бисульфита. 40 частей масла горькихъ миндалей и 100 частей диметиланилина нагрѣваютъ въ теченіе долгаго времени при 100° съ 40 частями безводнаго хло-

ристаго цинка или еще лучше съ крѣпкой соляной кислотой (взятой въ такомъ количествѣ, чтобы $\frac{2}{3}$ диметиланилина было нейтрализовано). Полученное лейкооснованіе растворяютъ въ водѣ въ видѣ хлористоводородной соли и окисляютъ перекисью свинца съ уксусной кислотой (при охлажденіи) прямо въ основной пигментъ (другія окислительныя вещества не годятся); растворенный свинецъ осаждаютъ сѣрнокислымъ натріемъ и затѣмъ выдѣляютъ пигментъ или въ видѣ двойной цинковой соли, прибавляя хлористаго цинка, или же въ видѣ щавелевокислой соли, дѣйствуя щавелевой кислотой.

Пигментъ поступаетъ въ продажу въ видѣ прекрасныхъ зеленыхъ кристалловъ съ металлическимъ блескомъ, довольно легко растворимыхъ въ водѣ. Онъ краситъ въ голубовато-зеленый цвѣтъ, весьма дешевъ и экономиченъ, но не отличается прочностью. Весьма интересно то обстоятельство, что свободное карбинольное основаніе образуетъ съ разведенными кислотами вначалѣ безцвѣтные растворы солей, которые при нагреваніи тотчасъ-же переходятъ въ интенсивно-зеленыя соли безводнаго красильнаго основанія, см. стр. 339.

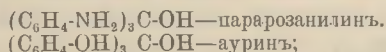
Бриллиантовая зелень, смарагдовая зелень, есть гомологичное соединеніе, содержащее группы этила, получается сплавленіемъ такимъ же способомъ изъ дитиланилина; пигментъ этотъ обладаетъ болѣе слабымъ синеватымъ оттѣнкомъ. Кислотные зеленые пигменты получаютъ сульфонираніемъ соответственныхъ основаній.

Патентованная синь, дисульфо-кислота мета-окси-малахитовой зелени, получаемая изъ мета-нитробензойнаго альдегида и диметиланилина путемъ амидирования, гидроксилированія, сульфонированія и наконецъ окисленія. Краситъ шерсть въ прочный зеленовато-синій цвѣтъ и не измѣняется отъ щелочей; представляетъ собой весьма важный пигментъ и часто служитъ замѣнъ индигокармина.

Аураминъ, $C_{17}H_{21}N_3$, HCl, чисто-желтый основной пигментъ, довольно прочный на свѣту, получается сплавленіемъ тетраметилдіамидобензофенона съ нашатыремъ; можно-ли выразить его строеніе формулой $[C_6H_4-N(CH_3)_2]_2C=NH$, вопросъ открытый. Этотъ пигментъ часто употребляется вмѣстѣ съ остальными основными пигментами при раздвѣткѣ тканей; но отъ дѣйствія кипящей воды онъ разлагается на амміакъ и кетонъ.

в) Фенольные пигменты.

Получаемые изъ фенола пигменты *ауринъ* и *розовая кислота* составлены аналогично парарозанилину и розанилину и состоятъ въ такомъ же отношеніи къ фенолу, какъ послѣдніе къ анилину и являются также производными трифенилметана:

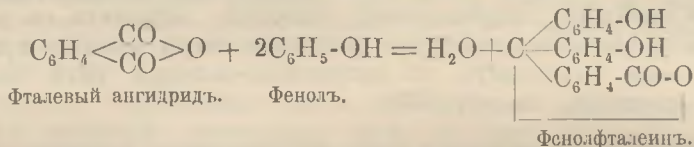


ауринъ впрочемъ неизвѣстенъ въ карбинольной формѣ, а существуетъ лишь какъ ангидридъ, $C_{19}H_{14}O_3$, $\begin{matrix} (C_6H_4 \cdot OH)_2 \\ C_6H_4 \cdot O \end{matrix} \rangle C$ или $(C_6H_4-OH)_2=C_6H_4-O$. Розовая кислота, $C_{20}H_{16}O_3$ есть метилированный ауринъ.

Оба пигмента 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 пигментовъ, называемая *кораллиномъ*, путемъ нагреванія фенола (3) съ безводной щавелевой 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 щелокахъ съ кармазино-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. Ауринтрикарбонатъ (хромфіолетъ) краситъ хлещато-бумажныя ткани при хромовой протравѣ.

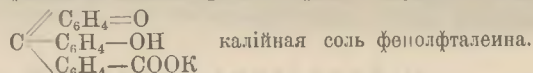
с. *Пигменты, производные отъ фталевой кислоты; фталенины.*

Фталенины, открытыя въ 1871 году Байеромъ суть производныя трифенилметана и образуются конденсаціей ангидрида фталевой кислоты съ фенолами. Исходнымъ продуктомъ является *фенолфталенинъ* $C_{20}H_{14}O_4$, который получается продолжительнымъ нагрѣваніемъ до 120° 3-хъ частей ангидрида фталевой кислоты съ 4-мя частями фенола и 5-ю частями концентрированной H_2SO_4 или $ZnCl_2$, согласно уравненію:



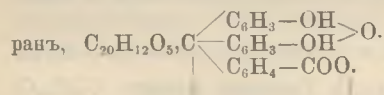
Фенолфталенинъ есть ангидридъ діокси-карбоксил-трифенилкарбинола, $(C_6H_4-OH)_2 \rangle C-OH$, т. е. ангидридъ такого тѣла, которое является одновременно и спиртомъ и феноломъ и которое при дѣйствіи восстановителей превращается въ діокситрифенилметан-карбоновую кислоту $(C_6H_4-OH)_2CH-C_6H_4-COOH$. Фенолфталенинъ есть желтоватый кристаллическій порошокъ, малорастворимый въ водѣ и при томъ 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.

Окрашенные щелочныя соли фенолфталенина имѣютъ очевидно другое строеніе, чѣмъ самъ неокрашенный фенолфталенинъ; онѣ содержатъ карбоксильную группу:



Резорцинфталенинъ. Резорцинъ, метадиоксибензолъ, $C_6H_4(OH)_2$, получаемый сплавленіемъ мета-бензолдисульфокислоты съ ѣдкимъ натромъ, конденсируется при нагрѣваніи до $190-200^{\circ}$ съ ангидридомъ фталевой кислоты въ резорцинфталенинъ, $C \begin{array}{l} \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4(OH)_2 \\ C_6H_4-COO \end{array} \right\rangle$

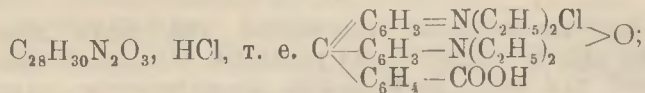
слѣдній послѣ отщепленія одной молекулы воды переходитъ въ *флюоресцеинъ*, діоксифлюо-



Флюоресцеинъ есть порошокъ 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*, $C_{20}H_8Br_4O_5K_2$, 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 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 резорцинными пигментами и представляющихъ продукты замѣщенія флюоресценна, мы упомянемъ слѣдующіе: *эритрозинъ* (тетраид-флюоресцеинкалій), *бенгальскій розовый* (тетраиддихлорфлюоресцеинъ), *флоксинъ* (тетрабромдихлорфлюоресцеинъ) и *сафрозинъ* (динитродибромфлюоресцеинъ), а также монометилловый (этиловый) эфиръ, какъ напримѣръ *примрозъ* (спиртеозинъ). Послѣдніе эфиры, которые могутъ соединяться лишь съ однимъ атомомъ калия, легко получаютъ этерификаціей и, очевидно, содержатъ группу $(COOC_2H_5)$, соответственно строенію фенолфталенинкалія (см. выше). Всѣ эти эозины даютъ при крашеніи шелка прекрасныя розовыя окраски отъ

желтовато-краснаго до синевато-краснаго, но, къ сожалѣнію, весьма непрочно на свѣту. Тѣмъ не менѣе искусству химиковъ удалось добиться получения эозиновыхъ пигментовъ до статочно прочныхъ на свѣту, а именно:

Родаминовъ, фталеиновъ алкилированныхъ метаамидофеноловъ (Бад-заводъ анилина и соды). Такъ, напримѣръ, сульфонировавъ диэтиланилинъ и сплавляя полученную метасульфокислоту, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N(C_2H_5)_2 \\ SO_2H \end{array} \right\rangle$ съ ѣдкимъ натромъ, получаютъ діэтилъ-мета-амидофенолъ; фенолъ этотъ легко конденсируется съ ангидридомъ фталевой кислоты. Дѣйствуютъ также діэтиламино-мъ на хлористый флюоресцеинъ. Пигментъ этотъ поступаетъ въ продажу въ видѣ соляно-кислой соли



этотъ основной пигментъ красить шелкъ въ прекрасный, розовато-красный флюоресцирующій цвѣтъ, можетъ также красить хлопчатобумажныя ткани и имѣетъ вообще широкое примѣненіе.

Другіе родамины содержатъ другіе спиртовые радикалы и получаютъ также въ видѣ сульфокислотъ. Если конденсировать тѣ же амидофенолы съ ангидридомъ янтарной кислоты, то получаютъ *родамины янтарной кислоты*. Характерно то, что всѣ пигменты группы эозина получаютъ изъ мета-соединеній, или изъ резорцина или изъ мета-амидофенола.

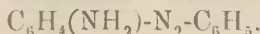
Галлеинъ $C_{20}H_{10}O_7$. Большое значеніе имѣютъ производныя пирогаллолфталеина. Если нагревать галловую кислоту, $C_6H_2(OH)_3COOH$ съ ангидридомъ фталевой кислоты до $190-200^\circ$, то образуется галлеинъ, при чемъ получающійся вначалѣ пирогаллолфталеинъ, $C_{20}H_{14}O_8$, отщепляетъ вслѣдствіе окисленія H_2O и H_2 . Галлеинъ кристаллизуется изъ спирта въ кристаллахъ съ зеленоватымъ отливомъ, растворяется въ щелочахъ, окрашивая ихъ въ синевато-фіолетовый цвѣтъ и даетъ съ глиноземомъ и окисью хрома сѣровато-фіолетовые лаки, представляющіе прочные пигменты для хлопчатобумажныхъ тканей. Еще важнѣе *церулеинъ*, антраценовая зелень, $C_{20}H_8O_6$, получаемый изъ галлеина нагреваніемъ послѣдняго съ 20-ти кратнымъ количествомъ крѣпкой H_2SO_4 , при чемъ происходитъ отщепленіе воды. Этотъ пигментъ есть производное антрахинона и по своему примѣненію и прочности онъ близокъ къ ализарину. Онъ представляетъ собой синевато-черный порошокъ, нерастворимый въ большинствѣ растворителей и растворимый въ щелочахъ съ зеленовато-синимъ цвѣтомъ; лаки, которые онъ образуетъ съ глиноземомъ и хромомъ, даютъ оливково-зеленую окраску, прочную на свѣту и мылѣ. Это — одинъ изъ немногихъ прочныхъ зеленыхъ пигментовъ; въ продажѣ ваходится въ видѣ нерастворимой въ водѣ пасты или растворимаго бисульфитнаго соединенія, церулеинъ S (см. антраценовые пигменты).

А з о - п и г м е н т ы .

Число азо-пигментовъ 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 пигменты постепенно отсортировались отъ плохихъ, временный успѣхъ которыхъ объясняется лишь прелестью новизны. Заслуга открытія этой области пигментовъ принадлежитъ прежде всего П. Гриссу, который открылъ и разработалъ

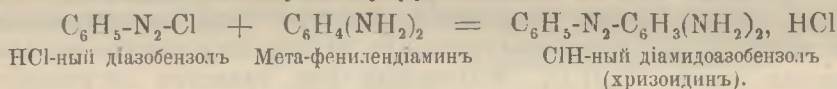
діазо-соединенія и многіе азо-пигменты, а затѣмъ Каро и Витту, открывшимъ и введшимъ въ технику въ 1876 году хризоидинъ.

Азо-соединенія суть весьма устойчивыя органическія соединенія, въ которыхъ два одноатомныхъ ароматическихъ радикала соединены 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 пигментъ; пигменты могутъ быть получены изъ него лишь введеніемъ группъ амида и гидроксила. Самый простой азо-пигментъ есть амидо-азобензолъ, анилиновая желть,

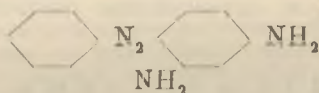


Технически азо-пигменты получаютъ дѣйствіемъ діазо-соединеній на фенолы или амины въ щелочномъ растворѣ. Предварительно получаютъ діазо-соединеніе; для этого растворяютъ ароматическое амидо-соединеніе въ двойномъ эквивалентномъ количествѣ соляной кислоты и, охлаждая смѣсь льдомъ, приливаютъ растворъ одного эквивалента азотистокислого 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 амидо-соединенія или фенола или какой-нибудь сульфокислоты безчисленныхъ толуидиновъ, ксилидиновъ, феилендіаминовъ, нафтиламиновъ, нафтоловъ, при чемъ обыкновенно тотчасъ-же появляется интенсивное окрашиваніе, которое и указываетъ на образованіе азо-пигмента. Въ большинствѣ случаевъ пигментъ, какъ трудно растворимое вещество, осаждается и можетъ быть вполне выдѣленъ отсаливаніемъ хлористымъ натріемъ.

Хлористый діазо-бензолъ, напримѣръ, реагируетъ съ мета-феилендіаминсмъ 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 соответствующій *пара*-положенію атомъ водорода не замѣщенъ еще; въ противномъ-же случаѣ она становится въ *орто*-положеніе. Въ хризоидинѣ оба амида находятся въ *мета*-положеніи и одинъ изъ нихъ въ *пара*-положеніи къ азо-группѣ (N_2):



Азо-пигменты подраздѣляются на: а) основные, б) кислотные, в) красящіе съ протравами и д) діаминные пигменты. Преобладающіе цвѣта ихъ желтые, коричневые и красные, но путемъ усложненія молекулы можно получить также многочисленныя синіе и черныя азо-пигменты. Красныя пигменты заняли мѣсто орсейля и кошенили, желтыя протравныя заняли мѣсто грушки и т. д., а черныя конкурируютъ съ чернымъ изъ кампешеваго дерева. Большинство употребляемыхъ въ красильномъ производствѣ азо-пигментовъ суть сульфокислоты ихъ; обыкновенныя кислотныя пигменты

красятъ лишь шерсть въ кислой ваннѣ. Среди діаминовыхъ пигментовъ, наоборотъ, встрѣчаются весьма цѣнные пигменты хлопчатобумажныхъ тканей, которые весьма легко красятъ эти ткани въ среднихъ растворахъ и безъ протравы.

Амидаозобензолъ, $C_6H_5-(N_2)-C_6H_4-NH_2$, кристаллизуется изъ спирта въ золотисто-желтыхъ иглахъ, растворяется въ кислотахъ, окрашиваясь въ красный цвѣтъ и образуя непостоянныя соли. Окраска производимая имъ весьма непрочна; лучше краситъ *кислотная желтъ*, прочная желтъ, амидаозобензолдисульфокислый натрій $C_6H_4(SO_3Na)-(N_2)-C_6H_5(NH_2)(SO_3Na)$; она получается нагрѣваніемъ вышеуказаннаго основанія съ дымящейся сѣрной кислотой и переводомъ полученной кислоты въ натріевую соль. Какъ соль, такъ и свободная кислота легко растворимы въ водѣ.

Хризоидинъ, діамидаозобензолъ, $C_6H_5-(N_2)-C_6H_3(NH_2)_2$, получается изъ хлористаго діазобензола и мета-фенилендіамина. Свободное основаніе желтаго цвѣта и мало растворимо; обыкновенная соль его съ одной молекулой HCl кристаллизуется въ темно-красныхъ октаэдрахъ или кроваво-красныхъ иглахъ. Хризоидинъ краситъ въ оранжевожелтый цвѣтъ, мало прочный и употребляется лишь для образованія оттѣнковъ.

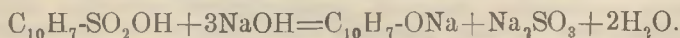
Тримидиаозобензолъ, коричневый Бисмарка (Бисмаркбраунъ), манчестербраунъ, фениленбраунъ, везувинъ, $H_2N-C_6H_4-(N_2)-C_6H_3(NH_2)_2$, получается въ нечистомъ видѣ изъ метафенилендіамина дѣйствіемъ на него воднымъ растворомъ азотистой кислоты. Его хлористоводородная соль краситъ въ коричневый цвѣтъ хлопокъ и кожу. Реакція на присутствіе азотистой кислоты въ питьевой водѣ дѣйствіемъ метафенилендіамина объясняется образованіемъ именно этого интенсивно окрашеннаго вещества.

Метилоранжъ, диметиламидаозобензолъ, масляная желтъ, $C_6H_5-N_2-C_6H_4-N(CH_2)_2$, получается изъ хлористаго діазо-бензола и диметиланилина; въ видѣ основанія этотъ пигментъ имѣетъ желтый цвѣтъ и употребляется между прочимъ для окраски коровьяго масла. Съ минеральными кислотами онъ образуетъ окрашенныя въ пурпурово-красный 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 „геліантиномъ“.

Дифениламиноранжъ, получается изъ діазосулфаниловой кислоты и дифениламина; другія названія его - трепеолинъ, оранжевъ IV; шерсть окрашивается имъ въ оранжево-желтый цвѣтъ. Изомерная метадиазобензолсульфокислота даетъ съ дифениламиномъ *метаниловую желтъ*, трепеолинъ G, дающій чистые желтые тоны и прочный на мытьѣ.

Гартразинъ, желтый пигментъ, близко стоящій къ азопигментамъ, отличается красотою и прочностью на свѣту, получается изъ фенилгидразинсульфокислоты и диоксивинной кислоты.

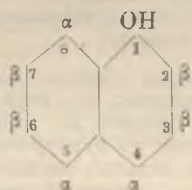
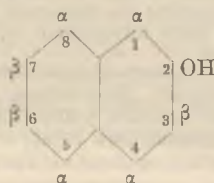
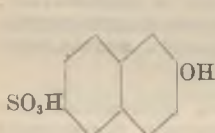
Еще большее значеніе получили азо-пигменты тогда, когда для приготовленія ихъ стали примѣнять нафталинъ и его производныя, въ особенности нафтолы и нафтолсульфокислоты. Благодаря этому, нафталинъ, заключающійся въ большомъ количествѣ въ каменноугольной смолѣ (см. стр. 262) и не имѣвшій до того времени никакой цѣны, сталъ пріобрѣтать все большее и большее значеніе и интересъ. Нафталинъ, $C_{10}H_8$, при нагрѣваніи съ одной частью крѣпкой H_2SO_4 , даетъ двѣ изомерныхъ моносулфокислоты, $C_{10}H_7-SO_2OH$, причѣмъ при нагрѣваніи до 100° онъ преимущественно даетъ α -соединеніе, а при нагрѣваніи до 160° онъ образуетъ болѣе β -соединенія; обѣ кислоты раздѣляются другъ отъ друга при помощи ихъ натріевыхъ солей. Будучи сплавлены съ ѣдкимъ натромъ, эти сульфокислоты даютъ оба нафтола, $C_{10}H_7-OH$:



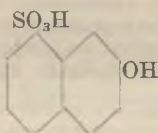
Въ желѣзныхъ котлахъ при постоянномъ помѣшиваніи сплавляютъ подъ давленіемъ одну часть сульфокислаго натрія съ двумя частями ѣдкаго натра въ концентрированномъ водномъ растворѣ; температуру постепенно повышаютъ до 300° . Отъ времени до времени отбираютъ пробы. Готовый плавъ растворяютъ въ водѣ, осаждаютъ нафтолъ сѣрной кислотой и очищаютъ его перегонкой изъ желѣзныхъ ретортъ съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ или безъ него. Оба нафтола—твердые тѣла, трудно растворимыя въ водѣ, легко въ

щелочахъ: они обладаютъ болѣе сильнымъ кислымъ характеромъ, чѣмъ обыкновенный феноль; α -нафтоль плавится при 95° и кипитъ при 279° , β -нафтоль плавится при 122° и кипитъ при 286° . Въ красильномъ дѣлѣ болѣе важное значеніе имѣеть β -нафтоль.

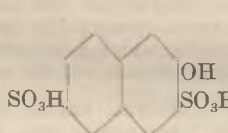
Изъ нафтоловъ можно получить многія весьма важныя сульфокислоты. Если на β -нафтоль подѣйствовать сѣрной кислотой, то сначала получаютъ двѣ изомерныя моносульфокислоты, кислота Шеффера и кроцеиновая кислота; первая образуется преимущественно при болѣе высокой температурѣ. Эти кислоты получаютъ точно также, какъ изъ фенола получаютъ орто- и болѣе постоянная пара-фенолсульфокислота. Ихъ раздѣляютъ съ помощью ихъ двунариевыхъ солей (способъ, который впервые удаленъ Байеру въ 1881 году, что и привело къ полученію кроцеинового алага). При дальнѣйшемъ дѣйствіи сѣрной кислоты получаютъ двѣ изомерныя β -нафтолдисульфокислоты, раздѣленіе которыхъ выработано Баумомъ. Одну изъ нихъ называютъ R-кислотой, а другую — G-кислотой; онѣ даютъ цѣлый рядъ азо-пигментовъ, создавшихъ славу завода въ Гѣхстѣ. Кроцеиновая кислота и G-кислота съ болѣшимъ трудомъ соединяются съ диазо-соединеніями, чѣмъ ихъ изомеры. Формулы этихъ сульфокислотъ и обоихъ нафтоловъ имѣютъ слѣдующій видъ:

 α -нафтоль. β -нафтоль. β -нафтоль-моносульфокислоты. β -нафтоль-дисульфокислоты.

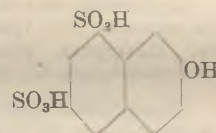
Кислота Шеффера (2,6).



Кроцеинов. кис. (2,8).



R-кислота (2,3,6).



G-кислота (2,6,8).

Оба нафтиламина, $C_{10}H_7-NH_2$ могутъ быть получены изъ нафтоловъ нагрѣваніемъ ихъ подъ давленіемъ съ амміакомъ въ присутствіи хлористаго цинка. По этому способу фабрикуется β -нафтиламинъ, при чемъ реакцію ведутъ въ желѣзныхъ автоклавахъ при 200° ; точка плавленія послѣдняго равна 112° , а точка кипѣнія— 294° . При болѣе высокой температурѣ получается динафтиламинъ; оставшійся неизмѣненнымъ нафтоль можетъ быть легко удаленъ. α -нафтиламинъ съ т. плав. 50° и т. кип. 300° , образуется съ трудомъ изъ α -нафтола; удобнѣе получать его, возстановляя α -нитронафталинъ (который получается свободнымъ отъ примѣси изомера при нитрированіи нафталина) желѣзомъ и соляной кислотой и подвергая затѣмъ перегонкѣ. Изъ α -нафтиламина можно получить дѣйствіемъ дымящейся сѣрной кислоты аналогичную сульфаниловой кислотѣ нафтіоновую кислоту, $C_{10}H_6(NH_2)-SO_3H(1,4)$.

Прилагаемый рисунокъ даетъ нѣкоторое представленіе о томъ, какъ ведется работы на большой современной фабрикѣ красокъ, вырабатывающей безчисленное множество органическихъ препаратовъ, для чего и созданы особые спеціальныя аппараты. Въ верхней половинѣ рисунка изображено производство β -нафтола. Въ чугунномъ котлѣ *a*, нагрѣваемомъ на голомъ огнѣ и снабженномъ мѣшалкой, сульфируется нафталинъ крѣпкой сѣрной кислотой; въ деревянномъ чанѣ *b* массу разводятъ водой, вслѣдствіе чего происходитъ выдѣленіе трудно растворимой натріевой соли β -нафталинсульфокислоты, 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 ѣдкимъ натромъ. Плавъ, содержащій β -нафтоль-натрій и сѣрнистокислый натрій, подвергается растворенію въ *i* и затѣмъ пересыщается соляной кислотой. Выдѣляющаяся сѣрнистая кислота выходитъ наружу черезъ вытяжную трубу *K*; въ *h* хранится со-

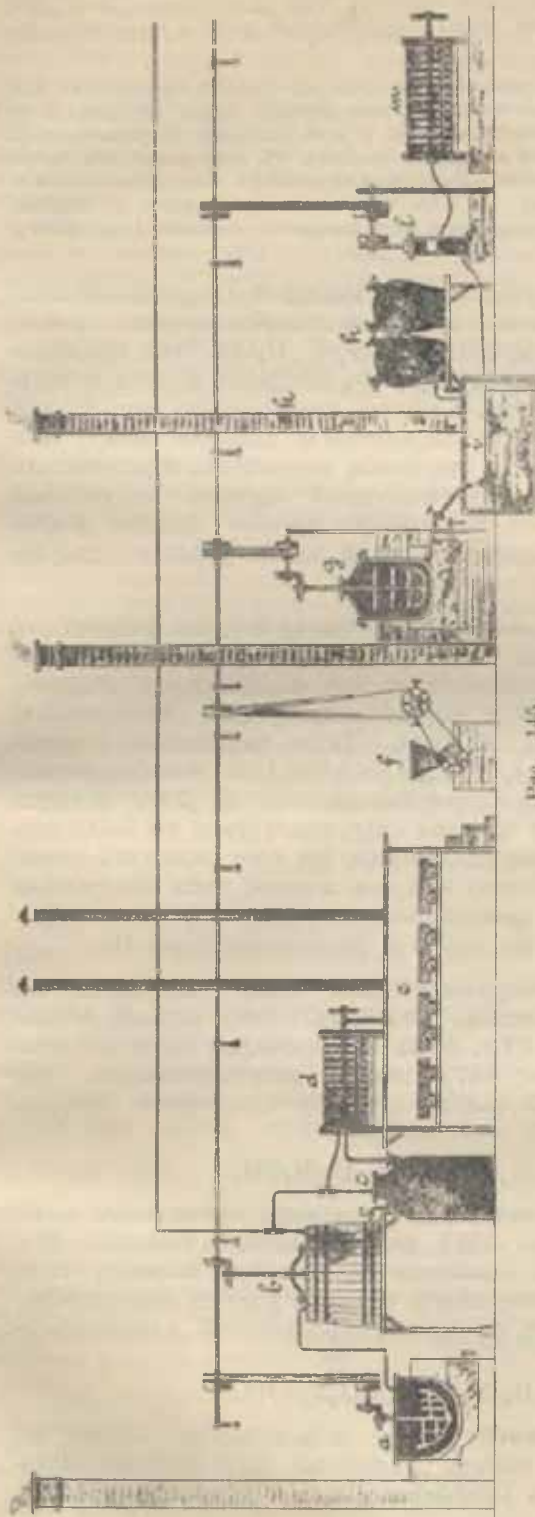


Рис. 145.

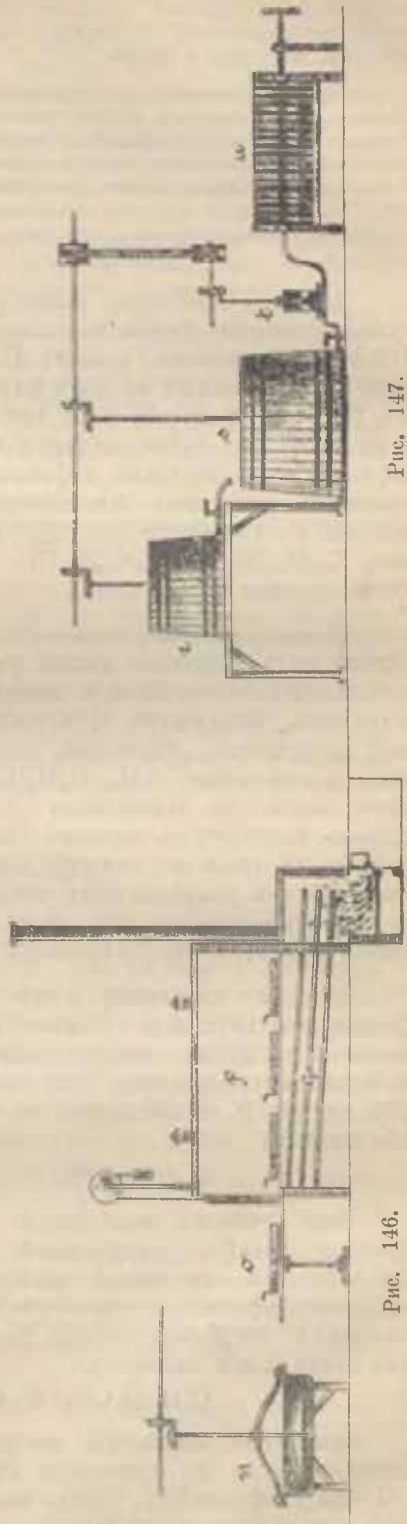
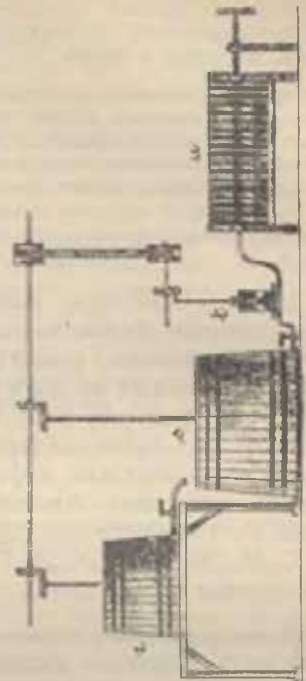


Рис. 146.

Рис. 147.



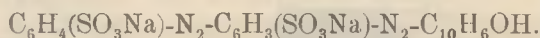
ляная кислота. Осадок β -нафтола переводится насосом l на фильтрпресс m и здѣсь подвергается промывкѣ. Въ верхней части видны паропроводная труба и трансмисіи для мѣшалки, мельницы и насоса.

При производствѣ сульфаниловой кислоты, рис. 146, 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 нагревательныхъ трубокъ q , наполненныхъ водой и лежащихъ однимъ концомъ въ огнѣ точки, она нагревается до 180° . Образующаяся сульфаниловая кислота диазотируется въ чанѣ съ мѣшалкой r , рис. 147, послѣ чего продуктъ смѣшивается въ s съ щелочнымъ растворомъ β -нафтола. Пигментъ, β -нафтолоранжъ, при этомъ выпадаетъ и переводится насосомъ t на фильтрпрессъ u .

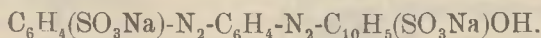
Оранжев. Дѣйствуя діазо-сульфаниловой кислотой (пара-діазобензол-сульфо-кислотой) на оба нафтола можно получить α -нафтолоранжъ, оранжевъ I и β -нафтолоранжъ, оранжевъ II, $C_6H_4(SO_3Na)-N_2-C_{10}H_6OH$; оба представляютъ растворимыя въ водѣ натріевыя соли, изъ которыхъ первая не имѣетъ большого значенія какъ пигментъ, а вторая прекрасно краситъ шерсть и шелкъ. Уже здѣсь обнаруживается характерное различіе между изомерными производными нафталина въ отношеніи способности образовывать красящія вещества. Аналогичная сульфаниловой кислотѣ нафтіоновая кислота по діазотированіи даетъ съ β -нафтоломъ прочный красный, роцеллинъ, $C_{10}H_6(SO_3Na)-N_2-C_{10}H_6OH$, представляющій собой суррогатъ для замѣны орсейля (Каро 1877).

Понсо (пунсовый), шарлахъ (алый) и бордо. Въ 1878 г. на фабрику въ Гёхтѣ былъ полученъ цѣлый рядъ новыхъ красокъ изъ β -нафтолдисульфокислоты R, которая при комбинированіи съ діазо-соединеніями анилина, толуидина, ксилидина, ψ -кумидина и α -нафтиламина дала многочисленныя прекрасныя пигменты понсо и бордо. Такъ напримѣръ ψ -кумидинъ даетъ понсо 2 R, $C_6H_2(CH_3)_3-N_2-C_{10}H_4(SO_3Na)_2OH$, α -нафтиламинъ даетъ бордо В. Изомерная β -нафтолдисульфокислота G (2,6), которую удалось получить въ чистомъ видѣ въ 1884 году, реагируетъ съ большимъ трудомъ съ тѣми же самыми діазо-соединеніями, но зато образуетъ очень красивыя (съ голубоватымъ оттѣнкомъ) пунсовые и алые; такъ напримѣръ съ α -нафтиламиномъ она даетъ кристаллическій пунцовый, а съ нафтіоновой кислотой—бриллиантовый пунцовый 4 R (кроцеиновый алый В).

Первый красивый алый—бибрихский алый—былъ выпущенъ въ продажу въ 1878 году Калле (Ніецкій). Это былъ также первый дисазо-пигментъ съ двумя азо группами (N_2). Если въ прочную желтъ (амидоазобензолдисульфокислоту (см. стр. 347) ввести діазотированіемъ еще одну группу N_2 и соединить ее съ β -нафтоломъ, то получается бибрихскій алый:



Еще лучшими красящими свойствами обладаетъ кроцеиновый алый (кроцеиншарлахъ), полученный въ 1881 году на заводѣ Байера и К^о.; для полученія его взяли вмѣсто β -нафтола—кроцеиновую кислоту, т. е. β -нафтолесульфо-кислоту, которую этому заводу впервые удалось изолировать; послѣдняя по діазотированіи даетъ съ моноссульфо-кислотой амидоазобензола этотъ алый пигментъ:



Эти алые пигменты по красотѣ равны кошенилевому алому, но уступаютъ ему въ прочности къ мытью. Такого-же рода оттѣнки даетъ и G—дисульфокислота, тогда какъ Шефферсова моноссульфо-кислота даетъ лишь некрасивыя продукты.

Черные пигменты. Многие дисазо-пигменты красят в кислой ванне шерсть в более или менее интенсивный черный цвет; таковы различные черные пигменты, как нафтоловый, нафтиламиновый, гагатовый черный и черный для сукна. Для получения их служат именно нафтиламинсульфокислоты; так *нафтоловый черный В* был получен Кассела (1885) из β -нафтиламиндисульфокислоты G азотированием ее, конденсацией с α -нафтиламином и затем повторенным азотированием и конденсацией с β -нафтолдисульфокислотой R. Эти пигменты уступают все кампешевому черному, для замны которого они предназначаются в том отношении, что они, как все кислотные пигменты, не так прочны к валаяно. Лучшими оказываются черные пигменты следующей группы, красящие с протравой.

Пигменты, красящие с протравой. Азо-пигменты, содержащие остаток салициловой кислоты с группами (ОН) и (СООН), находящимися в орто-положении, или содержащие диокси-нафталинсульфокислоту с двумя гидроксильными, находящимися в *перв*-положении (1,8), обладают свойством более прочно фиксироваться на шерсти, а также на хлопчатобумажных тканях после протравы (хромомъ), чем это бывает при обыкновенных субстантивных кислотных азо-пигментах. *Ализариновый желтый GG* (Гехст, Нидерланды 1887), полученный конденсацией азотированного мета-нитроанилина с салициловой кислотой, красит в желтый цвет. *Диамаиновый черный* (Байер и К.), получаемый из азотированной амидосалициловой кислоты конденсацией ее с α -нафтиламином и затем азотированием и конденсацией с α -нафтолульфокислотой (1,5) красит при хромовой протраве в черный цвет, прочный к мытью.

Хромотропы. При сплавлении α -нафтолмоносульфокислоты (1,8) с β -дким натромъ получается диокси-нафталинъ (1,8); точно таким же образом из аналогичной α -нафтол- $\text{OH SO}_2\text{H SO}_2\text{H OH}$ трисульфокислоты получается *хромотроповая кислота* (1, 3, 6, 8). Последняя дает с азо-соединениями, например, с хлористымъ азо-бензоломъ, пигменты „хромотропы“, которые в кислой ванне красят шерсть в красный цвет; если затем прокипятить окрашенную шерсть с солями глинозема или хрома, то получится прочная фиолетовая или темносиняя окраска.

Другой ряд таких же черных пигментов, фиксирующих на себя протравы, дает *пер*-амидонафтоль (1,8) и именно производная от него амидо (1)-нафтол(8) — моносульфокислота(4) (S-кислота) и амидо(1)-нафтол(8)-дисульфокислота(4,6) (K-кислота); они дают ряд синевато-и зеленовато-черныхъ азо-пигментовъ, каковы, например, *Вибрисский патентованный черный* для протравленной хромомъ шерсти. Эти пигменты все более и более заступают место черной кампешевой краски.

Диаминовые пигменты.

Эти пигменты, называемые также бензидиновыми пигментами или пигментами хлопчатобумажных тканей, суть азо-пигменты, которые отличаются тем, что красят хлопок без протравы, чего не наблюдается ни для одной из прежних естественных и искусственных красок (кроме орлеана и куркумы). Первый представитель этих пигментов — красный конго — был открыт в 1884 году Беттигеромъ; разработана же эта область на фабриках Байера и К^о. и Кассела и К^о. Большая часть этих пигментов представляет собой производная бензидина, дипараамидодифенила $\langle \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \end{matrix} \right\rangle$, который получается следующим образом.

Нитробензолъ восстанавливаютъ нагреваниемъ с цинковыми опилками и β -дкимъ натромъ в гидразобензолъ, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$; этот последний, будучи нагревъ с растворомъ соляной кислоты, превращается в изомерный более устойчивый бензидинъ, который можно выделить или в видѣ свободного основания с помощью β -дкого натра или в видѣ трудно растворимой β -рнокислой соли; бензидинъ кристаллизуется из горячей воды в пластинкахъ, точка плавления которыхъ 122°.

Точно таким же образом получаютъ: из орто-нитро-толуола гомологичный *толидинъ* $\langle \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) - \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - \text{NH}_2 \end{matrix} \right\rangle$ и из орто-нитро-анизола, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3$ — *дианизидинъ* $\langle \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) - \text{NH}_2 \end{matrix} \right\rangle$, дайте *этоксibenзидинъ* и т. д. Кроме этих производныхъ дифенила некоторые другие диамины, какъ напр. пара-фенилендиаминъ, диамидостиль-

бенъ, $\begin{matrix} \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{matrix}$ и соответственно ихъ дисульфокислоты обладаютъ свойствомъ давать пигменты, прямо красящіе хлопокъ.

Красный конго $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{N}_2) - \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) - \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{N}_2) - \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) - \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}$ получается изъ диазотированнаго бензидина конденсаціей послѣдняго съ двумя молекулами нафтіоновой кислоты. Средняя натріевая соль, представляющая красный растворимый въ водѣ порошокъ, красить хлопокъ въ пунцовый цвѣтъ, весьма похожій на ализариновый пунцовый; этотъ пигментъ весьма непроченъ по отношенію къ самымъ слабымъ кислотамъ, которыя измѣняютъ окраску въ синий цвѣтъ. Вслѣдствіе этого его очень рѣдко употребляютъ для крашенія, а главнымъ образомъ— въ качествѣ индикатора. Немного менѣе чувствительны къ кислотамъ *бензопурпурины*, В, 4В, 6В, получаемые изъ толидина и α - и β -нафтиламинмоносульфокислотъ, а также желтые *хризамини*, какъ наиримѣръ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - (\text{N}_2) - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) - \text{COONa} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - (\text{N}_2) - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) - \text{COONa} \end{matrix}$, получаемые изъ бензидина или толидина и салициловой кислоты.

Въ то время какъ присутствіе бензидиноваго основанія опредѣляетъ характеръ пигмента въ смыслѣ пригодности его для субстантивнаго крашенія хлопка, степень прочности обуславливается главнымъ образомъ входящими въ составъ пигмента сульфокислотами и какъ для понсе и шарлаха были важны β -нафтолульфокислоты, такъ точно и получение прочныхъ діаминовыхъ пигментовъ было связано съ изолированіемъ отдѣльныхъ нафтиламинсульфокислотъ. И здѣсь наиболѣе важное значеніе имѣютъ сульфокислоты β -нафтиламина; ихъ получаютъ сульфонируваніемъ β -нафтиламина или же нагрѣваніемъ въ автоклавахъ β -нафтолульфокислотъ съ амміачнымъ хлористымъ цинкомъ.

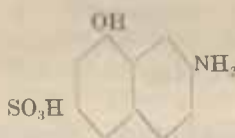
Важнѣйшія кислоты суть



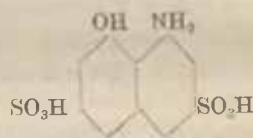
β -нафтиламинъ- β -сульфокислота (2,6),
кислота Брѳннера
(изъ кислоты Шеффера. см. стр. 348).



β -нафтиламинъ- β -сульфокислота (2,7)
изъ β -нафтиламина при болѣе высок. темп.
(F-кислота Вейнберга).

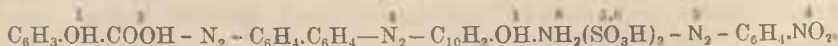


Амидонафтолульфокислота G (2,6,8)
(изъ соответственной β -нафтолульфокислоты G)



Амидонафтолдисульфокислота H
(1,3,6,8)
(полученная изъ α -нафтиламина).

Изъ этихъ двухъ нафтиламинмоносульфокислотъ кислота Брѳннера даетъ бензопурпуринъ В, а чистая F-кислота даетъ съ толидиномъ *діаминовый красный* съ синеватымъ отливомъ. Амидонафтолульфокислота G, при конденсаціи въ щелочномъ растворѣ съ бензидиномъ и діанизидиномъ, даетъ *діаминовый черныи*; въ кислыхъ растворахъ она также образуетъ азо-пигменты, но другого рода. Взятая въ равно молекулярныхъ отношеніяхъ кислота G и салициловая кислота даютъ съ бензидиномъ *прочный діаминовый красный* F, красящій съ протравой, весьма прочный по отношенію къ кислотамъ. Красивые прочные *діаминовые голубые* пигменты 3В, ВВ и діаминовый чисто-голубой даетъ амидонафтолдисульфокислота H съ бензидиномъ, толидиномъ и діанизидиномъ. *Діаминовый зеленый*, представляющій собой трисазо-пигментъ, съ тремя азо-группами (N₂), получается, если одну молекулу этой самой кислоты H и одну молекулу салициловой кислоты конденсировать съ бензидиномъ и полученный продуктъ подвергнуть конденсаціи съ мета-нитранилиномъ. Строеніе этой зеленой діаминовой краски можетъ служить иллюстраціей большой сложности новѣйшихъ азо-пигментовъ.

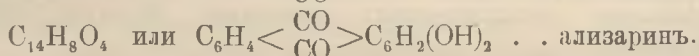
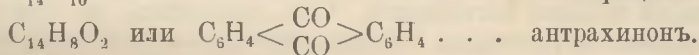
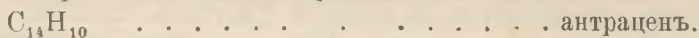


Какъ эти, такъ и другіе діаминовые пигменты выигрываютъ въ прочности и интенсивности окраски (въ томъ случаѣ, когда въ нихъ содержится амидо-группы), если послѣ фиксированія ихъ на волокнахъ ихъ опять диазотируютъ (уже на волокнахъ) смѣсью NaNO₂ или HCl и затѣмъ

обрабатываютъ щелочнымъ растворомъ β -нафтола, нафтиламина или другихъ „проявителей“, или же, въ томъ случаѣ, когда въ нихъ содержится гидроксилы нафтола, ихъ подвергаютъ дополнительному протравленію мѣдными солями (для синей окраски) или хромовыми солями (для черной). Такимъ образомъ, изъ первыхъ непрочныхъ бензидиновыхъ пигментовъ, благодаря систематической разработкѣ удалось выработать въ настоящее время пигменты, которые, если не принимать во вниманіе ихъ дороговизну, не оставляютъ желать ничего лучшаго.

Антраценовые пигменты.

Одной изъ важнѣйшихъ красокъ, какъ искусственныхъ, такъ и естественныхъ, служащихъ какъ для крашенія, такъ и для печатанія тканей, считается рядомъ съ индиго *ализаринъ*, который до 1869 года добывался главнымъ образомъ изъ корня краппа, а теперь получается почти исключительно искусственнымъ путемъ изъ каменноугольной смолы, при чемъ онъ получается въ болѣе чистомъ видѣ и стоитъ дешевле, чѣмъ раньше. Ализаринъ есть діоксіантрахинонъ:



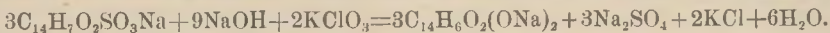
Выдѣленный изъ каменноугольной смолы сырой антраценъ нечистъ; въ немъ содержится лишь около 50% антрацена, а остальное составляютъ изомерный фенантренъ и нѣкоторые другіе ароматическіе и параффиновые углеводороды, а также карбазоль, акридинъ и т. д. Его очищаютъ обработкой легкимъ каменноугольнымъ масломъ, ацетономъ, жидкой сѣрнистой кислотой и всего лучше пиридиномъ (см. стр. 262); пиридиновыя основанія съ невысокой точкой кипѣнія растворяютъ преимущественно примѣси. Продуктъ, содержащій около 90% антрацена, перегоняется въ струѣ перегрѣтаго пара и при нагрѣваніи съ опредѣленнымъ количествомъ двухромовокислаго натрія и сѣрной кислоты окисляется въ антрахинонъ.

Хромовый маточный растворъ послѣ окисленія можетъ быть регенерированъ или химическимъ путемъ, при чемъ избытокъ извести осаждаютъ гидратъ окиси хрома, полученный осадокъ окиси хрома съ известью прокалываютъ, выщелачиваютъ и затѣмъ содой превращаютъ хромовокислую известь въ растворъ хромовокислаго натрія, или же электролитическимъ путемъ, при чемъ кислые щелока электролизуютъ въ ваннахъ съ диафрагмой, и затѣмъ послѣ регенерированія хромовой кислоты опять возвращаютъ въ производство (Гехстъ).

Антрахинонъ растворяется безъ измѣненія въ концентрированной сѣрной кислотѣ, и такимъ образомъ можетъ быть отдѣленъ отъ примѣсей; для очистки его достаточно перегнать въ струѣ пара, при чемъ онъ перегоняется въ видѣ рыхлаго желтоватаго порошка. Чистый антрахинонъ плавится при 273°, легко возгоняется, не растворяется въ водѣ, легко растворяется въ концентрированной уксусной кислотѣ и въ горячемъ бензолѣ. Гребе и Либерманнъ вначалѣ получали ализаринъ нагрѣваніемъ дибромантрахинона съ щелочами, но этотъ методъ былъ неудобенъ и дорого стоилъ. Фабричное производство ализарина только тогда достигло широкихъ размѣровъ, когда Каро и Перкину удалось найти болѣе удобный и дешевый способъ полученія его изъ антрахиносулъфокислоты.

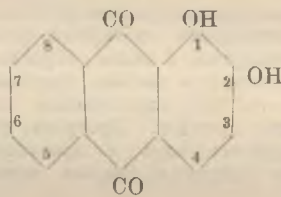
Антрахинонъ переводятъ дѣйствіемъ дымящейся сѣрной кислоты въ антрахинонмоно- и дисулъфокислоты, которыя при сплавленіи съ ѣдкимъ натромъ даютъ оксіантрахиноны; необходимый для этого въ большихъ количествахъ ангидридъ сѣрной кислоты фабрики ализарина готовятъ сами. Ализаринъ получается лишь изъ одной β -антрахинон-моносульфокислоты. Для полученія послѣдней антрахинонъ нагрѣвается до 160° съ почти равнымъ количествомъ дымящейся сѣрной кислоты, содержащей 30—40% ангидрида; при этомъ лишь небольшое количество антрахинона остается неизмѣненнымъ, а изъ оставшаго большая часть превращается въ моносульфокислоту и меньшая — въ дисулъфокислоту. Смѣсь выливаютъ въ воду, отфильтровываютъ антрахинонъ и, нейтрализовавъ кислоту жидкостью ѣдкимъ натромъ, даютъ выкристаллизоваться натріевой соли моносульфокислоты, которая довольно трудно растворима. Изъ маточнаго раствора выдѣляютъ натріевыя соли дисулъфокислоты выпариваніемъ и отсаливаніемъ глауберовой солью. Чтобы получить преимущественно дисулъфокислоты, которыя образуются въ двухъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ, берутъ большее количество дымящейся сѣрной кислоты и нагрѣваютъ болѣе долгое время.

Антрахинонмоносульфокислый натрій, содержащій главнымъ образомъ β -соединеніе, даетъ при сплавленіи съ жѣдкимъ натромъ ализаринъ съ примѣсью небольшого количества монооксіантрахинона, при чемъ плавъ подвергается окислительному дѣйствію кислорода воздуха; чистое моноокси-соединеніе получается нагрѣваніемъ съ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Гехстъ, 1898). Для полученія ализарина эту натріевую соль сплавляютъ съ жѣдкимъ натромъ и съ соответствующимъ количествомъ KClO_3 , согласно слѣдующему равенству:



Моносульфокислый натрій смѣшиваютъ съ тремя частями жѣдкаго натра и KClO_3 въ водномъ растворѣ и полученный густой щелокъ нагрѣваютъ до $180-200^\circ$ въ течение нѣсколькихъ дней въ желѣзныхъ, герметически закрытыхъ автоклавахъ. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, причемъ ализаратъ натрія растворяется съ густымъ фіолетово-краснымъ цвѣтомъ и при дѣйствіи сѣрной кислоты ализаринъ осаждается изъ раствора въ видѣ бурыхъ хлопьевъ, которыя отфильтровываются и промываются на фильтрпрессахъ, размѣшиваются затѣмъ съ водой и поступаютъ въ продажу въ видѣ 10- или 20%-ной „пасты“. Въ такомъ видѣ ализаринъ лучше фиксируется волокнами тканей, чѣмъ когда онъ находится въ сухомъ видѣ или въ видѣ кристалловъ. 100 кгр. каменноугольной смолы, съ содержаніемъ 0,6% антрацена, даютъ 0,6 кгр. ализарина.

Ализаринъ, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$, кристаллизуется въ оранжево-красныхъ иглахъ, легко растворяется въ ледяной 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:



Ализаринъ.

Въ щелочахъ онъ растворяется съ густымъ фіолетово-краснымъ цвѣтомъ, съ глиоземомъ образуетъ красный, съ окисью хрома—буро-фіолетовый и съ окисью желѣза—чернофіолетовый нерастворимые красильные лаки; эти лаки и суть собственно пигменты ализарина и изъ нихъ красный глиоземный лакъ наиболѣе важенъ. Чистый ализаринъ, «ализаринъ V для синяго» даетъ синевато-красную окраску, обыкновенный же желтоватый «ализаринъ G для краснаго» образуется изъ смѣси ализарина съ двумя тріоксіантрахинонами, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_3$, *изо-или-антрапурпуриномъ* (1, 2, 7) и *флавопурпуриномъ* (1, 2, 6), которые получаютъ изъ обѣихъ антрахинондисульфокислотъ сплавленіемъ ихъ съ NaOH и KClO_3 точно такимъ же образомъ, какъ ализаринъ получается изъ моносульфокислоты. Флавопурпуринъ даетъ главнымъ образомъ желтые оттѣнки. *Пурпуринъ*, заключающійся въ корняхъ крапва 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 глиоземомъ и солями хрома онъ образуетъ прочные коричневыя лаки и, подобно другимъ ализариновымъ пигментамъ, употребляется въ весьма обширныхъ размѣрахъ какъ въ ситцепечатаніи, такъ и для крашенія шерсти въ видѣ «ализариноваго» или «антраценоваго коричневаго».

Всѣ оксіантрахиноны, представляющіе собой годные техническіе пигменты, содержатъ два гидроксила въ ортоположеніи; ихъ слѣдовательно, нужно считать гидроксильными ализаринами; многочисленныя другіе оксіантрахиноны, хотя и образуютъ также окрашенные лаки, но не являются пригодными для крашенія.

Изъ двухъ нитроализариновъ, $C_{14}H_5(NO_2)_2(OH)_2$, употребляется лишь одинъ, именно β -соединеніе, извѣстный подъ названіемъ *ализарина оранжеваго*; изъ другого-же получается амидоализаринъ, называемый *ализариномъ гранатовымъ*.

Въ 1888 году Бонъ (Баденская фабрика анилина и соды) открылъ реакцію, съ помощью которой удастся дальнѣйшее гидроксильное ализарина. Если обработать ализаринъ сильно дѣйствующей сѣрной кислотой, то образуются прежде всего сульфокислоты, а изъ послѣднихъ образуется путемъ выдѣленія SO_2 тетраоксіантрахинонъ, *ализаринъ бордо*, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ (1,2,5,8), который даетъ съ глиноземомъ лакъ, красящій въ прекрасный цвѣтъ бордо. Если это соединеніе окислять смѣсью $MnO_2 + H_2SO_4$, то получается соответствующій цурпурину пентаоксіантрахинонъ, *ализаринъ ціанинъ* $C_{14}H_3O_2(OH)_5$ (1,2,4,5,8), дающій съ хромомъ красновато-синій лакъ. Наконецъ, можно также получить и гексокси-соединеніе, *антрахиеновую синь*, дѣйствіемъ на динитроантрахинонъ дѣйствующей сѣрной кислотой (съ примѣсью сѣры); это соединеніе образуетъ съ хромомъ чисто-синій лакъ. Пигментъ этотъ имѣетъ весьма большое значеніе въ крашеніи шерсти.

Ализаринъ голубой $C_{17}H_7NO_2(OH)_2$. Самымъ красивымъ и прочнымъ голубымъ пигментомъ изъ всей группы ализариновыхъ красокъ является голубой ализаринъ, который можетъ вполне замѣнить индиго въ крашеніи шерстяныхъ и хлопчатобумажныхъ тканей; онъ даже превосходитъ индиго въ прочности къ мытью и свѣту, но къ сожалѣнію еще довольно дорогъ. Его получаютъ нагрѣваніемъ β -амидоализарина съ глицериномъ, нитробензоломъ и H_2SO_4 , согласно той же самой реакціи, съ помощью которой Скраупъ позже осуществилъ синтезъ хиолина C_9H_7N изъ анилина, нитробензола, глицерина и H_2SO_4 . Гребе показалъ, что голубой ализаринъ есть хиолинъ ализарина, т. е. что онъ стоитъ въ такомъ же отношеніи къ ализарину, въ какомъ хиолинъ находится къ бензолу.

Голубой ализаринъ есть порошокъ голубовато-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 пигментъ употребляютъ въ видѣ двойного соединенія съ двусѣрнистокислымъ натріемъ, растворимаго въ водѣ; это соединеніе находится въ продажѣ подъ названіемъ голубого ализарина S; при нагрѣваніи его съ водой изъ этого соединенія вновь выдѣляется нерастворимый пигментъ.

Подобно ализарину, голубой ализаринъ можетъ быть переведенъ въ гидроксильныя производныя дѣйствіемъ ангидрида сѣрной кислоты; такимъ образомъ можно получить *зеленый* и *индиго-синій ализаринъ* (голубой діоксіализаринъ). Второй амидоализаринъ даетъ *зеленый ализаринъ*, изомерный съ голубымъ ализариномъ.

Кислотные ализарины. Фабрика красокъ въ Гехетѣ изготовляетъ въ теченіи послѣднихъ десяти лѣтъ большое число сульфокислотъ изъ ализариновыхъ пигментовъ; эти кислоты находятся въ продажѣ въ видѣ растворимыхъ въ водѣ натріевыхъ солей, какъ напр. красный ализаринъ 1WS, 2WS, кислотный голубой ализаринъ BB; эти пигменты употребляются только для крашенія шерсти и красятъ точно такъ-же какъ и несурьфонируемыя исходныя пигменты (см. стр. 378).

Весьма сходенъ съ ализариновыми пигментами *черный ализаринъ*, нафазаринъ, представляющій собой диоксиантрохинонъ, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, полученный изъ динитронафталина; это—порошокъ отъ краснаго до чернаго цвѣта, растворяющійся въ щелочахъ съ синнимъ цвѣтомъ и дающій съ хромомъ темнофіолетовый лакъ. Далѣе сюда же относятся *галлофлазинъ*, $C_{13}H_6O_3$ (?) представляющій собой продуктъ окисленія галловой кислоты и дающій съ хромомъ прочный желтый лакъ, а также различные пигменты, называемые *желтыми ализаринами*, изъ которыхъ желтый ализаринъ С (галлацетифеновъ), $C_8H_7CO-C_6H_5(OH)_3$ есть также кетонный пигментъ. Желтый ализаринъ GG (см. стр. 351)

И н д и г о .

Индиго есть одинъ изъ древнѣйшихъ пигментовъ, Остъ-Индскаго происхожденія, который съ незапамятныхъ временъ служилъ для крашенія тканей. Такъ, въ древнихъ египетскихъ гробахъ были найдены на муміяхъ ленты, окрашенныя индиго. Марко Поло описываетъ добываніе индиго въ Индіи въ XIII столѣтіи. Еще и въ настоящее время большая часть индиго привозится изъ Остъ Индіи (Бенгалія, Ява) и лишь незначительная часть изъ Центральной Америки (Гватемала). Все производство его считаютъ равнымъ (1896) 8000 тоннъ въ годъ.

Этотъ естественный пигментъ также обреченъ исчезновенію. Начиная съ 1897 года Баденской фабрикой анилина и соды удалось выработать недорогой способъ полученія искусственнаго индиго и съ тѣхъ поръ началось добываніе этого искусственнаго продукта въ большихъ количествахъ. Кромѣ того, часть своей прежней области примѣненія индиго должно было уступить другимъ голубымъ каменноугольнымъ пигментамъ (голубому ализарину, антраценовой сини, сини Викторія).

Индиго содержится въ тропическихъ кустарникахъ *Indigofera tinctoria* (0,2—1%), а также и въ другихъ видахъ *Indigofera* и въ небольшихъ количествахъ въ «вайдѣ». *Isatis tinctoria*, которую стали разводить въ Тюрингіи съ XIII столѣтія и теперь еще разводятъ въ Венгрии и Франціи. Во всѣхъ этихъ растеніяхъ пигментъ находится не въ готовомъ видѣ, а въ видѣ безцвѣтнаго растворимаго глюкозида, *индикана*, представляющаго мало еще изслѣдованное соединеніе бѣлага индиго или индоксила съ декстрозой и азотистыми веществами.

Растенія незадолго до цвѣтенія срѣзываютъ и плотнымъ слоемъ укладываютъ въ выложенныя камнемъ цистерны, наливъ туда воды въ 25—30°. Черезъ 2—3 часа индиканъ начинаетъ растворяться и въ это же время происходитъ, вѣроятно благодаря дѣйствію энзимъ, гидролизъ глюкозида; бактеріи, повидимому, не участвуютъ въ процессѣ. Черезъ 7—10 часовъ свѣтложелтый растворъ спускаютъ въ другія ниже лежащія цистерны и здѣсь взбиваютъ съ воздухомъ деревянными веселками; вслѣдствіе этого находящееся въ растворѣ лейкосоединеніе окисляется и синій пигментъ осѣдаетъ. По осажденіи пигмента, жидкость сливаютъ долой, а осадокъ пигмента промываютъ и вывариваютъ нѣсколько разъ водой, отфильтровываютъ и наконецъ прессуютъ въ маленькихъ продыранныхъ и выложенныхъ бумажной матеріей деревянныхъ ящикахъ; въ этихъ же ящикахъ происходитъ и сушка. Изъ одной цистерны можно получить отъ 16 до 30 кгр. индиго.

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 примѣсь къ индиго при заправкѣ вайдоваго куба.

Индиго привозится изъ Индіи въ ящикахъ, содержащихъ 140—150 кгр. вещества, въ видѣ темносинихъ кусковъ съ мѣдиокраснымъ отливомъ. Эти куски содержатъ 20—80% синяго индиго, большею же частью 40—65%; кромѣ того въ нихъ содержится также изомерное съ синимъ индиго *красное индиго* (индирубинъ), далѣе коричневое вещество, индиговый клей и часто много золы; наилучшимъ считается Яванское индиго. Цѣна индиго зависитъ отъ содержанія въ немъ

индиготина, которое можно опредѣлить окисленіемъ перекисью марганца или еще лучше посредствомъ пробнаго крашенія.

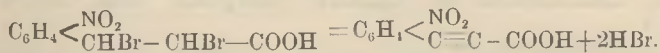
Синее индиго, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, индиготинъ, представляетъ собой порошокъ безъ запаха и вкуса, нерастворимый въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, кислотахъ и щелочахъ и лишь немного растворяющійся въ хлороформѣ, ледяной уксусной кислотѣ, скипидарѣ и анилинѣ, откуда оно выкристаллизовывается въ иглахъ. При осторожномъ нагреваніи часть его, не разлагаясь возгоняется въ видѣ пурпуровокрасныхъ паровъ, которые сгущаются въ красныя иглы. При возстановленіи въ присутствіи оснований оно превращается въ *бѣлое индиго*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, нерастворимое въ водѣ, но образующее съ щелочами и известью растворимыя соли; изъ такого раствора кислородъ воздуха опять осаждаетъ синій пигментъ. Этой реакціей пользуются какъ для кубленія (кубового крашенія), такъ и для полученія чистаго пигмента. Такъ напримѣръ, 20 грм. продажнаго индиго обрабатываютъ 20 грм. декстрозы, 1 гр. $NaHO$ и 1 литромъ 75⁰/₀-го спирта въ тепломъ мѣстѣ, затѣмъ фильтруютъ и взбалтываютъ съ воздухомъ; осаждающееся синее индиго очень чисто.

Другой способъ перевода индиго въ растворъ заключается въ обработкѣ индиго концентрированной или еще лучше слабодымящейся сѣрной кислотой. При этомъ получаютъ растворимыя индиго—моно-и дисульфокислоты, $C_{12}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$, 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 пигментъ и красить въ сѣрно-кисломъ растворѣ (см. крашеніе).

Искусственное индиго. Искусственное приготовленіе синяго индиго удалось впервые Байеру въ 1878 году возстановленіемъ хлористаго изатина. Байеръ получилъ синтетически изатинъ, $C_8H_5NO_2$, первый продуктъ окисленія синяго индиго и показалъ, что это есть

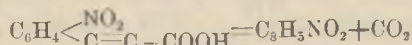
ангидридъ ортоамидобензоилкарбоновой кислоты $C_6H_4<\frac{NH}{CO}>CO$ или $C_6H_4<\frac{N}{CO}>C-OH?$

Новый способъ синтеза, открытый въ 1880 году, казался, могъ имѣть техническое значеніе и состоялъ въ слѣдующемъ: *коричная кислота* нитрируется, причемъ получаютъ орто-и пара-нитрокоричныя кислоты (главнымъ образомъ первая); орто-соединеніе переводятъ въ дибромидъ, а послѣдній при дѣйствіи ѣдкаго натра превращается въ *орто-нитрофенилпропиоловую кислоту*.



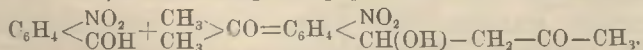
Двубромо-нитрокоричная кислота о-нитрофенилпропиоловая кислота

Полученная кислота, при нагреваніи съ ѣдкимъ натромъ, распадается (съ перегруппировкой атомовъ) на изатинъ и углекислоту:

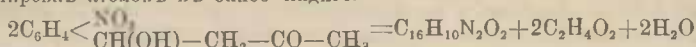


При одновременномъ присутствіи какого-нибудь возстановителя (не въ избыткѣ) какъ, напримѣръ, декстрозы или ксантогеновокислаго калия, изатинъ въ моментъ образованія переходитъ въ синее индиго, которое и выдѣляется изъ безцвѣтнаго раствора въ синихъ кристалликахъ. Предпринятое Баденской фабрикой анилина и соды заводское приготовленіе индиго по этому способу оказалось невыгоднымъ, вслѣдствіе высокой цѣны о-нитрокоричной кислоты.

Орто-нитробензойный альдегидъ конденсируется съ ацетономъ (также съ альдегидомъ, пировиноградной кислотой) въ кетонъ орто-нитрофенилмолочной кислоты:



Бисульфитное соединеніе этого кетона употребляется въ печатаніи тканей подъ названіемъ „индиговой соли“; самъ же кетонъ, при нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали, переходитъ при перегруппировкѣ атомовъ въ синее индиго:



Кетонъ о-нитрофенилмолочной кисл. Синее индиго Уксусная кислота.

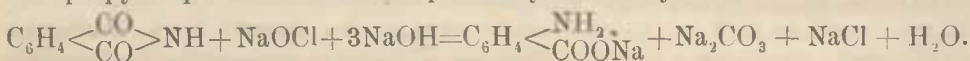
Реакціи эти идутъ довольно гладко, но приготовленіе орто-нитробензойнаго альдегида изъ о-нитротолуола до сихъ поръ еще не удалось.

Исходнымъ матеріаломъ, съ помощью котораго Баденская фабрика анилина и соды достигла наконецъ въ 1897 году своей цѣли, послужила

антралиловая кислота, орто-амидобензойная кислота, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH_2 (1) \\ COOH (2) \end{array} \right\rangle$, ко-

торая была получена сплавленіемъ индиго съ ѣдкимъ кали еще лѣтъ шестьдесятъ тому назадъ, но которую трудно было получить другимъ путемъ; Баденская фабрика анилина и соды готовить ее изъ фталимида, а этотъ послѣдній—изъ дешеваго нафталина. Если нагрѣвать при 200—250° нафталинъ съ 15 частями гидрата сѣрной кислоты въ присутствіи небольшого количества сѣрнокислой ртути, то изъ образующихся сначала сульфокислотъ получается съ отщепленіемъ SO_2 и CO_2 фталевая кислота, которая перегоняется въ видѣ ангидрида. Этотъ анги-

дридъ даетъ съ амміакомъ *фталимидъ*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle NH$, а этотъ послѣдній даетъ съ хлорноватистыми солями въ щелочномъ растворѣ при окисленіи и перегруппировкѣ атомовъ антралиловую кислоту:



Изъ антралиловой кислоты можно получить синее индиго различными способами. При нагрѣваніи съ монохлоруксусной кислотой она

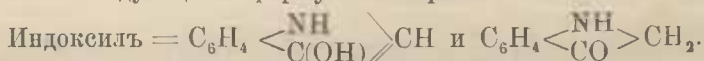
даетъ фенилглицин-о-карбоновую кислоту, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH-CH_2-COOH \\ COOH \end{array} \right\rangle$, эта по-

слѣдняя при сплавленіи съ ѣдкимъ натромъ при 250° и выше даетъ при отщепленіи воды *индоксилую кислоту*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C-COOH$ и со-

отвѣтственно *индоксилъ*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ C(OH) \end{array} \right\rangle CH$. То же самое можно получить

при нагрѣваніи антралиловой кислоты съ глицериномъ (или машинитомъ, крахмаломъ, целлюлозой и ѣдкимъ натромъ или ѣдкой известью) до 250—300°.

Индоксилъ или его карбоновая кислота, индоксилловая кислота, являются по Байеру въ двухъ «таутомерныхъ» формахъ, которыя можно изобразить въ слѣдующихъ формулахъ строенія:



Индоксилъ можно назвать «лейкосоединеніемъ» синяго индиго, такъ какъ съ окислителями, напримѣръ съ $FeCl_3$ или даже при дѣйствіи воздуха на щелочной его растворъ, онъ прямо переходитъ въ синее индиго:



ψ-индоксилъ.

Синее индиго.

Изъ сырого индоксилловаго плава послѣ выщелачиванія его водой можно осадить пигментъ, прямо дѣйствуя на растворъ воздухомъ.

Чистое искусственное синее индиго, приготовленное на Баденской фабрике анилина и соды, поступает въ продажу или въ видѣ сухого порошка, или въ видѣ 20%-ой пасты и образуетъ микроскопическія синія иглы съ мѣдинокраснымъ отблескомъ. Оно состоитъ, если не считать небольшого количества золы, изъ чистаго синяго индиго и совершенно свободно отъ индирубина, индиговаго клея и другихъ примѣсей естественнаго продукта. 100 кгр. каменноугольной смолы съ 2% нафталина даютъ около 0,7 кгр. индиго.

Красное индиго, такъ называемый *индирубинъ*, составляющій примѣсь къ естественному индиго, также былъ полученъ синтетически, конденсаціей индоксила съ изатиновой кислотой; это красный порошокъ, сульфокислоты котораго красятъ шерсть въ красный цвѣтъ.

Пигменты, относящіеся къ различнымъ группамъ.

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 и гидроксилъ; многія изъ нихъ имѣютъ какъ пигменты техническое примѣненіе. Пржнему значенію ихъ былъ нанесенъ большой ущербъ появленіемъ на рынкѣ многочисленныхъ желтыхъ азо-пигментовъ.

Пикриновая кислота, тринитрофеноль, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, представляетъ собой одинъ изъ самыхъ старыхъ искусственныхъ органическихъ пигментовъ и добывалась еще въ прошломъ столѣтіи изъ смоль и индиго, впоследствии же изъ фенола; въ настоящее время ее получаютъ изъ фенолсульфокислоты и азотной кислоты, какъ это описано на страницѣ 261. Пикриновая кислота кристаллизуется въ сѣрножелтыхъ листочкахъ, трудно растворима въ холодной водѣ, имѣетъ очень горькій вкусъ и ядовита. Она представляетъ собой энергичную кислоту и краситъ въ кислой ваннѣ шерсть и шелкъ въ сѣрножелтый цвѣтъ съ зеленоватымъ отливомъ. Окраска непрочна къ мытью, такъ какъ горячая вода извлекаетъ обратно часть пигмента.

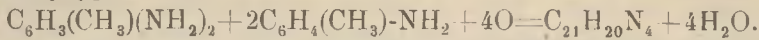
Динитро- α -нафтолъ, Марціусовъ желтый. $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)_2\text{OH}$, получаемый изъ α -нафтол-моносульфокислоты и азотной кислоты, поступаетъ въ продажу въ видѣ соли натрія и краситъ въ золотисто-желтый цвѣтъ, непрочный къ мытью. Не имѣетъ горькаго вкуса и неядовитъ.

Нафтоловый желтый S, динитро- α -нафтолсульфокислота, изъ α -нафтолтрисульфокислоты и азотной кислоты, существуетъ въ продажѣ въ видѣ трудно растворимой соли калия и краситъ также какъ и Марціусовъ желтый, но прочнѣе.

Хинолиновые пигменты. Хинолинъ, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, содержится въ небольшихъ количествахъ въ каменноугольномъ дегтѣ и получается вмѣстѣ съ гомологами при перегонкѣ алкалоидовъ хивной корки; всего удобнѣе его получить по синтезу Скраупа, т. е. конденсаціей нитробензола и анилина съ глицериномъ и концентрированной H_2SO_4 . Если нагрѣвать метилхинолинъ, хиалдинъ $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}$, съ ангидридомъ фталевой кислоты и хлористымъ цинкомъ, то получится хинофталонъ $\text{C}_9\text{H}_4\text{C}(\text{CO})_2\text{N}$, дисульфокислота котораго представляетъ въ видѣ натріевой соли *хинолиновый желтый*. Этотъ пигментъ краситъ въ чисто-желтый цвѣтъ безъ красноватаго оттѣнка, подобно пикриновой кислотѣ, но онъ болѣе проченъ къ мытью; примѣненіе его ограничено лишь вслѣдствіе высокой цѣны его.

Сифранинъ, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{HCl}$. Этотъ красивый основной розовый пигментъ получается окисленіемъ равныхъ молекулъ пара-толуилендіамина, орто-толуидина и анилина (или двухъ молекулъ анилина); паратолуилендіаминъ, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$, получаютъ возстановленіемъ амидоазо-толуола, который въ свою очередь получается изъ орто-толуидина. Для этого употребляютъ, напримѣръ, продукты перегона при плавкѣ 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, $C_{18}H_{14}N_4$, HCl; техническій продуктъ представляетъ собою смѣсь.—Сафранинъ краситъ танированный хлопокъ съ добавкой основныхъ желтыхъ пигментовъ въ шарлахово-красный цвѣтъ; шелкъ окрашивается имъ въ прекрасный розовый, флуоресцирующий цвѣтъ, подобно голубовато-краснымъ эозинамъ. Окраска непрочна къ свѣту.

Самымъ стариннымъ технически полученнымъ (печистымъ) анилиновымъ пигментомъ является *мовеинъ*, образующійся при окисленіи анилина и представляющій собой фенилированный сафранинъ. Какъ примѣръ сафранина изъ ряда нафталина можно указать на прежде часто употреблявшійся *красный мадала*, нафталиновый розовый, $C_{30}H_{20}N_4$, HCl.

Метиленовый голубой $C_{16}H_{18}N_2S$ Cl + ZnCl₂, представляетъ собой весьма важный для хлопка голубой пигментъ, открытый Каро въ 1876 году. Его получаютъ возстановленіемъ нитрозодиметиланилина, $C_6H_4(NO)-N(CH_3)_2$, сѣроводородомъ и окисленіемъ полученнаго амидосоединенія хлористымъ желѣзомъ въ присутствіи сѣроводорода. При этомъ къ двумъ молекуламъ амидосоединенія присоединяется одинъ атомъ сѣры и получается метиленовый голубой. Недавно было предложено вводить эту сѣру съ помощью сѣрноватистокислаго натрія.

Метиленовый голубой есть производное тіодифениламина, $NH < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} > S$ или фіолетоваго

Лаута, $N < \begin{smallmatrix} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2Cl \end{smallmatrix} > S$; если замѣнить водороды, связанные съ азотомъ, радикаломъ

метила, то мы получимъ голубой метиленовый $N < \begin{smallmatrix} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N(CH_3)_2Cl \end{smallmatrix} > S$; пигментъ этотъ представляетъ собой хлористое соединеніе, производное карбинола, какъ и розанилинъ и стоящее въ такомъ же отношеніи къ тетраметилдіамилотіодифениламину, какъ и розанилинъ къ лейкоанилину.

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 краситъ шерсть и, наоборотъ, легко — тапшированный хлопокъ; краситъ она весьма прочно въ синій цвѣтъ съ зеленоватымъ оттѣнкомъ.

Оказины суть пигменты, близко стоящіе къ голубому метиленовому; окраска ихъ равно прочна къ свѣту; они содержатъ вмѣсто сѣры одинъ атомъ кислорода. Получаются они дѣйствіемъ нитро-соединеній какого-нибудь амина на фенолы; такъ, напримѣръ

голубой *Мельдола* (новый голубой, нильскій голубой), $N < \begin{smallmatrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_4-N(CH_3)_2Cl \end{smallmatrix} > O$, полу-

чается изъ нитрозодиметиланилина и β-нафтола.—*Галлоцианинъ* (солидфіолетъ), $C_{15}H_{12}N_2O_5$, получаемый изъ нитрозодиметиланилина и галловой кислоты, образуетъ синевато-фіолетовый хромовый лакъ прочный къ свѣту, воздуху и мылу и находящій обширное примѣненіе въ ситцепечатаніи.

Индофенолъ, $C_{18}H_{16}N_2O$, получается окисленіемъ диметил-пара-фенилендіамина и α-нафтола $K_2Cr_2O_7$, и имѣть составъ $N < \begin{smallmatrix} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6=O \end{smallmatrix} >$; онъ представляетъ собой нерастворимый въ

водѣ синій порошокъ съ слабо-основными свойствами, краситъ въ синій цвѣтъ такимъ же образомъ, какъ синее индиго, т. е. съ предшествующимъ возстановленіемъ въ бѣлый

индофенолъ, $NH < \begin{smallmatrix} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6-OH \end{smallmatrix} >$; его употребляютъ въ качествѣ примѣси къ индиговому

кубу, но онъ къ сожалѣнію весьма чувствителенъ къ кислотамъ.

Индулинъ, прочный голубой, нигрозинъ. Весьма прочные и похожіе по оттѣнку своихъ окрасокъ на синее индиго индулины образуются какъ побочные продукты при плавлѣ фуксина; ихъ получаютъ нагрѣваніемъ амидо-азобензола съ солянокислымъ анилиномъ; имѣющіе болѣе сѣрый цвѣтъ нигрозины можно получить нагрѣваніемъ нитробензола съ анилиномъ и металлическимъ желѣзомъ. Индулину съ наиболѣе простымъ строеніемъ соответствуетъ, повидимому, формула: $C_{24}H_{18}N_4ClH$, а фенилированному индулину 6В—формула $C_{36}H_{27}N_6, HCl$; первое соединеніе растворимо въ водѣ, а второе, подобно большинству другихъ „спиртовыхъ индулиновъ“, нерастворимо въ водѣ; послѣдній пигментъ краситъ хлопокъ съ помощью ацетина (уксуснокислаго эфира глицерина), который переводитъ пигментъ въ растворъ („ацетиновый голубой R“), а также танина и рвотнаго камня. Растворимыми въ водѣ индулинами и нигрозинами являются соли сульфокислотъ, представляющія собой кислотные пигменты для шерсти, а также употребляющіяся для изготовленія чернилъ. *Пара-фениленовый голубой* получается такимъ же образомъ, какъ и индулины, замѣняя только анилинъ пара-фенилендіаминномъ.

Черный анилинъ. Однимъ изъ драгоценнѣйшихъ искусственныхъ пигментовъ является черный анилинъ, представляющій собой самый лучшій черный пигментъ для хлопка; строеніе его неизвѣстно, эмпирическая же формула— C_6H_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 зелензватые нестойкія 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. 380. При недостаточномъ окисленіи получается вещество интенсивнаго зеленого цвѣта (эмеральдинъ); при дальнѣйшемъ окисленіи зеленый цвѣтъ все болѣе переходитъ въ чисто черный. Вѣроятно, при этомъ образуются различные продукты; если же окисленіе повести слишкомъ далеко, то получается хинонъ, $C_6H_4O_2$.

Крашение и печатаніе тканей.

Бѣленіе и отдѣлка волокнистыхъ матеріаловъ.

Литт.: *Georgievics*, *Chemische Technologie der Gespinnstfasern*, 1898.—*Knecht-Rawson-Löwenthal*, *Färberei und Bleicherei*, 1895,—*von Cochenhausen*, «*Bleichen und Färben*» in *Muspratts techn. Chemie*, 1886 und 1889. *Lauber*, *Handbuch des Zeugdrucks*, 1886—1898.—*Лидовъ*. Химическая технология волокнистыхъ 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 Востокѣ; римляне пользовались шерстяными, хлопчатобумажными и льняными тканями. До конца прошлаго столѣтія хлопокъ привозился изъ Индіи; начиная съ 1776 года стали возникать 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 крапль, кошениль, красное дерево, алканна и въ особенности пурпуръ. Индиго не умѣли переводить въ растворъ. Въ качествѣ протравы употребляли квасцы и купоросы.

Въ 1300 году въ Италіи (Флоренці) 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 кармузинъ; въ 1530 году Дреббель 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, не смотря на то, что за него установлена была смертная казнь; лишь въ 1737 году ввозъ индиго былъ разрѣшенъ. Въ 1740 году Бартъ открылъ способъ крашенія въ саксонскій голубой цвѣтъ съ помощью индиго-сульфокислоты. Въ началѣ XVI столѣтія культура крапша перешла съ Востока въ Силезію, Голландію, а сто лѣтъ позже въ южную Францію. Въ срединѣ XVIII столѣтія крашеніе въ адрианопольскій красный было перенесено изъ Греціи и Адрианополя во Францію. Новая эпоха въ красильной технологіи началась въ 1859 году благодаря открытію искусственныхъ пигментовъ. Хотя печатаніе тканей въ зачаточномъ видѣ было извѣстно еще древнимъ индусамъ, но выросло оно въ крупную промышленность лишь въ XIX столѣтіи, со времени изобрѣтенія соотвѣтствующихъ 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.

Различают волокна растительного и животного происхождения; первые 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 0,4 м.м. ширины, свернутыхъ немного въ спираль и внутри полыхъ (рис. 148). 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, вымывающія же въ волокнѣ кислоты дѣлаютъ послѣднее хрупкимъ и рассыпающимся; крѣпкія минеральныя кислоты дѣйствуютъ на него быстро разлагающимъ образомъ. Слабые щелочные растворы почти не вліяютъ на волокно; хлорная известь вліяетъ на него при продолжительномъ дѣйствіи разлагающимъ образомъ, особенно сильно въ присутствіи кислотъ. Первымъ продуктомъ окисленія является «оксицеллюлоза», которая фиксируетъ основные пигменты и окиси металловъ, подобно шерсти. Въ амміачномъ растворѣ окиси мѣди хлопокъ разбухаетъ и растворяется, причемъ кутикула остается не растворенной.



Рис. 148.

Для крашенія хлопка имѣетъ большое значеніе его пустая полость, которая, благодаря осмосу, крѣпко удерживаетъ растворы; незрѣлые волоски, не имѣющіе еще этой полости, окрашиваются гораздо труднѣе и неравномѣрнѣе. Эти 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 Ирландіи, Бельгіи и въ прибалтійскихъ странахъ. Чтобы отдѣлать лубъ отъ древесины и коры, срѣзанное растеніе послѣ удаленія сѣмянъ помѣщаютъ въ стоячую воду (*мочка*), дабы подвергнуть его процессу гніенія; ставшія хрупкими деревянистыя части растенія отдѣляются отъ волоконъ луба мятьемъ, трепаніемъ и чесаніемъ.

Отдѣльныя волокна (см. рис. 149) 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; примѣси жировъ, пигментовъ и пектиновой кислоты могутъ быть удалены щелочами; окрашиваются они труднѣе, чѣмъ хлопокъ. Льняная промышленность въ Германіи, бывшая раньше въ полномъ расцвѣтѣ, теперь все болѣе и болѣе сокращается вслѣдствіе возрастающаго примѣненія хлопчатобумажныхъ тканей



Рис. 149.

Конопля. Лубовыя волокна конопли, *Cannabis sativa*, очень похожи на льняныя и обрабатываются такимъ же образомъ.

Джутъ, лубовыя волокна остиндскихъ растений рода *Corchorus*, состоятъ изъ «бастозы», соединенія целлюлозы съ веществомъ похожимъ на дубильную кислоту, которое разлагается отъ дѣйствія кислоты; джутъ можно красить основными пигментами, какъ и шерсть.



Рис. 150.

Овечья шерсть (рис. 150 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, черепицеобразно покрытыхъ роговыми чешуйками и не имѣютъ внутренней полости. Въ зависимости отъ сорта овецъ и ихъ питанія волокна бываютъ тоньше и мягче или грубѣе и толще; самую тонкую шерсть даютъ мериносовыя овцы. Наиболее благоприятныя условія для овцеводовъ находятся въ Австрій, Южной Африкѣ и Сѣверной Америкѣ. Грязная, не мытая шерсть пропитана потомъ и жиромъ (см. стр. 103 и 299); шерсть моютъ и затѣмъ уже прядутъ. Изъ длинно-волосой шерсти готовится гребенная пряжа, а изъ короткой—кардная (аппаратная) пряжа. Вещество шерсти, содержащее азотъ и сѣру и называемое «кератиномъ», растворяется при нагрѣваніи 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 нельзя.

Шодди-шерстью или искусственной шерстью называется шерсть вновь полученная изъ бывшаго въ употребленіи носильнаго платья; ее отдѣляютъ отъ примѣсей растительныхъ волоконъ «карбонизаціей»: шерстяныя ткани погружаютъ въ разведенную сѣрную кислоту (соляную кислоту, $AlCl_3$, $MgCl_2$), затѣмъ отжимаютъ и нагрѣваютъ до $100 - 125^{\circ}$, причемъ растительныя волокна превращаются въ порошокъ, который и удаляютъ выбиваніемъ.

Къ овечьей шерсти близко стоятъ: альпага, шерсть южноамериканскихъ козь альпака, ангорская шерсть, называемая могаиромъ (рис. 150 Z), кашемиръ (волосъ кашемирскихъ козь), верблюжья шерсть и т. д. Эти виды шерсти отличаются отъ овечьей шерсти меньшимъ завиткомъ и большей гладкостью.



Рис. 151.

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 свѣтложелтой нити въ 1000 м тровъ и болѣе длиной. 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 **флоретоваго шелка**. Сырая двойная нить кокона (рис. 151) состоитъ на $\frac{1}{3}$ изъ сери-

цина (шелковичного клея) и на $\frac{2}{3}$ изъ фиброина, $C_{15}H_{23}N_5O_6$ (?); при дѣйстви горячаго мыльнаго раствора шелковичный клей растворяется, образуя клейкую жидкость, такъ что получается блестящая, прозрачная нить *b*, состоящая изъ чистаго фиброина. Щелочи, а также аммиачный растворъ окиси мѣди и хлористый цинкъ быстро растворяютъ какъ серицинь, 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 коллодонный шелкъ. Для приготовления искусственнаго шелка Шардонне предложилъ примѣнить растворъ коллодоннаго хлопка: нитроклетчатку (полученную изъ ваты) растворяютъ въ смѣси спирта и эфира (1:1), полученную густую жидкость фильтруютъ и затѣмъ, помѣстивъ ее въ луженый стальной котелъ, выдавливаютъ изъ котла, подъ давленіемъ въ 50 атмосферъ, черезъ рядъ капиллярныхъ стекляныхъ трубочекъ (діаметромъ въ 0,08 миллиметра). Вытекающія нити немедленно застываютъ на воздухѣ, при чемъ пары эфира отсасываются вентиляторомъ; пропусканіе нитей черезъ воду излишне. 10—36 такихъ тонкихъ нитей соединяютъ въ одну болѣе толстую нитку, высушиваютъ и денитрируютъ сѣрнистымъ аммоніемъ, вслѣдствіе чего вещество нити теряетъ свою взрывчатость и въ сущности представляетъ опять клетчатку; отбѣлка ведется при помощи хлорной извести. Такой искусственный шелкъ Шардонне обладаетъ сильнымъ блескомъ, окрашивается многими пигментами и тяжеле и тверже естественнаго шелка. Въ сухомъ состояніи искусственный шелкъ болѣе проченъ, чѣмъ въ мокромъ; его употребляютъ пока для мебельныхъ матерій, занавѣсей и позументовъ. Фабрика Шардонне въ Безансонѣ ежедневно производитъ 300 кгр. искусственнаго шелка; на 1 килограммъ требуется нить длиной въ 3 милліона метровъ. Литт.: *Süvern, die Künstliche Seide.* 1900.

Б ѣ л е н і е.

Подъ «бѣленіемъ» или «отбѣлкой» подразумѣваютъ удаленіе всѣхъ постороннихъ веществъ, содержащихся въ волокнахъ тканей; эти вещества мѣшаютъ равномерной окраскѣ и печатанію тканей. При *луговомъ* бѣленіи ткани разстилаютъ на лугу и подвергаютъ дѣйствию солнечныхъ лучей, при частомъ опрыскиваніи водой; при этомъ образуется озонъ, а можетъ быть и перекись водорода, которые и окисляютъ красящія и другія вещества. Лѣтъ сто тому назадъ на замѣну этого способа бѣленія былъ предложенъ болѣе быстрый и дешевый химическій способъ бѣленія для растительныхъ волоконъ, а именно бѣленіе хлорной известью. Хлорная известь, растворенная въ водѣ, и при отсутствіи кислотъ дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ на счетъ постепенно освобождающейся хлорноватистой кислоты:



Подкисленный же растворъ хлорной извести бѣлить гораздо быстрѣе, освобождая хлоръ, но такъ какъ этотъ послѣдній легко разрушаетъ самую ткань, то обыкновенно употребляютъ весьма слабый щелочной растворъ хлорной извести; этотъ растворъ при осторожномъ примѣненіи дѣйствуетъ на ткани не сильнѣе, чѣмъ бѣленіе на лугу.

При искусственной отбѣлкѣ хлопчатобумажныхъ издѣлій приходится кромѣ обработки хлорной известью подвергать ихъ еще цѣлому ряду другихъ операцій.

Отбѣлка хлопчатобумажныхъ издѣлій. Хлопчатобумажныя ткани и пряжа кромѣ естественныхъ примѣсей, заключающихся въ сыромъ продуктѣ, содержатъ еще тканую

шлихту, крахмаль, жиры и грязь, попавшие въ нихъ при пряжѣ и тканьи. Куски миткаля въ $\frac{3}{4}$ метра ширины и 60—120 метровъ длины 1) подвергаются *опаливанію*, назначеніе котораго—удалить волоски, которые могли бы пачкать ткань при печатаніи ея; для этого, поднявши предварительно щетками эти волоски, быстро пропускаютъ миткаль или надъ накалившимся до-красна желѣзнымъ барабаномъ или надъ рядомъ маленькихъ огоньковъ свѣтильнаго газа (палилки). Послѣ этого миткаль моютъ и затѣмъ 2) пропускаютъ черезъ известковое молоко (около 3% Б.). Какъ известкованіе, такъ и промывка происходитъ на промывной машинѣ „клапо“, на которой ткань попеременно то погружается въ жидкость, то отжимается между валами. Затѣмъ ткань, пропитанная известковымъ молокомъ, 3) подвергается *отваркѣ*, т. е. нагревается въ закрытыхъ котлахъ въ теченіи многихъ часовъ подъ давленіемъ въ 1 атм., съ цѣлью омыленія жировъ; при этомъ центробѣжный насосъ заставляющій жидкость все время протекать черезъ ткань. Послѣ отварки и промывки ткань 4) подвергаютъ *кисловкѣ*, т. е. промыванію сильно разведенной соляной кислотой для удаленія известки, а затѣмъ 5) подвергаютъ *бученію* съ *смолянымъ мыломъ* (растворъ канифоли въ ѣдкой щелочивъ 1 $\frac{1}{2}$ % Б.) для растворенія и удаленія жирныхъ кислотъ. Послѣ вторичной промывки слѣдуетъ 6) *хлорированіе (спиртованіе)*. Ткани помѣщаютъ въ цементные бассейны, наполненные весьма слабымъ ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ %), хорошо отстоявшимся и прозрачнымъ растворомъ хлорной извести: черезъ 12—24 часа ткань расплаваютъ на воздухѣ на чистыхъ камняхъ. Когда большая часть хлорной извести разложилась, ткань подвергаютъ вторичной 7) *кисловкѣ*, промывкѣ и затѣмъ сушкѣ. Образовавшійся при предыдущихъ операціяхъ пухъ на товарѣ 8) удаляютъ на *стиральныхъ машинахъ*, а не опаливаніемъ, такъ какъ иначе ткань могла бы опять приобрести окраску.

Бѣленіе шерсти. Для удаленія жировъ, подмѣшиваемыхъ къ шерсти при пряженіи ея, ее промываютъ углекислымъ амміакомъ, или мыломъ (легко растворимымъ олеиновымъ и калиевымъ мыломъ), или содой; вода для промывки употребляется малая, такъ какъ жесткая даетъ осадки въ видѣ пятенъ. Бѣленіе производится *сѣрнистой кислотой* въ „сѣрной камерѣ“, т. е. въ камерѣ, въ которой производится сжиганіе сѣры ($\frac{1}{2}$ вѣса шерсти). Лучше и прочнѣе производится бѣленіе шерсти и вообще животныхъ волоконъ съ помощью *перекиси водорода*. Продажный 3%-ный водный растворъ перекиси водорода (100 грм.—10—12 литровъ кислорода) разбавляютъ и дѣлаютъ слабощелочнымъ, прибавляя амміака; въ этотъ растворъ кладутъ матеріалъ для бѣленія: шерсть, шелкъ, перья, волоса, слоновую кость, гдѣ ихъ оставляютъ до тѣхъ поръ, пока они не сдѣлаются бѣлыми. Болѣе богата энергично окисляющимъ кислородомъ—перекись натрія Na_2O_2 , которая можетъ быть сравнительно дешево путемъ изготовлена изъ натрія и кислорода воздуха. Эта перекись образуется съ водой смѣсь эквивалентныхъ количествъ перекиси водорода и ѣдкаго натра; чтобы воспретитивать разрушительному дѣйствію послѣдняго въ ванну прибавляютъ горькой соли. Но съ другой стороны перекись натрія уступаетъ перекиси водорода какъ по удобству примѣненія и определенности полученныхъ результатовъ, такъ и потому, что при ея дѣйствіи слишкомъ много кислорода выдѣляется неизрасходованнымъ. Въ дѣйствіе этого перекись водорода все болѣе и болѣе начинаетъ повсюду примѣняться, тѣмъ болѣе, что недавно открытъ дешевый способъ полученія окиси барія не изъ азотнокислаго, а изъ углекислаго барія.— Готовая шерстяная ткань какъ окрашенная, такъ и неокрашенная, подвергаются часто валанію, т. е. энергичной механической обработкѣ съ растворомъ мыла, соды или ѣдкаго амміака, благодаря чему ткань очищается и кромѣ того сбивается на поверхности въ войлокъ и дѣлается болѣе мягкой. Обработанная такимъ образомъ ткань представляетъ сукно.

Отварка шелка. Сырой шелкъ передъ крашеніемъ подвергается отваркѣ, т. е. клеющее вещество шелка удаляется путемъ растворенія. Для этого шелкъ нагрѣваютъ съ нейтральнымъ растворомъ мыла (выкачиваніе), а затѣмъ при особыхъ предосторожностяхъ нагреваніе доводятъ до кипѣнія и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока шелковый клей не растворится (варка). Отъ этой операціи шелкъ теряетъ въ вѣсѣ отъ 20 до 30%, но зато значительно выигрываетъ въ бѣлизнѣ, блескѣ и способности окрашиваться. Растворъ шелочиваго клея „бастовое мыло“ употребляется при крашеніи шелка. Часто примѣняется еще и отбѣлка сѣрнистой кислотой или перекисью водорода.

Мерсеризированіе хлопка. Если обработать хлопокъ холодной концентрированной натровой щелочью, волокна его разбухаютъ, укорачиваются и становятся болѣе способными къ фиксированію пигментовъ. Если подѣйствовать щелокомъ въ 30% Б. на ткань, находящуюся въ сильно натянутомъ состояніи, то волокна сохраняютъ свою прежнюю длину и крѣпость и послѣ промывки оказываются приобрѣвшими прекрасный шелковый блескъ; загнутыя въ спираль волокна становятся выпрямленными и круглыми, теряютъ свою наружную оболочку и лучше отражаютъ лучи свѣта. Этотъ весьма важный приемъ является въ настоящее время предметомъ безчисленныхъ патентовъ. Примѣняя мѣстное мерсеризированіе путемъ обработки ѣдкимъ натромъ послѣ отпечатанія резерва (камеди) или печатая декетринную загустку съ к ѣдкимъ растворомъ ѣдкаго натра можно получить прекрасные эффекты вродѣ креппа и дама. То же можно получить печатаньемъ вискозы.

Шелковистая шерсть. Шерсть может также получить шелковый блескъ, если ее обработать слабымъ подкисленнымъ растворомъ хлорной извести и затѣмъ мыломъ; она немного стягивается, становится болѣе способной къ окраскѣ и можетъ такимъ образомъ также подвергаться кренированію. Кератинъ при этомъ, повидимому, окисляется.

К р а ш е н и е.

Въ 1794 году Банкрофтъ раздѣлялъ пигменты по ихъ способности окрашивать волокна ткани на *субстантивные* или непосредственные и *адъективные* или посредственные пигменты. Гуммель называетъ эти два класса *моногенетическими* и *полигенетическими* пигментами. Субстантивными или моногенетическими пигментами называются такіе, которые сами по себѣ красятъ волокна, каковы, напримѣръ индигокарминъ и фуксинъ; это—готовые пигменты, которые могутъ окрасить волокна только въ *одинъ* цвѣтъ. Наоборотъ, адъективные или полигенетическіе пигменты, каковы ализаринъ и гематеинъ (синее дерево), сами по себѣ не представляютъ еще пигментовъ, а становятся ими лишь при соединеніи ихъ съ глиноземомъ, окисями желѣза, хрома, цинка или другихъ основаній, съ такъ называемыми *протравами*; съ этими послѣдними они могутъ дать самыя разнообразныя окраски; соединеніе ализарина съ глиноземомъ—краснаго цвѣта, съ окисью желѣза темнофіолетоваго цвѣта, соединеніе гематеина съ глиноземомъ—краснофіолетоваго цвѣта, а съ окисью хрома—синеваточернаго 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 пигменты. Даже понятія субстантивнаго и моногенетическаго пигмента не всегда совпадаютъ; такъ голубой ализариновый, представляющій всегда адъективный пигментъ, можно считать моногенетическимъ пигментомъ въ виду того, что онъ со всеми протравами даетъ одну и ту же голубую окраску, отличающуюся лишь незначительными оттѣнками.

Правильнѣе классифицировать пигменты по ихъ химическому характеру и по ихъ средству къ волокнамъ тканей; въ такомъ случаѣ ихъ можно раздѣлить на слѣдующія пять группъ:

1) *Основные пигменты*, соли пигментныхъ основаній, каковы фуксинъ (солянокислый розанилинъ), нѣкоторые азо-пигменты, какъ хризоидинъ, родамины, голубой метиленовый, сафранинъ и индулинъ. Эти пигменты красятъ шелкъ и шерсть прямо, а хлопокъ лишь при протравѣ танниномъ.

2) *Кислотные пигменты*, натріевыя и известковыя соли сульфокислотъ (карбоновыхъ кислотъ), къ которымъ главнымъ образомъ относятся: большая часть азо-пигментовъ, кислотный фуксинъ, индигосульфокислота, а также нитропигменты. Эти пигменты красятъ шерсть и шелкъ (но не хлопокъ) прямо въ присутствіи свободной кислоты.

3) *Субстантивные пигменты хлопчатобумажныхъ тканей*, сульфокислыя соли diazopигментовъ, производныя бензидина и нѣкоторыхъ другихъ діаминовъ. Эти пигменты красятъ хлопокъ безъ протравъ въ нейтральной или слабощелочной ваннѣ; нѣкоторые изъ нихъ красятъ также и шерсть въ кислой ваннѣ.

4) *Протравные пигменты* или слабокислые пигменты, содержащія фенольныя или ализариновые гидроксилы, каковы ализаринъ, нѣкоторые азо-пигменты, эозины и большая часть естественныхъ красокъ (синее

дерево, грушка). Эти вещества красят животные и растительные волокна лишь въ присутствіи металлическихъ протравъ; только нѣкоторые эозины красятъ шерсть и шелкъ безъ протравы.

5) Пигменты, образующіеся на ткани безъ участія спеціальныхъ протравъ; таковы: синее индиго, коричневое катеху, черный анилинъ, желѣзная бланжа (шамуа) и азо-пигменты, проявляемые на ткани.

Тѣ пигменты, 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.

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: скорѣе можно убедиться, что до сихъ поръ еще существуетъ стремленіе искать такое объединяющее объясненіе для столь разнообразныхъ процессовъ. Какъ разнообразны съ одной стороны микроскопическое строеніе и химическій составъ растительныхъ волоконъ, не содержащихъ азота, и животныхъ волоконъ, содержащихъ его, и какъ велики съ другой—химическія различія основныхъ, кислыхъ, фенольныхъ и прочихъ пигментовъ! Попытаемся сначала дать объясненіе отдѣльному случаю крашенія и именно случаю окраски животнаго волокна основнымъ пигментомъ, на примѣръ, фуксиномъ.

По *Кнехту* фиксированіе фуксина шерстью есть чисто *химическій* процессъ; волокна шерсти при нагрѣваніи ихъ съ основаніями или кислотами выдѣляютъ «ланугиновую кислоту», аморфную амидокислоту, растворимую въ водѣ и содержащую 41,6%С, 31,4%О, 16,3%N, 7,3%Н и 3,4%S. Эта кислота обладаетъ въ одинаковой степени какъ кислотами, такъ и основными свойствами и съ основаніемъ фуксина осаждаетъ на волокнахъ шерсти нерастворимый красильный лакъ краснаго цвѣта—ланугиновокислый розанилинъ, соляная же кислота отчасти, а при кипяченіи даже вполне остается въ красильной ваннѣ; такъ какъ реакція при этомъ нейтральная, то соляная кислота, новидимому, связана съ амміакомъ. Само безцвѣтное карбинольное основаніе также фиксируется волокнами шерсти при чемъ даетъ красную окраску. Изъ шелка также удалось выдѣлить подобную кислоту, а именно содержащую азотъ «серичиновую» кислоту. Хлопокъ не красится фуксиномъ, потому что онъ не содержитъ вещества, которое соотвѣтствовало бы ланугиновой кислотѣ.

Этой чисто химической теоріи противорѣчитъ тотъ фактъ, что означенная окраска никогда не происходитъ согласно опредѣленнымъ стехиометрическимъ отношеніямъ; при томъ пигментъ этотъ можетъ быть извлеченъ обратно изъ шерстяного волокна съ помощью горячей воды и очень легко съ помощью спирта. Вслѣдствіе этого Виттъ предлагаетъ принять вмѣсто химической теоріи его *теорію растворенія*; окрашенные фуксиномъ волокна шелка онъ рассматриваетъ какъ застывшій твердый растворъ, подобно окрашенному стеклу. Шелковое волокно легко извлекаетъ весь пигментъ изъ воднаго раствора фуксина даже на холоду, подобно тому какъ эфиръ извлекаетъ изъ воднаго раствора резорцинъ; это объясняется тѣмъ, что пигментъ въ этомъ волокнѣ растворяется легче, чѣмъ въ водѣ. Окрашенное шелковое волокно получаетъ цвѣтъ раствора, а не твердаго фуксина (имѣющаго зеленоватый отливъ); точно также шелковое волокно, окрашенное эозиномъ, проявляетъ флуоресценцію свойственную раствору эозина, но отсутствующую у твердаго эозина. Если влить спирта въ фуксинную ванну, изъ которой шелкъ только что извлекъ пигментъ, то послѣдній обратно переходитъ изъ шелка въ растворъ, потому что спиртъ легче, чѣмъ шелкъ, его растворяетъ. Наоборотъ, хлопокъ вообще труднѣе растворяетъ фуксинъ и большую часть другихъ пи-

пигментовъ, чѣмъ вода, вслѣдствіе чего онъ и не можетъ извлечь ихъ изъ ванны; лишь пигменты хлопчатобумажныхъ тканей (бензидиновые пигменты) легче растворяются въ волокнахъ хлопка, чѣмъ въ водѣ. Протравы фиксируются волокнами также путемъ растворенія.

Наоборотъ Георгіевичъ утверждаетъ, что шерсть и шелкъ окрашиваются въ цвѣтъ *твердыхъ* фуксина и эозина; мелко истолченный твердый фуксинъ имѣетъ красный, а не зеленый цвѣтъ и на сильно окрашенныхъ волокнахъ проявляетъ зеленоватый оттѣнокъ; что касается флуоресценціи, которая свойственна и твердымъ тѣламъ, то она обусловливается свойствами поверхности волокна; такъ она проявляется на шелкѣ, но не на шерсти. Еще большее затрудненіе встрѣчаетъ примѣненіе теоріи Витта къ окраскѣ и протравѣ хлопчатобумажныхъ тканей; большинство случаевъ крашенія не представляетъ собой обратимыхъ процессовъ, какъ это слѣдуетъ принять согласно этой теоріи. Георгіевичъ пытается свести все процессы окраски къ чисто *механическимъ* процессамъ, къ прилипанию (*адгези*) пигментовъ и протравъ къ волокнамъ, обладающимъ очень мелкими порами. Химическая теорія не можетъ быть по его мнѣнію принята: причина, по которой шерсть при нагреваніи до кипѣнія фиксируетъ изъ раствора солянокислаго розанилина лишь одно основаніе краски, заключается въ диссоціаціи горячихъ водныхъ растворовъ фуксина: даже химически совершенно индифферентныя вещества, каковы стеклянный порошокъ, азбестъ и глина, фиксируютъ съ извѣстной силой основаніе краски, оставляя соляную кислоту въ ваннѣ. Кромѣ того извѣстна, также чисто механическая адсорбція стекломъ нѣкоторыхъ веществъ. Но эта механическая теорія не объясняетъ намъ, почему гладкое волокно шелка гораздо сильнѣе фиксируетъ основаніе фуксина чѣмъ хлопокъ съ его волокнистымъ строеніемъ и полостью внутри волокна.

Для процесса окраски шерсти кислотными пигментами наиболѣе правдоподобной слѣдуетъ считать химическую теорію, которая принимаетъ, что лаугиновая кислота, какъ амидо-кислота, соединяется въ этомъ случаѣ съ пигментной кислотой въ соль, которая не разлагается даже при нагреваніи съ разведенной сѣрной кислотой; излишекъ послѣдней можетъ даже вызвать образованіе лаугиновой кислоты. Въ слабо окисленномъ безцвѣтномъ растворѣ тетрабромфенолфталеинового эфира шелкъ окрашивается въ интенсивно синій цвѣтъ щелочной соли (Ніецкій). Съ другой стороны для окраски хлопчатобумажныхъ тканей диаминными красками, которыя въ слабо щелочныхъ ваннахъ фиксируются какъ соли, врядъ-ли можно придумать другое объясненіе, кромѣ того что въ данномъ случаѣ фиксированіе пигмента происходитъ путемъ притяженія его поверхностью хлопка, притяженія отсутствующаго у волоконъ шелка и шерсти. Точно также такіе пигменты, какъ индиго и черный анилинъ, могутъ быть укрѣплены на всякихъ волокнахъ не иначе, какъ чисто механическимъ путемъ.

Протравленіе шерсти растворомъ квасцовъ основано, повидимому на томъ же процессѣ, какъ и крашеніе. Если кипятить шелкъ съ весьма слабымъ растворомъ квасцовъ или сѣрнокислаго алюминія, то волокна поглощаютъ и прочно фиксируютъ преимущественно глиноземъ, который не извлекается обратно, при промывкѣ шелка холодной водой, сѣрная же кислота болѣею частью остается растворенной въ ваннѣ; то же самое происходитъ и съ остальными полуторными окислами Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , а также и SnO_2 ; съ другой стороны соли, какъ напримѣръ Na_2SO_4 , не поглощаются ни шерстью, ни шелкомъ. Лишь сильно диссоціированные разбавленные растворы этихъ солей могутъ служить въ качествѣ протравъ; изъ концентрированныхъ растворовъ сѣрнокислаго алюминія шерсть поглощаетъ нерастворенную соль. Подобнымъ же «средствомъ» къ полуторнымъ окисламъ обладаетъ и вещество кожи *corium*, легко фиксирующее также пигменты, употребляемые для крашенія шерсти и дубильную кислоту.

Волокна хлопка и вообще целлюлоза, не могутъ соединяться съ металлическими протравами такимъ образомъ какъ шерсть; даже при сильно диссоціированныхъ растворахъ сѣрнокислаго алюминія они не могутъ преодолѣть растворяющую силу воды. 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 сѣрнокислаго алюминія и осажденіемъ глинозема путемъ пропусканія ткани послѣ этого черезъ ванны съ содой, мѣломъ, фосфорнокислыми солями, силикатами,

корови́мъ пометомъ (пассиръ) и т. п. Весьма характерно свойство волоконъ хлопка фиксировать дубильную кислоту и нѣкоторыя жирныя окен-кислоты.

Всѣ протравы, фиксируемыя волокнами, могутъ осаждать на этихъ волокнахъ лишь тѣ пигменты, которые съ этими протравами образуютъ нерастворимыя химическія соединенія; окраска отъ протравныхъ пигментовъ какъ на хлопчатобумажныхъ тканяхъ, такъ и на шерсти въ общемъ болѣе прочна къ мытью, чѣмъ окраска субстантивными пигментами. Однако жъ не всякій пигментъ, садящійся на фиксированную протраву, фиксируется настолько хорошо, что полученная окраска оказывается прочной къ мытью, доказательствомъ чего могутъ, на примѣръ, служить различныя оксиантрахионы, см. стр. 335.

Аппаратами для крашенія служатъ деревянные или мѣдные, рѣдко желѣзные чаны или „барки“. Рис. 152 представляетъ крытую деревянную барку, служащую для крашенія длинныхъ кусковъ тканей, которыя протягиваются черезъ барку въ видѣ безконечнаго полотна при помощи вертящагося барава. Въ боковое отдѣленіе барки, отдѣляющееся отъ перваго деревянной перегородкой, можно во время крашенія подбавлять красящее вещество; черезъ продырявленное дно с, покрытое тканью, для фильтрованія, растворъ красящаго вещества можетъ перейти въ отдѣленіе *a*, въ которомъ производится крашеніе. Паровая труба *d* служитъ для нагрѣванія.

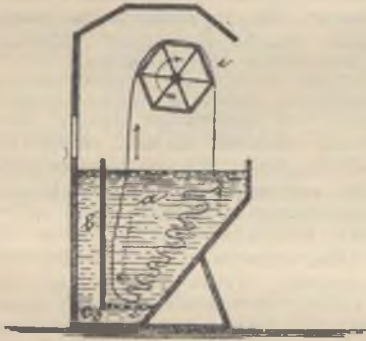


Рис. 152.

еювъ крашенія приходится часто допускать и на большихъ фабрикахъ отдѣлы такъ сказать кустарнаго производства.

Вода въ крашеніи. Мы упоминали уже выше (см. стр. 39), 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 пигменты 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 обезцѣвливаетъ товаръ; вообще крашеніе въ такомъ случаѣ идетъ неправильно. Съ другой стороны, для нѣкоторыхъ красокъ, на примѣръ для того же пунцоваго ализариноваго необходимо содержаніе въ водѣ нѣ котораго количества извести.

Не менѣе вредна жесткая вода для мытья ткани до и послѣ крашенія. Одинъ куб. метръ воды съ 10^0 жесткости = 10 mgr. CaO въ 100 куб. см. воды переводитъ около $1\frac{1}{2}$ килогр. мыла въ нерастворимую жирнокислую извѣсть, которая пропадаетъ совершенно даромъ; но еще болѣе вредъ приноситъ то обстоятельство, что комочки этихъ жирнокислыхъ солей щелочныхъ земель начкаютъ ткани и пряжу и дѣлаютъ затруднительной послѣдующую протраву, вслѣдствіе чего окраска получается пятнистой. Желѣзныя соли мѣшаютъ бѣленію шерсти, окрашивая ее въ желтый цвѣтъ; точно также 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 душно пахнетъ.

Не менѣе важно свойство *мыла*, которое не должно содержать ни свободной щелочи, ни свободныхъ жирныхъ кислотъ, ни не омыленнаго жира, такъ какъ всѣ эти примѣси дѣйствуютъ на волокна тканей и портятъ окраску.

1) Основные пигменты.

Изъ пигментовъ, перечисленныхъ на предыдущихъ страницахъ, къ этой группѣ принадлежатъ:

Красные: фуксинъ, новый фуксинъ, серизъ; сафранинъ; родамины.

Коричневые: марронъ, коричневый Бисмарка.

Желтые: фосфинъ, аураминъ; хризоидинъ.

Зеленые: малахитовая зелень и бриллиантовая зелень.

Синие: анилиновая синь, (растворимая въ спиртѣ), парасинъ; синь Викторія; патентованная синь; метиленовый голубой; индулинъ и нигрозинъ; парафениленовый голубой.

Фиолетовые: метилфіолетъ, кристалфіолетъ.

Шерсть (и шелкъ). Волокна какъ того, такъ и другого типа, красятся безъ предварительной обработки. Пигментъ растворяютъ въ водѣ, вносятъ предварительно смоченную чистую шерсть въ очень слабый растворъ пигмента и немного нагрѣваютъ. 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; для окуренной сѣрой шерсти это не необходимо. Въ присутствіи болѣе или менѣе значительныхъ количествъ кислоты основные пигменты не фиксируются ни шерстью, ни шелкомъ. Малахитовая зелень и бриллиантовая зелень требуютъ нѣсколько иной предварительной обработки тканей, а именно шерсть подвергаютъ протравѣ сѣрой. Окраска непрочна къ мытью и горячая вода отчасти извлекаетъ краску обратно. Шелкъ еще легче красится основными пигментами, чѣмъ шерсть; въ теплую красильную ванну прибавляютъ немного «бастоваго мыла», т. е. раствора въ мылѣ шелковичнаго клея (см. стр. 366), слабо подкисленнаго какой нибудь кислотой, чѣмъ достигается блескъ и равномерность окраски. Слѣдующее затѣмъ пропускание ткани черезъ слабо кислую ванну, содержащую уксусную или сѣрную кислоту, «оживляетъ» окраску, т. е. дѣлаетъ ее болѣе яркой, ткань же на ощупь становится болѣе шуршащей.

Хлопокъ. Основные пигменты 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 хлопчатобумажныхъ тканей. Лучшей протравой считается дубильная кислота въ соединеніи съ окисью сурьмы; оба эти вещества образуютъ съ пигментными основаніями нерастворимый сурьянодубильный лакъ, дающій окраску прочную къ мытью

и мылу; такая комбинация протравы была открыта одним практиком-красильщиком и стала в скором времени наиболее употребительной при применении основных пигментов.

Дубильная кислота, употребляемая с древних времен для дубления кож (см. кожа), поглощается хлопчатобумажной тканью на холоду или при 50°, при более же высокой температуре она обратно извлекается водой. В крашении употребляют чистую дубильную кислоту черничных орешков, *таннин*, дигалловую кислоту, $C_{14}H_{10}O_8$, представляющую собой аморфный, безцветный и легко растворимый в воде порошок; употребляются также более дешевые сырые материалы, каковы, суахъ, дивидиви, катеху и другие. Хлопчатобумажную ткань кладут на 12—24 часа в холодный 1%-ый раствор таннина или пропускают через 10%-ый раствор, при чем для более светлых оттенков требуется меньше времени, чем для темных.

Если прямо перенести танированную ткань в фуксинную ванну, то хотя и получается окраска вследствие образования на волокнах ткани нерастворимого в воде дубильнокислого розанилина, но этот красильный лак растворим в избытке дубильной кислоты и в освобождающейся из фуксина соляной кислоте, вследствие чего окраска непрочна к мытью и неравномерна. Поэтому крашению предшествует обработка танированной ткани рвотным камнем, при чем дубильная кислота нейтрализуется и фиксируется в виде сурьмяной соли.

Рвотный камень виннокислая соль окиси сурьмы и калия, $C_2H_2O_2 \begin{matrix} \text{COO(SbO)} \\ \text{COOK} \end{matrix}$ + $\frac{1}{2}H_2O$ с 43,7% Sb_2O_3 , представляет собой известную с давних пор сурьмяную соль, легко растворимую в воде и легко выдвигаемую окис сурьмы. Недавно стали употреблять более дешевую и также растворимую шавелевокислую соль сурьмы и калия, $(C_2O_4)_2K_2Sb + 6H_2O(8H_2O)$, с 23,7% Sb_2O_3 , а также фторсурьмяный натрий, $SbF_3 \cdot NaF$ с 66,5% Sb_2O_3 и двойную соль $SbF_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ с 47% Sb_2O_3 . Ванна служит долгое время, если подбавлять соды для усреднения освобождающихся кислот.

Плюсование (пропитывание) хлопчатобумажных тканей раствором рвотного камня производится с помощью *плюсовки* рис. 153. Плюсовка состоит из деревянного или металлического корыта *a*, содержащего раствор (плюсь); через это корыто пропускают ткань, натягиваемую на деревянные ролики; два чугунных вала *b*, находящиеся над корытом, протягивают ткань и отжимают из нее избыток раствора.

Хлопчатобумажная ткань, отплюсованная дубильной кислотой и сурьмяной солью (эметиком), вносится затем в разведенный раствор

основного пигмента, сначала холодный, а потом нагреваемый до 50—60°; основной пигмент хорошо извлекается и фиксируется тканью. После окраски ткань промывают и для усиления прочности к мытью еще раз пропускают через раствор эметика.

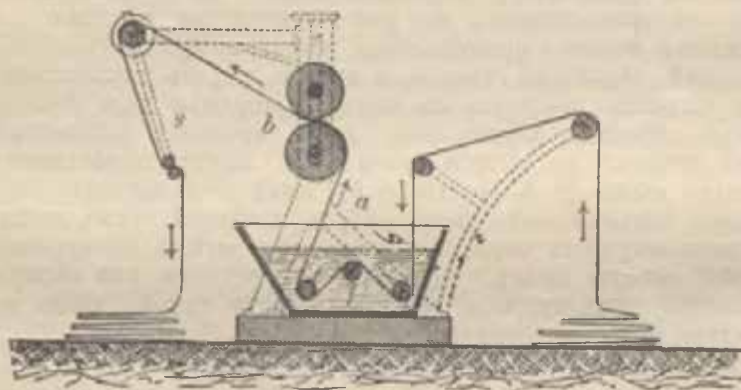


Рис. 153.

Для получения разнообразных оттенков можно употреблять смеси основных пигментов и красить ими из одной ванны; так для желто-

зеленаго цвѣта берутъ малахитовую зелень и аураминъ, для снѣлаго вродѣ индиго—малахитовую зелень и фіолетъ и т. д.; при этомъ необходимо замѣтить, что смѣси даютъ нѣсколько другіе оттѣнки цвѣтовъ, чѣмъ можно было бы ожидать согласно законамъ физики.

Къ сожалѣнію все основныя пигменты непрочно къ свѣту; наиболѣе прочны на хлопокъ индулины и метилеповый голубой.

2) Кислотные пигменты.

Красные: кислотный фуксинъ (фуксинъ S), прочный красный, многочисленныя понсо, бордо и шарлахи; орсейль.

Оранжевые: нафтолоранжъ, дифениламиноранжъ.

Желтые: прочная желть, метаниловая желть, нафтоловая желть S, пикриновая кислота, тартразинъ и хинолиновый желтый.

Зеленые: кислотная зелень.

Синіе: индиго-карминъ, щелочная синь, водная синь, патентованная синь, индулинь S.

Синеваточерныя: нафтоловый черный, нафтиламиновый черный.

Все эти кислотныя пигменты красятъ только шерсть и шелкъ: хлопокъ вообще не фиксируетъ большинства изъ нихъ. Крашеніе шерсти столь же просто, какъ и крашеніе основными пигментами. Для окраски берутъ 1—3% пигмента 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 щелочной синью, кислота которой нерастворима въ водѣ, ванну дѣлаютъ щелочной при бавкой соды, вслѣдствіе чего пигментъ фиксируется почти безцвѣтнымъ въ видѣ соли; затѣмъ ткань промываютъ и въ другой ваннѣ проявляютъ синь разведенной H_2SO_4 .

Благодаря легкости окрашиванія шерсти, кислотныя пигменты находятъ весьма широкое примѣненіе; различныя пунцовыя и алыя пигменты вытѣснили кошениль; многіе изъ нихъ весьма прочны къ свѣту, но почти все безъ исключенія недостаточно прочны къ мытью: въ горячей водѣ они немного линяютъ.

Тѣ кислотныя пигменты, которые могутъ красить какъ съ протравами, такъ и безъ нихъ, какъ ализариновый желтый GG, діамантовый черный и хромотропы, употребляются почти всегда какъ протравныя краски и причисляются къ послѣднимъ. Нѣкоторые изъ кислотныхъ пигментовъ, какъ напримѣръ кроцеиновый алый, могутъ красить и хлопокъ, но при этомъ необходимо послѣдній подвергнуть предварительному протравленію квасцами и дубильной кислотой или оловянно-кислымъ натріемъ. Орсейль—собственно не есть кислотный пигментъ; онъ легко красить шерсть и шелкъ въ нейтральной или слабо кислой ваннѣ.

3) Субстантивные пигменты хлопчатобумажныхъ тканей.

Красные: бензопурпуринъ, діаминный красный и прочный діаминный красный.

Желтые: хризаминъ.

Синіе: діаміновий синій и чистый діаміновий синій.

Зеленые: діаміновий зеленый.

Черные: діаміновий черный, а также многіе другіе, которые не перечислены на стр. 351—353.

Субстантивные пигменты хлопчатобумажныхъ тканей представляютъ собой по своему химическому характеру кислотные пигменты, сульфокислыя соли щелочей, но, благодаря своимъ особымъ красильнымъ свойствамъ, они образуютъ особую группу. Они красятъ хлопокъ безъ протравъ въ нейтральныхъ или слабощелочныхъ—содовыхъ или мыльныхъ ваннахъ, при чемъ вся соль фиксируется цѣликомъ, вслѣдствіе чего ихъ и называютъ также «соляными пигментами». Пигменты фиксируются волокномъ только изъ крѣпкихъ растворовъ, при чемъ ванна никогда не извлекается вполне; примѣсъ глауберовой соли облегчаетъ фиксированіе.

Многочисленные діаміновые пигменты, прочные къ кислотамъ, находятъ обширнѣе примѣненіе въ производствѣ дешевыхъ ситцевъ. Они также весьма пригодны для крашенія полушерстяныхъ матерій; такъ напримѣръ, діаміновий черный одинаково хорошо поглощается (при поддержаніи опредѣленной температуры) какъ хлопкомъ, такъ и шерстью; присутствіе свободной щелочи обуславливаетъ болѣе сильное поглощеніе пигмента хлопкомъ, присутствіе же свободной кислоты повышаетъ извлеченіе пигмента шерстью. Поступаютъ еще и такимъ образомъ: сначала красятъ шерсть, напримѣръ, въ пунцовый цвѣтъ въ кислой ваннѣ, а затѣмъ красятъ хлопчатобумажныя волокна въ синій цвѣтъ діаміновымъ синимъ при низкой температурѣ, при чемъ первоначальная окраска шерсти почти не измѣняется.

Льнусъ-пигменты (Гѣхст) обладаютъ одновременно и кислотнымъ и основнымъ характеромъ и въ кислой ваннѣ красятъ какъ шерсть, такъ и хлопчатобумажныя ткани.

Повторнымъ азотированіемъ пигмента на волокнѣ можно часто увеличить густоту и прочность окраски. Такъ, ткани, окрашенныя діаміновымъ чернымъ, послѣ обработки ихъ воднымъ растворомъ азотистой кислоты и послѣдующимъ пропусканіемъ черезъ щелочной растворъ β -нафтола, нефтиламина и другихъ „проявителей“, получаютъ настоящій чистый черный цвѣтъ. Часто также окраска можетъ быть значительно улучшена послѣдующей обработкой мѣдными солями (діаміновий синій), хромпикомъ и т. д. см. стр. 353.

4) Протравные пигменты.

Къ этой обширной и весьма важной группѣ относятся ализариновые пигменты и большинство естественныхъ органическихъ пигментовъ. 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 пигменты имѣютъ несравненно большее значеніе для крашенія тканей, чѣмъ блестящіе основные и кислотные пигменты.

а) Естественные: кошениль, красное дерево и лакдей для красного цвѣта;

Желтое дерево, кварцитронъ и грушка для желтаго цвѣта;

Синее (камлешевое) дерево для синяго, фіолетоваго и черного цвѣта.

б) Искусственные: ализаринъ, алтранурпуринъ и флавопурпуринъ для красного, коричневаго, фіолетоваго и темно-фіолетоваго цвѣта;

Антрагаллолъ и ализариновый бордо для коричневаго цвѣта;
 Оранжевый ализариновый, желтый ализариновый и галлофлавинъ
 для оранжеваго и желтаго цвѣта;
 Церулеинъ для оливковаго цвѣта;
 Зеленый ализариновый для зеленаго цвѣта;
 Антраценовый голубой, ализариновый голубый, ализариновый ціа-
 ниинъ и ализариновый индигово-синій для синяго цвѣта;
 Галлеинъ, галлоціанинъ и хромотропы для фіолетоваго цвѣта;
 Ализариновый черный, патентованный черный и діамантовый черный
 для чернаго цвѣта.

П р и м ѣ р ь : а л и з а р и н ѣ .

Шерсть. Протрава. Чтобы фиксировать *глиноземъ* на шерсти, послѣднюю нагрѣваютъ съ растворомъ несодержащаго желѣза сѣрнокислаго алюминія, или квасцовъ и съ *виннымъ камнемъ*; глиноземъ, какъ это было выяснено на стр. 369, фиксируется въ видѣ основной соли; винный камень облегчаетъ поглощеніе и значительно повышаетъ окраску. Изъ раствора уксуснокислаго 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 литражъ воды, не содержащей желѣза, медленно нагрѣваютъ все до кипу и кипятятъ въ теченіи полутора часа.

Еще болѣе важной протравой, чѣмъ глиноземъ является хромовая протрава. Шерсть хромируютъ, кипятя въ теченіе 1½—2 часовъ съ 3% двуххромовокислаго калия (хромпика) и 2½% виннаго камня; фиксируемая вначалѣ хромовая кислота большею частью восстанавливается во время нагрѣванія веществомъ шерсти и винной кислотой въ окись хрома. Можно замѣнить дорогую винную кислоту щавелевой кислотой или еще лучше молочной; *молочная кислота* всего лучше фиксируетъ хромъ, вслѣдствіе чего ее и добываютъ для этой цѣли фабричнымъ путемъ. Иногда протрава 3% хромпика съ 1% сѣрной кислоты даетъ лучшіе результаты. Изъ солей окиси хрома употребляютъ CrF_3 —фтористый хромъ (4%) съ 1% щавелевой кислоты; хромовые квасцы труднѣе выдѣляютъ окись. — Протрава солями желѣза (желѣзный купоросъ съ виннымъ камнемъ) почти совершенно вышла изъ употребленія.

Крашеніе. Послѣ протравленія ткань промываютъ и затѣмъ выкрашиваютъ въ ализариновой ваннѣ. На 100 частей шерсти берутъ 10% ализариновой пасты (содержащей 20% пигмента) и прибавляютъ 5% уксуснокислаго кальція или мѣла; благодаря кальцію, входящему въ составъ красильнаго лака (ализаринъ—ланугиновая кислота— Al_2O_3 — CaO), окраска становится значительно болѣе яркой. Товаръ оставляютъ въ ваннѣ въ теченіе получаса безъ нагрѣванія, затѣмъ въ теченіе часа нагрѣваютъ до кипу и, наконецъ, кипятятъ одинъ часъ; ализаринъ въ холодной водѣ почти не растворяется, но при нагрѣваніи постепенно переходитъ въ растворъ и такимъ образомъ медленно фиксируется тканью. Излишекъ ализарина и неправильная пропорція протравы и пигмента даютъ плохое окрашиваніе. Въ случаѣ протравы хромомъ въ ванну прибавляютъ немного уксусной кислоты.

Хлопчатобумажныя ткани. Протрава. Для фиксирования на хлопкѣ глинозема, хрома или желѣза употребляются уксуснокислыя соли, которыя вслѣдствіе этого имѣютъ весьма важное значеніе въ крашеніи и въ особенности въ печатаніи тканей. Растворимыя уксуснокислыя соли во время нахождения проплюсованной ими ткани въ «вѣшалкахъ» или въ «зрѣльнѣ», т. е. въ умѣренно нагрѣтомъ и влажномъ помѣщеніи разлагаются на нерастворимыя основныя уксуснокислыя соли, которыя и осаждаются на волокнахъ тканей, и свободную уксусную кислоту, которая улетучивается, не дѣйствуя на волокна. Уксуснокислая соль закиси желѣза при этомъ окисляется и образующійся гидратъ окиси желѣза осаждается на волокнахъ; вслѣдствіе этого помѣщеніе зрѣльни называется также окислительнымъ.

Уксуснокислый алюминій, «красная протрава», можетъ быть полученъ осажденіемъ слабощелочнаго раствора сѣрнокислаго алюминія недостаточнымъ количествомъ свинцоваго сахара. Слитый съ осадка сѣрнокислаго свинца прозрачный растворъ содержитъ основную сѣрновислую и уксусновислую соль, которая еще легче фиксируется, чѣмъ чистая уксуснокислая соль. Подобно же состава соль можно получить осажденіемъ раствора сѣрнокислаго алюминія содой и раствореніемъ полученнаго осадка въ уксусной кислотѣ. *Уксуснокислый хромъ* получается двойнымъ разложеніемъ или раствореніемъ водной окиси хрома въ уксусной кислотѣ. Уксуснокислое желѣзо, «черная протрава», получается раствореніемъ желѣза въ уксусной кислотѣ или двойнымъ разложеніемъ желѣзнаго купороса со свинцовымъ сахаромъ.

Если въ качествѣ протравы примѣняютъ сѣрнокислыя соли, то необходимо для фиксирования ихъ пропустить ткань черезъ пассирь, т. е. ванну изъ амміака, углекислаго аммонія, соды, растворимаго стекла, фосфорнатріевой соли, мыла, мѣла или, по старому способу, черезъ ванну изъ коровьяго помета; такое пассированіе примѣняется и въ случаѣ протравы уксуснокислыми солями (въ особенности уксуснокислымъ хромомъ) и послѣ завѣшиванія ткани. *Роднистый алюминій и роданистый хромъ* фиксируются помощью запариванья; кромѣ того употребляютъ въ видѣ протравъ щелочные растворы окиси алюминія и хрома. Послѣдняя протрава отдаетъ ткани гидратъ окиси хрома уже на холоду, бѣдкій же натръ отмывается водой.

Крашеніе. Хлопчатобумажная ткань послѣ плюсованія глиноземной, желѣзной или хромовой протравой выкрашивается какъ и шерсть въ ализариновой ваннѣ, содержащей примѣсь извести. Для полученія розовой окраски берутъ слабую глиноземную протраву и синій ализаринъ; если же взять болѣе сильную протраву и желтый ализаринъ, то получаютъ красный цвѣтъ («пунцъ»); желѣзо, смотря по количеству, даетъ цвѣта отъ фіолетоваго до чернаго; чтобы получить болѣе темныя оттѣнки, ткань до протравы желѣзомъ еще таннируютъ; при хромовой протравѣ, или смѣси глиноземной и желѣзной, получаютъ всѣ оттѣнки цвѣтовъ отъ коричневаго до бордо.

Адріанопольскій красный.

Подъ этимъ именемъ извѣстна пунцовая ализариновая окраска хлопка, которая закрѣпляется съ помощью протравы жирными окислителями; окраска эта отличается своей яркостью, вслѣдствіе чего она почти и вытѣснила другіе виды красной окраски. Крашеніе въ адріанопольскій красный было открыто чисто эмпирическимъ путемъ и въ срединѣ прошлаго столѣтія перешло изъ Адріанополя въ западныя страны и прежде всего во Францію; здѣсь этотъ приемъ крашенія былъ значительно улучшенъ и укороченъ, благодаря научнымъ изслѣдованіямъ. Въ настоящее время различаютъ два способа крашенія этой краской: прежній, болѣе продолжительный «эмульсионный способъ» и новый сокращенный способъ съ протравой ализариновымъ масломъ.

Эмульсионный способъ. Отбѣленная хлопчатобумажная пряжа или ткань вносится въ «бѣлую ванну», представляющую собой эмульсію оливковаго масла въ растворѣ соды; полученное изъ оливоковыхъ выжимокъ и содержащее свободныя жирныя кислоты, турнантовое масло (huile tournante) обладаетъ наибольшей способностью образовывать съ растворомъ соды прочную эмульсію. Въ ванну прибавляютъ немного овечьаго помета. Пряжа или ткань, пропитанная этой эмульсіей, выставляется на воздухъ на довольно долгое время, при чемъ

она высыхает и вообще подвергается дѣйствию свѣта и воздуха. При этомъ часть масла окисляется и образовавшіяся жирныя окси-кислоты прочно фиксируются волокнами хлопка. За первой ванной слѣдуютъ другія и за каждой ванной слѣдуетъ развѣшиваніе на воздухѣ и высушиваніе. Въ заключеніе масло, неподвергшееся фиксированію, отмывается разведеннымъ растворомъ соды и водой.

Обработанный масломъ хлопокъ обрабатываютъ таниномъ или шмакомъ въ ваннѣ изъ дубильной кислоты, такъ какъ одними жирными оксикислотами глиноземъ связывается недостаточно сильно. Затѣмъ слѣдуетъ „квасцовка“ т. е. обработка растворомъ (не содержащимъ желѣза) основныхъ квасцовъ. При примѣненіи уксуснокислаго алюминія танированіе излишне. Послѣдующій пропускъ черезъ пассивъ изъ разбавленнаго водой коровьяго помета еще болѣе закрѣпляетъ окисъ алюминія на волокнѣ; роль, которую при этомъ играетъ коровій пометъ, еще не выяснена; замѣняющія его вещества (фосфорнокислый натрій, растворимое стекло) не даютъ такихъ хорошихъ результатовъ. Послѣ хорошей промывки слѣдуетъ окрашиваніе въ ализариновой (гарансиной) баркѣ (съ небольшимъ количествомъ извести), въ которую иногда еще прибавляютъ танинъ, или сумакъ (шмакъ), или бычачью кровь. Некрасивый еще, коричнево-красный оттѣнокъ окраски, становится красивѣе, „оживляется“, кипяченіемъ съ содой и мыломъ, благодаря чему удаляются, дающія нечистый тонъ, примѣси красокъ; въ заключеніе ткань еще разъ оживляютъ хлористымъ оловомъ и мыломъ. Вся работа крашенія продолжается около 2—3 недѣль.

Новый способъ крашенія при помощи ализариноваго масла былъ выработанъ лишь въ 70-хъ годахъ. Въмѣсто сливковаго масла берутъ касторовое масло, содержащее рициноловую кислоту, представляющую собой оксіолеиновую кислоту, $C_{17}H_{32}(OH)-COOH$, 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 $C_{17}H_{32}$ $\begin{matrix} O-SO_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$; 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. Для употребленія обыкновенно берутъ растворъ его въ 15 частяхъ мягкой воды; при стояннн растворъ этотъ не долженъ мутнѣть, вслѣдствіе выдѣленія нераствореннаго жира.

Хлопчатобумажныя ткани и пряжа пропитываются ализариновымъ масломъ (масловка) на плоскѣ, затѣмъ отжимаются отъ избытка жидкости, высушиваются въ сушильныхъ камерахъ при 50—60° и наконецъ запариваются въ котлахъ. Всѣ эти операціи продѣлываются два раза. Затѣмъ товаръ протравляютъ уксуснокислымъ алюминіемъ (иногда подвергаютъ предварительно шмаковкѣ) сумать какъ раньше, пассивируютъ коровьимъ пометомъ и мыломъ (мыловка), промываютъ, красятъ въ ализариновой баркѣ, куда прибавляютъ немного ализариноваго масла и мѣла, иногда опять подвергаютъ масловкѣ, затѣмъ запариваютъ въ котлахъ, оживляютъ мыломъ 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, но количество составныхъ частей всѣхъ этихъ веществъ не установлено еще точнымъ анализомъ. Во всякомъ случаѣ, если продѣлать всѣ указанныя операціи въ опредѣленной послѣдовательности, найденной эмпирическимъ путемъ, то 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 пигментахъ можно сказать то же самое, что мы говорили выше (см. стр. 375) 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, въ особенности для весьма важнаго, но, къ сожалѣнію, еще дорогаго голубого ализариноваго и для болѣе дешеваго голубого антраценаваго.

Сильное вліяніе на развитіе производства каменноугольныхъ пигментовъ оказало примѣненіе ализариновыхъ и другихъ протравныхъ пигментовъ 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 подвѣткѣ камнешемъ; въ настоящее время такія сукна выкрашиваютъ при хромовой протравѣ: синимъ ализариновымъ, синимъ антраценовымъ, ализаринціаниномъ и ихъ сульфокислотами. Для окраски чернаго сукна (для брюкъ) употребляются вмѣсто кампеша ализариновый черный и діамантовый черный при хромовой протравѣ. Для зеленаго сукна берутъ смѣсь изъ антраценоваго синяго и желтаго (протравнаго) ализариноваго.

Особое положеніе занимаютъ сульфокислоты протравныхъ пигментовъ, хромотропы, діамантовый черный, патентованный черный и многочисленные кислотные ализариновые пигменты, какъ напр., ализаринъ **WS**, кислотный ализариновый синий **BB** и т. д., получаемые на фабрикахъ въ Гѣхстѣ (см. стр. 355). Ими сперва выкрашиваютъ шерсть въ кислой ваннѣ, а затѣмъ протравляютъ глиноземомъ или хромомъ или же красятъ и протравляютъ въ одной ваннѣ.

Синій сандалъ (кампешъ). Изъ естественныхъ красокъ этой группы наиболѣе важнымъ является кампешъ; чаще всего онъ употребляется, какъ черная краска для шерсти, которая большею частью еще и теперь красится въ черный цвѣтъ кампешемъ при хромовой протравѣ. Шерсть въ видѣ ткани или пряжи протравляютъ растворомъ изъ 3% $K_2Cr_2O_7$ и 1% H_2SO_4 , затѣмъ промываютъ и красятъ при кипяченіи съ 30—40% (отъ вѣса ткани) кампеша. Стружки перебродившаго кампеша помѣщаютъ въ красильную барку въ мѣшкахъ, чтобы краска извлекалась и накрашивалась постепенно; красятъ также кампешевымъ экстрактомъ; фиксированный хромъ, играющей отчасти роль кислоты, способствуетъ окисленію гематоксилина въ гематеинъ. Одинъ кампешъ даетъ синевато-черную окраску, чисто черную же можно получить, прибавивъ въ красильную барку 5% желтаго дерева; большее количество послѣдняго даетъ зеленовато-черную окраску. Правильно выкрашенные ткани прочны къ мытью и мылу и довольно прочны къ свѣту и кислотамъ. Крашеніе въ *черный желѣзный* (непостоянный къ кислотамъ), для котораго применяли протраву желѣзнымъ купоросомъ и виннымъ камнемъ. Кампешевый синий получается при протравѣ 4% сѣрнокислаго алюминія и виннаго камня или при весьма слабой хромовой протравѣ.

Шелкъ. Для окраски шелка въ черный цвѣтъ употребляютъ обыкновенно кампешъ, при чемъ большею частью одновременно увеличиваютъ привѣсъ шелка (отяжеленіе); привѣсъ этотъ иногда въ нѣсколько разъ превышаетъ вѣсъ самого шелка. Вываренный шелкъ помѣщается въ крѣпкій холодный растворъ основной сѣрнокислой соли желѣза, желѣзной протравы, при чемъ шелкъ не теряя своего блеска, фиксируетъ большія количества гидрата окиси желѣза, окрашиваясь въ коричнево-красный цвѣтъ; послѣ этого окисъ желѣза еще прочнѣе фиксируетъ мыломъ и шелкъ вновь подвергаютъ многократной обработкѣ желѣзнымъ растворомъ. Послѣ этого его обрабатываютъ желѣзисто-синеродистымъ калиемъ (берлинская лазурь), пропускаютъ черезъ ванны изъ катеху, хлорнаго олова, сѣрнокислаго глинозема и въ заключеніе красятъ кампешемъ.

Кошениль принадлежитъ къ такимъ пигментамъ, которыми можно красить изъ одной ванны вмѣстѣ съ протравой. Чтобы окрасить шерсть въ красивый кошенилевый алый 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. Кошенилевый алый отличается отъ кислотныхъ алыхъ пигментовъ своей прочностью къ мытью и также весьма постояненъ къ свѣту. Кошенилевый кармазиновый на шерсти, протравленной глиноземомъ, почти не выдѣлывается болѣе.

Изъ желтыхъ естественныхъ протравныхъ красокъ весьма часто еще употребляютъ для ситцепечатанія (желтый цвѣтъ) *кверцитроль* и приготовляемый изъ него флавиинъ, далѣе — *желтое дерево* и *грушка*, при хромовой протравѣ; эти же вещества въ смѣси съ смоляными пигментами этой группы даютъ смѣшанныя окраски.

Э о з и н ы.

Эозины (см. стр. 344) красятъ въ прекрасный интенсивный розовый цвѣтъ. Они содержатъ феноловые гидроксилы и карбоксиль и занимаютъ среднее положеніе между протравными и кислотными пигментами. Ихъ употребляютъ для крашенія шелка, на которомъ они большею частью флуоресцируютъ, при чемъ крашеніе производится въ слабоподкислен-

ной уксусной кислотой ваннѣ съ добавкой шелковичнаго клея. Точно также можно красить и шерсть въ слабосилой ваннѣ, но тогда лучше предварительно подвергнуть ее протравѣ квасцами и виннымъ камнемъ. Для хлопчатобумажныхъ тканей протравой служить уксуснокислый свинецъ съ аммакомъ. Всѣ пигменты этого типа весьма чувствительны къ свѣту, за исключеніемъ родаминовъ, принадлежащихъ къ основнымъ пигментамъ.

5) Пигменты, образуемые на волокнахъ.

Нѣкоторые важные пигменты, а именно индиго и чернѣй анилинъ, нерастворимы въ обыкновенныхъ растворителяхъ, вслѣдствіе чего ихъ превращаютъ предварительно въ растворимыя соединения и пропитываютъ таковыми волокна тканей, затѣмъ выдѣляютъ ихъ внутри волокана въ видѣ нерастворимыхъ соединений.

Индиго. Кубовый способъ. При кубовомъ способѣ синее индиго пригодно для крашенія всевозможныхъ волоконъ въ весьма прочный синій цвѣтъ, между тѣмъ какъ индиго-карминъ, представляющій кислотный пигментъ (см. стр. 373), даетъ менѣе прочную синюю окраску 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 пигмента механически отстаютъ отъ волокна и потому цвѣтъ становится блѣднѣе; зато она весьма прочна къ свѣту и кислотамъ. Индиговые кубы получаютъ обработкой индиго щелочными восстановителями, при чемъ получается растворъ бѣлаго индиго; ткани погружаются въ этотъ растворъ и затѣмъ подвергаются окисленію воздухомъ, вслѣдствіе чего вновь образуется синее индиго. Шерсть выкрашиваютъ въ горячихъ кубахъ (вайдовый кубъ и т. д.), а хлопокъ лишь въ холодныхъ кубахъ (купоросный кубъ). Весьма характерно то, что при крашеніи въ чистомъ, нещелочномъ растворѣ бѣлаго индиго, не происходитъ фиксированія синей окраски.

Купоросный кубъ (для хлопчатобумажныхъ издѣлій). Въ деревянный или желѣзный чанъ помѣщаютъ 10 частей тонко измельченнаго (на шаровыхъ мельницахъ) индиго, 15—20 частей, не содержащаго мѣди, желѣзнаго купороса, 20 частей СаО въ видѣ известковаго молока и отъ 1000 до 2000 частей воды; чанъ прикрываютъ чѣмъ нибудь и оставляютъ на 24 часа, часто помѣшивая его содержимое. При этомъ образуется коричнево-желтый прозрачный растворъ известковаго бѣлаго индиго, а на днѣ—осадокъ гидрата окиси желѣза и избытка извести; на поверхности жидкости находится синеватая пѣна изъ вновь образовавшагося, вслѣдствіе окисленія, синяго индиго, „цвѣтъ куба“. Отбѣленную хлопчатобумажную пряжу или ткань погружаютъ въ холодный кубъ (послѣ снятія „цвѣтовъ“) протягиваютъ черезъ него, не взмучивая осадка на днѣ, отжимаютъ и затѣмъ развѣшиваютъ на воздухѣ. Погруженіе въ кубъ и окисленіе на воздухѣ повторяютъ обыкновенно по нѣсколько разъ; первые кубы обыкновенно бывають слабѣе. Послѣ выкрашиванія слѣдуетъ окисленіе—пропускъ черезъ 1/10-ый растворъ сѣрной кислоты для удаленія извести; синяя окраска получается благодаря этому болѣе чистой. Въ заключеніе ткань хорошо промываютъ въ водѣ и высушиваютъ.

Большіе куски миткала и холста медленно пропускаютъ на роликахъ черезъ кубъ (*кубленіе жонтиню*), какъ это показано на рис. 154; ролики укрѣплены въ рамѣ, которую можно погрузить въ ванну и, когда угодно, извлечь. Избытокъ раствора бѣлаго индиго отжимается на двухъ валахъ *b*, послѣ чего ткань, передвигаясь по роликамъ *e* на воздухѣ въ теченіе долгаго времени, мало-по-малу окрашивается въ синій цвѣтъ краску; послѣ этого слѣдуютъ еще 2—4 куба, затѣмъ окисленіе и промывка.

Въ старыхъ *вайдовыхъ кубахъ* для шерсти синее индиго восстанавлилось броженіемъ при повышенной температурѣ. Въ одинъ кубъ заправляютъ 10 частей индиго, 200 частей вайды, 4 части извести, кромѣ того немного отрубей и краппа и смѣсь нагреваютъ съ помощью паровыхъ трубъ до 50°. Немедленно начинается броженіе вайды, а также отрубей и

краппа; раньше вайда служила также источником, доставлявшим пигментъ, въ настоящее же время она служитъ, главнымъ образомъ, какъ матеріалъ для броженія. Черезъ нѣкоторое время прибавляютъ еще четыре части извести. Когда бѣлое индиго растворилось, и жидкость стала прозрачною, кубъ открываютъ; надъ всею обильнымъ осадкомъ, лежащимъ на днѣ, помѣщаютъ веревочную сѣтку натянутую на кольцо (бубны) и окрашиваютъ товаръ въ тепломъ кубѣ. Черезъ каждые два дня въ кубъ прибавляютъ новыхъ матеріаловъ и такимъ образомъ работаютъ на немъ нѣсколько мѣсяцевъ подрядъ. Правильное веденіе такого куба требуетъ большой опытности.

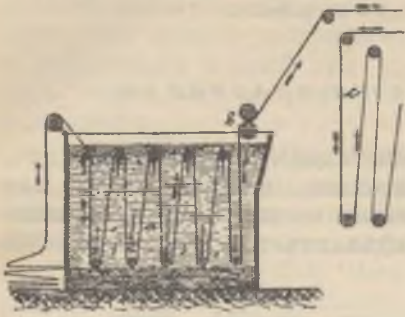


Рис. 154.

раствору прибавляютъ 120 кгр. чистаго индиго (Баденская фабрика анилина и соды 20%) и 70 литровъ натрваго щелока въ 40°Б., нагреваютъ до 45° и дополняютъ водою до 1330 литровъ. Въ такомъ кубѣ можно выкрашивать на хлопчатобумажныя ткани до 89% взятой краски.

Катеху, кашу, даетъ весьма важную коричневую краску на хлопкѣ. Ткани плюсюютъ растворомъ катеху, отжимаютъ и затѣмъ пропускаютъ черезъ горячій растворъ хромпика. Катехудубильная кислота окисляется на волокнѣ и осаждается въ видѣ хромового лака, представляющаго собой коричневую краску (катеховая коричневая краска) неизвѣстнаго состава, весьма прочную къ мытью и свѣту.

Черный анилинъ, $C_{12}H_{11}N_3$? (стр. 361) впервые былъ примѣненъ для печатанія тканей Lightfoot'омъ въ 1863 году и въ настоящее время представляетъ самую прочную черную краску какъ для крашенія, такъ и для печатанія хлопчатобумажныхъ тканей. Пигментъ этотъ образуется на ткани, если ее пропитати растворомъ анилиновой соли и затѣмъ подѣйствовать окисляющими веществами; процессъ этотъ представляетъ цѣлый рядъ затрудненій практическаго характера. Для крашенія шерсти и шелка этотъ пигментъ рѣдко употребляется, такъ какъ образованіе его весьма затрудняется вслѣдствіе возстановляющаго дѣйствія вещества самихъ волоконъ.

Для крашенія чернымъ анилиномъ товаръ пропускаютъ черезъ барку, содержащую 10 частей анилина, 24 части HCl въ 21°Б, 6 частей крѣпкой H_2SO_4 и 10—14 частей $K_2Cr_2O_7$ на 1600 частей воды (пропорція на 100 частей хлопка); пропускъ сначала ведутъ продолжительное время на холоду, затѣмъ подогреваютъ до 60° и въ концѣ нагреваніе 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.

Болѣе прочную черную окраску можно получить (и менѣе разрушая самыя волокна), если вести окисленіе анилина въ отсутствіи свободной кислоты, съ помощью среднихъ хлорноватыхъ солей. Ткань плюсюютъ холоднымъ растворомъ солянокислаго анилина, хлорноватокислаго натрія, сѣрникой медди и уксуснокислаго алюминія (растворъ можетъ быть употребленъ въ дѣло лишь одинъ разъ), затѣмъ отжимаютъ избытокъ раствора и развиваютъ чернй анилиновый пигментъ въ «зрѣльнѣ» при 30—40°. Медная соль переноситъ на анилинъ кислородъ бертолетовой соли, а уксуснокислая соль связываетъ освобождающуюся вслѣдствіе

окисления HCl , которая могла бы быть особенно вредной при сушкѣ въ зрѣльѣ.

Наилучшимъ переносителемъ кислорода является хлористый ванадій, получаемый изъ амміачной соли ванадіевой кислоты, $(\text{NH}_4)\text{VdO}_3$, смѣше-ніемъ ея съ соляной кислотой и кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ (бисульфитомъ); 1 часть его способна окислить въ присутствіи средней хлорноватокислой соли 100.000 и болѣе частей анилина.—Во всѣхъ случаяхъ товаръ послѣ окисленія пропускаютъ еще черезъ растворъ соды или мыла для того, чтобы выдѣлить основной черный пигментъ изъ его зеленоватой соли. Чтобы избѣжать въ послѣдствіи позелененія окраски въ кислой атмосферѣ, товаръ обрабатываютъ еще разъ хромникомъ. Пигментъ этотъ переноситъ слабое хлорированіе (спиртованіе).

Азо-пигменты, развиваемые на волокнахъ. Азо-пигменты можно легко образовывать на волокнахъ тканей изъ ихъ составныхъ частей; такой пріемъ крашенія послѣднее десятилѣтіе сталъ широко примѣняться въ особенности для ситцепечатанія.

Ткань плюсюютъ или печатаютъ разбавленнымъ щелочнымъ растворомъ β -нафтола, высушиваютъ и пропускаютъ черезъ растворъ какаго-нибудь діазо-соединенія, при чемъ пигментъ осаждается на волокнахъ тканей. Весьма красивую окраску даетъ *пара-нитранилиновый красный*, представляющій собой яркій красный пигментъ, получающійся изъ β -нафтола и діазотированнаго пара-нитранилина и весьма надоминирующій ализариновый красный; крашеніе имъ легче и дешевле, чѣмъ ализариномъ, но менѣе прочно, въ особенности по отношенію къ тренію; при треніи пигментъ немного обсыпается. Тотъ же β -нафтолъ даетъ съ діазотированнымъ α -нафтиламиномъ—фіолетовый, а съ діазотированнымъ анизидиномъ—голубой пигментъ; пигменты эти должны быть нерастворимыми и не должны быть сульфокислотами. Діазо-соединенія красильщикъ приготовляетъ самъ, примѣняя охлажденіе льдомъ (поэтому названіе *ледяныя краски*), или онъ можетъ пользоваться продажными твердыми діазо-соединеніями, которыми готовитъ фабрика красокъ въ Гёхстѣ, смѣшивая ихъ съ свободными кислотами и связывающими воду солями и затѣмъ осторожно выпаривая ихъ; таковы, напр. азофорный красный или нитразолъ (сѣрни-кислый пара-нитродіазобензолъ), азофорный черный и др. Относительно діазотирования пигментовъ на тканяхъ см. стр. 352.

Минеральныя краски.

Для окраски тканей могутъ быть употреблены лишь немногія минеральныя краски и именно тѣ, которыя могутъ быть получены на волокнахъ тканей разложеніемъ растворовъ.

Желѣзная светло-желтая краска, шама, бланжа, примѣняется только для хлопчатобумажныхъ тканей. Ткань плюсюютъ растворомъ желѣзнаго купороса, затѣмъ пропускаютъ черезъ растворъ ѣдкаго натра и окисляютъ на воздухѣ осажденный гидратъ закиси желѣза; окисленіе идетъ быстрѣе въ ваннѣ изъ хлорной извести. Хуже идетъ осажденію гидрата окиси, если его прямо осаждать содой или известью изъ какой-нибудь соли окиси желѣза. Получаемая краска бываетъ отъ желтаго до бурога цвѣта и прочна къ свѣту и мылу.

Коричневая марганцовая краска, бистръ, темно-коричневая краска, получаемая подобнымъ же образомъ плюсованіемъ ткани растворомъ хлористаго марганца, осажденіемъ ѣдкимъ натромъ и послѣдующимъ окисленіемъ. Смѣсь желѣзнаго и марганцоваго плюса даетъ красновато-бурую краску, которая болѣе прочна, чѣмъ желѣзная (бланжа).

Берлинская лазурь (синій растравочный). Хлопчатобумажныя ткани предварительно накрашиваются бланжей или плюсюются растворомъ окисной соли желѣза (растравкой), а

затѣмъ красится въ подкисленной сѣрной кислотой ваннѣ изъ желѣзосинеродистаго калия. Шерсть красится въ синій цвѣтъ непосредственнымъ погруженіемъ въ сѣрно-кислый растворъ красной кровяной соли, а также и желтой и медленнымъ нагрѣваніемъ до кипѣнія; свободныя кислоты, желѣзо-синеродо-или желѣзисто-синеродо-водородная кислота подѣ влияніемъ вещества шерсти разлагаются, образуя нерастворимую синюю краску. Берлинская лазурь весьма прочна къ кислотамъ, достаточно прочна къ свѣту, но непрочна къ мылу. На шелкѣ берлинская лазурь служитъ основой для черной краски; въ синій цвѣтъ шелкъ красятъ смоляными пигментами.

Хромовая желть. Хлопчатобумажныя ткани плюсоуютъ растворомъ азотнокислаго или уксуснокислаго свинца, пропускаютъ черезъ известковую воду, амміакъ или растворъ сѣрно-кислаго натрія и выкрашиваютъ двуххромовокислымъ калиемъ при кипяченіи. Полученная желтая краска можетъ быть превращена въ оранжевую хромовую краску послѣдующимъ процессомъ крашеной ткани черезъ известковое молоко. Окраски эти весьма прочны, но ядовиты и тускнѣютъ при дѣйствіи сѣроводорода.

Печатаніе тканей.

При сплошномъ крашеніи пряжи и тканей волокна окрашиваются въ одинъ только цвѣтъ, при печатаніи же—только тканей—получается одноцвѣтный или многоцвѣтный рисунокъ, при чемъ или краска ложится на бѣломъ фонѣ (бѣлоземельные ситцы) или наоборотъ (ситцы съ цвѣтнымъ грунтомъ). Печатаніе тканей получило широкое распространеніе въ особенности для дешевыхъ хлопчатобумажныхъ тканей—ситцевъ. Почти всегда ткань подвергаютъ предварительно отбѣлкѣ, описанной на стр. 366 и болѣе необходимой для печатанія, чѣмъ для крашенія. Печатаніе шерстяныхъ и шелковыхъ тканей до настоящаго времени примѣнялось рѣдко, но теперь все болѣе и болѣе распространяется.

При печатаніи тканей, какъ и при крашеніи все пигменты, за исключеніемъ альбуминныхъ, наносятся на ткань въ видѣ растворимыхъ въ водѣ соединеній и затѣмъ осаждаются и фиксируются на ткани съ помощью протравъ. Чтобы печатаемая краска 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 въ открытыхъ съ двойными стѣнками мѣдныхъ котлахъ, снабженныхъ мѣшалками и затѣмъ протираютъ черезъ сито. Употребляютъ также декстрины и именно свѣтлый жженный декстринъ, который менѣе густъ, чѣмъ клейстеръ изъ пшеничнаго крахмала и не такъ глубоко проникаетъ въ ткань; затѣмъ также употребляютъ естественныя камеди—*трагантовую*, сенегальскую, индѣйскую и дорогой гумми-арабикъ; послѣдній употребляется для самыхъ нѣжныхъ и свѣтлыхъ пигментовъ. Для альбуминныхъ пигментовъ альбуминъ служитъ и какъ загустка и какъ фиксирующій матеріалъ. Чтобы повысить мягкость ткани, прибавляютъ оливковое масло и глицеринъ. Краски и протравы тотчасъ же или нѣсколько позже, смотря по ихъ прочности, тщательно перемѣшиваются съ клейстерной загусткой.

До начала XIX столѣтія печатаніе (набивка) производилась при помощи деревянныхъ формъ (*манеръ*), сдѣланныхъ изъ твердаго буковаго дерева или болѣе мягкаго грушеваго дерева; для болѣе мелкихъ точекъ или ній употреблялись металлическіе штифты и полоски. Чтобы предупредить искривленіе формы, ее укрѣпляли на двухъ дощечкахъ изъ сдоваго дерева, сложенныхъ такъ, чтобы волокна перекрещивались. Готовая набивная краска тонко намазывалась на растянутое на рамѣ (шасси) сукно и затѣмъ деревянную форму нажимали на это сукно; чтобы краска ложилась равно-

мѣрно на модель, 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, отбѣчая его штифтиками. Для каждой краски требовалась отдѣльная форма. Такая весьма трудная ручная набивка употребляется еще и въ настоящее время для печатанія небольшихъ предметовъ—скатертей, занавѣсей, платковъ и въ особенности для шерстяныхъ издѣлій. Работа значительно упростилась съ появленіемъ *пломбинъ* (1805) и *перротинъ* (1834), аппаратовъ для механическаго печатанія съ рельефно выгравированными деревянными валами; пломбина 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, 12 до 24 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, 12 до 24 красокъ.

Печатные валы представляютъ собою мѣдные полые цилиндры, насаженные на желѣзные оси и имѣющія около 10 см. въ діаметрѣ и 1,1 метра въ длину. Предложенный рисовальщикомъ рисунокъ разбивается на части, соответствующія каждой краскѣ; каждая такая часть гравирована въ увеличенномъ видѣ на отдѣльномъ цинковомъ листѣ и съ него переводится пантографомъ на мѣдные валы, покрытые лакомъ и затѣмъ выравляется азотной кислотой. Или же гравировать рисунокъ на маленькомъ желѣзномъ валу (*маткѣ*), закалываютъ его, выдавливаютъ выпуклый рисунокъ на другомъ большемъ желѣзномъ валу—*молетѣ*, закалываютъ и его и затѣмъ выдавливаютъ рисунокъ молетой на неподвижно укрѣпленномъ мѣдномъ валу. Когда рисунокъ выходитъ изъ моды, то соответствующіе валы обтачиваютъ и гравировать наново. На большой фабрикѣ ежегодно приготавлиютъ по нѣсколько сотъ новыхъ рисунковъ. Ситцы, предназначенные для лѣта, заготавливаются зимой, почти на полтора года раньше.

Главной составной частью многовальной печатной машины (см. рис. 155) является *прессъ А*, представляющей 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*₁, *h*₂ и *h*₃ забираютъ краску съ валиковъ *i*, вращающихся въ корытахъ съ краской *k*; избытокъ краски снимается съ печатнаго вала стальнымъ ножомъ *r*, „раблей“, а оставшаяся въ углубленныхъ мѣстахъ вала краска отпечатывается на ткани, приводимой въ движеніе вращающимся прессомъ. Каждый валъ печатаетъ одну краску; хорошіе результаты зависятъ главнымъ образомъ отъ того, правильно ли ложатся отпечатки отъ каждого вала на подлежащее мѣсто и отъ чистой работы раблей; чтобы послѣднія не такъ скоро зазубривались, имъ сообщаютъ медленное движеніе взадъ и впередъ. Отпечатанныя краски и програвы тотчасъ же суются надъ нагрѣтыми и неподвижными плитами *g*, чтобы не пачкались и затѣмъ идутъ дальше на закрѣпленіе.

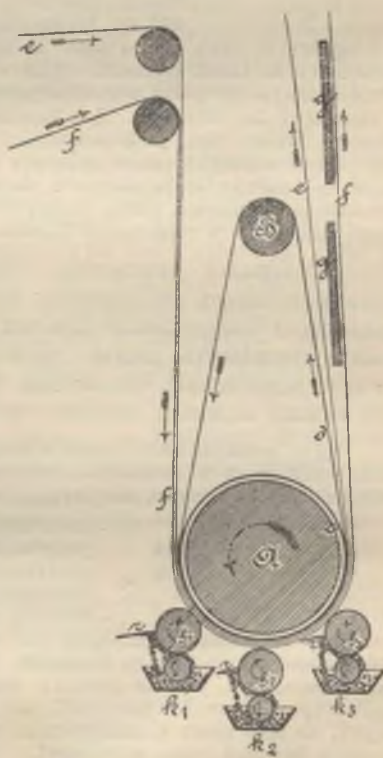


Рис. 155.

Пунцовый ализариновый.

Самыми важными пигментами для печатания хлопчатобумажных тканей являются протравные пигменты (см. стр. 374), и в особенности ализарины. Опишем кратко важнейшие способы печатания, например печатание пунцового ализаринового. Различают прямое и непрямое печатание, которые еще подразделяют на: 1) способ крашения по протравѣ (*заварные ситцы*) 2) крашение съ запаркой (*запарные ситцы*) 3) печатание резерва и 4) печатание вытравки.

1) *Прямое печатание, крашение по протравѣ.* Ткань печатают глиноземной протравой, фиксируют и красят в ализариновой ваннѣ. Способ этот похож на обыкновенное крашение тканей; можно печатать нѣсколько протравѣ, но красить лишь одной краской или смѣсью красокъ; такъ что, например, 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. уксуснокислого свинца и растворяютъ въ 5683 гр. кипящей воды, такъ что всего получается 10000 гр., спускаютъ отсюда 4272 гр. прозрачнаго раствора (14° Б.) и разбавляютъ ее до 6° Б., затѣмъ варятъ въ котлѣ:

8000 гр. этой протравы (6° Б),
1000 гр. шеничного крахмала,
1000 гр. декстрина (жженога крахмала),
625 гр. турпантоваго 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 подквѣткой, чтобы отличить отпечатанный рисунокъ. Отпечатанную протравой ткань направляютъ въ зрѣльни, гдѣ уксусная кислота улетучивается, а глиноземъ закрѣпляется. Для дальнѣйшаго закрѣпленія употребляютъ пассеры изъ коровьяго помета, мѣла, фосфорнокислаго натрія, пшеничныхъ отрубей, которыя 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 спиртуютъ слабымъ растворомъ хлорной извести. Въ заключеніе ткань подвергаютъ тщательной мыловкѣ.

2) *Прямое печатание, крашение съ запаркой.* Протраву печатаютъ одновременно съ пигментомъ; послѣдующая затѣмъ запарка ведетъ къ образованию и закрѣпленію красильнаго лака. Этотъ способъ даетъ возможность примѣнять самые разнообразныя пигменты и притомъ одновременно; выполненіе его весьма просто и даетъ онъ весьма прочную окраску; это самый важный способъ печатанія тканей.

Для ализариноваго пунца и многихъ другихъ красильныхъ лаковъ ткань предварительно подвергаютъ масловкѣ ализариновымъ масломъ и сушатъ. Послѣ этого печатаютъ запарную краску, которая, например, состоитъ изъ:

10 кгр. „желтаго“ ализарина (15%),
3,4 „ уксуснокислой извести въ 10 Б.,
6,4 „ уксуснокислаго алюминія въ 5½ Б.,
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 ракны, то вмѣсто уксусно-кислыхъ 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 *континю* Мазера-Платта подъ давленіемъ, превышающимъ атмосферное на ½--2 атмосферы. Такой аппаратъ состоитъ изъ большаго желѣзнаго котла, въ которомъ товаръ движется вмѣстѣ съ подкладкой по мѣднымъ роликамъ, поступаая въ камеру и выходя изъ нее черезъ узкія щели. Движущаяся ткань запаривается равномернѣе, чѣмъ неподвижная. Такая зрѣльня

принимаетъ сразу до 50 метровъ товара. Послѣ запарки ткань пропускаютъ черезъ ванну изъ мыла, подвергаютъ мыловкѣ и промывкѣ.

3) *Непрямое печатаніе съ резервомъ.* Чтобы воспроизвести бѣлые рисунки на цвѣтномъ фонѣ, 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 рисунокъ на синемъ фонѣ. 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 дѣйствующіе резервы готовятъ большею частью изъ лимонной кислоты или лимоннокислаго натрія, которые образуютъ съ Al_2O_3 , Cr_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 бѣлую 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, выдѣляющійся хлоръ разрушаетъ краску, не трогая остальныхъ мѣстъ.

При печатаніи тканей покрывается рисункомъ обыкновенно лишь одна сторона ткани; другая сторона бываетъ обыкновенно лишь слабо окрашена и представляетъ слившійся рисунокъ, вследствие того, что краска и протрава пропитали насквозь ткань; при 4-мъ способѣ, а 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.

Способы печатанія для отдельныхъ группъ пигментовъ. Въ зависимости отъ химическаго характера отдельныхъ пигментовъ способы печатанія бываютъ различны; каждая краска печатается съ соответствующими видоизмѣненіями согласно тѣмъ же приемамъ, по которымъ выкрашиваютъ тѣ или другіе сорта тканей.

1) *Основные пигменты* всегда печатаютъ на хлопчатобумажныя ткани съ 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,
 $2\frac{1}{2}$ литра уксусной кислоты (6° Б.), $\frac{1}{2}$ литра масла,
325 грм. голубого метиленоваго BK;

по охлажденіи смѣси къ ней приливается растворъ изъ 750 грм. таинина въ 1 литрѣ воды и 1 литрѣ уксусной кислоты (6° Б.); свободная уксусная кислота необходима для того, чтобы воспрепятствовать осажденію до печатанія соединенія таинина съ пигментомъ. Послѣ отпечатанія этой

набивной краски ткань подвергают запаркѣ, при чемъ уксусная кислота улетучивается, а танниновый лакъ осаждается и закрѣпляется. Для дальнѣйшаго закрѣпленія употребляютъ какъ при крашеніи ванну изъ эметика (или другой какойнибудь соли сурьмы) съ мѣломъ; затѣмъ слѣдуетъ мыловка и промывка. Можно печатать основные пигменты вмѣстѣ съ ализариномъ и другими протравными пигментами и затѣмъ закрѣпить ихъ сообща запаркой; послѣдующій пропускъ черезъ эметикъ не вредить ализариновому пунцу.

На шерсти печатаютъ загущенную краску безъ протравы, послѣ чего ткань запариваютъ и моютъ; при запаркѣ краска немного расплывается.

2) *Кислые пигменты* употребляются только для печатанія шерстяныхъ тканей; они точно также какъ и

3) *Пигменты для хлопчатобумажныхъ тканей* на хлопкѣ печатаются безъ протравъ и закрѣпляются запаркой.

4) *Протравные пигменты* суть самые важные пигменты для ситцепечатанія. Какъ искусственные, такъ и естественные пигменты даютъ такой же прочный къ мытью цвѣтной узоръ, какъ и при сплошномъ крашеніи, и могутъ быть печатаемы съ одной и той же протравой въ какой угодно смѣси. Способы печатанія описаны выше на примѣрѣ пунцового ализаринового. Наиболѣе часто употребляемой протравой является уксуснокислый хромъ. Многочисленные резервы и вытравки, каковы ѣдкій натръ, щавелевая, винная, лимонная и молочная кислоты, марганцовокаліевая соль, хромовая кислота, цинковая пыль и гидроксиланинъ даютъ возможность получить бѣлую или какую либо другую разцвѣтку на одноцвѣтномъ фонѣ.

5) *Пигменты, образуемые на ткани* требуютъ особыхъ способовъ печатанія.

Печатаніе индиго. Самымъ стариннымъ способомъ, вывезеннымъ изъ Ост-Индіи, было печатаніе резерва, т. е. кубленіе ткани, по которой отпечатанъ резервъ. 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 *фаянсовой сини* (Англія 1790), которое состоитъ въ печатаніи на ткани индиго съ растворомъ желѣзнаго купороса, пропускѣ черезъ известковую воду и вывѣшиваніи на воздухѣ, печатаніе *прочной сини*, которое состоитъ въ печатаніи индиго съ хлористымъ оловомъ и т. д.

Въ настоящее время часто употребляется способъ Шлипера и Баума (Эльберфельдъ). Ткань плюсоютъ растворомъ глюкозы, затѣмъ печатаютъ на ней индиго, растертое съ крѣпкимъ ѣдкимъ натромъ, недолго запариваютъ, оставляютъ на воздухѣ окисляться въ синее индиго и пропускаютъ черезъ разведенную сѣрную кислоту. По этому способу можно также печатать индиго на ализариновомъ пунцѣ; печатаемая краска вытравляетъ пунцъ, удаляя ализаринъ и глиноземъ—въ видѣ натріевыхъ соединений. Искусственную индиговую синь получаютъ печатаніемъ ортонитрофенилпропиоловой кислоты (см. стр. 357) и буры, при чемъ предварительно ткань плюсоютъ ксантогеновокислымъ натріемъ (лучшій восстановитель въ данномъ случаѣ); или же печатаютъ кетонъ ортонитрофенилмолочной кислоты (индиговая соль Калле и Комп. см. стр. 358); при вывѣшиваніи на воздухѣ развивается синее индиго, послѣ чего ткань проводятъ черезъ кислоту. Вытравками для индиго являются: хромовая кислота, бромноватокислыя соли, щелочной растворъ желѣзисто-синеродистаго калия и др.

Черный анилинь (см. стр. 380). Смѣсь солянокислаго анилина, двухромовокислаго калия и сѣрной кислоты, служащая для крашенія въ черный анилинь, не можетъ быть примѣнена при печатаніи, такъ какъ

она не прочна и слишкомъ кисла. Для печатанія берутъ краску съ средней реакціей (см. стр. 380), замѣняя впрочемъ растворимую сѣрнокислую мѣдь нерастворимой сѣрнистой мѣдью CuS ; это дѣлается для того, чтобы не портились стальные части печатающей машины; CuS примѣшивается къ смѣси, загущенной крахмальнымъ клейстеромъ, незадолго до печатанія. Ткань пропускаютъ на зрѣльню для развитія краски, проводятъ черезъ ванну изъ двухромовокислаго калия, затѣмъ черезъ ванну изъ соды, мылятъ и моютъ.

Резервами для чернаго анилина служатъ основныя вещества. При печатаніи алюмината натрія и смѣси для чернаго анилина можно потомъ ткань красить въ пунцовый цвѣтъ въ азизариновой ваннѣ: при набивкѣ резерва съ уксуснокислымъ свинцомъ и пропускѣ черезъ хромпикъ можно получить оранжевую разцвѣтку и т. д. Наоборотъ, вытравить готовый чернѣй анилинъ до настоящаго времени еще не удалось.

Азо-пигменты получаютъ на тканяхъ печатаніемъ слѣдующимъ образомъ: ткань набиваютъ щелочнымъ растворомъ β -нафтола съ загусткой и затѣмъ выкрашиваютъ въ ваннѣ изъ пара-нитродіазобензола и т. д., или же наоборотъ см. стр. 381.

Запарная шама, блажка. Ткань печатаютъ растворомъ желѣзнаго купороса съ загусткой изъ жженнаго крахмала, сушатъ на воздухѣ, пассируютъ натровымъ щелокомъ (12°Б.), моютъ и спиртуютъ слабымъ растворомъ бѣлизной извести. Или ткань печатаютъ уксуснокислымъ желѣзомъ, пускаютъ на зрѣльню, а затѣмъ пассируютъ мѣломъ или содой. Если употребляютъ уксуснокислое желѣзо, содержащее свинецъ (при осажденіи желѣзнаго купороса избыткомъ свинцоваго сахара), то при обработкѣ хромпикомъ можно придать краскѣ желтоватый или красноватый оттѣнокъ. Для резерва и вытравки здѣсь служить лимонная кислота.

Запарная голубая. Ткань набиваютъ растворомъ желѣзо-синеродистаго калия и винной (щавелевой) кислоты (загустка изъ крахмального клейстера), затѣмъ запариваютъ, при чемъ свободная желѣзо-синеродисто-водородная кислота вначалѣ разлагается на свѣтло-синее синеродистое желѣзо и синильную кислоту, а затѣмъ при пропускѣ на зрѣльню или черезъ ванну изъ хромпика окисляется дальше въ темно-синюю краску. Резервами служатъ окись цинка или мѣлъ.

Весьма прочную на мылѣ и красивую желтую краску представляетъ запарная желтая (кадмевая), получаемая набивкой на ткань азотнокислаго кадмія и сѣрноватистокислаго натрія, которые при запаркѣ реагируютъ съ образованіемъ сѣрнистаго кадмія. Хромовая желтая можетъ быть получена набивкой ткани уксуснокислымъ свинцомъ и хлорноватокислой солью окиси хрома и послѣдующей запаркой.

б) *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 также 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 оранжевый кроны, умбра, киноваръ, карминъ, цинковыя бѣлила, сажа и др.

Обыкновенно употребляется кровяной альбуминъ. Онъ получается на бойняхъ: изъ свернувагося фибрина хорошенько отжимаютъ сыворотку, которую затѣмъ осторожно выпариваютъ досуха. Такой альбуминъ поступаетъ въ продажу въ видѣ роговидныхъ пластинокъ, окрашенныхъ въ нѣвѣта съ желтоватаго до бурога, и содержитъ примѣсь солей, находящихся въ крови. Достоинство его измѣряется степенью его растворимости и безцвѣтности; его можно отбѣлить скипидаромъ. Для болѣе свѣтлыхъ красокъ примѣняется болѣе дорогой яичный бѣлокъ; хуже закрѣпляютъ растворенный въ бурѣ казеинъ и клейковина.

Аппретура.

Свѣжеотпечатанныя хлопчатобумажныя ткани всегда *аппретуруются* для того, чтобы придать имъ болѣе красивый видъ. Часто наносятъ слишкомъ сильную аппретуру съ цѣлью обмана: чтобы скрыть рѣдкость ткани и увеличить вѣсъ ея до 10—25%. Настоящее достоинство такихъ тканей можно узнать только послѣ мытья.

Аппретурная масса состоитъ изъ крахмального клейстера; чаще всего употребляется картофельный крахмалъ; для болѣе дорогихъ тканей употребляется рисовый крахмалъ или декстринъ. Для отяжеленія ткани къ клейстеру прибавляется бѣлая глина, гипсъ, мѣлъ, тяжелый шпатель, сѣрноокислая магнезія; для усиленія мягкости и блеска прибавляютъ: парафинъ, воскъ, жиры, мыло; глицеринъ или хлористый магній поддерживаютъ легкую влажность; для подправки бѣлаго цвѣта примѣняются ультрамаринъ или желѣзная шама или бензидиновые пигменты. Аппретурная масса наносится на ткань въ видѣ слабого клейстера и затѣмъ высушивается на горячихъ чугунныхъ барабанахъ. Слишкомъ сильная аппретура дѣлаетъ блѣдную окраску и поэтому производится только на изнанкѣ ткани.

Чтобы ткань при высушиваніи не суживалась, ее сушатъ на ширальной 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 толкачами можно придать хлопчатобумажной ткани шелковый блескъ, что называется сатинованіемъ. Вообще различными приемами механической обработки можно придать окрашенному товару гораздо болѣе красивый видъ.

Приложеніе: чернила.

Литт.: Schluttig und Neumann, Die Eisengallustinten, 1890.

Чернила есть болѣе или менѣе густо окрашенная жидкость, служащая для письма. Вполнѣ совершенными черными чернилами можно было бы назвать такія, которыя выходили бы изъ-подъ пера совершенно черными, содержали краску въ растворенномъ видѣ, давали тонкія линіи, не вымывались послѣ высыханія ни водой, ни спиртомъ, были постоянны по отношенію къ воздуху и свѣту и вообще были по возможности болѣе долговѣчны; кромѣ того, на хорошо пропитанной клеємъ бумаги, они не должны протекать и не должны портить бумагу и перья. Чернилъ, 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 стояннн осадокъ, который правда уменьшается примѣсью клейкаго вещества, но вполнѣ не устраняется; если прибавить много клейкаго вещества, то чернила становятся слишкомъ густыми и могутъ даже совершенно не стекать съ пера. 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; онѣ получаютъ смѣшеніемъ соотвѣтственныхъ количествъ таннина или водной вытяжки дубильныхъ орѣшковъ съ растворомъ желѣзнаго купороса. При этомъ вначалѣ получается дубильно-кислая закись желѣза или, въ случаѣ распаденія дубильной кислоты—галловокислая закись желѣза; какъ то, такъ и другое соединеніе растворимо и безцвѣтно; при стояннн же на воздухѣ тотчасъ же образуется темный синеваточерный

растворъ дубильной и галловокислой солей окиси желѣза или закиси-окиси его; эти соединенія постепенно все болѣе и болѣе выдѣляются изъ жидкости и осаждаются. Свѣже приготовленные 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 приготовленные и сильно окисленные чернила содержатъ богатый осадокъ, который суспендированъ въ свѣтломъ растворѣ; этотъ растворъ не можетъ уже впоследствии 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. таннина, 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 восстановить, какъ и вообще всякое письмо, написанное чернилами, содержащими желѣзо.

Толчекъ къ улучшенію чернилъ изъ дубильныхъ орѣшковъ далъ въ 1855 году Леонарди своими «ализариновыми чернилами», которыя содержатъ, кромѣ желѣзныхъ солей дубильной и галловой кислотъ, еще свободную индигосульфокислоту. Темносиняя индигосульфокислота 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 образующеюся изъ чернилъ окисью желѣза (HCl также улетучивается); но большія количества кислоты, въ особенности H_2SO_4 , портятъ бумагу и ея проклейку, влѣдствіе чего такія чернила проходятъ въ бумагѣ насквозь; стальные перья также быстро портятся отъ такихъ чернилъ. Изслѣдованія Шлуттига и Нейманна показали, что, кромѣ галловой и дубильной кислотъ, даютъ съ желѣзомъ хорошія чернила также пирогаллолъ, бромированные и сульфонированные пирогаллолы и гематоксилинъ (какъ производное пирогаллола), и что, наоборотъ, темныя желѣзныя соли салициловой кислоты и пирокатехина могутъ быть легко отмыты изъ бумаги водой и, наконецъ, что фенолъ, резорцинъ и флороглюцинъ вообще не даютъ на бумагѣ темнаго письма. 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 таннинъ.

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 влѣдствіе окисленія гематоксилина въ гематеинъ, но эти чернила, подобно черниламъ изъ галловокислаго желѣза не переносятъ долгаго храненія, если къ нимъ не прибавить немного свободной кислоты: такъ какъ они не даютъ чисто черной краски, а темнофиолетовую, то обыкновенно употребляютъ смѣсь галловыхъ чернилъ съ чернилами изъ кампешеваго дерева. Черныя хромовокампешевыя чернила, представляющія собой смѣсь кампешеваго экстракта съ растворомъ хромпика, непрочны на свѣту. Примѣсь квасцовъ придаетъ этому сорту чернилъ красноватый оттѣнокъ.

Нигрозиновыя и индулиновыя чернила представляютъ собой простые растворы въ водѣ нигрозина или индулина безъ всякой другой примѣси; они имѣютъ тотъ недостатокъ, что

они съ самаго начала не имѣютъ чернаго цвѣта, не становятся черными съ теченіемъ времени и легко вымываются водой. Изъ всѣхъ искусственныхъ пигментовъ наиболее удобнымъ для чернилъ былъ бы черный анилиновый пигментъ, если бы удалось приготовить прочный растворъ его. *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, озина и т. д. съ примѣсью камеди. Фиолетовыя анилиновыя чернила представляютъ собой водный растворъ фіолетанилина. *Синія чернила* могутъ быть получены раствореніемъ въ щавелевой кислотѣ свѣжеосажденной и промытой соляной кислотой берлинской лазури.

Копировальныя чернила, дающія возможность копировать написанное, представляютъ собой такія же смѣси, какъ и обыкновенныя чернила, но въ болѣе концентрированномъ видѣ. съ большей примѣсью камеди и небольшого количества 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.

ДУБЛЕНІЕ.

Литт.: *Käs*, Praktisches Lehrbuch der Lohgerberei, 1891.—*von Schroeder, Pässler und Schmitz-Dumont*, статьи въ Ding. Pol. Journal за 1890—1896 годы.—*Hegel*, die Chromgerbung, 1898.—*Рыловъ*, Кожевенное производство.

Дубленіе представляетъ собой извѣстную съ древнихъ временъ химическую операцію; дубленныя кожи служили въ древности въ качествѣ одежды и для покрытія деревянныхъ щитовъ. Современное дубленіе принесено къ намъ повидимому отъ арабовъ (кордуанская кожа изъ Кордовы?); сыромятная кожа приготавлилась во Франціи еще въ серединѣ 16-го ст. и еще раньше въ Китаѣ. Дубленіе и въ настоящее время еще основано на почти однихъ эмпирическихъ данныхъ. Немногочисленные 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 кожъ оцѣнивается въ 2000 милліоновъ марокъ; большую часть ихъ доставляетъ Англія. Еще болѣе развита эта промышленность въ Соединенныхъ Штатахъ, которые ввели въ употребленіе дубленіе хромомъ и давно уже вывозятъ въ Европу значительныя количества хорошаго сапожнаго товара. Германія изготовила въ 1897 году этого товара на сумму 336 милліоновъ марокъ и въ 1898 году вывозъ ея превышалъ ввозъ на 87 милліоновъ марокъ (въ томъ числѣ на 15 милліоновъ марокъ перчатокъ).

Въ Россіи въ 1897 году выдѣлкой кожъ было занято 2.154 заведеній при 28.000 рабочихъ, изготовившихъ кожъ на 57½ милліоновъ рублей. Кожаныхъ издѣлій въ 1897 году было изготовлено на сумму около 12 милліоновъ рублей на 314 заводахъ при 8.800 рабочихъ. Скорняжнымъ и овчиннымъ производствомъ было занято 347 заведеній при 5.800 рабочихъ, выработавшихъ товару на 6 съ лишнимъ милліоновъ рублей.

Сырая шкура животныхъ быстро поддается 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, сохраняетъ долго гибкость и не превращается въ клей или превращается въ него съ трудомъ при развариваніи ея съ водой. Въ зависимости отъ сорта дубильныхъ 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. 156), слоя соединительной ткани — *коріума (дермы) l* и слоя жировой ткани (*мездра*) *f*.

Для приготовления кожи пригоденъ только коріумъ, состоящій изъ переплетенныхъ пучковъ соединительной ткани, которые съ внутренней стороны постепенно переходятъ въ жировую ткань, а снаружи рѣзко разграничиваются отъ эпидермы слоемъ



Рис. 156.

мерей съ заключенными въ немъ луковками волосъ *h*, (буквой *t* обозначены сальные желѣзы, а буквой *s* — потовыя). Ткань коріума нерастворима въ холодной водѣ, въ горячей же она теряетъ свою структуру и растворяется, образуя клей. Въ известковой водѣ эта ткань не растворяется, а въ разведенныхъ кислотахъ сильно разбухаетъ. Шредеръ показалъ, что не содержащій воды коріумъ всѣхъ животныхъ, которыя служатъ

для приготовления кожъ, имѣетъ почти одинаковый составъ, а именно:

C	=	50,20%
H	=	6,40%
N	=	17,80%
O	=	25,40%

и кромѣ того 0,2% сѣры; такой же составъ имѣетъ и клей (желатинъ). Определеніемъ содержанія азота въ какой либо кожѣ можно опредѣлить содержаніе коріума во всемъ веществѣ кожи.

Между волоконъ этой ткани залегаютъ растворимыя бѣлковые вещества и *коринъ*, представляющій собой межклеточное вещество, похожее на бѣлокъ, нерастворимое въ чистой водѣ и растворимое въ известковой водѣ; это вещество при высыханіи кожи склеиваетъ волокна ткани и дѣлаетъ кожу негибкой. Какъ коринъ, такъ и бѣлковые вещества, удаляются изъ кожи при дубленіи. Эпидерма, поверхностная ткань, состоитъ изъ клетокъ, наружный слой которыхъ отвердѣлъ и омертвѣлъ. Волосы прорастаютъ черезъ этотъ верхній слой, а корешки ихъ заключены въ сосочки нижняго мягкаго слоя эпидермы (мальпигіевый слой, мерей) и не проникаютъ въ коріумъ. Меэдра, самый нижній слой кожи, состоитъ изъ рыхлыхъ пучковъ соединительной ткани и содержитъ мускульныя волокна, кровеносные сосуды, потовыя желѣзы и т. д.

Кожы, съ которыхъ сняты какъ эпидерма, такъ и меэдра имѣютъ, въ зависимости отъ животныхъ, отъ которыхъ онѣ получены, различное содержаніе воды, которое колеблется отъ 75% (для рогатаго скота) до 80—89% (для овецъ и ягнятъ). На лицевой сторонѣ кожи находятся характерныя бороздки, соотвѣтствующія мѣстамъ, гдѣ находились корешки волосъ. Шкуры или кожи поступаютъ на дубленіе въ свѣжемъ состояніи («парной товаръ»), мороженныя, сушенныя и соленныя. Сушенныя на воздухѣ кожи не портятся нѣкоторое время, но лучше ихъ просолить.

1) Дубленіе дубильными кислотами.

Наиболѣе часто употребляемая кожа, а именно обыкновенная кожа для обуви, готовится дубленіемъ дубильными кислотами. Кожы для подошвъ готовятся изъ толстыхъ бычачьихъ шкуръ, а остальныя кожи изъ болѣе тонкихъ шкуръ рогатаго скота, коровъ, лошадей и въ особенности телятъ, дающихъ тонкую, прочную и гибкую кожу. Сѣдла и ремни готовятся изъ дубленыхъ или сыромятныхъ кожъ, полученныхъ главнымъ образомъ съ рогатаго скота и лошадей; крѣпкіе ма-

шинные ремни приготавлиются преимущественно из дубленой кожи. Всякая дубленая кожа представляет собой соединеніе кожного вещества съ одной изъ многочисленныхъ дубильныхъ кислотъ растительнаго міра.

Дубильныя вещества. Между этими веществами различаютъ: дубильную кислоту дубовой коры, дубильную кислоту чернильныхъ орѣшковъ (танинъ), дубильныя кислоты изъ катеху, сумаха, кофе, кино и т. д.; всѣ эти вещества растворимы въ водѣ, аморфны, слабокислотны, вязущаго вкуса, даютъ съ солями желѣза темносиніе или темнозеленыя осадки, осаждаютъ изъ водныхъ растворовъ клей и бѣлокъ и соединяются съ кожнымъ веществомъ, образуя дубленую кожу. Нѣкоторыя изъ нихъ, какъ, напримѣръ, танинъ, употребляются главнымъ образомъ или исключительно какъ протрава при крашеніи тканей; наиболѣе пригодными для крашенія являются тѣ изъ нихъ, которыя при сухой перегонкѣ даютъ пирокатехинъ (танинъ даетъ пирогаллолъ). Химическая природа дубильныхъ кислотъ еще недостаточно изслѣдована; танинъ есть вѣроятно дигалловая кислота, $C_{14}H_{10}O_2$, другія суть пovidимому глюкозиды. Весьма важно также присутствіе въ сырыхъ дубильныхъ веществахъ такихъ кислотообразующихъ веществъ, которыя образуютъ уксусную кислоту или молочную кислоту и вызываютъ разбуханіе кожи.

Дубовая кора, получаемая изъ различныхъ видовъ дуба (*Quercus*), и преимущественно употребляемая въ Германіи, даетъ очень прочную кожу. Германскіе дубовые лѣса доставляютъ ежегодно около 800.000 куб. мет. корья, но это количество покрываетъ лишь одну четверть спроса Германіи на дубильныя вещества. Дубильная кислота находится главнымъ образомъ въ среднихъ слояхъ коры; содержаніе ея въ корѣ молодыхъ дубовъ болѣе чѣмъ въ корѣ старыхъ; содержаніе это колеблется между 10% и 16%. Корье размалывается на особыхъ медницахъ, похожихъ на кофейныя мельницы. Дубодубильная кислота, получаемая изъ этой коры, $C_{12}H_{16}O_{10}$, отличается отъ танина; при нагрѣваніи она даетъ пирокатехинъ, а съ солями окиси желѣза образуетъ зеленоваточерный осадокъ; въ холодной водѣ она довольно трудно растворяется. При кипяченіи ея съ разведенной сѣрной кислотой, она даетъ нѣкоторый продуктъ разложенія краснаго цвѣта, нерастворимый въ водѣ (дубовый красный, *Eisenchot*), похожий на другое вещество *флорафенъ* (одинъ изъ ангидридовъ дубильной кислоты), заключающійся въ готовомъ видѣ въ корѣ и окрашивающій продубленную кожу въ красный цвѣтъ.

Сосновая кора (*Pinus abies*), получается въ большомъ количествѣ въ видѣ отброса на заводахъ целлюлозы, содержитъ дубильной кислоты не менѣе, чѣмъ дубовая кора, и при правильной работѣ даетъ хорошую кожу; очень богата кислотообразующими веществами.—Богата также дубильными веществами кора ивовыхъ и березовыхъ деревьевъ: первая примѣняется въ Россіи и въ нѣкоторыхъ другихъ странахъ для выдѣлки особаго сорта кожи—юфты. Изъ Австраліи вывозится въ большомъ количествѣ кора мимозы, содержащая 30% и болѣе дубильнаго вещества. Во Франціи употребляется въ большомъ количествѣ корневая кора кермесоноснаго дуба (*Garouille*), а въ Сѣверной Америкѣ—кора нѣкоторыхъ видовъ ели (семлокъ).

Изъ всѣхъ деревьевъ, богатыхъ дубильными веществами, наиболѣе важнымъ является *квебрагво*е дерево, ввозимое въ Европу изъ Аргентины; оно содержитъ 20—25% дубильныхъ веществъ, бѣдно кислотообразующими веществами и очень дешево. Какъ дерево, такъ и приготовленная при его посредствѣ кожа, окрашивается на свѣтѣ въ красноватый цвѣтъ. Древесины настоящаго каштана и дуба также содержатъ много дубильныхъ веществъ. Весьма распространено примѣненіе экстрактовъ, т. е. выпаренныхъ водныхъ вытяжекъ различныхъ деревьевъ и ихъ коры.

Чернильные орѣшки суть шаровидныя наросты на листьяхъ дубовъ, происшедшіе отъ укола насѣкомаго—орѣхотворки. Они содержатъ кислоту чернильныхъ орѣшекъ, танинъ, при чемъ добываемые на востокѣ (Алленпо, Китай) орѣшки содержатъ 60% и болѣе этой кислоты, а европейскіе сорта лишь 10—20%. Настоящіе чернильные орѣшки рѣдко употребляются для дубленія; чаще употребляются весьма близкіе къ нимъ *кноптерсы* (*кнопка*); представляющіе собой наросты (вмѣсто желудей), вызванные уколомъ насѣкомаго въ цвѣтахъ и содержаніе около 30% дубильнаго вещества. Ихъ привозятъ изъ придунайскихъ земель

и въ Австро-Венгрии они играютъ ту же роль, что въ Германіи дубовое корье. — *Валонія* съ содержаніемъ 30% дубильной кислоты, суть плодовая чашечки деревьевъ *Quercus aegilaps* и *Valonia samata*, растущихъ въ Балканскихъ земляхъ и Малой Азіи; *миробаланы*, плоды остъ-индскаго *Terminalia Chebula*, содержатъ около 30% дубильныхъ веществъ и *дивидиви*, буровато-красные стручки востъ-индской *Caesalpinia coriaria*, содержатъ 40% дубильнаго вещества; какъ тѣ такъ и другіе употребляются въ большихъ количествахъ, какъ обогащающія дубильной кислотой примѣсы къ корѣ другихъ деревьевъ. — *Сумахъ*, *лимакъ*, содержащій 25% дубильной кислоты, состоитъ изъ высушенныхъ и перемолотыхъ листьевъ, вѣтвей и черенковъ *Rhus coriaria*, *Rh. cotinus* и т. д., растущихъ въ странахъ, расположенныхъ около Средиземнаго моря, а также въ Венгрии, Тироли, Швеции; его примѣняютъ тамъ для выдѣлки свѣтлыхъ кожъ для портфелей и т. д. Дубленая этимъ деревомъ кожа не такъ прочна къ сырости, какъ кожа, дубленая дубовой корой. — *Катеху*, *кашу*, представляетъ собой выпаренную водную вытяжку остъ-индскихъ мимозъ, и содержитъ аморфную катеху-дубильную 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. Титрованіе растворомъ хамелеона по Левенталю не всегда даетъ вѣрные результаты.

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 операцій, которыя основаны на дѣятельности бактерий. Но какъ только кожа, помѣщена въ дубильный растворъ, всякое гніеніе прекращается.

Удаленіе волоса (дерненіе). Хорошо промытая и размякшій (*отмокъ*) кожи для удаленія эпидермы и волоса подвергаются дѣйствію химическихъ веществъ (зольнѣ) — извести или сѣрнистыхъ соединений, или же подвергаются слабу процессу гніенія, „потѣнию“. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ нижній слой эпидермиса, мальнигевый слой, разрушается, такъ что эпидермисъ можетъ быть легко соскобленъ. Золка происходитъ въ особыхъ „зольникахъ“, представляющихъ собой цементированныя ямы, наполненныя известковымъ молокомъ. Кожи загружаютъ туда цѣлыми партиями и часто перекладываютъ, иногда и въ новый зольникъ, пока въ теченіе 2—4 недѣль эпидермисъ не разрухитися. Примѣсь ѣдкаго натра или соды усиливаетъ дѣйствіе извести. Можно добиться цѣлы, очень быстро, въ теченіе 1—2 дней, если вести золку сѣрнистымъ натріемъ или сульфидратомъ. Кальція, а именно веществомъ, употреблявшимся въ теченіе столѣтій турками для уничтоженія бороды, называемымъ „русмой“ и состоящимъ изъ смѣси желтаго *сѣрнистаго мышьяка*, аурпигмента, опермента, As_2S_3 , или краснаго *реалмара*, As_2S_2 , съ ѣдкой известью; смѣсь эта съ водой превращается въ мышьяковисто-и сульфидно-мышьяковистокислую известь и сульфидратъ кальція. Мышьяковій зольникъ употребляется главнымъ образомъ для выдѣлки перчаточной кожи. Бактеріи въ данной операціи не играютъ никакой роли.

Для *потѣнія* влажныя шкуры, сложенныя попарно мездриной стороной внутрь, складываются на нѣсколько дней въ ямы или развѣшиваются во влажныхъ *шницъ-камерахъ*, имѣющихъ температуру въ 16°. Весьма скоро начинается процессъ гніенія съ образованіемъ амміака и развитіемъ тепла; для равномернаго хода процесса кожи церекладываютъ. Особый видъ бактерий, *bactérie pilline*, разлагаетъ сначала мальнигевый слой и, если во время остановить этотъ процессъ, то онъ не затрогиваетъ коріума. Велѣды за этимъ приступаютъ къ сбивкѣ волоса; кожу разстилаютъ лицевой стороной вверхъ на колодѣ и сбиваютъ волосъ дельзными 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 золки известны). Затѣмъ острымъ „мездрикомъ“ 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 куриннымъ или собачьимъ пометомъ (*шакша*). Можно также удалить известь и одновременно вызвать разбуханіе кожи съ помощью кислыхъ жидкостей (квасовъ); разбуханіе имѣетъ цѣлью разрухити кожу; подъ дѣйствіемъ кислотъ она становится прозрачной, гладкой и значительно утолщается, вследствие чего ста-

повится болѣе способной къ воспріятію дубильной кислоты. Происходитъ ли съ кожей чисто механическое разрыхленіе или она претерпѣваетъ химическое измѣненіе, вопросъ нерѣшенный. Для бученія (разбуханія) кожу обыкновенно употребляется „старый сокъ“, т. е. квелый дубильный растворъ, служившій уже для дубленія, обладающій буровато-красной окраской: благодаря содержанію въ немъ остатковъ дубильнаго вещества, сокъ этотъ одновременно также дубитъ кожу. Бѣлый бучильный квасъ готовится изъ крупносмолотаго ячменя или отрубей; ихъ смѣшиваютъ съ водой и оставляютъ стоять до наступленія молочнокислаго броженія. Можно также употреблять разведенную соляную или сѣрную кислоту съ 0,1%-мъ содержаніемъ 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 пересыпочнога дубленія въ ямахъ. Подготовленные для дубленія кожи укладываются въ перемежку съ слоями перемолотой дубильной коры въ вырытыхъ въ землѣ и выложенныхъ деревомъ ямахъ; укладываютъ кожи такъ, что и подъ ними и между ними находится слой молотаго корья, толщиной въ нѣсколько сантиметровъ; сверху крышкой служить употреблявшаяся уже для этого кора; затѣмъ яму наполняютъ водой. Послѣдняя медленно извлекаетъ 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. Яму 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 дубь требуетъ больше времени и больше коры, чѣмъ предшествующій.

Черезъ 1½—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 съеживается и готовая кожа обладаетъ повсюду плотнымъ строеніемъ и равномернымъ желтовато-бурымъ цвѣтомъ. На готовность пробуютъ также разведенной уксусной кислотой; вполне готовая, хорошо продубленая кожа отъ дѣйствія ея не измѣняется, между тѣмъ какъ не вполне продубленая кожа посрединѣ взбухаетъ и становится прозрачной.

Столь длинный періодъ времени, необходимый при пересыпочномъ дубленіи, значительно сокращается, если примѣнить вытяжку дубильныхъ веществъ—*жидкое дубло*; жидкое дубло позволяетъ также выполнить первое условіе раціональнаго дубленія, а именно, употребленіе вначалѣ слабого и съ теченіемъ времени все болѣе и болѣе концентрированнаго раствора дубильныхъ веществъ. Такъ, напримѣръ, готовятъ пять ящиковъ съ постепенно возрастающей крѣпостью жидкаго дубла; кожи постепенно перекадываютъ изъ ящика съ болѣе жидкимъ дубломъ въ ящикъ съ болѣе крѣпкимъ дубломъ; степень крѣпости дубла поддерживаютъ на одной высотѣ постепеннымъ прибавленіемъ свѣжаго дубла. Положимъ, что при пересыпочномъ дубленіи вначалѣ также дубятъ жидкимъ дубломъ, но зато потомъ содержаніе дубильной кислоты въ ямахъ не увеличивается. При соковомъ дубленіи продолжительность дубленія толстой подошвенной кожи можетъ быть сокращена до 9 мѣсяцевъ и потому этотъ способъ постепенно вытѣсняетъ старый способъ пересыпочнога дубленія. Дальнѣйшее ускореніе процесса дубленія представляетъ большія затрудненія. Примѣненіе безвоздушнаго пространства или давленія, постоянного переворачиванія, прибавленіе буры, пропусканіе электрическаго тока и т. д. до сихъ поръ не привели еще къ положительнымъ результатамъ.

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 кожного вещества	получается кожи	съ содерж. продубл. вещества кожи
Рогатаго скота	29 частей	64 части	48 частей.
Ягнать ,	19 »	41 »	30,7 »

не считая жировъ и другихъ примѣсей.

Дальнѣйшая обработка имѣетъ цѣлью сдѣлать кожу болѣе плотной, прочной и болѣе красивой. Подошвенную кожу обыкновенно медленно высушиваютъ и уплотняютъ ударами молотовъ или вальцами. Товаръ для обуви (передокъ) до полнаго высушивания предварительно смазывается жиромъ, вслѣдствіе чего онъ становится болѣе мягкимъ и непроницаемымъ для воды. Для жированія на внутреннюю (мездрянную) сторону кожи намазываютъ густымъ слоемъ жиръ, или еще лучше—полутвердую „кожную мазь“, которая, напримѣръ, состоитъ изъ ворвани, сала и *дегря* (отчасти окисленная порвань, получаемая въ видѣ отброса при выдѣлкѣ замши; она лучше принимается кожей, чѣмъ обыкновенные жиры); кожи затѣмъ развѣшиваютъ въ умеренно нагрѣтомъ помѣщеніи и даютъ имъ впитать жиръ, а затѣмъ излишекъ жира счищаютъ. Толстая мѣста мездриной стороны выравниваются желѣзными стругами. Жесткость кожи уничтожается прокаткой или обработкой мерейной доской; лицевую сторону выглаживаютъ циклей. Часто кожу развѣшаютъ съ помощью машинъ на два болѣе тонкіе слоя (двоеіе кожъ). Черный сапожный товаръ до жированія натирается съ лицевой стороны укуснокъслымъ желѣзомъ и обрабатывается вытяжкой изъ синяго дерева; или его тотчасъ же наващиваютъ смѣсью ламповой сажи съ масломъ и саломъ. Для лакированія обувной кожи служатъ смѣсь олифы и лака съ сажой, берлинской лазурью и т. д.; кожаный лакъ долженъ быть тягучій.

Кожа „юхта“ или „юфта“, прежде вырабатывавшаяся только въ Россіи, отличающаяся мягкостью и непроницаемостью для воды, выдѣлывается теперь вездѣ; дубленіе ея производится пивовой 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 разнообразнѣйшія естественныя и искусственныя протравныя краски, а также основные и кислые пигменты, прилѣваемые послѣ предварительной протравы; окраска кожъ производится по способамъ, заимствованнымъ изъ крашенія тканей.

2) Выдѣлка замши.

При обработкѣ жирами шкуръ онѣ также превращаются въ особый видъ кожи—*замшу*. Замша окрашена въ желтый цвѣтъ, весьма мягка на ощупь, похожа на шерсть, но не непроницаема для воды, переноситъ стирку даже въ горячей водѣ и употребляется для военной амуниціи (бычьей кожи), для приготовления моющихъ перчатокъ (кожи ягнать, оленей,

козь), для выделки 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.

Послѣ этой обработки шкуры подвергаются бученію въ квасильныхъ чанахъ съ отрубями и затѣмъ смазываются нѣсколько разъ ворванью; въ промежуткахъ между смазками ихъ разбѣшиваютъ 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 крапленія ализариномъ (см. стр. 376); при этомъ образуются жирныя окси-кислоты, которыя подобно дубильной кислотѣ, прочно соединяются съ разбухшимъ коріумомъ такъ, что не могутъ быть обратно удалены изъ кожи мытьемъ даже мыломъ и содой.

По окончаніи дубленія непоглощенный жиръ отжимаютъ или отмываютъ растворомъ соды, получающаяся при этомъ эмульсія и есть *дегра* или дубильный жиръ (см. стр. 300) и затѣмъ подвергаютъ прокаткѣ, распрямленію и т. д.; для окончательной отделки толстые куски кожи распластываются на двое.

Готовая замша содержитъ поглощенные жирныя окси-кислоты въ формѣ соединений, нерастворимыхъ въ сѣроуглеродѣ и содѣ, но въ небольшомъ количествѣ; въ 100 частяхъ замши заключаются 66% кожного вещества, 4% жирныхъ окси-кислотъ, 5% золы, 2,5% экстрактивныхъ веществъ и 22,5% воды. Выходъ замши изъ 100 частей кожи гораздо меньше, чѣмъ выходъ обыкновенной дубленой кожи.

Кромѣ замши есть еще сортъ кожи, которая получается простымъ натираніемъ кожи саломъ или лошадинымъ жиромъ. Эта кожа очень мягка и служитъ для шиванія, наприкладъ, 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 сѣрнокислымъ алюминіемъ и поваренной солью; коріумъ шкуры энергично поглощаетъ основную соль алюминія и превращается при этомъ въ кожу, но онъ удерживаетъ эти соли не такъ прочно, какъ дубильную кислоту и жирныя окси-кислоты, вълѣдствіе 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. Различаютъ простыя сыромятныя кожи, венгерскія сыромятныя кожи и лайку.

Простыя сыромятныя кожи готовятъ изъ шкуръ телятъ, овецъ и козь и служатъ для выделки ремней и упряжи. Подготовка кожъ похожа на подготовку при обыкновенномъ дубленіи; волосъ сгоняютъ известью, удаляютъ послѣднюю и затѣмъ кожу бучатъ при помощи киселей. 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 разбѣшиваютъ для сублики. Высушенную, очень съжившуюся жесткую кожу распрямляютъ и разглаживаютъ циклей на *разбивникѣ*, полукругломъ кускѣ желѣза, укрѣпленномъ на деревянной подставкѣ; затѣмъ ее обрѣзываютъ съ мездриной стороны круглымъ стругомъ и подвергаютъ дальнѣйшей отделкѣ.—Венгерскія сыромятныя кожи готовятъ изъ толстыхъ бычьихъ, коровьихъ и лошадиныхъ шкуръ подобнымъ же образомъ, но волосъ сгоняютъ безъ извести и послѣ квасцеванія кожи пропитываютъ жиромъ; онъ употребляется для болѣе толстыхъ шорныхъ и экипажныхъ издѣлій.

Выдѣлка лайки развилась во Франціи и получила затѣмъ широкое распространеніе; лайка идетъ на выдѣлку перчатокъ. Чтобы получить безупречную, равномерную, чистую и блестящую лайку, требуется весьма тщательная работа. На лайку идутъ шкурки молодыхъ козлятъ, которыя даютъ самую тонкую и прочную перчаточную кожу: изъ одной шкурки получаются три перчатки. Болѣе дешевый товаръ даютъ шкурки ягнятъ, кожа которыхъ болѣе толста, мягка и растяжима, но менѣе прочна. Стгонка 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 хорошенко жмутъ обыкновенно голыми ногами, при чемъ кожи пропитываются солями, а также жирами и бѣлковинной желтковъ и муки; для змѣны 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 протравой является загнившая моча.

Опоекъ, приготовляемый изъ телячьихъ шкуръ, и тонкая козья кожа (*chevreaux*), идущіе на выдѣлку шегольской 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 обработкой мочей и синимъ сандаломъ.

в) 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. *Жельзные кожи* Кнаппа (1860), дубленія основными солями окиси желѣза, не были лишены недостатковъ, но кожи, дубленія хромомъ, безупречны; послѣднія, появившись въ Сѣверной Америкѣ, въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ получили всеобщее распространеніе и употребляются главнымъ образомъ для выдѣлки обуви. Дубильной жидкостью служитъ по Деннису (1892) по возможности усредненный содой растворъ хлорокиси хрома, имѣющійся въ продажѣ подъ названіемъ «*таноллина*». Кожу предварительно обрабатываютъ по обычному способу и затѣмъ пропускаютъ сначала черезъ слабый, а потомъ черезъ болѣе крѣпкій растворъ таноллина; окись хрома быстро поглощается и фиксируется въ нерастворимомъ видѣ на волокнахъ ткани; все дубленіе заканчивается въ теченіе 10—24 часовъ (дубленіе въ одной ваннѣ). Можно работать и другимъ способомъ: предварительно подготовленную кожу кладутъ въ подкисленный растворъ двухромово-кислой соли, а затѣмъ переносятъ для возстановленія въ кислый растворъ сѣрноватистой соли; хромовая кислота должна быть до конца возстановлена (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 пигментами.

Дубленіе мѣхотъ. Мѣха собственно не подвергаются дубленію; со шкуръ снимаютъ мездру, обсыпаютъ съ мездриной стороны мукой или крупно смолотымъ ячменемъ и, свернувъ шкуру, погружаютъ въ растворъ поваренной соли безъ квасцовъ; или же смазываютъ шкуру ворванью, какъ при приготовленіи замши.

Постоящій пергаментъ не есть собственно кожа; его выдѣлываютъ изъ шкуръ ословъ, 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 пастоящей кожѣ.

Теорія дубленія. Впервые теорія процесса дубленія была высказана въ 1790 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 невѣренъ, такъ какъ при дубленіи организованная структура коріума сохраняется неизмѣнной 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 тканей; такъ какъ одни вещества крѣпко фиксируются коріумомъ, а другія нѣтъ, то всема трудно не говорить здѣсь о химическомъ сродствѣ. Если существуютъ химическія соединенія вещества шерсти (ланугиновой кислоты) съ кислыми и основными красками и протравами (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3), то должно допустить такія же соединенія между азото-содержащимъ кожнымъ веществомъ и дубильной кислотой, жирными окси-кислотами и полуторными окислами: соединеніе дубильной кислоты съ клейковиною, несомнѣнно похожее на дубленую кожу, есть безъ сомнѣнія соединеніе химическое. Вполнѣ выработанной теоріи дубленія въ настоящее время еще нѣтъ. При приготовленіи сыромятныхъ кожъ повараемая соль имѣетъ не менѣе важное значеніе, чѣмъ сѣрнокислый алюминій; какова же роль первой, пока неизвѣстно.

К л е й.

Клей есть продуктъ распада животнаго азото-содержащаго кожного вещества. Кожная ткань при нагрѣваніи съ водою теряетъ свое организованное строеніе, разбухаетъ и постепенно переходитъ 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. Въ Россіи въ 1897 году дѣйствовало 104 завода, изготовившихъ около 400.000 пудовъ клея на сумму въ 1.000.000 рублей.

Различаютъ 1) кожный клей, получаемый какъ побочный продуктъ изъ отбросовъ кожевеннаго производства и 2) костяной клей, получаемый изъ костей. Оба сорта клея содержатъ, повидимому, одно и то же вещество, *глутинъ*, вещество близкое къ протениновымъ 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 слабаго раствора) дубильной кислотой, которая даетъ съ глутиномъ нерастворимое двойное соединеніе, подобное тому, которое получается при дѣйствіи дубильной кислоты на организо-

ванную соединительную ткань кожи. Квасцы и сѣрниокислая 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 клеящей способности, является *хондринъ* хрящевого клея, который получается при кипяченіи съ водой хрящей (изъ реберъ, гортани и носа); это вещество, вслѣдствіе своей ничтожной клеящей 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, состояція изъ азотистыхъ веществъ, какъ, напримѣръ, 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 боенъ, 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 (зола); известь препятствуетъ гніенію, разрыхляетъ ткани, омыляетъ жиры и отчасти растворяетъ примѣси, не дающія клея, какковы, 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 известковыя мыла счерпываются, 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 клеящая 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 вакуумъ при 60°C. Вакуумы для увариванія клея бываютъ обыкновенно однокорпусные (см. сахарное производство) и имѣютъ конденсаторъ съ воздушнымъ насосомъ. Черный отваръ даетъ самый лучший клей.

Выпаренные до 15—25% содержанія мутные отвары клея, имѣющіе цвѣтъ глины, осветляютъ и затѣмъ слегка отбѣливаютъ сѣрнистой кислотой; полная обезцвѣчиванія не удается достигнуть ни съ SO₂, ни съ костянымъ углемъ. Прибавка, осветляющихъ растворы веществъ, непрактикуется, такъ какъ они могутъ испортить клей; такъ напримѣръ квасцы хорошо осветляютъ, но отъ ихъ дѣйствія клей становится отчасти нерастворимымъ въ водѣ. Готовый клеевой отваръ выливаютъ тонкимъ слоемъ (въ 8 мм.) на столы для клея, покрытые стекляными 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 маелькихъ 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 съжились (чѣмъ менѣе клей подвергался варкѣ), тѣмъ клей обыкновенно лучше. Пластинки содержатъ около 15% воды и нѣсколько процентовъ зола.—*Порошокъ клея*, весьма легко растворимый въ водѣ, рѣдко употребляется, такъ какъ его легко фальсифицировать.

Костяной клей. Органическая ткань костей, «костяной хрящъ», составляющій около 1/3 вѣса костей, также легко растворяется въ кипящей водѣ, образуя клей. Костяной клей не уступаетъ лучшему шубному клею въ томъ случаѣ, если кость не была раньше подвергнута обезжириванію,

а минеральныя составныя части были предварительно извлечены соляной кислотой. Кости кладутъ въ разведенную холодную соляную кислоту (4°Б.) и оставляютъ ихъ до тѣхъ поръ, пока не растворятся все минеральныя вещества, промываютъ известковой водой и растворяютъ оставшіяся гибкій хрящъ въ горячей водѣ такъ, какъ это описано при приготовленіи шубного клея. Солянокислая вытяжка кости, нейтрализованная известковымъ молокомъ, даетъ двукальціевую соль фосфорной кислоты (кальціевый преципитатъ), служащую для удобрения и корма (см. стр. 147); по раствореніи хряща, отдѣляютъ костяной жиръ. 100 частей костей даютъ около 16 частей клея, 35 частей—преципитата и 8 частей жира; къ сожалѣнію этотъ способъ нѣсколько дорогъ, влѣдствіе примѣненія соляной кислоты.

Обыкновенно изъ костей предварительно извлекается жиръ бензиномъ, а потомъ уже хрящъ вываривается горячей водой; работа эта производится на клееваренныхъ заводахъ или же на фабрикахъ, приготовляющихъ удобрение. 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 банѣ отъ приставшей къ нимъ грязи и остатковъ мяса и, раздробивъ ихъ на крупныя куски, помѣщаютъ въ четыре желѣзныхъ цилиндра и подвергаютъ ихъ дѣйствию кипящей воды подъ давленіемъ въ двѣ атмосферы; для растворенія хряща весьма важно предварительное пропариваніе. Лишенныя 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 доводятся въ этихъ четырехъ котлахъ до концентрированнаго содержанія и затѣмъ выпариваются въ вакуумъ-аппаратахъ до 10—25% содержанія клея. Затѣмъ клей немного отбѣливаютъ сѣрной кислотой, оставляютъ освѣтлится и даютъ затвердѣть въ тонкомъ слоѣ.

Жидкій клей. При смѣшеніи клея съ уксусной, азотной, соляной и другими кислотами, онъ теряетъ свою способность образовывать студень, но не клеящую способность; примѣняя эти примѣси, можно приготовить удобный для употребленія жидкій клей.

Примененіе клея весьма разнообразно. Онъ служитъ не только какъ столярный клей, но и для проклейки тонкихъ сортовъ бумаги (обыкновенная бумага проклеивается растительнымъ клеемъ см. стр. 291), для склеиванія волосковъ войлочныхъ шляпъ; нѣкоторыя ткани, въ особенности шелковыя, аппретируются клеемъ. Валики, распределяющіе черную типографскую краску на печатные валы въ печатныхъ прессахъ, состоятъ изъ клея и глицерина, смѣси, представляющей очень эластичную, прочную и некалейкую массу; «клеевыя краски» суть краски, растертыя съ воднымъ растворомъ клея; штукатурки и модельщики прибавляютъ къ своимъ формовальнымъ массамъ растворъ клея; «англійскій пластырь» состоитъ изъ ткани, смазанной спиртовымъ растворомъ рыбьяго клея; хорошей стеклянной или фарфоровой клей содержитъ, кромѣ мастики и другихъ смолъ, также растворенный въ слабомъ спиртѣ клей. Пластины клея, погруженныя въ растворъ солей глинозема, поглощаютъ послѣдній и затвердѣваютъ. Такой отвердѣвшій клей служитъ для поддѣлки издѣлій изъ слоновой кости и черепахи.

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 бромосеребряной желатинной эмульсии, которой покрываютъ въ видѣ тонкаго слоя стеклянную негативную пластинку (раньше для этого употреблялся коллодій);—для свѣтописи: желатинъ, смѣшанный съ двуххромовокислымъ калиемъ, при дѣйствии 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; затѣмъ, желатинъ употребляютъ также для освѣтленія жидкостей, содержащихъ дубильную кислоту: вина, пива, кофе, ликеровъ и т. д.

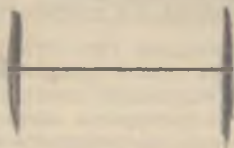
Для той же цѣли, кромѣ желатина, служитъ и *рыбий клей*, получаемый изъ внутренняго покрова плавательнаго пузыря рыбъ, въ особенности бѣлуги и осетра, который поступаетъ въ продажу въ высушенномъ видѣ; онъ все болѣе и болѣе вытѣсняется желатиномъ. Какъ желатинъ, такъ и рыбій клей обладаютъ лишь незначительною клеящей способностью.-- Агаръ-агаръ, получаемый изъ морскихъ водорослей (Ость-Индія) представляетъ собой растительный клей.

Для испытанія клеящей способности клея, ставятъ прямой опытъ; если склеить двѣ деревянныя пластинки, то онѣ не должны разрываться въ мѣстѣ склейки. Опредѣленіе содержанія глутина осажденіемъ дубильной кислотой не имѣетъ практическаго значенія, такъ какъ клеящая способность глутина непостоянна.

Клейковинный или *бѣлковый клей* готовится изъ пшеничной и т. д. клейковины, получаемой какъ отбросъ при производствѣ крахмала. Клейковинѣ даютъ немного подгнѣть и затѣмъ высушиваютъ; такой клей обладаетъ значительнѣе постоянствомъ по отношенію къ водѣ, вслѣдствіе чего его употребляютъ въ видѣ сапожнаго клея.

Казеиновый клей получается раствореніемъ съ гашеной известью свѣжаго, свободнаго отъ жира казеина. Этотъ клей обладаетъ сильной клеящей способностью, употребляется столярами и переплетчиками и служитъ также въ качествѣ фарфороваго клея.

Морской клей есть растворъ въ каменноугольныхъ маслахъ каучука и другихъ смоль, смѣшанный съ известью; онъ отличается своей устойчивостью по отношенію къ водѣ.



У Г Л Е В О Д Ы.

Литт.: *Tollens*, Kohlenhydrate, 1895.—v. *Lippmann*, Chemie der Zuckerarten, 1895.

Углеводами называются такія углеродистыя, несодержація 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 кетонно-спирты (или производныя этихъ соединеній), причѣмъ 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, имѣютъ 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); $3C_6H_{12}O_6 - 2H_2O = C_{18}H_{32}O_{16}$ (рафиноза). 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 кетоноспиртами (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 ассиметрическихъ атомовъ углерода, то онѣ должны имѣть еще пространственныя 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; перво-

начально буквы эти обозначали, вращало данное вещество плоскость поляризации вправо или влево, 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 влево фруктоза называется d-фруктозой, такъ какъ она можетъ быть получена изъ d-глюкозы; (d+l) или dl обозначаетъ 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. сахарозъ и полисахаридовъ при ихъ гидролизѣ: тростниковый сахаръ при дѣйствіи кислотъ фиксируетъ частицу в ды и превращается въ смѣсь двухъ монозъ—глюкозу и фруктозу: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$;
глюкоза фруктоза.

крахмалъ (полисахаридъ) 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° , теряя эту частицу воды. Растворъ глюкозы вращаетъ плоскость поляризации вправо; такъ какъ величина вращенія пропорціональна содержанию глюкозы въ растворѣ, то по величинѣ вращенія можно опредѣлить количество ея; первое время по раствореніи глюкозы растворъ можетъ производить вращеніе почти вдвое болѣе (биротация), но черезъ нѣкоторое время или при нагреваніи вращеніе дѣлается нормальнымъ.

Глюкозѣ придаютъ строеніе $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$ (пятиатомный спирто-альдегидъ); при нагреваніи глюкозы съ укуснымъ ангидридомъ, спиртовыя группы глюкозы даютъ сложные эфиры: $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$; при восстановленіи глюкозы амальгамой Na, альдегидная группа восстанавливается въ первичную спиртовую, 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 серебрянія 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, причемъ 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 гидросиламиномъ и фенилгидразиномъ; съ гидросиламиномъ глюкоза даетъ глюкозоксимъ: $CH_2(OH)[CH(OH)]_4CHO + NH_2(OH) = CH_2(OH)[CH(OH)]_4CH=N(OH) + H_2O$; съ фенилгидразиномъ глюкоза даетъ два соединенія, при реакціи съ 1 частицей фенилгидразина полу-

чается гидразонъ глюкозы: $\text{CH}_2(\text{OH})_2[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}_2 = \text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CH}=\text{N}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$; при нагрѣваніи съ избыткомъ гидразонъ глюкозы

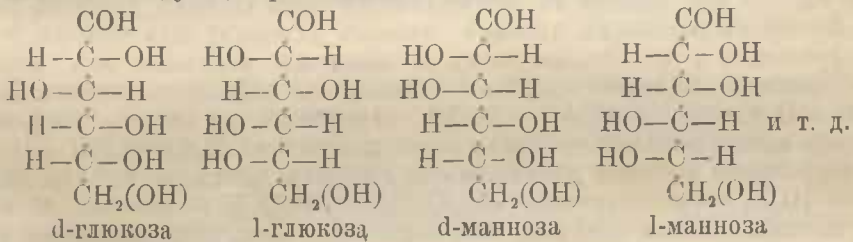
фенилгидразина глюкоза даетъ соединеніе съ 2 частицами его—озазонъ: $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CHO} + 2[\text{NH}_2-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5] = \text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\cdot\text{C}(\text{N}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{N}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}$.

Гидразонъ и озазонъ кристаллизующіяся соединенія, характерныя для глюкозы; при дѣйствіи водныхъ кислотъ обратно выдѣляютъ глюкозу.

Въ присутствіи небольшого количества HCl глюкоза вступаетъ въ соединеніе съ различными спиртами, образуя эфиры, съ метиловымъ спиртомъ, на примѣръ, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{O}\cdot\text{CH}_3)$. Соединенія глюкозы съ кислотами и спиртами очень часто встрѣчаются въ корѣ, листьяхъ и другихъ частяхъ растеній и называются *глюкозидами*.

Подъ вліяніемъ жизнедѣятельности микроорганизмовъ—дрожжей и бактерій d-глюкоза и большинство другихъ монокъ подвергаются особымъ разложеніямъ, называемымъ *броженіемъ* и характеризующимся продуктами, при этомъ преимущественно выдѣляющимися: подъ вліяніемъ дрожжей глюкоза распадается на спиртъ и углекислоту (спиртовое броженіе): $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + 2\text{CO}_2$; bacterium lactici разлагаетъ глюкозу съ образованіемъ молочной кислоты (молочнокислое броженіе); bacterium clostridium butyricum даетъ масляную кислоту; слизистое броженіе характеризуется образованіемъ маннита и своеобразныхъ слизистыхъ веществъ.

Все известныя альдогексозы представляютъ собой пространственные изомеры и отличаются другъ отъ друга различнымъ относительнымъ расположеніемъ группъ H и OH ; 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 на примѣръ d-глюкоза окисленіемъ превращается въ d-глюконовую кислоту $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{COOH}$, при чемъ взаимное расположеніе всѣхъ группъ остается тоже, 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 H и OH 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 $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$. 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 получаются всегда кислоты съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода, вслѣдствіе распадаенія частицы, такъ какъ кетонная группа прямо переходить въ карбоксильную не можетъ; при возстановленіи фруктозы амальгамой Na, кетонная группа перейдетъ во вторично-спиртовую, получится шести-атомный спиртъ маннитъ; HCN присоединяясь къ фруктозѣ даетъ $CH_2(OH)[CH(OH)]_3COH.CH_2(OH)$, нитрилъ фруктозкарбоновой ки-

СН

слоты. 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 $CH_2(OH)[CH(OH)]_4.C(N-NH.C_6H_5)$; озонъ ихъ будетъ одинъ и тотъ-же $CH_2(OH)[CH(OH)]_3.C(N-NHC_6H_5)CH(N-NH.C_6H_5)$; это даетъ возможность перехода отъ альдозы къ кетозѣ: озонъ первой, по разложеніи его HCl даетъ, соединеніе, называемое гликозономъ $CH_2(OH)[CH(OH)]_3CO.CHO$ а при возстановленіи его водородомъ получится кетоза $CH_2(OH)[CH(OH)]_3CO.CH_2(OH)$.

Кромѣ гексозъ въ природѣ распространены также пентозы т. е. монозы съ 5 атомами углерода въ частицѣ; онѣ получаются обыкновенно при гидролизѣ различныхъ растительныхъ камедей; получены арабиноза, ксилроза, рибоза, ликсоза и другіе стереоизомеры пентозы $CH_2(OH)[CH(OH)]_3CHO$; пентозы во всѣхъ отношеніяхъ аналогичны гексозамъ.

Присоединеніемъ къ пентозѣ HCN получается $CH_2(OH)[CH(OH)]_3.CH_2(OH)CN$ нитрилъ, дающій кислоту уже съ 6 атомами углерода; возстановленіемъ лактона этой кислоты получается гексоза; пользуясь этимъ можно вообще изъ монозы съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода получить монозу съ большимъ числомъ атомовъ углерода, изъ гексозы получить гептозу и т. д. Осуществленъ и обратный переходъ отъ монозы болѣе сложной къ болѣе простой: глюкоза съ гидроксиламиномъ даетъ оксимъ $CH_2(OH).[CH(OH)]_4CH=N.OH$; дѣйствіемъ на оксимъ уксуснаго ангидрида можно выдѣлить элементы воды, получится $CH_2(OH)[CH(OH)]_4CN$; отъ полученнаго нитрила дѣйствіемъ амміачнаго раствора $AgNO_3$, отщепляется HCN, тогда получится $CH_2(OH)[CH(OH)]_3CHO$ —пентоза. Монозы болѣе сложныя можно получать изъ болѣе простыхъ, конденсаціей послѣднихъ: при окисленіи глицерина получаютъ триозы $CH_2(OH)CH(OH)CHO$ и $CH_2(OH)CO.CH_2(OH)$, при дѣйствіи на нихъ щелочи при нагрѣваніи происходитъ уплотненіе (по типу альдольнаго уплотненія), изъ двухъ частицъ триозы получаютъ гексозы: $CH_2(OH)CH(OH)CHO + CH_2(OH)CH(OH).CHO = CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CHO$ — альдогексоза или $CH_2(OH)CH(OH)CHO + CH_2(OH)CO.CH_2(OH) = CH_2(OH)CH(OH)CH(OH).CH(OH)COCH_2(OH)$ —кетогексоза.

Сахарозы разсматриваются какъ ангидриды монозъ и именно сахаробіозы $C_{12}H_{22}O_{11}$, какъ двѣ частицы одной и той же или различныхъ монозъ безъ одной частицы воды— $2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$; сахаротриозы $C_{18}H_{32}O_{16}$, какъ три частицы монозъ безъ двухъ частицъ воды— $3C_6H_{12}O_6 - 2H_2O = C_{18}H_{32}O_{16}$. Произвести синтезъ сахарозъ изъ монозъ до сихъ поръ еще не удалось, но обратная реакція, присоединеніе воды къ сахарозѣ и распаденіе ея на монозы идетъ очень легко. Сахароза—*тростниковый сахаръ* при дѣйствіи кислотъ инвертируется, т. е. присоединяя частицу воды, превращается въ смѣсь двухъ монозъ—глюкозы и фруктозы, инвертный сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Тростниковый сахаръ

встрѣчается въ сокѣ многихъ растений—сахарнаго тростника, свеклы, моркови, винограда и т. д., хорошо кристаллизуется, сильно растворимъ въ водѣ (при обыкновенной температурѣ въ $\frac{1}{2}$ ч. воды, при 100° 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° сахаръ плавится, а выше разлагается съ образованіемъ желтаго, горькаго вещества—карамели; съ окисями нѣкоторыхъ металловъ даетъ соединенія—сахараты: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO + H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO + 3H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 5SrO + 5H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO + nH_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$; $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$. Сахаръ не восстанавливаетъ щелочныхъ растворовъ мѣдныхъ солей (Феллингва 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 спустя нѣкоторое время потому, что дрожжи вырабатываютъ особый ферментъ—инвертинъ, который, гидролизуя сахаръ, превращаетъ его въ смѣсь глюкозы и фруктозы, а послѣднія затѣмъ уже подвергаются броженію.

Другая сахаробіоза—*молочный сахаръ*—выкристаллизовывается изъ молочной сыворотки, при гидролизѣ распадается на монозы—глюкозу и галактозу; восстанавливаетъ Феллингову жидкость (заключаетъ въ себѣ альдегидную группу); обыкновенныя дрожжи не вызываютъ ея броженія, схизомицеты возбуждаютъ спиртовое броженіе, причемъ образуется и молочная кислота (кумысъ).

Мальтоза (сахаробіоза) получается при кипяченіи крахмала съ слабой H_2SO_4 и при дѣйствіи на крахмаль 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 Феллингову жидкость, дрожжами сбраживается 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 гекозъ $mC_5H_{10}O_5 - nH_2O$ и $mC_6H_{12}O_6 - nH_2O$; эмпирической состав ихъ $C_5H_8O_4$ и $C_6H_{10}O_5$, частичный вѣсъ ихъ неизвѣстенъ, но вѣроятнo онъ очень великъ; полисахариды аморфны, въ водѣ одни изъ нихъ растворяются (декстрины), другіе только разбухаютъ, не растворяясь (крахмаль), на третью вода совершенно не дѣйствуетъ (кльѣтчатка); водныя кислоты при болѣе или менѣе продолжительномъ нагрѣваніи гидролизуютъ ихъ съ образованіемъ при этомъ монозъ.

Полисахариды состава $C_5H_8O_4$ —пентозаны выдѣляются корой нѣкоторыхъ деревьевъ—аравійская камедь, вишневый клей и т. д.; при нагрѣваніи съ водными кислотами даютъ пентозы.

Полисахариды—гекозаны $C_6H_{10}O_5$ даютъ при гидролизѣ гекозаны; наиболѣе распространенный изъ нихъ и получившій большое значеніе въ

техникъ—*крахмалъ*. Крахмалъ добывается изъ сѣмянъ растений, корней, стволовъ или клубней, представляетъ собой бѣлый порошокъ, состоящій изъ сферическихкихъ или многогранныхъ слоистыхъ зернышекъ, въ водѣ нерастворимъ, при нагрѣваніи съ водой зерна его разбухаютъ, увеличиваясь сильно въ объемѣ, получается студенистая масса—клейстеръ. Йодъ даетъ съ крахмаломъ синее окрашиваніе—характерная реакція на крахмалъ. При нагрѣваніи сухого крахмала при 100° 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 гидролизуется еще далѣе, причемъ образуются декстрины, также полисахаридъ, но только съ менѣе сложной частицей и d-глюкоза; декстрины при дальнѣйшемъ нагрѣваніи съ кислотой, самъ постепенно гидролизуясь, переходятъ 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 (не сухой) или превращенный въ растворимое состояніе, гидролизуется также при дѣйствіи неорганизованныхъ ферментовъ (энзимъ)—диастаза, птѣалина 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 диастаза постепенно также переходятъ въ мальтозу, слѣдовательно мальтоза является конечнымъ продуктомъ гидролиза крахмала диастазомъ. Крахмалъ—преимущественный матеріалъ для полученія спирта при винокурени и пивовареніи, непосредственно дрожжами не сбраживается, его подвергаютъ сначала дѣйствію диастаза, заключающагося въ солодѣ, при чемъ онъ превращается въ мальтозу, а послѣдняя уже подвергается спиртовому броженію.

Количественно 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 диастаза, при чемъ декстрины, полученные этими двумя способами въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ различны; кромѣ того каждый ихъ этихъ двухъ различныхъ декстриновъ представляетъ собой, по видимому, смѣсь еще нѣсколькихъ декстриновъ; они являются, можно думать, продуктомъ постепеннаго гидролиза и перехода отъ крахмала, углевода съ наиболее 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 извѣстныя подъ названіемъ пектиновыхъ веществъ; составъ ихъ и химическія свойства еще не изучены, но при гидролизѣ кислотами они даютъ также глюкозы, какъ и 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), 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 нагреваніи съ водными кислотами даетъ глюкозу. Азотная кислота, дѣйствуя на клетчатку, даетъ рядъ азотныхъ эфировъ, трехазотный эфиръ—взрывчатое вещество—пироксилилъ.

Въ природѣ синтезъ углеводовъ производится преимущественно растеніями изъ ассимилируемой ими CO_2 и изъ воды; организмы животныхъ, получая углеводы изъ растений, окисляютъ ихъ и только въ исключительныхъ случаяхъ животныя выдѣляютъ углеводы неокисленными или даже синтезируютъ ихъ: напр. выдѣленіе глюкозы при диабетѣ или образованіе сахара въ молоко у млекопитающихъ. Хотя наблюденія показываютъ, что зеленныя части растений 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 сложныя частицы крахмала и клетчатки; 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 полѣ, заводамъ и фабрикамъ приходится только выдѣлить и очистить данный углеводъ отъ различныхъ примѣсей, что имѣетъ мѣсто въ свекло-сахарномъ 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 свеклосахарнаго производства и барда—отъ винокуренного—довольно цѣнныя кормовыя вещества, такъ какъ въ нихъ остается значительная часть азотистыхъ веществъ, бывшихъ въ корняхъ; фильтрпрессная грязь сахарныхъ заводовъ, заключающая въ себѣ азотъ и 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 технологию углеводовъ еще технологию молочныхъ продуктовъ и жировъ, называютъ этотъ отдѣлъ технологии—химической сельскохозяйственной технологіей.

Тростниковый (свекловичный) сахаръ.

Лит.: *Stohmann—Rümpfer*, Zuckerfabrication, 1899.—*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 сельскохозяйственныхъ продуктовъ, 1888.

Обыкновенно сладкіе растительные сока 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 sacharatum*) 6—10%, въ меньшихъ количествахъ въ стебляхъ кукурузы, въ стволахъ березы, нѣкоторыхъ видовъ пальмъ 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 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 ввозится и теперь изъ 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 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 Кунертѣ (въ Силезіи) въ 1796 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 погнбло, нашлись подражатели и въ 1802 г. были устроены маленькіе заводики въ

Богеміи и Крайнъ. Значительный толчекъ развитію свеклосахарнаго дѣла далъ Наполеонъ I, который, узнавъ о попыткахъ Ахарда, велѣлъ выстроить въ 1806 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 запереть 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 году французское правительство построило первый значительный по размѣрамъ заводъ въ Рамбулье, 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 приемовъ, выработанныхъ во Франціи; еще въ пятидесятыхъ годахъ въ Германіи относились къ этому производству съ нѣкоторымъ недоумѣніемъ и Либихъ называетъ его тепличнымъ растеніемъ, культивируемымъ за счетъ всего остального и неимѣющимъ никакой будущности; тѣмъ не менѣе въ настоящее время Германія занимаетъ первое мѣсто среди европейскихъ государствъ по количеству сахара, добываемаго изъ свеклы.

Въ Россіи первый заводъ былъ построенъ генераломъ Бланкенагелемъ въ 1806 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 было 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 работъ ихъ распространенія; выдающіяся услуги въ развитіи свеклосахарнаго дѣла въ Россіи оказалъ графъ А. Бобринскій. Въ настоящее время (1902 г.) въ Россіи работаетъ 273 свеклосахарныхъ и 20 рафинадныхъ заводовъ съ производительностью около 50 милліоновъ пудовъ.

Въ настоящее время сахаръ добывается изъ тростника главнымъ образомъ въ Остѣи и Востѣ-Индіяхъ, изъ свеклы въ средней Европѣ. Количество сахара производимаго на всемъ земномъ шарѣ въ 1898—99 гг. достигало 469,3 милліоновъ пудовъ, при чемъ

Изъ сахарнаго тростника было добыто . . . 174,2 милліон. пудовъ.
Изъ свеклы 295,1 милліон. пудовъ.

Всего . . . 469,3 милліон. пудовъ.

Въ 1885—86 гг. было добыто сахара изъ тростника . . . 123,7 милліон. пудовъ.
Изъ свеклы 117,7 милліон. пудовъ.

Всего . . . 241,4 милліон. пудовъ.

Само собой разумѣется, что эти числа указываютъ только количество зарегистрированнаго сахара: свекловичный сахаръ регистрируется весь довольно точно, тростниковый же регистрируется только ввезенный въ Европу и потому приведенныя выше числа не включаютъ сахара, потребленнаго въ Остѣи-Индіи, Китаѣ, Южной Америкѣ и т. д., гдѣ часть его потребляется даже прямо въ видѣ тростниковаго сока.

Различными Европейскими государствами было произведено сахара изъ свеклы (въ милліонахъ пудовъ);

	Германія.	Австрія.	Франція.	Россія.	Остальные государства.	Всего
въ 1885—86 гг. . .	46,0	20,3	16,2	29,0	6,2	117,7
въ 1898—99 гг. . .	103,9	67,4	48,1	42,3	33,4	295,1

Изъ европейскихъ государствъ Англія, Турція и Испанія не вырабатываютъ сахара изъ свеклы, Италія очень мало, (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. Главными потребителями сахара являются Сѣверная Америка—120 мил-

люновъ пудовъ въ годъ и Англія 75 миллионъ пудовъ. Потребляется сахара въ годъ однимъ человѣкомъ (въ фунтахъ):

Въ Англіи	88,1	фунтъ.
Соединенныхъ Штатахъ	71,0	"
Франціи	28,8	"
Германіи	28,0	"
Австро-Венгріи	20,5	"
Россіи	10,5	"
Италіи	5,7	"

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 виѣшнему виду и наиболѣе богатыхъ по содержанію сахара, сохраняется въ теченіе зимы въ подвалахъ съ особой осторожностью и затѣмъ весной высаживается снова въ поле; осенью съ нея собираются сѣмена.

Существуетъ цѣлый рядъ разновидностей сахарной свеклы, обозначаемыхъ названіями Силезской, Имперіаль, Электораль и т. д., различающихся другъ отъ друга цвѣтомъ виѣшней 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, Бельгіи, Южной и Средней Россіи, Японіи и въ Соединенныхъ Штатахъ. Культура ея возможна отъ 47° до 54° сѣверной широты; періодъ произростанія 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, необходимыхъ для накопленія сахара. Почва, на которой культивируется свекла, должна имѣть достаточно перегноя, известняки и фосфорной кислоты, почему черноземъ и нужно считать лучшей почвой для свеклы, хотя, конечно, при соотвѣтственной обработкѣ и внесеніи фосфорныхъ, калийныхъ и азотистыхъ удобреній 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 клетчатки 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 спиртѣ почти нерастворяется; вращаетъ плоскость поляризаціи 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 поляризаціи луча D на 66,6—66,4°. Для растворовъ крѣпче 40% способность вращенія нѣсколько меньшая, но въ предѣлахъ обыкновенныхъ опредѣлений 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 поляризаціи, 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 устроены особый ареометръ—*сахарометръ*, на шкалѣ котораго вмѣсто удѣльнаго вѣса нанесены прямо соотвѣтственные ему проценты сахара въ водномъ растворѣ при $17,5^{\circ}$.

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 значительно постояннѣе по сравненію съ инвертированнымъ сахаромъ (смѣсью глюкозы и фруктозы), который легко разлагается щелочами и очень мало поддается дѣйствію слабыхъ кислотъ; непосредственно дрожжами сахаръ не сбраживается, а сначала превращается выдѣляемой ими энзимой въ инвертный сахаръ, который затѣмъ и подвергается броженію; щелочные растворы мѣди сахаромъ не возстаиваются.

Съ окислами металловъ сахаръ даетъ соединенія, называемыя *сахаратами*; съ известью, напимѣръ, образуются растворимые въ водѣ моно и би-сахараты $CaO.C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ и $2CaO.C_{12}H_{22}O_{11}$ и трудно растворимый три-сахаратъ $3CaO.C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$; съ SrO образуются моно и би-сахараты; извѣстны также сахараты барія и свинца. Нѣкоторые изъ сахаратовъ имѣютъ техническій интересъ и значеніе: въ видѣ ихъ выдѣляется сахаръ изъ патоки, а затѣмъ сахараты разлагаются углекислотой на сахаръ и углекислыя соли металловъ.

Очень распространенный въ сокахъ различныхъ растений *инвертный сахаръ* въ нормальной свеклѣ заключаетъ только въ ничтожныхъ количествахъ, онъ образуется иногда въ свеклѣ при ея храненіи или въ сокѣ уже добытомъ изъ свеклы при производствѣ. Вмѣстѣ съ сахарозой свекла заключаетъ иногда, хотя всегда въ незначительномъ количествѣ, рафинозу или мелитриозу $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, кристаллизующуюся въ иглахъ, вращающую сильно вправо $[\alpha]^D = 132,1^{\circ}$; сконившись въ патоку,

рафиноза иногда обуславливает повышенныя показанія поляриметра; въ продуктахъ свеклосахарнаго производства могутъ встрѣчаться и другія оптически-дѣятельныя вещества, какъ декстрины, арабиновые кислоты и др.

Свекловичный сокъ содержитъ въ себѣ кислоты щавелевую, яблочную, вишнюю, лимонную, малоновую, трикарбаллиловую, аконитовую, дубильную; бѣлковыя вещества (вращающія вѣтвь); бетаинъ (триметилгликоколь); аспарагинъ и глютаминъ; лейцинъ и тирозинъ; немного жира и красящихъ веществъ; изъ минеральныхъ составныхъ частей въ свекловичномъ сокѣ больше всего кали (около 50% всѣхъ минеральныхъ веществъ); фосфорной кислоты 10—15%, въ небольшихъ количествахъ натръ, известь, магнезiя, окись желѣза, кислоты: соляная, серная и кремневая.

Качество свеклы опредѣляется не только количествомъ сахара въ ней содержащагося, но также и количествомъ всѣхъ остальныхъ растворенныхъ въ сокѣ веществъ, называемыхъ обыкновенно общимъ именемъ— „несахара“; чѣмъ больше будетъ въ сокѣ несахара, тѣмъ больше сахара окажется невозможнымъ выдѣлить въ кристаллическомъ видѣ. Поэтому выжавши прессомъ сокъ изъ свеклы, опредѣляютъ сначала количество всѣхъ растворенныхъ въ сокѣ веществъ, что дѣлается сахарометромъ; затѣмъ въ сокѣ опредѣляется при помощи поляриметра количество сахара; по полученнымъ даннымъ высчитываютъ сколько сахара будетъ заключаться въ 100 частяхъ всѣхъ растворенныхъ въ сокѣ веществъ, число, показывающее это отношенiе, называется «доброкачественностью»; на примѣръ 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 выпариванiемъ изъ него воды и взвѣшиванiемъ высушеннаго затѣмъ остатка; высчитанная по полученному такимъ образомъ количеству растворенныхъ веществъ доброкачественность называется «истинной» доброкачественностью въ отличiе отъ доброкачественности «видимой», полученной изъ показанiй сахарометра (шкала сахарометра показываетъ проценты сахара, раствореннаго въ чистой водѣ); когда сахарометромъ опредѣляютъ содержанiе всѣхъ растворенныхъ въ сокѣ веществъ, то принимаютъ, что всѣ растворенныя вещества имѣютъ тотъ же удѣльный вѣсъ, что и сахаръ.

Иногда для лучшей технической оцѣнки свеклы умножаютъ полученное въ сокѣ количество сахара на частное, полученное отъ дѣленiя количества сахара на количество всѣхъ растворенныхъ веществъ, такое произведенiе называютъ «техническимъ достоинствомъ» свеклы. Примѣръ: сахара 15%, растворенныхъ веществъ 17,6%; $15 : 17,6 = 0,852$; техническое достоинство будетъ $15 \times 0,852 = 12,78$.

Свеклосахарное производство.

Свеклосахарное производство состоитъ изъ слѣдующихъ главныхъ операцiй: 1) добыванiя изъ свеклы сахаросодержащаго сока, 2) очищенiя сока, 3) концентрированiя сока и 4) отдѣленiя выкристаллизованнаго сахара отъ несахара и некристаллизующагося сахара (патоки). Результатомъ этихъ операцiй получаютъ сахарный песокъ (бѣлый) и патока.

Сахарный песокъ идетъ затѣмъ на особые рафинадные заводы, гдѣ его очищаютъ совершенно отъ всякихъ примѣсей и придаютъ требуемый видъ; только небольшая часть песка поступаетъ съ свеклосахарныхъ заводовъ для непосредственнаго потребленія; патока, заключающая въ себѣ еще много сахара, неспособнаго выкристаллизовываться, вслѣдствіе большаго количества примѣсей, поступаетъ или на кормъ скоту, или на винокурные заводы.

1) Добываніе сока.

Привезенная съ поля или взятая изъ кагатовъ, свекла складывается въ особой пристройкѣ завода, называемой бурачной; обыкновенно бурачная представляетъ собой двухэтажный сарай, на полъ верхняго этажа вѣзжаютъ подводы или вагончики съ свеклой, которая сбрасывается съ нихъ чрезъ продѣланные по бокамъ пробѣды люки въ нижній этажъ; нижній этажъ раздѣленъ перегородками по длинѣ зданія на нѣсколько (2—4) большихъ закромовъ, общая емкость которыхъ позволяетъ вмѣстить количество свеклы, нужное для суточной работы завода или нѣсколько больше. По полу нижняго этажа бурачной устраивается гидравлическій транспортеръ, которымъ свекла передается въ заводъ. Гидравлическій транспортеръ есть цементный или желѣзный желобъ, проходящій вдоль бурачной съ нѣкоторымъ уклономъ по направленію къ заводу; въ верхнюю часть желоба насосомъ накачивается непрерывно вода, въ бѣгущую по желобу воду, сталкиваютъ постепенно лежащую въ закромахъ свеклу, которая вмѣстѣ съ водой поступаетъ въ заводъ, отчасти обмываясь при этомъ отъ приставшей къ ней земли. Желобъ оканчивается уже въ заводѣ небольшимъ колодецемъ съ наклонной рѣшеткой вмѣсто дна, грязная вода уходитъ черезъ рѣшетку, а свекла скользитъ по рѣшеткѣ къ элеватору, поднимающему ее въ мочную машину; здѣсь свекла совершенно отдѣляется отъ грязи, соломы и камешковъ. Наболѣе распространенныя теперь мочныя машины—кулачныя; мойка состоитъ изъ длиннаго желѣзнаго ящика, въ который съ одного конца поступаетъ вода, съ другого уходитъ, причемъ 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, причемъ 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 особые ковши, которыми мытая свекла захватывается и выбрасывается изъ мойки.

Прежде сахаросодержащій сокъ извлекался изъ свеклы прессованіемъ; для этого свекла измельчалась на особыхъ теркахъ въ тонкую кашицу; кашица эта помѣщалась и заворачивалась 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 (мацерация); 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 1876 г.; свекла приводится въ соприкосновеніе съ теплой водой; крѣпкій ра-

створъ сахара, заключающійся внутри клѣточекъ свеклы диффундируетъ черезъ стѣнки клѣточекъ въ окружающую свеклу воду, 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 осмосъ совершается—чѣмъ больше разность содержанія раствореннаго вещества въ растворахъ, раздѣленныхъ перепонкой тѣмъ скорѣе происходитъ осмосъ; онъ останавливается, когда концентрація обоихъ растворовъ сравнивается. Протоплазма, заключающаяся въ клѣточкахъ свеклы, облегая стѣнки послѣднихъ изнутри, препятствуетъ осмосу, для того чтобы устранить это, повышеніемъ температуры до 60°C . 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, вѣдствие разности концентрацій, диффузія сахара во внѣшнія клѣточки изъ соедѣнныхъ 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 лезвіемъ привинчиваются къ ножевымъ рамамъ такъ, что лезвіе ножа приподнято на нѣсколько миллиметровъ надъ переднимъ брускомъ рамы (подобно лезвію ножа въ столярномъ рубанкѣ); когда дискъ съ ножевыми рамами и ножами будетъ приведенъ въ вращеніе, свекла, опущенная въ цилиндръ рѣзальной машины, будетъ прижиматься къ диску своей тяжестью и ножи начнутъ отрѣзать отъ лежащихъ непосредственно на дискѣ корней стружки, которая и будетъ падать внизъ, протискиваясь между лезвіемъ и переднимъ брускомъ рамы (рис. 157). Въ зависимости отъ разстоянія, на которое лезвіе ножа будетъ приподнято надъ переднимъ брускомъ рамы, будетъ находиться толщина получаемой стружки, а отъ формы лезвія ножа—форма стружки; ножъ, изображенный на рис. 159, будетъ давать стружку, имѣющую въ разрѣзѣ видъ (рис. 160). Ножи такого вида должны быть очень точно устанавливаемы въ рамахъ, именно такъ, чтобы каждый сади идущій ножъ попадалъ точно въ бороздку, оставленную въ корнѣ

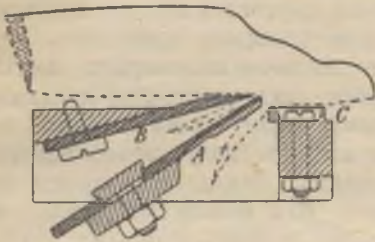


Рис. 157.

свеклы впереди прошедшимъ ножомъ, и величины, а это обусловитъ потомъ этому иногда работу вѣдуть двойными ножами (рис. 157), передній ножъ А зигзагообразный, задній В съ прямымъ ровнымъ лезвіемъ, при одновременномъ дѣйствіи обоихъ ножей получается два ряда стружекъ (рис. 158—1 и 2); стружки обоихъ рядовъ 1, и 2 будутъ имѣть въ разрѣзѣ видъ равносрсоннаго треугольника; на корнѣ свеклы послѣ дѣйствія такого двойнаго ножа будетъ оставаться совершенно гладкій отрѣзъ, безъ бороздокъ.

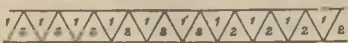


Рис. 158.

Диффузионный процессъ производится въ особыхъ сосудахъ—диффузорахъ, представляющихъ собой желѣзные цилиндры, съ небольшими коническими насадками наверху и внизу (Д. рис. 161 и 162); верхнее и нижнее отверстія запираются герметически

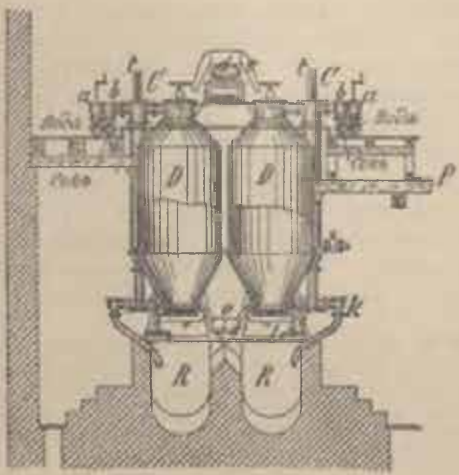


Рис. 161.

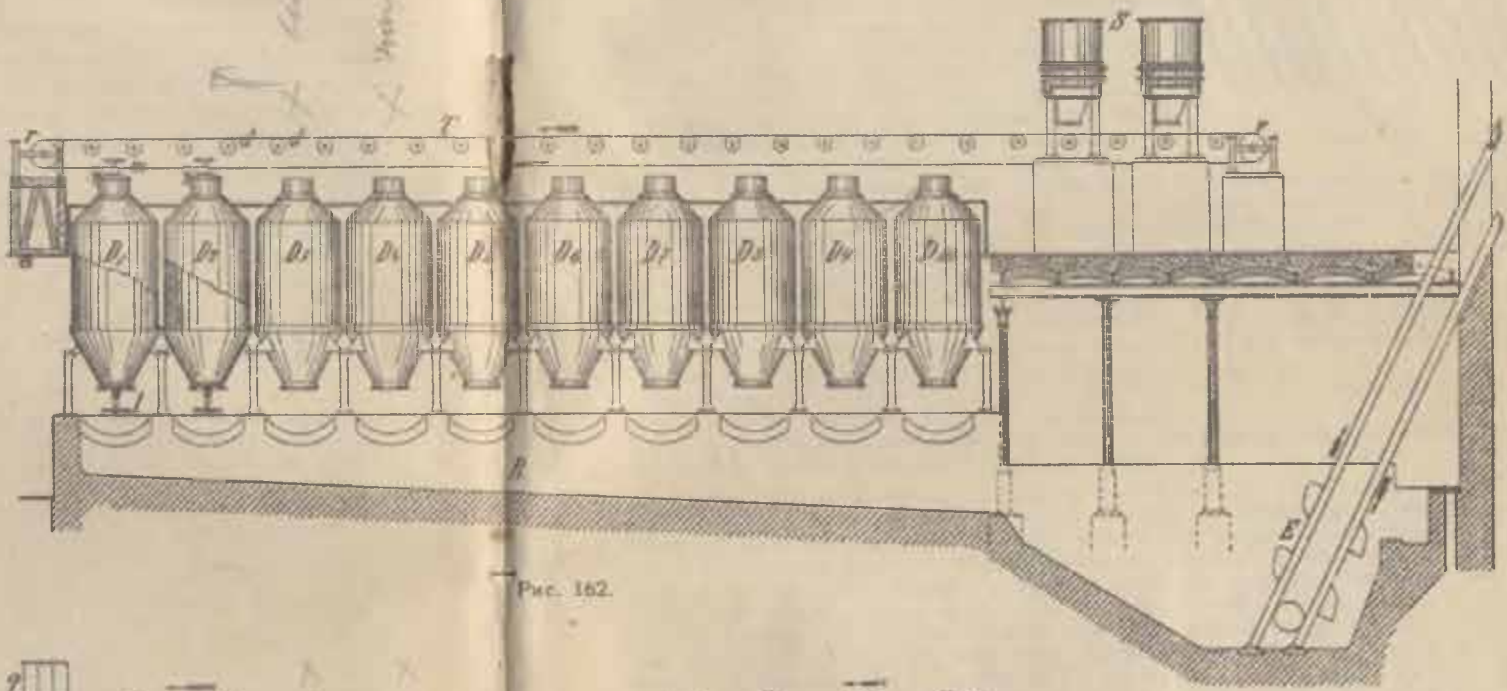


Рис. 162.

Диффузионная
батарея.

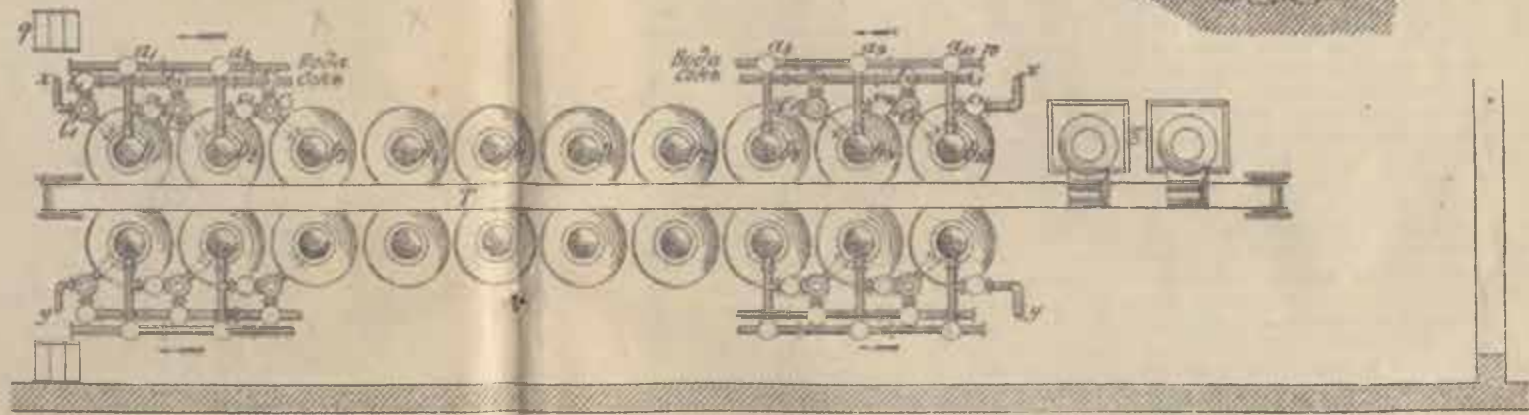


Рис. 163.

массивными крышками, снабженными каучуковыми прокладками; емкость диффузора 20—40 гектолитровъ; диффузоры располагаются въ одинъ или два ряда; 8—12 диффузоровъ, соединенные послѣдовательно другъ съ другомъ перепускными трубами, составляютъ диффузионную батарею.

На рис. 161, 162 и 163 изображена диффузионная станція, состоящая изъ двухъ батарей, каждая въ 10 диффузоровъ (видъ спереди, сбоку и сверху); свекла превращается въ стружку на двухъ рѣзальныхъ машинахъ S_1 , откуда стружки переносятся къ диффузорамъ безконечнымъ ремнемъ T , движущимся на роликахъ; загружается стружка въ диффузоръ черезъ верхнее отверстие; перепускныя трубы соединяютъ послѣдовательно нижнюю часть одного диффузора съ верхней частью другого; кромѣ того верхняя часть каждого диффузора при помощи патрубковъ съ вентилями соединена съ трубами, идущими вдоль всей батареи, изъ которыхъ одна приводитъ изъ бака воду, поступающую для выщелачиванія свеклы, другая служитъ для отведенія полученнаго въ батареѣ сока. Каждая перепускная труба, соединяющая одинъ диффузоръ съ другимъ, соединена съ приборомъ для нагреванія сока при переходѣ его изъ диффузора въ диффузоръ, приборъ этотъ C (см. рис. 161) называется *калоризаторомъ*; состояя какъ-бы расширеніе перепускной трубы, калоризаторъ состоитъ изъ желѣзнаго цилиндра съ крышками, внутри его на некоторомъ разстояніи отъ крышекъ вставлены двѣ горизонтальныя перегородки, разбивающія внутреннюю полость цилиндра на три камеры, сквозь перегородки проходитъ нѣсколько латунныхъ трубокъ, открывающихся своими концами въ верхней и нижней камерахъ; сокъ изъ перепускной трубы входитъ въ нижнюю камеру, поднимается по латуннымъ трубкамъ въ верхнюю, а оттуда въ слѣдующій диффузоръ, при этомъ онъ нагревается паромъ, который впускается въ среднюю камеру и окружаетъ латунныя трубки.



Рис. 159.

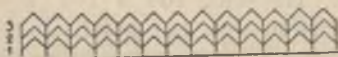


Рис. 160.

Послѣдній диффузоръ D_{10} соединенъ съ первымъ D_1 перепускной трубой α совершенно такъ же, какъ два рядомъ стоящіе. Каждый изъ диффузоровъ, благодаря соответственному расположенію трубъ и вентиляей, 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_1 удалится высколоченная 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 находившійся 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 батареи достаточное количество сока, выключается изъ батареи D_2 для удаленія стружки, которая къ этому времени уже совсѣмъ высколочена, а включаетъ 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 впускается 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 наиболее уже высколоченой стружкой, свѣжая же стружка подвергается дѣйствию наиболее концентрированного сока. Для того, чтобы убить въ клеточкахъ свеклы протоплазму и заставить ее свернуться, такъ какъ иначе она будетъ мѣшать диффузиі, сокъ при переходѣ изъ диффузора въ диффузоръ подогревается въ калоризаторахъ и затѣмъ нагреваетъ и стружку; но выше 80°C . сокъ нагреваться не долженъ, такъ какъ при высшей температурѣ стружка начинаетъ развариваться, дѣлается мягкой и слегаается, чѣмъ сильно затрудняется прохождение сока черезъ толщю ея; обыкновенно температуру сока повышаютъ постепенно отъ начала къ концу батареи; при батареѣ въ 8 одновременно работающихъ диффузоровъ (9 и 10 выключены для нагрузки и выгрузки) можно распредѣлять, напримѣръ, температуру сока въ диффузорахъ такъ: 30°C .— 42° — 49° — 56° — 62° — 68° — 74° — 80° . Вообще чѣмъ температура въ батареѣ 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 диффузию, чѣмъ оно больше, тѣмъ меньше останется сахара въ стружкѣ, но большее количество воды извлечетъ больше и несахара, слѣдовательно

сокъ получится низшей доброкачественности и конечно онъ будетъ жиже; сокъ низшей доброкачественности гораздо труднѣ 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 диффузии сокъ 11—13 по Бриксу (9—11% сахара), отбирая такого сока съ каждаго диффузора 110—120% по вѣсу свеклы въ немъ находящейся.

Для удаленія высоложенной стружки диффузоръ выключается изъ батарей; открывается нижняя крышка и стружка вмѣстѣ съ находившейся въ диффузорѣ водой (эта вода содержитъ около 0,1% сахара) выпадаетъ въ широкій цементированный желобъ (рис. 161 и 162) R съ наклоннымъ дномъ, сползая по наклону; стружка забирается поставленнымъ въ концѣ желоба элеваторомъ и поднимается имъ къ прессамъ, гдѣ отъ стружки отдѣляется вода.

Заключая въ себѣ кромѣ воды и клѣтчатки нѣкоторое количество бѣлковъ, сахара, вышихъ 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. 164 и 165 изображенъ прессъ для жома. Жомъ поступаетъ съ элеватора въ воронку A сверху и передвигается постепенно книзу изъ верхней цилиндрической части сосуда F въ постепенно суживающуюся коническую его часть; передвигается онъ, сдавливаясь при этомъ все болѣе и болѣе насаженными по спирали на медленно вращающійся валъ D кулаками или пластинами S, и наконецъ выталкивается изъ конуса черезъ щель B; вода, отдѣляющаяся при этомъ отъ жома, проникаетъ черезъ отверстія, сдѣланныя въ кожухѣ, окружающемъ валъ и выводится оттуда по трубѣ C.

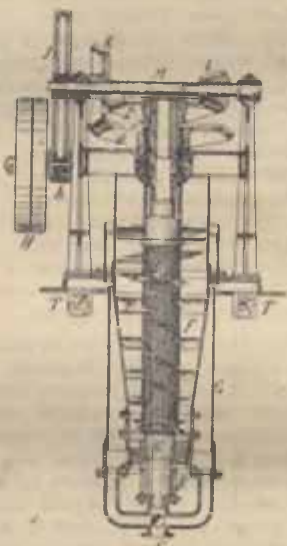


Рис. 164.

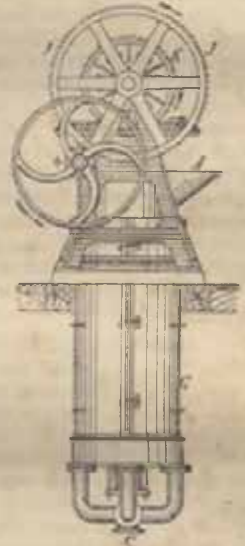


Рис. 165.

Вышедшій изъ прессовъ жомъ содержитъ все таки около 90% воды, сухихъ веществъ около 10%: клѣтчатки 2,4%, безазотистыхъ веществъ 6% (сахара 0,50%), бѣлковъ 0,9%, жира 0,05%, солей 0,6%; такъ какъ безазотистыя вещества жома довольно легко переваримы, то жомъ и представляетъ собой довольно 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 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 тонки и нѣсколькихъ длинныхъ каналовъ; жомъ особыми приспособленіями передвигается послѣдовательно по этимъ каналамъ и все время перемѣшивается, но тѣмъ же каналамъ идутъ горячіе газы изъ топки; паръ и газы въ концѣ канала вытягиваются вентиляторомъ. Сухой жомъ содер-

жить воды только 12—16%, может долго сохраняться не портясь, удобно транспортируется и поэтому представляет собой кормовое средство гораздо болѣе цѣнное, чѣмъ жомъ мокрый. Сухого жома получается около 5% по вѣсу свеклы, мокраго послѣ прессы 45%.

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, отжатаго 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 собою механически взвѣшенную въ сокѣ 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 дѣйствиіи 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 заключавшіяся въ сокѣ въ видѣ солей—железо, магній, фосфорную и сѣрную кислоты, а также нѣкоторые углеводы, на примѣръ, пектины и пр., часть пигмента и муť, взвѣшенную въ сокѣ; при дѣйствиіи извести разлагаются (съ выдѣленіемъ амміака) аспарагинъ и глютаминъ съ образованіемъ известковыхъ солей аспарагиновой и глютаминовой кислотъ (растворимыхъ), а также нѣкоторые изъ бѣлковыхъ веществъ. Операція 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 свободнаго гидрата окиси извести; растворъ будетъ сильно щелочной отъ присутствія растворимыхъ сахаратовъ извести, кали и натра. Для разложенія этихъ сахаратовъ пользуются углекислотой, пропускаемая которую черезъ растворъ, получаютъ въ осадкѣ CaCO_3 , въ растворѣ сахаръ, K_2CO_3 и Na_2CO_3 ; эта операція обработки щелочнаго сока углекислотой называется *сатураціей*. Если подвергать дѣйствию углекислоты горячій сокъ, то CaCO_3 выдѣляется въ мелко-кристаллическомъ видѣ; такой же видъ принимаетъ при нагрѣваніи и CaCO_3 , который получается при дѣйствиіи CO_2 на Ca(OH)_2 , выдѣлившуюся въ осадокъ, а эта

кристалличность осадка имѣеть 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—волоконноудалители, которые задерживаютъ кусочки и волокна свеклы; ихъ удалять нужно потому, что при дѣйствіи извести на микотъ свеклы при нагрѣваніи въ растворъ переходитъ образующаяся при этомъ арабиново-известковая соль—очень вредный несахаръ. Послѣ этого диффузионный

сокъ проходитъ черезъ *решоферъ*, приборъ, который можетъ быть устроенъ совершенно такъ же, какъ калоризаторы при диффузорахъ, только *решоферу* придаются большіе размѣры; въ немъ сокъ нагрѣвается до $75-80^{\circ}\text{C}$. для того, чтобы свернуть заключающіяся въ сокѣ 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. 166—168), ем-

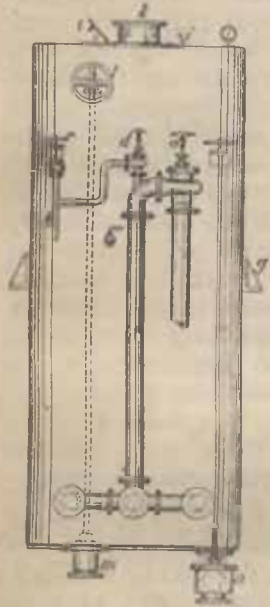


Рис. 166.

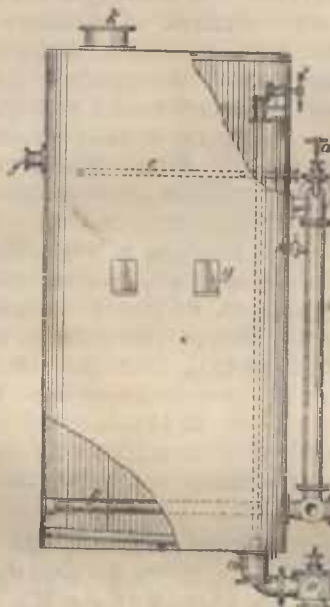


Рис. 167.

костью 8—12 куб. метровъ, на верхней крышкѣ его труба, проходящая черезъ крышу завода для отведенія выдѣляющихся при сатураціи пара, CO_2 и NH_3 ; при помощи трубъ *m* и *o* съ вентилями котель наполняется и опораживается. Углекислота приводится широкой трубой *A* съ вентиляемъ *a*, труба эта внутри котла развѣтвляется на три трубы *B*, *B*₁, *B*₂, продырявленные мелкими отверстиями, черезъ которые впускается въ сокъ углекислота; для нагрѣванія сока внутри котла устраивается обыкновенно змѣевикъ, 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 приклепанныхъ лапъ *g*.

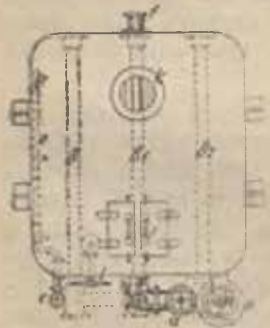


Рис. 168.

Какъ было уже указано известь прибавляется къ соку всегда значительный избытокъ въ сравненіи съ тѣмъ ея количествомъ, которое необходимо, чтобы произвести указанные выше реакціи; обыкновенно известь прибавляютъ 2—3% по вѣсу свеклы; известь прибавляется или

сухая—въ видѣ кусковъ (въ этомъ случаѣ отвѣшенное количество извести погужается въ сокъ въ желѣзной корзинѣ), или въ видѣ порошка, или чаще въ видѣ известкового молока плотностью 20—25° Боме. 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 закипанію; 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 дефекаціи и сатураціи оставляется щелочность, отвѣчающая 0,02—0,03% извести въ 100 частяхъ сока. Но этого достигаютъ не сразу—сатурацію производятъ въ 2—3 приѣма. 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 котель (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 котель, гдѣ уже известь не прибавляется, а сокъ только сатурируется до 0,02% щелочности, кипятится и затѣмъ снова фильтруется. Это раздѣленіе процессовъ дефекаціи и сатураціи на двѣ или на три станціи производится въ виду слѣдующихъ причинъ: при большомъ количествѣ извести и осадка на 1-ой 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 полного 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 соль нерастворимую. Иногда 3-ю сатурацію производятъ не углекислотой, а сѣрнистымъ газомъ, при чемъ достигается лучшее обезцвѣченіе сока; сѣрнистоокислый кальцій выдѣляется въ осадокъ, а образующіяся вмѣсто углекислыхъ сѣрнистоокислыя щелочи меньше задерживаютъ потомъ кристаллизацію сахара.

Нужныя для сахарнаго производства известь и углекислота добываются одновременно разложеніемъ известняка СаСО₃ въ особыхъ шахтныхъ известеобжигательныхъ печахъ (сходныхъ съ печью на рис. 77). Известнякъ загружается въ печь сверху слоями, чередующимися съ слоями кокса; воздухъ для поддержанія горѣнія приводится снизу черезъ колосниковую рѣшетку, поддерживающую всю загрузку и чрезъ рядъ отверстій въ нижней части стѣнокъ печи; по мѣрѣ сгорания кокса и разложенія при этомъ известняка на СаО и СО₂, масса опускается книзу, а сверху загружаются новые слои кокса и известняка; обожженная известь выгружается періодически снизу печи черезъ особыя выгребныя отверстія.

Углекислота, получившаяся от горения кокса и разложения известняка, вмѣстѣ съ N изъ воздуха, введеннаго въ печь для горения, а также небольшими количествами O и CO, удаляется изъ печи черезъ трубу g (рис. 81); количество CO, въ смѣси 25—31%. Газы идутъ изъ котлорое разстояніе по широкой желѣзной трубѣ, при чемъ значительно охлаждаются воздухомъ, а затѣмъ входятъ въ промыватель: обыкновенный промыватель для газа—небольшая закрытая башня, раздѣленная внутри двумя-тремя горизонтальными рѣшетками, на которыя накладываются слои кокса, известняка или битаго 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 (рис. 53), который высасываетъ газъ изъ печи черезъ промыватель и затѣмъ вгоняетъ его въ сатураціонные котлы. Вынутая изъ печи известь послѣ того, какъ остынетъ, дробится и просѣивается на ситахъ, если употребляется въ видѣ порошка, или гасится въ творахъ съ ситами для отдѣленія известкового молока отъ камней или кусковъ необожженного известняка.

Указанный способъ обжиганія известняка при переслованіи 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 пристраиваютъ внизу нѣсколько топокъ, гдѣ и сжигается топливо; горячіе газы изъ нихъ входятъ въ 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 нужнй для полного сгорания воздухъ.

Сѣрнистый газъ, если его употребляютъ на 2-ую или 3-ью сатураціи, получаютъ, сжигая сѣру въ небольшой чугунной печкѣ; воздухъ для сжиганія сѣры втягивается инжекторомъ, который затѣмъ вгоняетъ сѣрнистый газъ въ сатураціонный котель.

Фильтрпрессомъ называется приборъ, на которомъ отдѣляется сокъ отъ осадковъ,

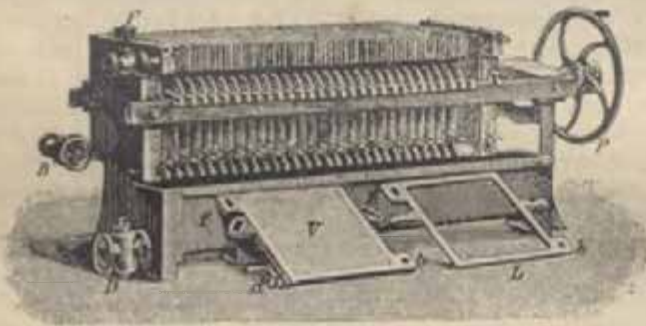


Рис. 169.

образовавшихся въ сатураціонныхъ котлахъ. Фильтрпрессъ (рис. 169) состоитъ изъ ряда квадратныхъ чугунныхъ плитъ или рамъ, которыя при помощи особыхъ приливовъ—ручекъ навѣшиваются на два параллельныхъ бруска, укрѣпленныхъ на массивныхъ подставкахъ. Рамы двухъ родовъ, одни—настоящія рамы (рис. 173), другія имѣютъ внутри рамы доску (V и V₁, рис. 170 и 171), покрытую съ обѣихъ сторонъ бороздками: бороздчатая доска покрыта съ обѣ-

ихъ сторонъ крѣпкой проволочной сѣткой (рис. 170 и 172). Эти рамы одѣваются сверху алфеткой изъ плотной джутовой или хлопчатобумажной ткани; рамы навѣшиваются чередуюсь, т. е. по обѣ стороны рамы покрытой салфеткой будутъ находиться рамы пустотѣлая и

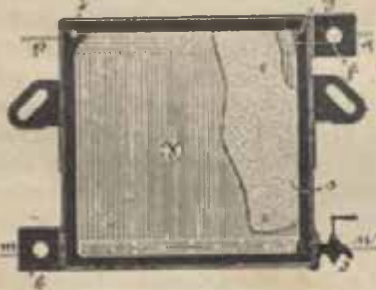


Рис. 170.

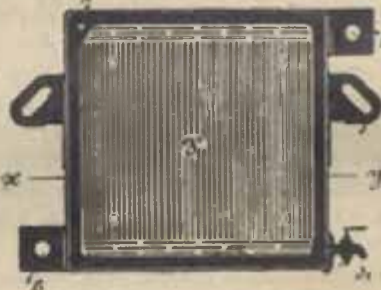


Рис. 171.

затѣмъ сильно сжимаются винтомъ съ рукояткою P; скаты выступающими краями (рис. 172) рамъ салфетки образуютъ прокладки, не пропускающія жидкости. Всѣ рамы снабжены приливомъ съ отверстіемъ b по среди-



Рис. 172.

нѣ: когда рамы свинчены, эти отверстія составляютъ сплошную каналъ; въ каждой пустотѣлой рамѣ этотъ каналъ b общается 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 въ внутреннюю полость пустотѣлыхъ рамъ. Осадокъ остается въ этой полости, жидкость же фильтруется черезъ ткань обонихъ сосѣднихъ рамъ, стекаетъ по бороздкамъ досокъ *V* въ открытыя краники (рис. 174) 1, 2, 3, 4 и выходитъ изъ фильтрпресса.

Когда пустотѣлыя рамы наполнились осадкомъ и жидкость прекращаетъ вытекать изъ краниковъ, запирается вентиль *B* (рис. 174) на трубѣ, приводящей сокъ съ осадкомъ и производится вытѣсненіе изъ осадка задержавшагося тамъ сока водой и отмываніе осадка отъ этого сока; безъ этой операціи вмѣстѣ съ осадкомъ выбрасывалось бы много сахара.

Для этого открываютъ вентиль *F* (рис. 175) на трубѣ, приводящей воду; вода вступаетъ тогда въ каналъ *f* (рис. 170—174), устроенный въ особомъ приливѣ рамъ; этотъ каналъ не имѣетъ сообщенія съ внутренними полостями пустотѣлыхъ рамъ, съ внутренней же полостью рамъ одѣтыхъ имѣетъ сообщеніе черезъ каналецъ *g* (рис. 170) поочередно, т. е. имѣетъ сообщеніе съ рамой *V* и не имѣетъ съ рамой *V*₁; вода вступаетъ внутрь рамы *V* по обѣ стороны бороздчатой доски, проникаетъ черезъ полотно, черезъ толщю осадка въ пустотѣлыхъ рамахъ, черезъ полотно на рамахъ *V*₁ и изъ внутренней полости послѣднихъ выходитъ черезъ краники 1, 3, 5, краны 2, 4, 6 держатся закрытыми; *i*—воздушный каналъ, оканчивающійся краникомъ, служить для удаленія воздуха изъ фильтрпресса при его наполненіи жидкостью. Вода для отмыванія грязи отъ сахаросодержащаго 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, т. к. вода стала бы проникать черезъ толщю осадка неравномѣрно, а только въ отдѣльныхъ наиболѣе промытыхъ сокомъ мѣстахъ. По окончаніи промыванія фильтрпрессъ развинчивается, рамы отодвигаются одна отъ другой, осадокъ выбрасывается изъ пустотѣлыхъ рамъ и затѣмъ фильтрпрессъ снова свинчивается и поступаетъ въ работу.

Существуютъ еще фильтрпрессы—камерные, въ которыхъ пустотѣлыхъ рамъ нѣтъ (рис. 176) и края рамы, больше выступаютъ надъ бороздчатой доской (рис. 177). Сокъ съ осадкомъ вводится въ каналъ *b*, расположенный посрединѣ (рис. 177) каналъ *f* приводитъ воду для промыванія осадка, онъ сообщается съ внутренней полостью только у нечетныхъ рамъ; *i*—воздушный каналъ; полотномъ одѣваются съ обѣихъ сторонъ всѣ рамы, при чемъ посрединѣ, гдѣ приходится каналъ *b*, въ полотнѣ дѣлаются соотвѣтственные вырѣзы; жидкость, входя по каналу *b* и проникая черезъ полотно, оставляетъ осадокъ между полотнами двухъ сосѣднихъ рамъ.

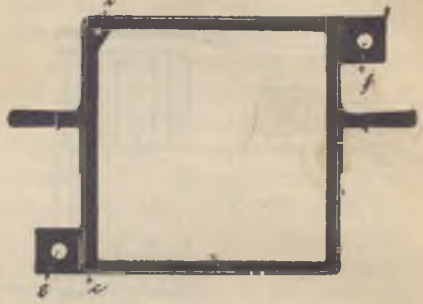


Рис. 173.

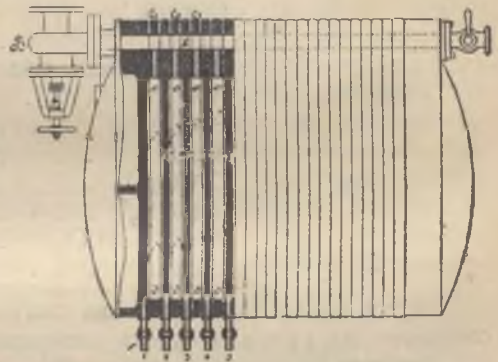


Рис. 174.

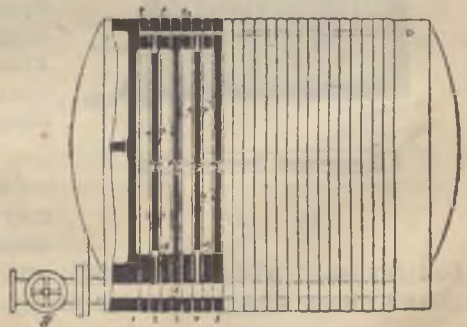


Рис. 175.

На фильтрпрессах остается осадок, называемый фильтрпрес-
сой или сатурационной грязью, которого собирается и удаляется из

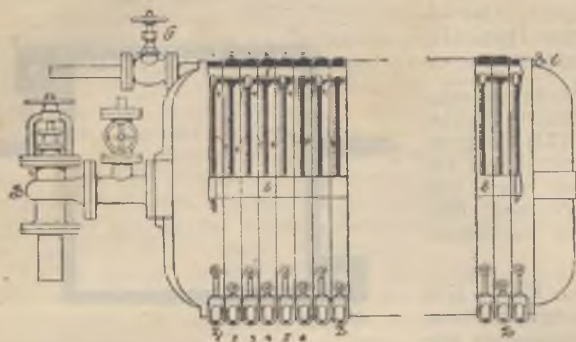


Рис. 176.

завода 8—10% по вѣсу свеклы (3—4 части на 1 часть прибавленной къ соку извести). Въ этой грязи, если бы ее не промывать въ фильтрпрессѣ водой, оставалось бы 50—55% по ея вѣсу сока, содержащаго сахаръ; если въ фильтрпрессы впустить парь по тому же направлению, по которому впу-
скался сокъ, то часть сока вытѣснится, но его оста-
нется 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 ₂ O	0,20	
P ₂ O ₅	1,23	
MgO	0,91	
CaCO ₃	24,06	
Ca(OH) ₂	2,86	
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	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 на фильтрпрессѣ

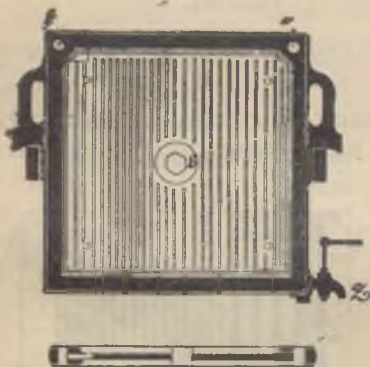


Рис. 177.

водой указаннымъ выше способомъ, можно понизить содержаніе 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 кали, представляетъ со-

бой довольно цѣнное удобреніе; 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 констукцій такихъ фильтровъ; типичный механической фильтръ представляетъ собой ящикъ съ запирающей герметически крышкой; въ ящикѣ подвѣшенъ рядъ гофрированныхъ металлическихъ пластинъ; къ каждой пластинѣ прикрѣплена трубочка, проходящая другимъ своимъ концомъ черезъ стѣнку ящика и оканчивающаяся наружи краникомъ; гофрированная пластина вмѣстѣ съ частью трубочки, прилегающей къ пластинѣ, обшивается плотной фильтровальной тканью; сокъ впускается въ ящикъ снизу, наполняя ящикъ, проникаетъ черезъ ткань, по желобкамъ пластины достигаетъ до открытаго отверстія трубочки и по ней отфильтрованный выходитъ изъ фильтра; мелкій осадокъ, ничѣмъ не прижимаемый къ ткани, не проходитъ черезъ нее, а постепенно садится на дно ящика. Иногда для механической фильтраціи сока пользуются вмѣсто описанныхъ фильтровъ фильтрами песочными.

Фильтрованіе черезъ полотняные или песочные фильтры получило названіе механической фильтраціи сока въ отличіе отъ фильтрованія его черезъ костяной уголь, когда кромѣ задерживанія взвѣшенныхъ частицъ происходитъ удаленіе изъ сока нѣкоторыхъ растворенныхъ въ немъ веществъ. Примѣненіе именно костяного угля (называемаго часто—*кружкой*) обуславливается его большей сравнительно съ другими пористыми и порошокватыми 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 известь переходитъ въ поракъ угля въ 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 крупные 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 ціанистыя соединенія улавливаются иногда въ поглотителяхъ съ сѣрной кислотой и растворомъ желѣзнаго купураса; средняя часть реторты проходитъ черезъ топку и охватывается ея пламенемъ, нижняя часть реторты наоборотъ защищена каменной кладкой отъ пламени и служитъ холодильникомъ для остыванія прокаленной и осѣвшей внизъ кости; время отъ времени открывается задвижка въ нижнемъ концѣ реторты и нѣсколько остывшій уголь выгружается небольшими порціями. Составъ

С	6 — 9	°/о
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	75	-- 80
CaCO_3	6	— 8
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 зависит не только от пористой структуры его, но отчасти от состава его; лишенная углерода обожженная кость, сохраняя ту же структуру, далеко не обладает такой поглотительной способностью.

Фильтрование сока через костяной уголь производится в особых фильтрах—железных цилиндрах (5—10 метр. высотой, 0,6—1 метра диаметром), с отверстиями сверху и внизу (для загрузки и выгрузки угля), запираемыми герметически крышками; ряд таких фильтров соединяется, между 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 загрязнивашагося 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 порошокъ), затѣмъ въ фильтръ впускается паръ, чтобы нагрѣть его; спустивши сконденсировавшуюся изъ пара воду, пускаютъ въ фильтръ горячій сокъ, при чемъ онъ проходитъ послѣдовательно рядъ фильтровъ; чѣмъ больше количество употребленнаго для фильтрованія угля и чѣмъ больше время соприкосновенія сока съ углемъ, тѣмъ болѣе эффектъ очищенія сока. Фильтръ остается въ батарее до тѣхъ поръ, пока сокъ, выходящій изъ фильтра, не станетъ также 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, фильтръ 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 отложившіяся въ порахъ угля CaCO_3 растворяются при обработкѣ угля слабой соляной кислотой, органической сахара разлагается частью броженіемъ, частью проквашиваніемъ. Для этого уголь, выгруженный изъ фильтра, помещается въ большія деревянные кады, 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 CaCO_3 , не больше, такъ какъ иначе растворились бы и тѣ 6—8⁰/₀ CaCO_3 , которые входятъ въ составъ самаго костяного угля и уголь разсыпался бы и разрушился. Когда реакція соляной кислоты съ CaCO_3 кончится (8—10 часовъ), жидкость спускается изъ кады, уголь промывается водой и затѣмъ кады съ углемъ оставляются 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, промывается еще на наклонныхъ сотрясающихся ситахъ; послѣ промыванія уголь подвергается кипяченію съ водой, содержащей NH_3 или Na_2CO_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, накопляющагося въ углѣ и составляющаго очень вредную для него примѣсь.

Оставшіеся 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 прокалыванія уголь загружается въ желѣзные узкіе цилиндры, вмазанные въ печь такъ, что подвергается дѣйствию пламени только средняя ихъ часть, нижняя же служитъ для охлажденія угля; уголь не долженъ подвергаться температурѣ выше 500°С. иначе онъ спекается.

Фильтрованію черезъ уголь подвергается сокъ послѣ сатураціи; часть его сначала сгущаютъ до опредѣленной плотности и уже полученный сиропъ пускается на фильтры; послѣдній приемъ 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 выводится изъ практики свеклосахарныхъ заводовъ: 1) костяной уголь—матеріалъ довольно дорогой, нѣкоторая часть его разрушается при каждомъ оживленіи (растворяется соляной кислотой, дробится при нагрузкѣ и разгрузкѣ, на мойкѣ и т. д., сгораетъ и разсыпается въ порошокъ при прокалываніи); 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 прокалыванія, паръ, вода, лишніе рабочіе и т. д.); 3) работа по оживленію угля очень негигиенична; сильно заражается 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 9—12% 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 фильтрпрессахъ; если примѣняется угольная фильтрація, то къ соку прибавляется еще 15—17% воды отъ промыванія угольныхъ фильтровъ; слѣдовательно на 1000 кгр. переработанной свеклы можетъ получиться около 1500 кгр. сока въ 10—11° 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).

Сгущение сока производится въ двѣ стадіи: въ первую сокъ съ 9—12° Брикса сгущается до 50—55° Брикса, такой сокъ называется сиропомъ; процессъ сгущенія сока въ сиропъ называется *выпариваніемъ сока*; полученный сиропъ обыкновенно подвергается фильтраціи черезъ угольные или механическіе фильтры (механическіе фильтры отдѣляютъ отъ сиропа небольшой осадокъ пексахара, выдѣляющагося изъ раствора при концентраціи его) и затѣмъ отдѣльно сгущается до выкристаллизовыванія сахара; эта вторая стадія сгущенія сиропа называется *увириваніемъ*, а получаемая при этомъ густая кристаллическая масса называется *ульфемъ*.

Выпариваніе. Выпариваніе сока въ открытых 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, причѣмъ 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 ихъ современную конструкцию, вторые называются также аппаратами Вельнера-Елинека. На рис. 179 изображены три вертикальныхъ выпарныхъ аппарата (I и II въ разрѣзѣ, III внѣшній видъ; внизу помѣщенъ горизонтальный разрѣзъ по срединѣ нижней половины аппаратовъ).

Въ нижней половинѣ аппарата помѣщается нагрѣвающая поверхность—паровая камера, 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 паръ, которымъ производится нагрѣваніе сока, сокъ же изъ резервуара А по трубѣ а а входитъ въ аппаратъ снизу, наполняетъ его и поднимается по трубкамъ и между стѣнками аппарата и нагрѣвной камеры; сока впускается въ аппаратъ столько, чтобы онъ только небольшимъ слоемъ покрывалъ верхніе концы трубокъ. Теплота отъ пара передается соку черезъ стѣнки нагрѣвной 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 разреженіе, соотвѣтственно которому понижается и температура кипѣнія сока.

Ловушка для отдѣленія и улавливанія капель жидкости, увлеченныхъ паромъ, показана въ разрѣзѣ (рис. 179) между аппаратами I и II: она представляетъ собой расширеніе трубы, по которой пары выходятъ изъ аппарата; чтобы выйти изъ этого расширенія пары должны обогнуть стѣнки опрокинутого надъ отверстиемъ выводной трубы колпака: при измѣненіи скорости и направленія теченія пара, капли жидкости отдѣляются отъ него, жидкость стекаетъ на дно ловушки, откуда трубочкой отводится назадъ въ аппаратъ.

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 —нагрѣвная поверхность (въ квадратныхъ метрахъ), черезъ которую совершается передача тепла, T и t —температуры обогрѣвающаго пара и обогрѣваемой жидкости, c —коэффициентъ передачи тепла, выражающій количество тепла, передаваемое отъ пара жидкости въ 1 минуту черезъ 1 кв. метръ нагрѣвной поверхности при разности температуръ пара и жидкости въ 1°С. Очевидно, что въ одну минуту тѣмъ больше будетъ передано тепла отъ пара жидкости, чѣмъ больше будетъ нагрѣвная 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

цѣлаго ряда другихъ факторовъ, изъ которыхъ наиболѣе значительными является циркуляція обогрѣваемой жидкости, т. е. скорость объема частицъ жидкости около поверхности нагрѣванія.

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 горизонтальные,—въ которыхъ обогрѣвающий паръ проходитъ внутри ряда затунныхъ горизонтальныхъ трубокъ, сокъ же окружаетъ трубки съ наружной ихъ стороны и аппараты быстротечные; въ послѣднихъ сокъ не задерживается въ аппаратѣ, а сбѣжитъ 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—железный цилиндръ, въ который по трубѣ В (рис. 178) входитъ паръ выдѣляющийся изъ кипящаго въ выпарномъ аппаратѣ сока; въ томъ же цилиндрѣ сверху по трубѣ Д 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 Г, откуда она, вмѣстѣ съ нѣкоторымъ количествомъ воздуха и другихъ газовъ, выдѣляющихся при кипѣніи сока, откачивается насосомъ, (называемымъ „мокрымъ“ насосомъ), но гораздо чаще, конденсаторъ соединяется съ „сухимъ“ насосомъ Р (рис. 178), откачивающимъ по трубѣ Е только газы, вода же стекаетъ по трубѣ Г, спущенной концомъ въ резервуаръ съ водой, причемъ труба дѣлается около 10,3 метровъ длиною (высота барометрическаго столба воды); при этомъ условиіи вода всегда будетъ вытекать изъ цилиндра конденсатора и стоять въ трубѣ Г на высотѣ, соответствующей разрѣженію въ выпарномъ аппаратѣ; чѣмъ больше воды поступаетъ въ конденсаторъ и чѣмъ ниже ея температура, тѣмъ большее разрѣженіе получится въ выпарномъ аппаратѣ.

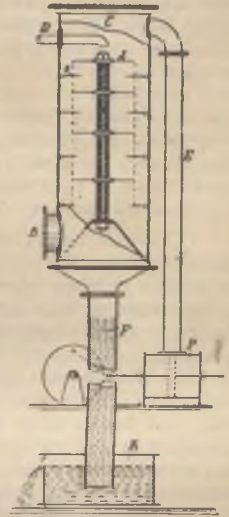


Рис. 178.

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; Риле и Тиллейнъ 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 пароваго котла или чаще отработавшимъ паромъ изъ паровыхъ машинъ (его температура обыкновенно 112°Ц.); пары кипящаго въ первомъ аппаратѣ сока направляются не въ конденсаторъ, а въ паровую камеру втораго 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 потребуетъ. 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 сокъ около 150% (по вѣсу переработанной свеклы) съ 10° Бр. до 50° Бр., т. е. выпарить около 120% воды, то для этого придется израсходовать пара при выпарныхъ

аппаратахъ простого дѣйствія (т. е. соединенныхъ прямо съ конденсаторомъ) 125⁰/₀; при аппаратахъ двойного дѣйствія 61,22⁰/₀; 3-го дѣйствія 42,1⁰/₀; 4-го—31,7⁰/₀; 5-го—25,4⁰/₀; 6-го—21,22⁰/₀. При замѣнѣ простого аппарата аппаратомъ двойного дѣйствія экономія въ рабочемъ парѣ будетъ 125—61,22=63,74⁰/₀; при замѣнѣ двойного аппарата тройнымъ 61,22—42,1=19,12⁰/₀; при дальнѣйшемъ введеніи cadaго лишняго аппарата экономія пара будетъ прогрессивно уменьшаться, почему обыкновенно и работаютъ съ аппаратами тройного или 4-го дѣйствія, а не съ большимъ числомъ аппаратовъ, что сильно усложнило бы управленіе аппаратомъ, не давая значительнаго сбереженія пара.

На рис. 179 изображенъ аппаратъ тройного дѣйствія: сокъ поступаетъ изъ резервуара А по трубѣ аа въ первый аппаратъ (1-й корпусъ), гдѣ выпаривается до известной концентрации; нагреваніе въ 1-мъ корпусѣ ведется паромъ, отработаннымъ въ машинахъ, выпускаемымъ въ паровую камеру черезъ вентиль 1; вентиль 2 служитъ для впуска въ паровую камеру пара изъ парового котла въ томъ случаѣ, если бы не хватило пара отъ машинъ. Нѣсколько сконцентрированный въ 1-мъ корпусѣ сокъ, перепускается постепенно во второй корпусъ по трубѣ d i (вентиль 3), а на мѣсто его въ 1-й корпусъ впускается сокъ изъ А; во второмъ корпусѣ сокъ продолжаетъ выпариваться, нагреваемый соковыми парами 1-го корпуса, переходящими по широкой трубѣ съ ловушкой въ паровую камеру; уваренный здѣсь сокъ по трубамъ g r (вентиль 14) перепускается въ третій корпусъ, нагреваемый соковыми парами второго корпуса; сконцентрированный до нужной степени въ третьемъ корпусѣ сиропъ черезъ трубу t (вентиль 23) выкачивается особымъ насосомъ, пары же, выделяющіеся изъ кипящаго въ третьемъ корпусѣ сока, идутъ на конденсаторъ.

Соковые пары, которыми нагреваются II и III корпуса, отдавая свою теплоту соку конденсируются и получаемая при этомъ вода отдѣляется отъ пара и удаляется при помощи особаго прибора—автоматическаго водоудалителя (W рис. 179), съ которымъ соединяется паровая камера; вода изъ него откачивается насосомъ, а не сконденсировавшійся паръ переводится въ паровую камеру слѣдующаго корпуса: не сконденсировавшійся соковой паръ въ камерѣ послѣдняго корпуса отводится въ конденсаторъ. Вода, полученная отъ конденсаций соковыхъ паровъ, называется аммиачной водою, такъ какъ заключаетъ въ себѣ небольшія количества амміака, получающагося, какъ продуктъ разложенія при кипяченіи щелочнаго сока: этой водою, какъ чистой (NH₃ легко и скоро выделяется изъ нея) и горячей выгодно пользоваться для питанія паровыхъ котловъ, наблюдая лишь за тѣмъ, чтобы она не заключала въ себѣ сахара (механически увлеченнаго паромъ), ибо присутствіе послѣдняго вредно отзывается на стѣнкахъ котловъ. Въ заводѣ получается кромѣ того большое количество воды съ конденсатора (ея приблизительно развѣ въ 8 больше количества переработанной свеклы), вода эта идетъ съ конденсатора, нагрѣтой до 40—60⁰Ц.; ею пользуются для питанія котловъ, для диффузии, мойки свеклы и т. д.

Каждый выпарной аппаратъ снабжается стеклами для наблюденія за кипѣніемъ сока (III рис. 179), особымъ, сообщающимся съ соковымъ пространствомъ аппарата, стаканомъ, для того, чтобы отбирать отъ аппарата пробы и опредѣлять ихъ плотность; термометромъ, вакуумметромъ и указателемъ уровня сока въ аппаратѣ. Для устраненія сильной пѣны, образующейся иногда при кипѣніи сока, въ аппаратъ впускаютъ небольшими порціями жиръ, для чего при аппаратѣ имѣется масляный кранъ; для ремонта и чистки аппарата внизу имѣется рабочее отверстіе, запираемое герметически крышкою; система трубокъ съ вентилями (4, 6, 7, 11, 15, 16, 21, 22, 23) служитъ для впусканія въ аппаратъ и выпусканія изъ него воды при чисткѣ аппарата. Время отъ времени каждый аппаратъ долженъ очищаться, такъ какъ на нагрѣвныхъ трубкахъ отлагается накипь, состоящая изъ углекальціевой и другихъ солей, выделяющихся изъ сока при выпариваніи его; эта накипь сильно затрудняетъ передачу тепла отъ пара къ соку и потому должна быть удаляема, что дѣлается отчасти механически—при помощи особыхъ щетокъ, отчасти промываніемъ аппарата слабой соляной кислотою.

Обыкновенно конденсаторъ регулируется такъ, чтобы давленіе въ послѣднемъ корпусѣ выпарной станціи было 150 мм. (рутнаго столба), вслѣдствіе чего температура кипѣнія сока въ этомъ корпусѣ будетъ около 60⁰Ц.; если температура пара, обогревающаго 1-й корпусъ=112⁰Ц., то разность температуръ 112—60=52⁰ достигается равновѣрнымъ пониженіемъ во всѣхъ корпусахъ, если всѣ корпуса одинаковы по величинѣ нагрѣвной поверхности. Въ трехкорпусной выпарной станціи температура кипѣнія сока въ 1-мъ корпусѣ будетъ: 112—(52:3)=94,7⁰Ц.; во 2-мъ корпусѣ=94,7—(52:3)=77,4⁰Ц.

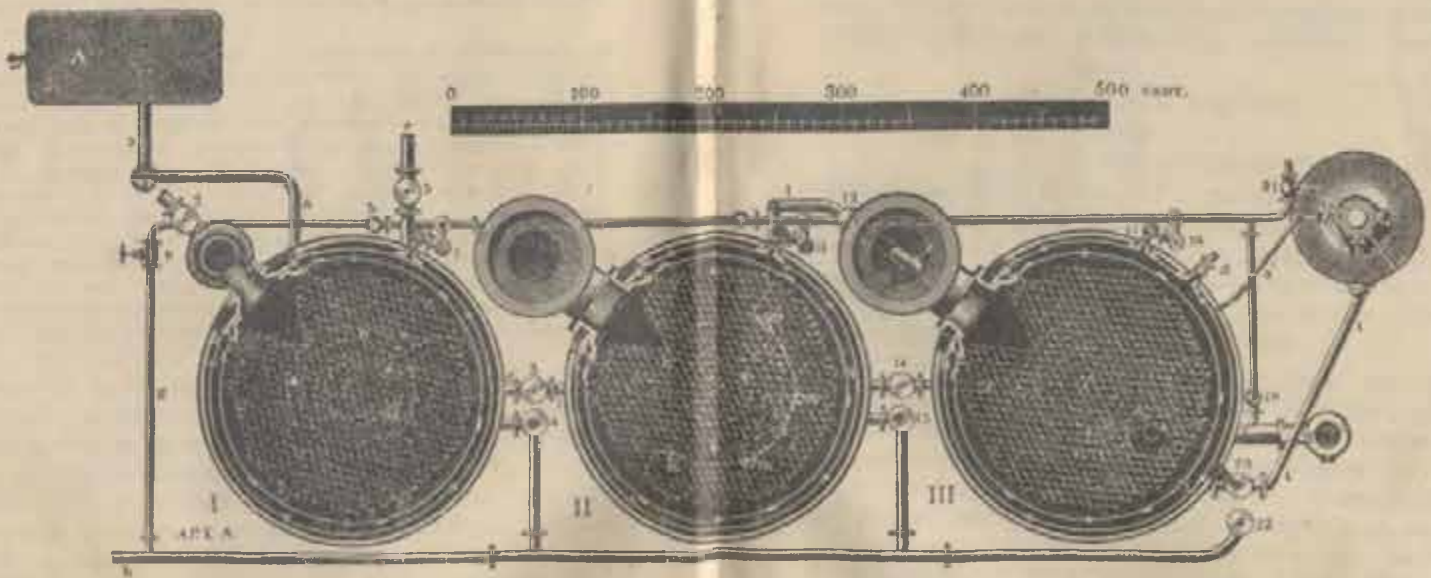
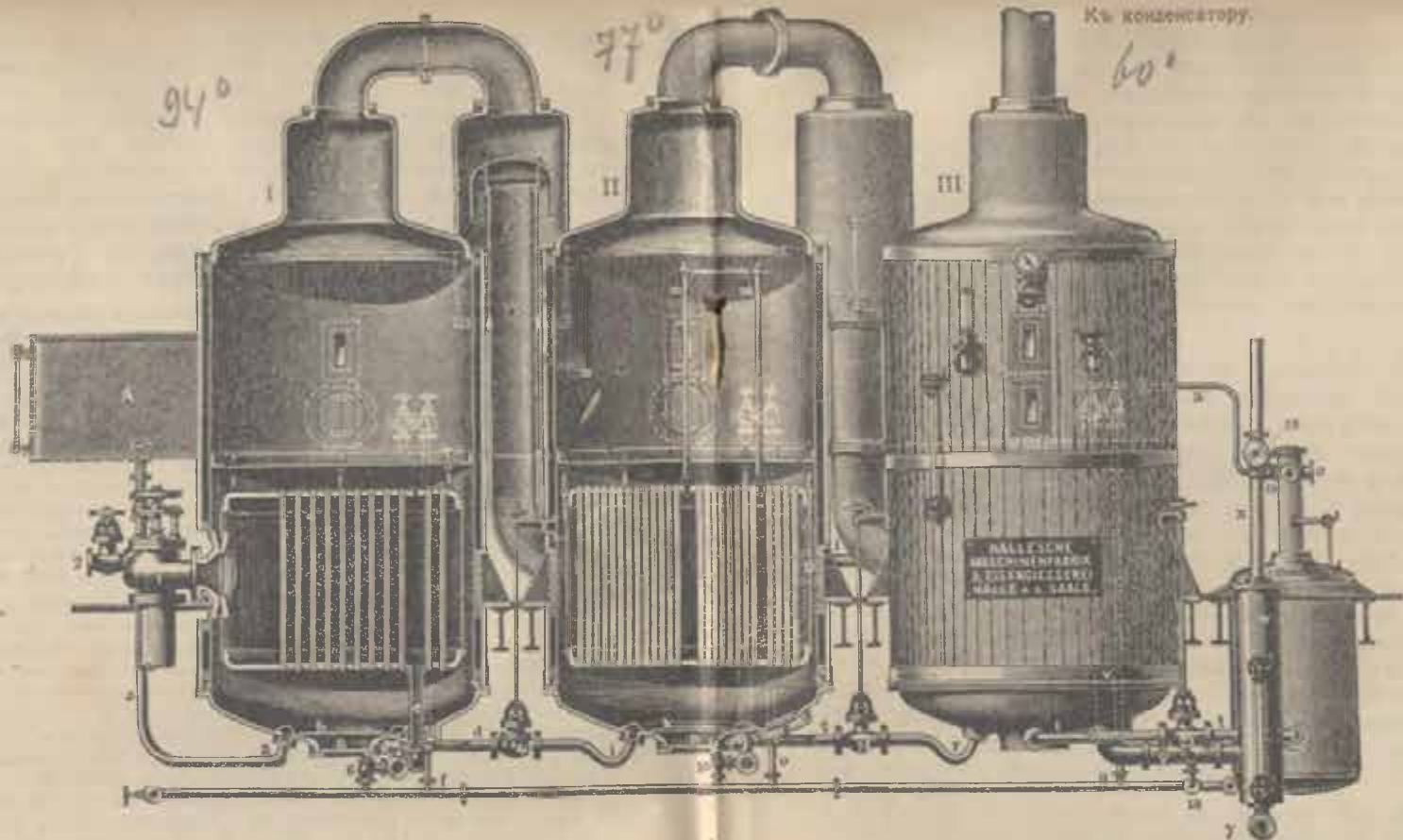


Рис. 179.

Таблица IV. Остъ. Химическая технология (къ стр. 430).

Соковымъ паромъ, получаемымъ въ выпарномъ аппаратѣ, можно пользоваться не только для нагрѣванія сока въ другомъ выпарномъ аппаратѣ, но также для нагрѣванія сока и на другихъ станціяхъ завода, напримѣръ, для нагрѣванія сока въ калоризаторахъ диффузионной батареи, въ решоферахъ и т. д.; для этого нужно только соответственно увеличить нагрѣвную поверхность того аппарата, паромъ котораго будетъ нагрѣваться сокъ въ калоризаторахъ или решоферахъ. 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 пользованія соковыми парами называется, по имени ея авторовъ, системой Рилъе-Лекса).

Грейнеръ и Паули ввели въ практику, въ дѣляхъ той же экономіи, получающейся при пользованіи 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°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°Ц. разложенія сахара почти не замѣчается, получается же въ соковарѣ большое количество соковыхъ паровъ, съ довольно высокой температурой; ихъ можно имѣть въ достаточномъ количествѣ для нагрѣванія станціи завода, требующихъ много пара, какъ напримѣръ вакуумъ-аппаратовъ (см. ниже). Если бы на какую либо станцію завода потребовался бы паръ болѣе высокой температуры, чѣмъ та, съ какой онъ получается изъ выпарного аппарата, то можно повысить его температуру посредствомъ сжиманія его компрессоромъ (Пиккаръ-Вейбель).

Увариваніе. Выпаренный до 50—60° Бр. сиропъ подвергается фильтрованію черезъ угольные или 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°/о
Сухихъ веществъ	92—98°/о
Сахара	85—87°/о
Доброкачественность	90—92°/о;

утфеля получается 16—18°/о по вѣсу переработанной свеклы. Въ видѣ кристалловъ сахара заключается 65—68°/о по вѣсу утфеля, 18—20°/о сахара остается въ растворѣ въ междукристалльной жидкости, въ которой остается и весь несакхаръ; междукристалльная жидкость—бураго цвѣта, вслѣдствіе окраски продуктами разложенія сахара и другихъ органическихъ веществъ, называется *патокой*.

Увариваніе сиропа производится въ аппаратахъ, называемыхъ *вакуумъ-аппаратами*; это выпарной аппаратъ простого дѣйствія, т. е. его соковое пространство непосредственно соединено съ конденсаторомъ и воздушнымъ насосомъ, поддерживающими внутри аппарата разряженіе около 150 мм. (ртутнаго столба) и температуру кипѣнія жидкости около 60°Ц. Больше распространены вакуумъ-аппараты въ видѣ высокихъ чугунныхъ цилиндровъ, какъ вертикальные выпарные аппараты; нагрѣвная поверхность ихъ составляется нѣсколькими змѣевиками, расположенными въ нижней части аппарата одинъ надъ другимъ. Существуютъ также аппа-

раты, похожие на горизонтальные выпарные аппараты (рис. 180); въ нихъ нагрѣвная поверхность образована горизонтальными латунными трубками, разбитыми въ три отдѣльныя камеры; обогрѣвающий паръ 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.

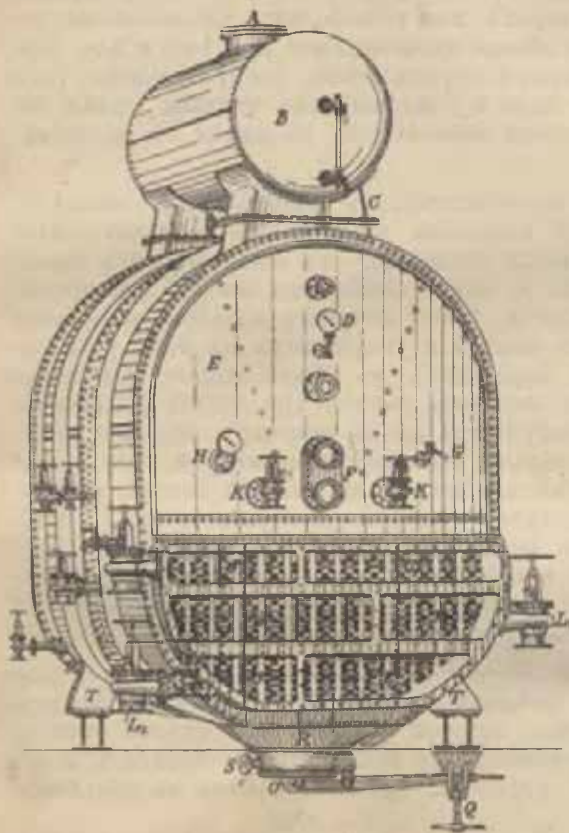


Рис. 180.

значительное охлажденіе сиропа или даже его сотрясеніе можетъ вызвать выдѣленіе кристалловъ сахара. Эта плотность сиропа отчасти опредѣляется по внѣшнему виду сиропа, отчасти такъ называемой «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 сироча (около 2⁰/₀); этотъ сиропъ, быстро втянутый, встряхиваетъ всю массу увареннаго

Увариваніе на кристаллъ производится слѣдующимъ образомъ: въ аппаратъ втягивается 40—50⁰/₀ всего идущаго на одну варку сиропа, и сгущается до 85—87⁰ Бр., плотности, при которой не-

до пробы сиропа, представляющего собой уже пересыщенный раствор сахара и, понижая еще несколько температуру сиропа, вызывает образование массы мелких кристаллов сахара. Затем продолжают уваривать всю массу, втягивая время от времени в аппарат небольшие порции сиропа, но так, чтобы сироп не растворял уже образовавшиеся кристаллы и чтобы не выдѣлялось новых; образованные уже кристаллы постепенно увеличиваются и когда они достигнут нужной величины и аппарат наполнится утфелем, тогда спустив несколько массу, оставляют конденсаторъ и воздушный насос и, впуская в аппаратъ воздухъ, выпускают утфель черезъ нижнее отверстие аппарата.

4) Переработка утфеля.

Слѣдующей операцией 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 отверстия 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 некоторую 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 образовавшихся 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 35—40°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 вращающийся валъ съ посаженными на него кулаками. Иногда холодильникъ снабжается двойными стѣнками, между которыми можно выпускать 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 40°Ц. и тогда только подвергается обработкѣ на центрофугахъ.

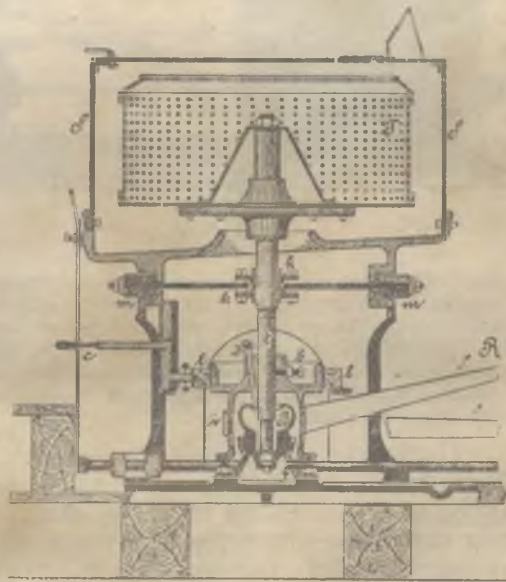


Рис. 181.

Центрофуга системы Феска (рис. 181, 182, 183) состоитъ изъ желѣзнаго барабана, стѣнки котораго пробиты мелкими отверстиями, изнутри же стѣнки барабана обложены густой латунной сѣткой; барабанъ окруженъ глухимъ желѣзнымъ кожухомъ S и неподвижно соединенъ съ вертикальнымъ валомъ t, который нижнимъ концомъ стоитъ въ подпятникѣ

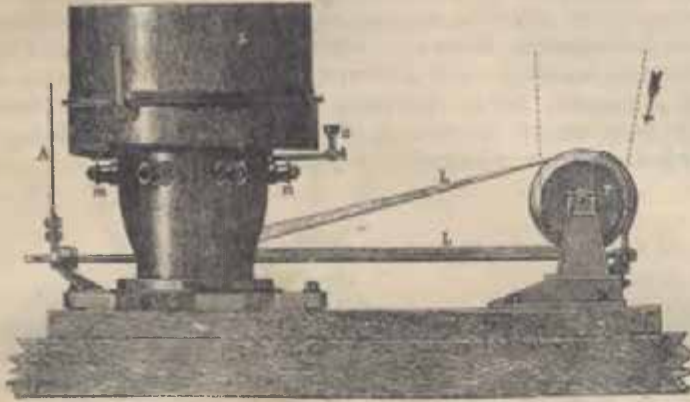


Рис. 182.

изъ жесткаго металла В, лежащемъ свободно въ прикрѣпленной неподвижно и сдѣланной изъ такого же жесткаго металла чашкѣ f; выше валь окруженъ муфтой k, съ проходящими черезъ нее шесть тягами и оканчивающимися каучуковыми буферами; другими концами тяги укрѣплены на кожухѣ центрофуги. Валь можетъ, слѣдовательно, при вращеніи нѣсколько сдвигаться и наклоняться, и опять придать въ вертикальное положеніе; приводится въ движеніе центрофуга

ремнемъ R, накинутымъ на шкивъ i, а тормозится при останавливаніи нажиманіемъ рычага с на деревянные бруски П, которые нажимаютъ тогда на тормазную муфту h. Центрофуга, имѣющая барабанъ 0,9 метр. въ діаметрѣ, дѣлаетъ 1000—1200 оборотовъ въ минуту. Определенное количество утѣля вводится сверху въ вращающуюся центрофугу (если утѣль 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); утѣль 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 останутся на сѣткѣ и по останавливаніи центрофуги или выребаются лопатками черезъ верхній край центрофуги, или удаляются

черезъ сдѣланныя для этого въ днѣ барабана отверстія, запираемыя при работѣ центрофуги шиберами Н. 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 послѣднее время весьма распространена центрофуга Вестона, въ которой барабанъ скрѣпленъ съ пустотѣлымъ стальнымъ валомъ, сдѣланнымъ съ стальнымъ стержнемъ, подвѣшеннымъ къ балочкамъ своимъ верхнимъ концомъ; такимъ образомъ эта центрофуга—висячая.

Отдѣлить совершенно патоку отъ кристалловъ механически невозможно, поэтому, когда большая 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 чрезъ слой кристалловъ, обмываетъ ихъ, конечно нѣсколько растворяя ихъ съ поверхности; впусканіе пара прекращаютъ тогда, когда изъ подъ кожуха центрофуги выходитъ растворъ совершенно безцвѣтный.

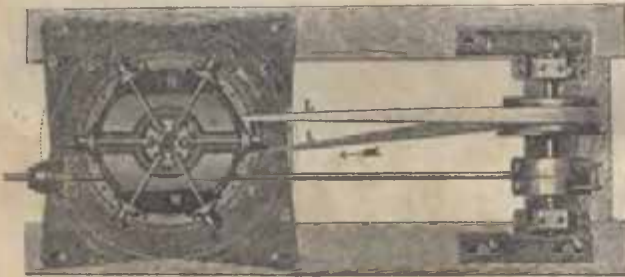


Рис. 183.

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 переворачивается нѣсколько разъ граблями; чаще, чтобы устранить ручную работу, сахаръ поступаетъ въ сушильный барабанъ Фальпмана, большого діаметра цилиндръ, медленно вращающійся; на его внутренней поверхности насажены рядами лопатки; сахаръ, поступая 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%.

Бѣлый песокъ, отсѣянный отъ комковъ, ссыпается въ мѣшки по 5 пудовъ каждый, которые для далекаго транспортированія или долгаго храненія иногда забиваются еще въ бочки.

Черезъ сито центрофуги вмѣстѣ съ междукристалльной жидкостью проносится 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 впускается паръ, частью растворяющій кристаллы, доброкачественность отека еще повышается; по мѣрѣ ея повышенія, оттекъ собирается въ отдѣльные резервуары, обыкновенно въ три; послѣдній (по времени) оттекъ (бѣлая патока), самый высокій по качеству, употребляется частью затѣмъ, какъ клерсъ для заливки слѣдующихъ центрофугъ, остальная же бѣлая патока, а также средній по качеству оттекъ берется вмѣстѣ съ сиропомъ въ слѣдующіе 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 отека 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, только меньшихъ размѣровъ) до 90—91 Бр. Уваренную патоку, называемую вторымъ утфелемъ, образуются ли въ ней при увариваніи кристаллы или нѣтъ, помѣщаютъ въ большіе желѣзные ящики, поставленные въ хорошо отопляемомъ помѣщеніи, причѣмъ въ теченіи 8—12 дней значительное количество сахара выкристаллизовывается изъ раствора; гораздо лучше вмѣсто того, чтобы выкристаллизовывать сахаръ въ ящикахъ, спустить второй утфель въ мѣшалку (такого-же устройства, какъ холодильникъ-мѣшалка для перваго утфеля) и оставить его тамъ медленно охлаждаться въ теченіи 3—4 сутокъ при постоянномъ перемѣшиваніи; сахара при этомъ выкристаллизовывается больше и выкристаллизовываніе 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 остается окруженнымъ сферой, лишенной уже сахара, влѣдствіе выдѣленія этого кристалла, между тѣмъ, какъ за этой сферой патока содержитъ достаточно сахара въ растворѣ, чтобы кристаллъ, попавшій сюда, могъ увеличиваться; при перемѣшиваніи всей массы кристаллы приходятъ въ соприкосновеніе со всей патокой и растутъ гораздо быстрѣе. Изъ кристаллизационныхъ ящиковъ или изъ мѣшалокъ второй утфель подвергается обработкѣ на центрофугахъ, по

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 прошло 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. Оттекшую при центрофугированіи желтаго сахара патоку, если ея доброкачественность не ниже 60 можно еще разъ уварить и спустить въ кристаллизаціонные 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 уже почти невозможно и такую патоку, называемую черной или кормовой, употребляютъ 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, подъ названіемъ сахарнаго песка, въ томъ видѣ, въ какомъ онъ получается на свекло-сахарномъ заводѣ, т. е. съ содержаніемъ сахарозы 99,6—99,8% и слѣдовательно съ примѣсью 0,1—0,4% постороннихъ веществъ, придающихъ ему слегка желтоватый цвѣтъ, непріятный запахъ и привкусъ, большая же часть такого сахара подвергается очищенію на особыхъ—сахарорафинадныхъ заводахъ. Цѣль рафинировки—удаленіе изъ сахара всѣхъ постороннихъ веществъ и приданіе ему опредѣленнаго вишняго вида. Въ Россіи большая часть рафинада вырабатывается въ видѣ коническихъ головъ, распиливаніемъ и дробленіемъ которыхъ получается кусковый или пыльный сахаръ.

Рафинировка начинается съ того, что сахарный песокъ растворяется въ возможно чистой отъ органическихъ и минеральныхъ примѣсей водѣ (часто въ конденсаціонной водѣ изъ дагрѣвныхъ трубокъ и змѣевинокъ); 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 самыхъ важныхъ операцій, ею достигается кромѣ удаленія изъ раствора солей, обезцвѣчиваніе сиропа и удаленіе изъ него щелочности, влияющей 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 большей 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 придачія ему бѣлаго цвѣта въ аппаратъ прибавляется немного ультрамарина.

Сваренный утфель разливается въ коническія желѣзныя, покрытыя изнутри полудой формы; на остромъ концѣ формы сдѣлано отверстіе, плотно запираемое штопкой. Формы устанавливаются въ стакахахъ, ихъ поддерживающихъ, острымъ концомъ внизъ; въ формахъ утфель медленно охлаждается до 37—40°Ц., при этомъ происходитъ выкристаллизовываніе изъ сиропа массы мелкихъ кристалликовъ сахара, связывающихъ между собой раньше полученные въ аппаратѣ большихъ размѣровъ кристаллы, вслѣдствіе чего масса изъ полужидкой дѣлается твердой. Для того, чтобы остываніе шло совершенно равномернo и чтобы вся масса головы была бы совершенно однородна, время отъ времени отскребають 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°Ц.), производится удаленіе изъ сахарной головы междукристалльной жидкости, въ растворѣ которой находится и весь несахаръ, бывшій въ сиропѣ; для этого вынимають изъ носка формы штопку и когда нѣкоторое количество междукристалльной жидкости стечетъ, на дно головки наливають опредѣленное количество клерса—чистаго раствора сахара, насыщеннаго для температуры 37°Ц., при которой производится операція заливки или, какъ говорятъ, покрытки клерсомъ. Насыщенный растворъ сахара, проходя черезъ массу головки съ той же температурой, не растворяетъ сахара и не выдѣляетъ поваго изъ раствора, а только вытѣняетъ изъ головы междукристалльную жидкость и обмываетъ кристаллы. Заливка опредѣленнаго 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 выцута штопка и заслѣ нервыхъ заливокъ клерса вытекаетъ патока желтоватаго цвѣта, затѣмъ она дѣлается все чище; эту стекающую патоку собирають 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, выцутыя изъ формъ, помѣщаютъ на столы или полки сушильни—помѣщенія съ хорошей вентиляціей и хорошо отапливаемого; высушиваніе начинается при невысокой температурѣ и только для черезъ 3—4 доводятъ и до 55°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 могли бы высохнуть неравномернo по всей толщѣ и пожелтѣть съ поверхности.

Такое сильно замедляющее работу и дорого стоящее высушиваніе 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 (нутшъ-аппаратъ); когда возможное количество сиропа будетъ удалено изъ головы, высушиваніе затѣмъ нѣсколько ускорится.

Въ настоящее время на рафинадныхъ заводахъ почти повсюду стали примѣнять ускоренное высушиваніе, дающее возможность высушивать головы въ 20—30 часовъ; одни достигаютъ этого тѣмъ, что чрезъ головы производится протягиваніе (разрѣженіемъ или пагнетаніемъ) нагрѣтаго предварительно до 50—60°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°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°Ц. головъ быстро удаляется и онѣ высыхаютъ въ 10—12 часовъ.

Послѣ высушиванія головы медленно охлаждаются, на особыхъ столахъ обрѣзывается ровно донышко и затѣмъ отсортированныя головы заворачиваются въ бумагу. При сортировкѣ поступающія въ бракъ не совсѣмъ или неравномѣрно 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.

Распиливаніе конусообразныхъ головъ на куски даетъ много мелочи и неправильной формы кусковъ, во избѣжаніе чего, для изготовленія кусочнаго сахара, utfель заливается не въ конусообразныя формы, а въ формы въ видѣ рамъ, съ перегородками внутри, откуда сахаръ получается въ видѣ плитокъ или брусковъ. Изготавлиется еще кусочный 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.

Получающіяся 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 образование изъ нея кристалловъ уже невозможно. Изъ 100 частей песка, поступившаго на рафинировку, заключавашаго сахара 99,8%, получается сахара въ видѣ рафинада 97,74%
остается сахара въ патоку 0,86%
теряется сахара въ фильтрахъ 0,62%
теряется сахара въ видѣ пыли, разлагается
отъ нагрѣванія и т. д. 0,52%

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% по вѣсу

переработанной свеклы и такъ какъ она содержитъ 45—50% сахара, то въ ней остается около $\frac{1}{10}$ всего сахара, заключающагося въ свеклѣ. Составъ патоки въ среднемъ таковъ: сахара 45—50%, несахара 35—30%, воды—20%; изъ 30% несахара 20% органическаго несахара (1,9% азота), 10% минеральнаго несахара (5,5% кали); органическій несахаръ заключаетъ въ себѣ: бетанинъ, аспарагиновую и глютаминовую кислоты, лейцинъ, тирозинъ, бѣлковыя вещества, арабиновую кислоту, декстринъ и рядъ неизслѣдованныхъ 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 Дюбреномъ и называется *осмосомъ*; нагрѣтая патока приводится въ соприкосновеніе съ 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 сѣрниокислыя щелочи), затѣмъ будутъ диффундировать (нѣсколько медленнѣе) сахаръ и нѣкоторыя соли; арабиновокислыя соли, декстранъ 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 единицъ; тогда дальнѣйшій осмозъ прекращается, лишняя части солей патока уваривается въ вакуумъ аппарата 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 невыгодно, такъ какъ получается слишкомъ разбавленный растворъ сахара и будетъ очень дорого стоить выпариваніе такого слабаго раствора, поэтому патока послѣ двухкратнаго осмозированія и выкристаллизовыванія сахара утилизируется или какъ кормовое средство, или перекуривается на спиртъ. Изъ 100 кгр. патоки можно получить при двукратномъ осмозированіи 18—22 кгр. сахара (съ поляризацией 93—94), т. е. менѣе половины всего заключающагося въ патоку сахара. Полученную при осмозѣ патоки 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 1887/88—84100 тоннъ), такъ какъ другіе способы выдѣленія сахара изъ патоки болѣе удобны и выгодны.

Приборъ для осмозирования патоки—*осможенъ*—устроенъ подобно фильтрпрессамъ, онъ состоитъ изъ большого числа деревянныхъ рамъ (рис. 184) съ перегородками внутри; рамы обматываются толстыми нитками, чтобы не мялись и не прогибались листы пергаментной бумаги, которые прокладываются между рамами и зажимаются брусками, составляющими

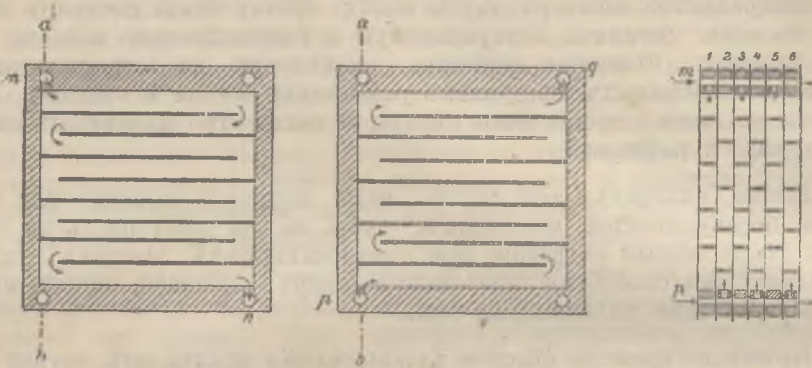


Рис. 184.

раму; когда рамы прижаты одна къ другой, внутри нихъ образуется рядъ камеръ (рис. 184—*a, b*); подогрѣтая патока вступаетъ въ собранный и свинцовый 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°C, патока до 80—85°C; 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 году Шейблеромъ и названъ имъ—*элюцией*; подвергнутый затѣмъ различнымъ измѣненіямъ и усовершенствованіямъ Зейфертомъ, Эйфельдомъ, Маури и др., способъ этотъ приобрѣлъ въ 70-хъ годахъ значительное распространеніе въ Германіи, но теперь тоже выходитъ изъ практики; въ Германіи въ 18^{97/98} году по способу элюціи переработано 9300 тоннъ патоки, въ 18^{87/88} году—88300 тоннъ; въ Россіи недавно еще элюція была на четырехъ заводахъ, въ настоящее 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 элюціи готовится смѣшеніемъ патоки съ тонко размолотой негашеной известью, при чемъ извести берется 3 частицы на 1 частицу сахара, заключающагося въ патокѣ; 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 трисаха-

рата патока съ известью смѣшивается въ желѣзномъ цилиндрѣ съ мѣшалкамъ, тамъ происходитъ и реакція извести съ сахаромъ и паточная известь выходитъ изъ прибора уже въ видѣ небольшихъ пористыхъ кусочковъ. Существуяютъ также способы получения 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 денатурированномъ прибавленіемъ 10° метилового спирта); при дѣйствіи спирта на паточную известь переходятъ въ растворъ щелочныя соли минеральныхъ и органическихъ кислотъ, а также кальціевыя соли уксуеной, аспарагиновой, глютаминовой и другихъ кислотъ и бетаинъ; растворяются въ спиртѣ и сахараты щелочей, вслѣдствіе чего переходить въ растворъ и теряется въ видѣ этихъ сахаратовъ часть сахара; известковыя соли арабиновой, глюциновой и другихъ кислотъ и большая часть красящихъ веществъ въ спиртѣ не растворяются и остаются, слѣдовательно, съ сахаромъ. 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 диффузіи; выщелоченный известковый сахаратъ подвергается въ самомъ элюторѣ или особомъ котлѣ обработкѣ паромъ для отгонки задержавшагося въ кускахъ и между ними спирта, распутившіеся при этомъ (отъ скопденсировавшейся изъ пара воды) сахараты,—жидкость 30—40 Бр., перекачивается въ дефекаціонныя 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 элюціей можно добыть 30—35 кгр. сахара; потеря спирта, несмотря на всѣ предосторожности на 100 кгр. патоки будетъ около 3,5° Тр.

Гораздо большимъ распространеніемъ и за границей и въ Россіи пользуется способъ выдѣленія сахара изъ патоки, выработанный Steffen'омъ и названный имъ *сепарацией*; этотъ способъ основанъ на наблюденіи Steffen'a, 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 перемѣшиваніемъ и охлажденіемъ раствора не давать подняться температурѣ, то сахаръ выдѣляется въ осадокъ известковаго сахарата, который безъ разложенія можетъ промываться холодной водой. При работѣ этимъ способомъ Steffen'a патоку разводятъ въ водѣ до 10—12 Бр., т. е. до 6—7° сахара въ растворѣ; такой растворъ помѣщается въ холодильникъ—приборѣ, 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 посаженными на него лопастями, какъ у пароводнаго вала; онъ служитъ для постояннаго перемѣшиванія жидкости. Когда растворъ патоки приметъ температуру охлаждающей воды (15—20°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 таких условиях работы большая часть сахара выдѣлится въ видѣ нерастворимаго сахарата 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—90% по вѣсу патоки; известь должна быть очень хорошаго качества, тщательно обожжена, измельчена и отсѣена. Изъ холодильника жидкость вмѣстѣ съ осадкомъ забирается насосомъ и гонится на фильтрпрессы, гдѣ осадокъ сахарата 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 сахарата не хватало бы углекислоты, добываемой на сахарномъ заводѣ, то тогда въ сатураціонные котлы можно было бы прибавлять только такое количество сахарата, для разложенія котораго безъ задержки въ работѣ хватало бы углекислоты, а остальной сахаратъ можно смѣшать съ нагрѣтымъ на 70°C 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% изъ всего сахара, заключающагося въ патоцѣ. Въ растворѣ при осажденіи сахара известью остается 0,5—0,8% сахара, а такъ какъ этого раствора, отдѣляемаго на фильтрпрессахъ отъ сахарата, получается въ 7—9 разъ больше взятой въ работу патоки, то и потеря сахара достигаетъ 8% отъ всего сахара, заключеннаго въ патоцѣ. Къ недостаткамъ этого способа нужно отнести потерю всего несахара, калийныя соли котораго было бы очень желательно получать; при сепараціи весь несахаръ получается въ такомъ разбавленномъ растворѣ, что выпариваніе такъ называемыхъ «щелоковъ» не можетъ окупаться.

Стронціановый способъ выдѣленія сахара изъ патоки былъ выработанъ Флейшеромъ на нѣмецкомъ сахарномъ заводѣ—Dessaу и затѣмъ независимо былъ предложенъ Шейблеромъ. Гидратъ окиси стронція образуетъ съ сахарозой въ горячемъ растворѣ нерастворимый бистронціевый сахаратъ $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$, 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 сахарата $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$; моностронціевый сахаратъ, растворимый въ водѣ, легко даетъ пересыщенные растворы, изъ которыхъ при стояніи на холоду или перемѣшиваніи гидратъ окиси стронція выдѣляется въ видѣ кристаллическихъ сростковъ, 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 стоитъ довольно дорого.

Окись стронція получается прокаливаніемъ стронціанита, природной углекислой соли стронція, добываемой въ Вестфаліи; кромѣ того въ Сициліи имѣются залежи целестина—сѣрниокислаго стронція; онъ переводится въ углекислую соль или кипяченіемъ съ содой, причемъ побочно получается Na_2SO_4 , или целестинъ прокаливается съ углемъ, а изъ получающагося SrS въ растворѣ углекислота осаждаетъ $SrCO_3$.

Измельченный SrCO_3 перемѣшивается съ смолой и опилками, пресуется въ формѣ кирпичиковъ и обжигается въ круглыхъ камерныхъ печахъ Мендгейма при температурѣ бѣлаго каленія; опилки помогаютъ при формованіи и при обжигѣ, образуя сгорающую окись углерода.

Углекислый стронцій разлагается гораздо труднѣе, чѣмъ углекислый кальцій, нужна болѣе высокая температура, почему обыкновенныя известковообжигательныя печи непригодны; обжиганіе производится въ печахъ Мендгейма или Данненберга; вынутая изъ печи масса, кромѣ SrO заключаетъ въ себѣ всегда нѣкоторое количество неразложившагося SrCO_3 , силикатовъ и другихъ примѣсей. Масса эта въ желѣзномъ, медленно вращающемся барабанѣ обрабатывается водой, SrO растворяется въ ней, насыщенный растворъ сливается въ желѣзные ящики, гдѣ и выкристаллизовывается гидратъ окиси стронція; нерастворившійся въ водѣ остатокъ подвергается методическому выщелачиванію 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°C . — 8,0 частей.

50° » — 5,8 »

20° » — 1,8 »

Для выдѣленія сахара изъ патоки въ видѣ бистронціаната, въ котлѣ, снабженномъ мѣшалкой и змѣвикомъ для нагрѣванія, растворъ бѣлаго стронція доводится до кипѣнія 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 отношеніи растворъ, послѣ осажденія всего сахара въ видѣ нерастворимаго сахарата, будетъ содержать еще 120—130 гр. гидрата окиси стронція въ литрѣ; осажденіе сахара при

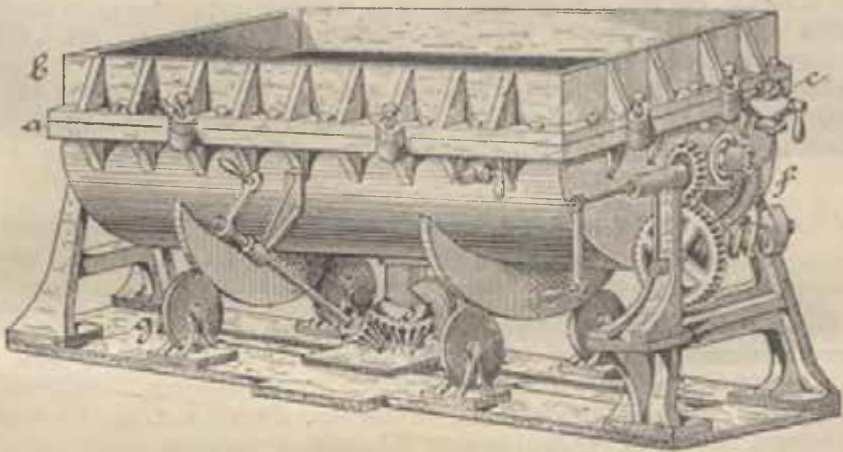


Рис. 185.

этихъ условіяхъ довольно полное, въ растворѣ остается сахара не больше 0,2—0,5%. По окончаніи осажденія сахарата жидкость съ осадкомъ спускается изъ котловъ по желобамъ, снабженнымъ шнеками для передвиженія массы и двойными стѣбками, между которыми пропускается паръ для нагрѣванія передаваемой по желобамъ массы; масса передается на

фильтръ для отдѣленія осадка отъ жидкости; эта операція производится на особыхъ фильтрахъ, представляющихъ собой большой полуцилиндръ, (рис. 185) покрывающійся сверху желѣзнымъ съ проштампованными отверстіями 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 разряженіе для ускоренія фильтрованія; весь фильтръ можетъ при помощи роликовъ *g* и зубчатыхъ колесъ наклоняться, для образованія равномерной толщины осадка на полотнѣ, при удаленіи 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 песахаръ и значительныя количества стронціана спускаютъ въ резервуары, гдѣ по охлажденіи значительная часть стронціана выкристаллизовывается; кристаллы отдѣляютъ отъ жидкости, а послѣднюю подвергаютъ сатураціи углекислотой, при чемъ весь стронцій получается въ видѣ SrCO_3 ; его отдѣляютъ на фильтрпрессахъ отъ жидкости и онъ затѣмъ подвергается обжиганію, жидкость же, содержащая весь песахаръ можетъ быть переработана на калиевыя соли. Промытый на фильтрѣ сахаратъ размѣщается въ небольшіе желѣзные ящики, обливается холодной водой и затѣмъ ящики перевозятся въ холодильное помѣщеніе завода, гдѣ при помощи вдунанія охлажденнаго воздуха температура поддерживается не выше 10°C.; ящики съ сахаратомъ остаются тамъ 30—40 часовъ. При этой температурѣ сахаратъ разлагается и около $\frac{2}{3}$ стронціана выдѣляется въ кристаллахъ, $\frac{1}{3}$ его остается съ сахаромъ въ растврѣ; кристаллы отдѣляютъ отъ раствора на центрофугахъ, растворъ затѣмъ подвергается сатураціи углекислотой до нейтральной реакціи, а SrCO_3 отдѣляется на фильтрпрессахъ отъ раствора сахара, имѣющаго доброкачественность 96—99. Такой растворъ обыкновенно перерабатывается прямо на рафинадъ. Иногда сахаръ, полученный при помощи стронціана, заключаетъ примѣсь рафинозы, которая также осаждается стронціаномъ; эта примѣсь повышаетъ поляризацию и вліяетъ на кристаллизацию сахара, кристаллы получаются очень мелкіе. Стронціановый 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, растетъ отъ 2 до 6 метровъ и діаметромъ 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 пещезли, 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 1898/99 г. — 2.973.000 тоннъ.

По содержанію сахара и чистотѣ сока сахарный тростникъ стоитъ выше наилучшихъ сортовъ сахарной свеклы; съ одного гектара сахарнаго тростника можно получить вдвое больше сахара, чѣмъ съ гектара

свеклы; кромѣ того дальнѣйшее культурное улучшение сахарнаго тростника считается вполне возможнымъ. Тѣмъ не менѣ нечего опасаться, чтобы сахарный тростникъ могъ угрожать свеклосахарному производству въ Европѣ, такъ какъ европейскія культурныя страны обладаютъ громаднымъ запасомъ интеллигентныхъ силъ, превосходными техническими приспособленіями, многочисленными и прекрасно устроенными путями сообщенія и дешевымъ топливомъ, чего часто недостаетъ въ тропическихъ странахъ. Кромѣ того добываніе сока изъ сахарнаго тростника представляетъ извѣстныя затрудненія: сокъ содержитъ въ себѣ нѣкоторыя количества инвертнаго сахара и очень легко подвергается порчѣ при той температурѣ, которая существуетъ подъ тропиками.

Большая часть мелкихъ плантаторовъ Остъ- и Вестъ-Индіи и Южной Америки работаетъ по старому перациоальному способу съ помощью примитивныхъ „тростниковыхъ мельницъ“, которая даютъ возможность добыть всего 20—40% общаго количества сахара, содержащагося въ тростникѣ. Порѣзанный на куски тростникъ, по удаленіи поврежденныхъ, начавшихъ бродить, частей, отдавливается между деревянными, каменными или чугунными вальцами; послѣдніе дѣлаются полыми и могутъ быть обогрѣваемы паромъ. Около одной трети всего количества сахара остается неизвлеченной въ выжимкахъ, которая являются единственнымъ горючимъ матеріаломъ для выпарки сока.

Сокъ помѣщаютъ въ открытые, плоскіе желѣзные дефекаціонные котлы, прибавляютъ въ него немного извести (0.2—0.5% всего количества сока) и кипятятъ; реакція его при этомъ слабо щелочная. Большее количество извести даетъ сначала болѣе щелочную реакцію, но она затѣмъ при кипяченіи постепенно исчезаетъ вслѣдствіе образования кислотъ изъ находящагося въ сокѣ инвертнаго сахара и сокъ при этомъ сильно окрашивается. Собирающіеся на поверхности жидкости во время кипяченія пѣнистый осадокъ удаляютъ черпываніемъ. Послѣ того какъ сокъ выпаренъ до 25° Боле, кипяченіе прекращаютъ, даютъ отстояться и спускаютъ прозрачный сиропъ или въ подобные же, но меньшіе котлы, гдѣ и увариваютъ его до пробы на волосъ, или же (на большихъ фабрикахъ) въ вакуумъ аппаратъ, въ которомъ увариваютъ на кристаллъ. Отдѣленіе патоки отъ кристалла производится или давая потокъ стечь съ кристалловъ, или же на центрофугахъ.

Во многихъ странахъ впрочемъ, а именно на Явѣ, въ Гавайи, также въ Египтѣ, Аргентинѣ, Бразиліи, на островѣ Мавриціи и т. д., существуютъ уже большіе прекрасно устроенные заводы, которые работаютъ съ фильтрпрессами, центрофугами и выпарными аппаратами и даже по диффузионному способу, вполне аналогично тому, какъ это поставлено на европейскихъ свеклосахарныхъ заводахъ.

На Явѣ изъ 100 частей тростника при содержаніи сахара въ 14—18% добывается 10—самое большее 14 частей твердаго сахара; на Гавайи—13%, въ Египтѣ—10% сахара и 2,4% патоки; въ Бразиліи заводы, работающіе диффузионнымъ способомъ, добываютъ 12% сахара, работающіе же на мельницахъ—всего 5—8% сахара. Весьма высоко цѣнятся сахаръ изъ Демарары (Брит. Гвіана), точно также сортъ *мусковадо*, получаемый увариваніемъ въ открытыхъ котлахъ и богатый содержаніемъ карамели. Большіе сахарные заводы Англіи и Америки перерабатываютъ значительныя количества колониальнаго сахарнаго песку.

Весьма цѣнный продуктъ представляетъ собой патока изъ сахарнаго тростника, которая на ряду съ тростниковымъ сахаромъ (сахарозой) содержитъ большія количества инвертнаго сахара и ароматическихъ веществъ; ее охотно употребляютъ въ пищу. Если ее подвергнуть броженію и затѣмъ перегонкѣ, то получается *ромъ* и *арракъ*. Тростниковыя выжимки, содержащія значительныя количества сахара, по высушиваніи на солнцѣ, служатъ топливомъ, а зола ихъ, богатая содержаніемъ калия, идетъ на удобреніе.

Сахаръ изъ сорго, пальмъ и сахарнаго клена.

Сахарное сорго, *Sorghum saccharatum*, также принадлежащее къ семейству злаковъ, воздѣлывается въ большихъ количествахъ (въ видѣ опыта) въ Соединенныхъ Штатахъ. Но при переработкѣ сока изъ сорго встрѣчаются весьма крупныя затрудненія, такъ какъ въ немъ содержится такъ много несахара и инвертнаго сахара, что выходъ кристаллическаго сахара очень не великъ; такъ напримѣръ, утфеъ изъ него содержалъ 53,5% сахарозы, 13,6% инвертнаго сахара, 5,1% органическаго несахара, 4,7% золы и 23,1% воды. Несмотря на энергичную поддержку со стороны правительства, опыты дали неблаго-

пріятные результаты, вслѣдствіе чего въ настоящее время тамъ переходятъ къ культурѣ 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 теченіи 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 30.000 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—3,5% сахара (почти исключительно сахарозу) и идетъ въ употребленіе большей частью въ видѣ сиропа.

Крахмалъ и виноградный сахаръ (глюкоза).

Литт.: *Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke, 1897.*—*Saare, die Stärke-Industrie in den Vereinigten Staaten, 1896.*—*Otto-Birnbaum, Fabrikation der Stärke, des Stärkezuckers, des Dextrins und das Brotbacken. 1886.*—Я. *Никитинский, 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 мукѣ зерновыхъ хлѣбовъ, въ ячменѣ кромѣ того для приготвленія пива, а въ картофелѣ и ржи для выкуриванія спирта. Для другихъ цѣлей зерна крахмала выдѣляются и онъ употребляется тогда въ чистомъ видѣ.

Въ Европѣ важнѣйшимъ сырымъ матеріаломъ для добыванія крахмала является картофель, дающій самый дешевый крахмалъ; кромѣ его перерабатываются на крахмалъ пшеница, маисъ и рисъ. Соединенные Штаты добываютъ по большей части крахмалъ изъ маиса; въ тропическихъ странахъ крахмалъ добывается изъ корней маниока и изъ стволовъ саговой пальмы.

Большинство крахмальныхъ заводовъ представляютъ собой „сельскохозяйственные“ заводы, которые устраиваются въ небольшихъ размѣрахъ сельскими хозяевами для переработки своего собственного 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, работающих круглый годъ.

Заарѣ оцѣнивать 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 „	227—338,000 „
Винограднаго сахара . . .	35,000— 40,000 тоннъ.	200—300,000 тоннъ.
Декстрина	15,000— 18,000 „	2 — 5,000 „

Въ Россіи въ 1895 году существовало 189 заводовъ, вырабатывающихъ крахмалъ 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, выдренныхъ въ клѣткахъ растений. Въ картофели (разрѣзъ на рис. 186) 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



Рис. 186.

около центрального ядра. Картофельный крахмалъ образуетъ самыя большія зерна (рис. 187) отъ 0,05 до 0,09 миллим. въ діаметрѣ, ясно слоистаго строенія съ эксцентрическимъ ядрышкомъ. Въ несозрѣвшемъ картофелѣ зерна крахмала значительно меньше. Зерна пшеничнаго крахмала (рис. 188) мельче, по большей части 0,02—0,03 миллим. въ діаметрѣ, круглыя линзообразныя, ядрышко по срединѣ, слоистость менѣе замѣтна. Въмѣстѣ съ такими зернами встрѣчаются болѣе мелкіе, въ 0,002—



Рис. 187.

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. 189) 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 (а), а въ высушенныхъ — звѣздообразная центральная пустота (В). Рисовый крахмалъ (рис. 190) представляетъ 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; самыя мелкія зернышки даетъ крахмалъ изъ проса.

О природѣ крахмальныхъ зеренъ существуютъ самыя противоположныя мнѣнія. По наиболѣе старымъ воззрѣніямъ (Негели) центральное ядрышко окружено целлюлозой и зерно



Рис. 188.

растеть, вслѣдствіе наслоеній крахмала отъ центра къ наружи. По болѣе правильному позднѣйшему взгляду (А. Мейеръ) крахмальное зернышко представляетъ 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—представляетъ составъ крахмала т. е. $C_6H_{10}O_5$, частичный вѣсъ котораго неизвѣстенъ; вѣроятно онъ очень великъ.

Крахмальные зерна не изменяются от действия холодной воды, в горячей водѣ они разбухаютъ и потомъ распускаются, превращаясь въ концѣ концовъ въ болѣе или менѣе густой крахмальный клейстеръ.

Температура клейстеризации картофельнаго крахмала лежитъ между 60 и 65°С., крахмала зерновыхъ хлѣбовъ 65—80°. Крахмальный клейстеръ содержитъ крахмалъ въ формѣ (состояніи), которая находится на границѣ растворенія и выпаденія изъ раствора;

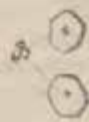
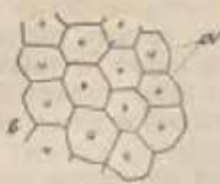


Рис. 189.

Рис. 190.

черезъ пористый бумажный фильтръ можно изъ жидкаго крахмального клейстера отфильтровать нѣкоторое количество прозрачнаго крахмального раствора.

Если клейстеръ нагрѣтъ подѣ давленіемъ въ 3 атм., то получается растворъ, сильно вращающій вправо $[\alpha]_D = +198^\circ$, и іоднымъ растворомъ окрашивающійся въ синій цвѣтъ. Алкоголь выдѣляетъ изъ такого раствора «растворимый» крахмалъ, въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка, не вновь 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 на примѣръ, діастаза; гидролизъ состоитъ въ распаденіи большихъ молекулъ на меньшія при одновременномъ присоединеніи воды. Конечнымъ продуктомъ гидролиза крахмала является d-глюкоза (декстроза), называемая въ техникѣ 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 «эритро-декстриномъ», такъ какъ съ іодомъ получается фіолетово-красное окрашивание; при дальнѣйшемъ гидролизѣ изъ эритро-декстриновъ получаютъ «хро-декстрины», не дающіе съ іодомъ окрашивания, вмѣстѣ съ постепеннымъ упрощеніемъ частицы увеличиваются растворимостію 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; целлюлоза 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.

К а р т о ф е л ь н ы й к р а х м а л ь.

Картофель, клубни растенія *Solanum tuberosum*, ввезенъ Ф. Драке въ 1565 году изъ Америки въ Англiю и уже съ конца прошлаго столѣтiя получилъ громадное распространенiе во всей Европѣ. Причиной этого распространенiя нужно считать нетребовательность картофеля по отношенiю къ климату и почвѣ и большая урожайность. Въ Россiи въ 1895 году картофелемъ было занято 2.154.438 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 являются цѣлый рядъ грибковъ, обуславливающихъ болѣзни картофеля; между ними наиболѣе распространены «сухая» и «мокрая гниль».

Собранный картофель быстро теряетъ въ вѣсѣ, вслѣдствiе испаренiя воды; потерявши извѣстное количество воды, картофель начинаетъ быстро портиться, кромѣ того въ клубняхъ постоянно уменьшается количество углеводовъ, вслѣдствiе процессовъ окисленiя (дыханiя); 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 замерзшiй и потомъ оттаявшiй картофель подвергается очень быстро разложенiю. Проростанiе картофеля сопровождается сильной убылью крахмала; въ росткахъ картофеля часто, кромѣ того, содержитсяъ ядовитый глюкозидъ соланинъ. Составъ картофеля въ среднемъ слѣдующiй:

Крахмала	18,5%
Сахара и декстрина	1,5 »
Азотистыхъ веществъ	2,0 »
Клѣтчатки	0,8 »
Жировъ	0,2 »
Зола (много калия)	1,0 »

Всего твердыхъ веществъ 24,0%

Содержанiе крахмала въ картофелѣ колеблется между 16—22%. Систематическимъ подборомъ наиболѣе богатыхъ крахмаломъ сортовъ и экземпляровъ картофеля удается получать картофель все съ большимъ и большимъ содержанiемъ крахмала.

Испытанiе картофеля на содержанiе крахмала сводится къ опредѣленiю его удѣльнаго вѣса картофельными вѣсами Феска или Рейманна.

Удѣльный вѣсъ приблизительно пропорционаленъ количеству содержаемаго картофелемъ крахмала, т. е. общему количеству углеводовъ; по таблицѣ Беренда и Моргена.

Удѣльн. вѣсъ.	Крахмала.	Удѣльн. 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 значенiе 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 мелких крахмальных зеренъ, а большой или гнилой картофель сильно затрудняетъ отдѣленіе крахмала.

Картофель, перерабатываемый на крахмалъ, промывается въ вращающихся сѣтчатыхъ барабанахъ съ кулачными валами. Затѣмъ картофель измельчается на особыхъ теркахъ. Одна изъ такихъ картофельныхъ терокъ изображена на рис. 191. На горизонтальной оси *w* вращается барабанъ *t*, поверхности котораго густо усажена отдѣльными полосками стали *s*, имѣющими зубья, какъ у пилы. Вымытый картофель насыпается въ воронку *x*, увлекается вращающимся барабаномъ по направлению стрѣлки и прижимается деревянной колодкой *g* къ пильной поверхности; изъ трубки *b* льется вода. Послѣ того, какъ образованшееся 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 мезга 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 во внутрь его постоянно льется вода изъ центральной трубы. Въ щеточномъ цилиндрѣ Феска, длинномъ 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 неразорванными, то послѣ перваго промыванія, не прошедшая черезъ сито, кашка идетъ на вторичное измельченіе 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.

Для дальнѣйшей очистки плотный отсѣвшій осадокъ крахмала снова разбалтываютъ въ особыхъ чанахъ съ водою и сливаютъ мутную воду послѣ отстоя. Операнія эта повто-

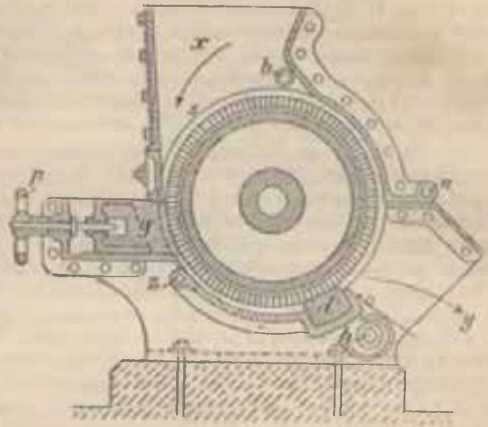


Рис. 191.

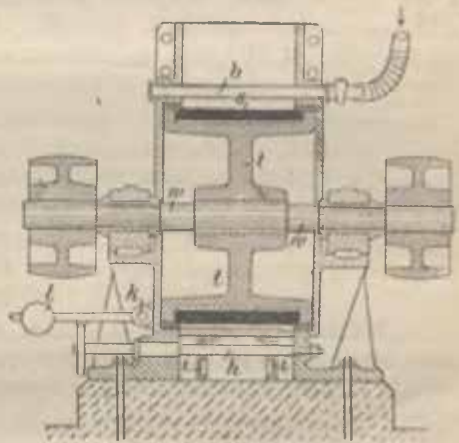


Рис. 192.

рается нѣсколько разъ; спустивъ послѣдній разъ воду, лопаткой снимаютъ верхніе слои осадка, заключающе 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 черезъ 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. Содержание воды, достигнуе въ хорошо отстоявшейся крахмальной массѣ 50%, понижается отжиманіемъ на центрофугахъ до 35%.

Оствшій на желобахъ и отдѣленный отъ чистаго крахмала въ отстойныхъ чанахъ, крахмалъ мелкозернистый—нечистый представляетъ второй сортъ крахмала. Самый мелкій крахмалъ уносится водой и очень долго и неполно 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 большая часть воды удалена, температуру доводятъ до 40°C.; крахмалъ, содержащій много воды, начинается при 40°C. разбухать. Другаго типа сушильни, называемыя механическими, представляютъ собой лежачіе цилиндры, въ которыхъ крахмалъ постоянно перемѣшивается вращающимися лопастями и черезъ весь приборъ просасывается нагрѣтый воздухъ. Высушиваютъ крахмалъ до 20% содержания 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 полковъ 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%, состоитъ главнымъ образомъ изъ крупныхъ зеренъ, представляющихъ собою почти чистый крахмалъ, съ примѣсью менѣе чѣмъ 0,5% золы, жировъ и азотистыхъ веществъ. Выходъ крахмала достигается 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 нерастворимыя составныя части картофеля. Мезга получается съ содержаніемъ почти 10% твердыхъ веществъ, изъ которыхъ:

5—6	%	крахмала.
2	%	целлюлозы.
0,8	%	азотистыхъ веществъ.

Мезга скармливается скоту въ смѣси съ жмыхами отъ маслосемяннаго производства или другимъ сухимъ кормомъ или иногда мезга пресуется и высушивается, какъ свекловичная рѣзка.

Соковая вода, содержащая много калиевыхъ солей, фосфорной кислоты и азотистыхъ соединений (100 частей картофеля содержатъ 0,6 K₂O, 0,2 P₂O₅, 0,25 N), употребляется для орошенія полей, чѣмъ достигается удобреніе ихъ и обезвреженіе самой воды.

П ш е н и ч ы й к р а х м а л ь.

Зерна пшеницы (*Triticum*) состоятъ изъ наружной оболочки, мучнистаго содержимаго и зародыша, какъ и ржаное зерно, представленное на (рис. 193). Оболочка состоитъ изъ двухъ слоевъ: наружной, жесткой плодовой оболочки и внутренней оболочки. Мучнистое содержимое (эндосперма) содержитъ снаружы слой клейковины *b*; угловатыя клѣточки этого

слоя наполнены азотсодержащей зернистой клейковиной. Клейковина состоит по Ритгаузену из пяти различных растворимых и нерастворимых белковых веществ и дает с водою сѣрую клейкую массу, по

высушиваніи дающую роговидное, нерастворимое въ водѣ тѣло. Большую часть (внутреннюю) эндоспермы составляютъ наполненные крахмальными зернышками клѣточки. Зародышъ *d* состоитъ изъ корневого зародыша (*radicula*) *e*, листового зачатка *f* (*plumula*) и



4:10

Рис. 193.

зародышевой оболочки щитка (*cotyledon*).

Пшеничные зерна, какъ и вообще сѣмена зерновыхъ хлѣбовъ, гораздо бѣднѣе 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 ⁰ / ₀	68,5 ⁰ / ₀	76,5 ⁰ / ₀	(безъ оболочки
Клѣтчатки	2,5 »	2,5 »	0,6 »	до 80 ⁰ / ₀ , въ
Азотистыхъ веществъ	12,4 »	9,9 »	7,8 »	оболочкѣ
Жировъ	1,7 »	4,6 »	0,5 »	72—75 ⁰ / ₀).
Золы	1,8 »	1,5 »	1,4 »	
Всего сухихъ веществъ	84,4 ⁰ / ₀	87,0 ⁰ / ₀	86,8 ⁰ / ₀	

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 валахъ и полученная масса переводится въ чаны или цистерны для броженія. Туда же вливаютъ теплой воды, прибавляютъ „кислой воды“ отъ заранѣе перебродившей массы и оставляютъ стоять при 20—22°Ц. Сначала начинается спиртовое броженіе, переходящее затѣмъ въ молочно-кислое 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, вълѣдствіе 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, вълѣдствіе 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 къ наружи, 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.

Сѣрвато-желтоватый оттѣнокъ крахмала уничтожается (маскируется) прибавленіемъ незначительнаго количества ультрамарина.

Изъ 100 кгр. пшеницы выходитъ 45 кгр. крахмала воздушной сушки и 6—8 кгр. оскребокъ. 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, причемъ крахмалъ отмывается отъ клейковины, полученное крахмальное молоко подвергается очищенію на ситахъ, центрофугахъ и пр.; клейковина же, смѣшанная въ извѣстныхъ количествахъ съ мукой, идетъ для приготовления макароновъ и вермишели.

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); идетъ на добываніе крахмала 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 остойные 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 осаждаются болѣе или менѣе измѣненная клейковина, идущая въ продажу, какъ удобрение, содержащее около 15% N. Сточная воды употребляются для орошенія полей и луговъ.

Маисовый крахмалъ. Маисовыя зерна обыкновенно обрабатываются растворомъ сѣрнистой кислоты. Маисъ засыпается въ воду съ содержаніемъ $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ % 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 года въ значительныхъ количествахъ подъ названіемъ аррорута (*Arrow-root*). Одновременно въ Англии и Германіи появился *мангоковый* или *тапиоковый* крахмалъ, добываемый изъ тяжелыхъ (въ нѣсколько килограммовъ) корней маниоковаго кустарника, растущаго въ тропической Америкѣ и Остѣ-Индіи. Саговая пальма Индіи заключаетъ въ стволѣ крахмаль-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 мѣшки и нагрѣваніемъ въ намазанной масломъ ваннѣ. Обыкновенно зерновое «саго» получается изъ картофеляго 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 все 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 разбавленнаго борной кислотой, „глинцоваго крахмала“. 2) Апретировка 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 вышей клейкостью и держится дольше, чѣмъ картофельный крахмалъ; содержаніе соды и кислотъ понижаетъ клейкость. 5) При проклейкѣ бумаги клейстеръ примѣшивается къ смоламъ. 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 получаютъ сначала вещества высокаго сравнительно частичнаго вѣса—декстрины: окрашиваемые йодомъ въ красный цвѣтъ, эритродекстрины, потомъ ахродекстрины 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 распадаенія крахмала тѣмъ, что онъ не гидролизуется при дѣйствіи діастаза, а только при дѣйствіи кислотъ, и что онъ не подвергается броженію при дѣйствіи солода и дрожжей.

D-глюкоза, $C_6H_{12}O_6$, легко растворима въ водѣ и изъ нея кристаллизуется обыкновенно въ видѣ тонкихъ иглъ, съ одной частицей кристаллизационной 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 $[\alpha]_D^{20} = +52,5^{\circ}$, послѣ продолжительнаго стоянія. Свѣже приготовленные растворы показываютъ явленіе биротации. Глюкоза ображивается непосредственно всеми видами дрожжей и восстанавливаетъ щелочной растворъ мѣди. Нагрѣтая съ фенилгидразиномъ, $C_6H_5N_2H_3$, въ уксуснокисломъ растворѣ, глюкоза даетъ трудно растворимый желтый глюкозозонъ, $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$, 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 частицей воды въ тонкихъ иголкахъ, вращаетъ плоскость поляризованнаго луча сильно вправо, $(\alpha)_{20}^D = +137,0^\circ$ и обладаетъ слабымъ сладкимъ вкусомъ. Легко сбраживается пивными дрожжами, восстанавливаетъ щелочной растворъ мѣди, но слабѣе глюкозы и образуетъ съ фениль-гидразиномъ трудно растворимый, желтый мальтозазонъ, $C_{12}H_{20}O_9(N_2H-C_6H_5)_2$, вращающій плоскость поляризаціи вправо.

Изомальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$, еще не получена въ чистомъ видѣ и известна только въ растворахъ. Она получается въ довольно большихъ количествахъ при дѣйствіи 20—30-ти процентнаго раствора H_2SO_4 на глюкозу на холоду въ продолженіи нѣсколькихъ недѣль. Она не сбраживается пивными дрожжами, вращаетъ плоскость поляризаціи вправо $(\alpha)^D = +70^\circ$, восстанавливаетъ щелочной растворъ мѣди слабѣе мальтозы и образуетъ легко-растворимый изомальтозазонъ, вращающій плоскость поляризованнаго луча влѣво.

Осахариванье крахмала удобнѣе всего совершается минеральными кислотами. Гидролитическая способность, какъ и ихъ способность инвертировать сахаръ, пропорціональна ихъ химической энергій, которой соотвѣтствуетъ также и ихъ электропроводность. Если приравнять гидролитическую способность (силу) 1 эквивалента $HCl (=36,5 \text{ гр.}) = 100$, то сила одного эквивалента $H_2SO_4 (49 \text{ гр.}) = 73$, и 1 эквивалента $HNO_3 (63 \text{ гр.}) = 100$, въ то время какъ эта сила, напримѣръ, для молочной кислоты (90 гр.) едва = 1. Для осажариванія крахмала удобнѣе брать H_2SO_4 , потому что ее легче другихъ удалить потомъ изъ полученнаго продукта въ видѣ $CaSO_4$, при нейтрализаціи ея $CaCO_3$. Полный гидролизъ крахмала до глюкозы можно получить только въ сильно разведенныхъ растворахъ и нагрѣваніемъ въ теченіи долгаго времени, что не примѣнимо въ практикѣ. Въ практикѣ ведутъ осажариваніе крахмала въ болѣе крѣпкихъ растворахъ, почему оно не идетъ до конца и получаютъ виноградный сахаръ съ большимъ или меньшимъ содержаніемъ изомальтозы и глюкозина или не вполне осажареннаго обыкновеннаго декстрина.

Виноградный сахаръ получается или въ твердомъ кристаллическомъ видѣ, или въ видѣ сиропа (патоки): первый содержитъ преимущественно декстрозу, второй—преимущественно декстрины. Сырымъ, исходнымъ продуктомъ является исключительно сырой, «зеленый», картофельный крахмалъ, въ Америкѣ—маисовый крахмалъ. Раньше производили осажариваніе 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 приготовленія твердаго сахара, для приготовленія же сиропа идетъ соляная кислота, нейтрализуемая потомъ содой. Иногда осажариваютъ 0,5 процентнымъ растворомъ плавиковою кислоту, которую выдѣляютъ потомъ известью.

Твердый виноградный сахаръ. Крахмалъ разбалтывается 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 часовъ, кипяченіе прекращаютъ. Гораздо лучше и скорѣе совершается тотъ-же процессъ при нагрѣваніи крахмала съ кислотой въ закрытомъ котлѣ подъ давленіемъ 2,5—3 атмосферы. Затѣмъ сѣрная кислота удаляется прибавленіемъ изомолота въ порошокъ мѣла, осадокъ отдѣляется на фильтрпрессахъ. Для обезцвѣченія раствора его пропускаютъ черезъ костяной уголь.

Выпариваніе полученнаго раствора производится въ два пріема; выпариваютъ до 30 Боме (57°Бриксъ), вслѣдствіе обильнаго выдѣленія гипса въ открытыхъ выпарныхъ аппаратахъ: 30—50 U-образныхъ трубъ, положенныхъ горизонтально и соединенныхъ между собою, нагрѣваются 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 Б. (76—86°Бр). Выпущенный въ ванны сиропъ постепенно застываетъ послѣ того, какъ въ него бросаютъ 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 получения продукта болѣе чистаго, чѣмъ вышеуказанный, виноградный сахаръ подвергается прессованію подъ гидравлическимъ прессомъ, при чемъ сахаръ заворачивается 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 *эноглюкозой*, 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 Боме и, профильтровавъ такой растворъ черезъ ткань, сливаютъ въ ящики, расположенные въ хорошо отопляемомъ помѣщеніи. Когда масса сиропа приметъ температуру 35—40°Ц., въ ящики вбрасывается небольшое количество кристалловъ безводной глюкозы и вся масса сильно пережѣшивается, причемъ выкристаллизовывается глюкоза въ видѣ безводныхъ кристалловъ; кристаллы отдѣляются отъ между-кристалльной жидкости на центрофугахъ; иногда такаа безводная глюкоза выпускается въ видѣ сахарныхъ головъ. Она заключаетъ въ себѣ до 99% глюкозы, 0,6% золь и около 0,4% воды; междукристалльная жидкость идетъ на приготовленіе второго сорта фабриката, или идетъ на пивоваренные заводы, гдѣ примѣняется на приготовленіе зля.

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 нагрѣваютъ въ теченіи 1/2 часа въ мѣдномъ котлѣ при 2—2 1/2 ат. давленія до тѣхъ поръ, пока іодъ почти не перестанетъ давать краснаго окрашиванія. Точнѣе можно прослѣдить процессъ осаживанія посредствомъ щелочнаго раствора мѣди; процессъ этотъ даетъ около 50% пущеннаго въ обработку крахмала въ видѣ глюкозы. Растворъ нейтрализуютъ содой, при чемъ около 1/2% ея остается въ видѣ поваренной соли въ готовой патоцѣ, фильтруютъ черезъ костяной уголь (крунку), выпариваютъ на выпарныхъ аппаратахъ до густоты сиропа, фильтруютъ еще разъ черезъ костяной уголь и увариваютъ въ вакуумахъ до 40—42 Б. Такъ какъ продуктъ долженъ получаться совершенно безцвѣтнымъ, должна особенно заботливо производиться фильтрація черезъ уголь; производится она также, какъ и фильтрація при рафинированіи тростниковаго сахара.

Употребляется виноградный сахаръ въ кондитерскомъ дѣлѣ для приготовленія пряниковъ и конфетъ, патока идетъ на приготовленіе искусственнаго меда; фруктовая желе, засахаренные фрукты и ликеры приготавливаются также на патоцѣ. Способность крахмальной патоки не выкристаллизовываться даетъ ей въ кондитерскомъ дѣлѣ большія преимущества.

Сахарный кулеръ получается нагрѣваніемъ съ содой раствора винограднаго сахара, при пережѣшиваніи до 200°. При болѣе высокой температурѣ получаютъ горькіе продукты разложенія. Темнобурную 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, укуса, рома, соусовъ и т. п.

И н в е р т н ы й с а х а р ъ .

Инвертнымъ сахаромъ называется смѣсь равнаго числа молекулъ d-глюкозы и d-фруктозы, которая получается при «инверсіи» тростниковаго сахара посредствомъ разведенныхъ кислотъ, причемъ право-вращающій тростниковый сахаръ переходитъ въ лѣво-вращающій инвертный.

Фруктоза получается из инулина, лѣво-вращающаго сложнаго углевода, нагрѣваніемъ 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. Имѣеть сладкій вкусъ, слаще сахара. Кислотами переводится очень легко въ некристаллизующійся сиропъ и вращаетъ плоскость поляризаціи лѣво, сильнѣе, чѣмъ глюкоза вправо (α)₂₀^D = — (91,90 + 0,111 p)^o; уголъ вращенія сильно мѣняется съ измѣненіемъ температуры и концентраціей раствора. Хорошо ображивается дрожжами и сильно возстанавливаетъ 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 соку винограда, по большей части въ сопровожденіи большаго или меньшаго количества тростниковаго сахара. Виноградныя ягоды и сладкія вишни почти всегдѣ 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 (крупичатомъ) медѣ кристаллы состоятъ изъ чистой глюкозы. Если пчелы подкармливаются сахарозой или винограднымъ сахаромъ, то эти сорта сахаровъ неизмѣненными попадаютъ въ медъ.

Полученіе глюкозы или инвертнаго сахара изъ соковъ растений подобно полученію 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 всеми примѣсями; сухой остатокъ, называемый эногликозой, съ содержаніемъ сахара около 85%, употребляется для подслащиванія виноградныхъ суслъ.

Искусственный инвертный сахаръ готовится нагрѣваніемъ 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% содержаніи сахара, и представляетъ продажный продуктъ. Выпариваніе при производствѣ инвертнаго сахара не производится, вслѣдствіе его способности бурѣть при нагрѣваніи. 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% ароматическаго натурального меда, то полученную смѣсь невозможно отличить отъ натурального меда, такъ какъ натуральный медъ представляетъ много отличающихся одна отъ другой разновидностей по аромату.

Декстрины.

Декстрины представляютъ собою растворимыя, твердыя, аморфныя вещества, состава $n(C_6H_{10}O_5)$, H_2O , промежуточные продукты между крахмаломъ и глюкозой, образующіе съ водою сильно клейкіе растворы и употребляются въ большихъ количествахъ для замѣны дорогихъ сор-

товъ гумми—гумми-арабика, гумми-сенегала, индѣйскаго гумми, гумми-траганта, для намазыванія напр. почтовыхъ марокъ, этикетокъ, для за-густки красокъ и т. д. Передъ крахмаломъ имѣють то преимущество, что ихъ не нужно передъ употребленіемъ варить.

Различаютъ технически декстрины, «кислотный декстринь» и «под-жареный (красный) декстринь».

Кислый декстринь получается смѣшиваніемъ зеленого крахмала съ азотистой или соляной кислотой, 0,2 до 0,4 кгр. концентрированной водной кислоты на 100 кгр. крахмала, высушиваніемъ и нагрѣваніемъ въ откры-тыхъ чашкахъ въ пространствѣ, имѣющемъ температуру 150°, при чемъ кислоты улетаютъ. Для очень свѣтлаго декстрина нагрѣваніе производятъ 2—4, для темныхъ сортовъ 10—20 часовъ. Красный декстринь получа-ютъ 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 неиз-мѣннаго крахмала, нерастворимаго въ холодной водѣ; кислые декстрины могутъ содержать до 10% и болѣе глюкозы, что отражается на ихъ клей-кости въ отрицательную сторону. Для многихъ цѣлей, какъ, напримѣръ, при печатаніи, существованіе свободныхъ кислотъ даже полезно. Выше всего цѣнятся свѣтлые декстрины; лучшіе сорта растворяются, пропуска-ются черезъ костяной уголь и выпариваются до тѣхъ поръ, пока раз-литая тонкимъ слоемъ масса при затвердѣваніи не начнетъ растрески-ваться на мелкіе стекловидные кусочки, похожія по виду на гумми-арабикъ («кристаллическое гумми»). Картофельные декстрины нѣсколько пахучи, декстрины изъ маиса совершенно безъ запаха. Бумага, прокле-енная декстриномъ, дѣлается влажной въ сырую погоду, проклеенная гумми—нѣтъ.

Клѣтчатка, целлюлоза. Полученіе целлюлозы для бумажнаго производства.

Литт.: *Schubert*, Cellulosefabrikation, 1897.—*C. Hofmann*, Handbuch der Papierfabrikation, 1896—1898.—*Herzberg*, Papierprüfung. 1888.

Идущія для приготовленія тканей волокнистыя вещества, вслѣдствіе ихъ сравнительно высокой стоимости, могутъ идти 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 года начались попытки воспользоваться для производства бумаги волокнами соломы, различныхъ растений и волокнами дерева. Въ по-слѣднемъ, въ большей степени чѣмъ въ коноплѣ, льнѣ, джутѣ и дру-гихъ дающихъ волокно растеніяхъ, оболочка клѣточекъ отвердѣваетъ, вслѣд-ствіе отложенія инкрустирующихъ веществъ и отдѣльныя клѣточки плотно склеиваются между собою межкклѣточнымъ 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 пропариванію, но эти самые дешевые сорта массы, окрашены и не

могутъ идти для изготовленія плотной бумаги, такъ какъ волокна въ нихъ слишкомъ коротки, грубы и даже отбѣленные черезъ нѣкоторое время опять окрашиваются. Лигнинъ имѣетъ свойство при дѣйствіи прямого солнечнаго свѣта уже черезъ короткое время окрашиваться въ желтый, почти бурый цвѣтъ, то же происходитъ и въ слѣдствіе окисленія его даже и въ отсутствіи свѣта. Распознать лигнинъ въ бумагѣ можно, смачивая ее сначала растворомъ флороглюцина, а затѣмъ соляной кислотой, причемъ, при содержаніи лигнина бумага окрашивается въ пурпуровый цвѣтъ; растворъ солянокислаго анилина окрашиваетъ лигнинъ въ интенсивный желтый цвѣтъ.

Болѣе тонкая бѣлая бумага получается при удаленіи лигнина обработкой дерева химическими реагентами, мало дѣйствующими на клѣтчатку и разлагающими и растворяющими лигнинъ. Изъ всѣхъ пригодныхъ для этой цѣли реактивовъ, какъ-то азотная и другія крѣпкія кислоты, ѣдкихъ щелочей и др., наибольшее распространеніе получили ѣдкій натръ и растворъ двуѣристокальціевой соли.

Продуктъ, получаемый обработкой древесной массы ѣдкимъ натромъ, называютъ натроной целлюлозой, а получаемый обработкой двуѣристокислымъ кальціемъ—сульфитной целлюлозой.

Исходнымъ матеріаломъ для приготовленія целлюлозы служатъ породы хвойныхъ деревьевъ, особенно ель; рѣже нѣкоторыя породы лиственныхъ деревьевъ, такъ какъ волокна послѣднихъ болѣе коротки. Кромѣ того употребляется ржаная солома и эспарто изъ Испаніи и Алжира (называемая здѣсь альфой); послѣдняя больше всего перерабатывается въ Англии. Сырые матеріалы содержатъ по Мюллеру:

	Воды.	Раств. въ 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 выщелачиваніемъ амміакомъ лигнинъ и т. п. примѣси могутъ быть растворены и целлюлоза получится въ чистомъ видѣ. Обработка кислымъ ѣристокислымъ кальціемъ въ видѣ раствора въ 8° Б. при 110—140° дастъ меньше целлюлозы, почему для обработки соломенной массы употребляютъ по преимуществу ѣдкій натръ.

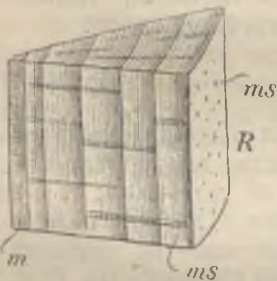


Рис. 194

центральные лучи.

Рис. 194 представляетъ разрѣзъ древеснаго ствола отъ коры R до центра; вертикальные цилиндрическіе слои представляютъ годовыя кольца, горизонтальныя линіи отъ центра къ периферіи представляютъ собою

Сульфитная целлюлоза.

Стволы ели очищаются отъ коры и измельчаются косо поставленными, вращающимися ножами въ кусочки, величиною въ орѣхъ, которые затѣмъ расщепляются по волокнамъ. Кусочки, послѣ отдѣленія сучковъ и т. п., помещаются въ большіе котлы, съ растворомъ кислаго ѣристокислаго кальція

съ иѣкоторымъ избыткомъ сѣрнистой кислоты и долгое время нагрѣваются паромъ подѣ давленіемъ иѣсколькихъ атмосферъ до тѣхъ поръ, пока лигнишъ не растворится и волокна не отдѣлятся другъ отъ друга.

Для полученія раствора сѣрнестокислога 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—30 метр. высоты и 2 метра въ діаметръ, покрытую внутри слоемъ каменугольной смолы и наполненную кусками известняка, поддерживаемаго колосниковой рѣшеткой; сверху льется вода, растворяющая сѣрнистую кислоту, дѣйствующую въ свою очередь на известь. При низкихъ башняхъ газы изъ печей пропускаютъ послѣдовательно черезъ иѣсколько башенъ и растворы заставляютъ сливаться тоже иѣсколько разъ, пока они не приобрѣтутъ надлежащей крѣпости. Испытаніе растворовъ производится посредствомъ опредѣленія удѣльнаго вѣса и содержанія сѣрнистой кислоты однимъ растворомъ; удѣльный вѣсъ долженъ быть 7° Б. 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 иѣкоторое количество сѣрнокислаго кальція; сѣрный ангидридъ образуется частью прямо въ прдуктахъ 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 сильно различный съ желѣзомъ коэффициентъ расширенія, скоро морщатся и трескаются.

Рис. 195 и 196 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. 195, 12,6 м. высотой, имѣетъ объемъ въ 195 куб. м. лежачій, рис. 196 при 12 м. длины, имѣетъ объемъ 120 куб. м. Люки А и В служатъ для загрузки и выгрузки матеріаловъ, отверстія d и h для наливанія и спуска щелоковъ, с, с—для впуска остраго пара, е—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 алюмишіевой бронзы, до температуры 115—130° при 2½—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—Кельнера, то

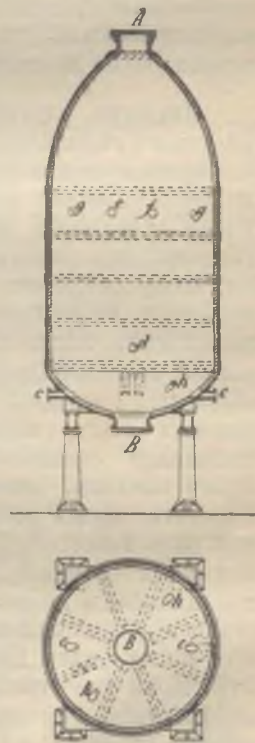


Рис. 195.

въ щелока пускается открытый паръ, разбавляющій щелока; въ этомъ случаѣ температура доводится до 140—150° при давленіи 4—6 атм. и операція оканчивается въ 12—20 часовъ. По способу Митчерлиха получается

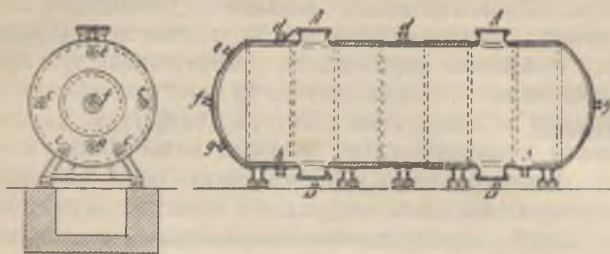


Рис. 196.

большой выходъ болѣе прочной целлюлозы, по Риттеру—Келльнеру работа происходитъ быстрое, клѣтчатка получается болѣе мягкой, но менѣе прочной. Многие 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 бурю конденсаціонную воду.

Окончаніе операціи узнается по качеству щелока, въ которомъ понижается содержаніе 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 однообразную кашлицу; склеивающій и дѣлающій волокна болѣе жесткими, лигнинъ удаленъ.

Лигнинъ, химическая природа котораго неизвѣстна, переходитъ подъ дѣйствіемъ сѣрнистокислаго кальція въ растворимое въ водѣ соединеніе. Это растворимое соединеніе называютъ лиггино-сѣрнистокислымъ кальціемъ; это аморфная клейкая масса, откуда сѣрнистая кислота не можетъ быть выдѣлена дѣйствіемъ другихъ кислотъ и не даетъ реакціи съ іоднымъ растворомъ; она разлагается при нагрѣваніи съ щелочами и восстанавливаетъ Фелингову жидкость. Какого либо примѣненія для этого соединенія до сихъ поръ не найдено; гипса при реакціи не образуется, такъ какъ не происходитъ окисленія сѣристой кислоты; даже наоборотъ, наблюдается реакція восстановления, такъ что происходитъ образованіе меркаптановъ и выдѣленіе свободной сѣры. Съ одной свободной сѣристой кислотой процессъ идетъ плохо, такъ какъ известъ необходима для образованія описаннаго соединенія съ лиггиномъ и для нейтрализаціи свободной сѣрной кислоты, которая, дѣйствуя на древесную массу, заставляетъ бы ее бурѣть, кромѣ того легче получать самые щелока, задерживая сѣрнстый газъ известью. Стекающіе отработавшіе щелока содержатъ кромѣ описанныхъ соединеній углеводы, именно ксилозу $C_5H_{10}O_5$, образующуюся изъ пентозанъ 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 осветленія, попадая въ рѣки, сильно портитъ воды.

Выгруженная изъ котловъ масса должна быть подвергнута операціямъ промыванія и очистки. Массу разминаютъ между дробильными вальцами, разщепляютъ 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 пакки, 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 бѣзильной извести въ свинцовыхъ голландерахъ безъ прибавки кислоты.

Выходъ целлюлозы достигаетъ изъ одного кубическаго метра ели, съ 70% содержанія твердыхъ веществъ, 120—160 кгр. целлюлозы воздушной суши (при нагрѣваніи прямымъ паромъ нѣсколько мѣѣе, 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.

Натронная целлюлоза. Уже въ 50-хъ годахъ солома подвергалась обработкѣ ѣдкимъ натромъ, а съ 1871 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°Боме долгое время подъ давленіемъ 6—10 атм. въ лежачихъ желѣзныхъ цилиндрахъ, обогрѣваемыхъ снаружи горячими газами топки. Ёдкій натръ легко растворяетъ древесину, причемъ разложеніе идетъ дальше, чѣмъ при кисломъ способѣ, сама клѣтчатка больше подвергается дѣйствию реактива и выходъ ея поэтому меньше. Иногда работу ведутъ съ нѣсколькими котлами, причемъ 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 въ вращающихся желѣзныхъ цилиндрахъ натровымъ щелокомъ и нагрѣвается въ котлѣ при 5 атм. давленія. Для переработки 1000 кгр. соломы требуется 2,5 куб. м. натроваго щелока съ общимъ содержаніемъ 150 кгр. ѣдкаго натра. Щелока употребляются здѣсь болѣе слабые и давленіе ниже, чѣмъ при обработкѣ дерева, подогрѣваніе ведется паромъ. По окончаніи варки красно-бурые щелока сливаются, целлюлоза подвергается въ котлѣ многократно выщелачиванію водою и затѣмъ поступаетъ въ спеціальныя аппараты для промывки и очистки. Назначенная въ производство солсама 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 бѣзильной известью.

Бурые отработанные щелока при натрономъ способѣ регенерируются; безъ регенерации производство было бы невыгодно. 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 операціи 10—20%, пополняются содой.

Совершенно одинаковое съ ѣдкимъ натромъ дѣйствіе на древесину и солому имѣетъ сѣрнистый натрій Na_2S , и на многихъ фабрикахъ работа идетъ не на содѣ, а на болѣе дешевомъ сульфатѣ, вслѣдствіе чего и получаемый продуктъ носитъ названіе „сульфатной целлюлозы“. Сульфатъ при кальцинированіи щелоковъ переходитъ отчасти въ Na_2S , 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. 197), исхожихъ на волокно хлопка, хотя гораздо болѣе короткихъ.

Рис. 198 представляетъ волокна ели, (различныхъ увеличеній (1 и 3) и поперечный разрѣзъ (2)); внутри они пусты, заострены съ обоихъ концовъ, и имѣютъ характерныя «окаймлен-



Рис. 197.

ныя поры», (рис. 184 (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

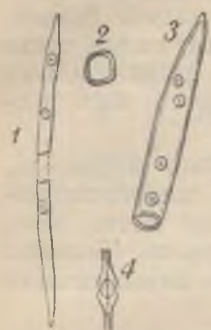


Рис. 198.

крѣпче, чѣмъ натронная; сульфитная клѣтчатка, полученная при непрямомъ нагрѣваніи паромъ и при низшей температурѣ обладаетъ большей крѣпостью, по зато и большей пористостью. Менѣе прочная и болѣе мягкая клѣтчатка, особенно коротко-волокистая 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; дешевѣе сорта бумаги для печатанія состоятъ по преимуществу изъ древесной целлюлозы; лучшіе сорта писчей бумаги получаютъ 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; самыя длинныя волокна нашихъ деревьевъ все же слишкомъ коротки для того, чтобы могли дать пряжу на прядильныхъ машинахъ.

Если сульфитную целлюлозу перемолоть тупыми ножами въ голандерѣ тончайшимъ образомъ, то изъ нея можетъ быть полученъ особый сортъ полупрозрачной бумаги, пергаментъ, совершенно схожій съ настоящимъ. Это извѣстная бумага, служащая для обертки. Дальнѣйшимъ измалываніемъ до полного разрушенія строенія, вывариваніемъ для удаленія пузырей воздуха и фильтраціей черезъ тонкія сита получаютъ кашицу, по высыханіи превращающуюся въ роговидную массу «Cellulith».

Целлюлоза отличается своей стойкостью по отношенію къ химическимъ реактивамъ и особенно хорошо она противостоитъ, въ противоположность волокнамъ животного происхожденія, разбавленнымъ ѣдкимъ щелочамъ на холоду. Разбавленныя минеральныя кислоты при доступѣ воздуха послѣ долгаго времени даютъ легко разрушающуюся гидроцеллюлозу, $C_{12}H_{22}O_{11}$, (причина истлѣванія бумаги и подѣлокъ изъ нея при попаданіи на нее кислотъ). При нагрѣваніи целлюлозы съ разбавленными сѣрной и соляной кислотой подъ давленіемъ 6—7 атм., целлюлоза даетъ почти половинное по вѣсу количество глюкозы, реакція, которою давно уже хотятъ воспользоваться для полученія спирта изъ дерева.

Если непроклеенную бумагу погрузить на короткое время въ сѣрную кислоту въ 50° Б. и затѣмъ хорошо отмыть кислоту, то получается очень похожій на животный пергаментъ „растительный“ пергаментъ, очень мелко пористая, даже въ влажномъ видѣ очень прочная бумага, волокна которой представляются сильно разбухшими и превращенными въ гидроцеллюлозу (?). Сорта различной плотности (крѣпости) служатъ, какъ шелковій, купорочный, осмотическій и толстый пергаментъ. Хлористый цинкъ производитъ дѣйствіе аналогичное дѣйствию сѣрной кислоты. Складывая нѣсколько обработанныхъ хлористымъ цинкомъ листовъ бумаги, получаютъ плотные крѣпкіе листы картона (Vulcanifiber), похожія на подошвенную кожу, мягкость которыхъ увеличивается пропитываніемъ ихъ глицериномъ; употребляется какъ прокладка, на клапаны насосовъ и какъ матеріалъ для изолированія.

Важной задачей представляется найти способъ растворять целлюлозу и въ такомъ видѣ формовать ее. Извѣстенъ, мало употребляемый въ технику, растворитель—Швейцеровъ реактивъ, растворяющій окиси мѣди въ крѣпкомъ водномъ растворѣ амміака, въ которомъ целлюлоза сначала разбухаетъ, а затѣмъ растворяется съ образованіемъ органическаго мѣднаго

соединения. Растворъ выдѣляетъ роговидную пленку, изъ которой мѣдь можно извлечь уксусной кислотой. Гораздо цѣннѣе и удобнѣе для примѣненія вискоза (Viscose). Тонкая (нѣжная) целлюлоза, напримѣръ натронная, смѣшивается съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра, причемъ образуется при сильномъ разбуханіи натровая соль целлюлозы; соль эта, при дигерированіи съ 10% CS_2 , даетъ съ нимъ особое соединеніе, легко растворимое въ водѣ. Растворъ, называемый вискозою, очень проченъ на холоду и безъ доступа воздуха; на воздухѣ медленно разлагается съ выдѣленіемъ целлюлозы. Она служитъ для пропитыванія бумаги или подѣлокъ изъ нея, для „кожаной бумаги“, водонепроницаемыхъ издѣлій, для тисненія и даже для полученія искусственнаго шелка.

Къ числу другихъ растворимыхъ соединений целлюлозы, принадлежатъ нѣкоторые эфиры, напримѣръ, октоацетильное производное целлюлозы $C_{12}H_{12}(C_8H_7CO)_8O_{10}$ (растворимое въ хлороформѣ, уксусной кислотѣ и т. д.); въ особенности же извѣстная тетра-нитро-целлюлоза, коллодонный хлопокъ $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$, растворимая въ смѣси эфира со спиртомъ. Изъ нея готовятся коллодѣумъ и целлулоидъ, а изъ нихъ дальнѣйшей обработкой *пергамидъ*, который какъ и вискоза, служитъ для пропитыванія бумаги и тканей и приготовленія имитаций кожаныхъ обоевъ и т. д.

Технологія броженія.

Литт.: *A. Fischer*, Vorlesungen über Bakterien, 1897.—*P. Lindner*, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, 1895.—*Lafar*, Technische Mykologie, 1897.—*Babo und Mach*, Weinbau und Kellerwirtschaft.—*Windisch*, Untersuchung und Beurtheilung des Weines, 1896.—*Thausing*, Bierbrauerei, 1898.—*Moritz und Morris*-Windisch, Brauwissenschaft, 1893.—*Märker*, Spiritusindustrie, 1898.—*Durst*, Presshefefabrikation, 1897. *Винбергъ*, Практическое руководство виноградарства и винодѣлія.—*Тавилдаровъ*, Химическая технологія сельскохозяйственныхъ продуктовъ.

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 превращенію сахаровъ въ спиртъ предшествуетъ процессъ осахариванія крахмала при помощи *діастаза*.

Э н з и м ы (з и м а з ы).

Діастазъ принадлежитъ къ энзимамъ. Этимъ именемъ обозначаются неорганизованные ферменты, органическія тѣла, содержація азотъ, весьма распространенныя въ растительныхъ и животныхъ организмахъ; по химическому составу все 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 клеткахъ, 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 нѣкоторые 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 напри- мѣръ крахмалъ или бѣлокъ, причемъ 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 теряют способность производить эти реакціи гидролиза; въ сухомъ видѣ энзима можетъ быть нагрѣта даже выше 100°C. 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 все эти вещества взяты не въ слишкомъ малыхъ количествахъ, т. е. энзимы относятся къ указаннымъ факторамъ аналогично низшимъ организмамъ, напрімѣръ, грибамъ, только нѣсколько менѣ чувствительны.

Искусственно энзимы до сихъ поръ еще не приготовлены, онѣ извлекаются лишь, какъ продуктъ живой кѣтки. Для этого содержащая энзимы растительная или животная ткань растирается съ водой, а затѣмъ изъ воднаго раствора энзима осаждается спиртомъ.

Диастазъ выдѣляется кѣтками проростающаго зерна злаковъ; онъ образуется преимущественно въ слѣ андосперма, прилегающаго къ ростку. Извлеченіе 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, напрімѣръ, 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 большой діастатической силой, по составу подходит къ бѣлковымъ веществамъ, препараты 1 и 2 значительно бѣднѣ 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 осажариваетъ его, другая же способна осажаривать лишь растворимый крахмалъ.

Большое число энзимъ, выдѣляемыхъ животными и растительными кѣтками, различается по реакціямъ, которыя они производятъ; ихъ можно раздѣлить на 1) энзимы, способныя гидролизировать сложные углеводы, какъ крахмалъ (целлюлоза) и гликогенъ и превращать ихъ въ углеводы съ болѣе простой частицей; сюда относятся добываемый изъ проростающихъ зеренъ *диастазъ*, превращающій крахмалъ въ мальтозу; *инвертинъ*, превращающій тростниковый сахаръ въ смѣсь двухъ глюкозъ (превращенный или инвертный сахаръ); его выдѣляютъ изъ живыхъ дрожжей (вытяжка холодной водой производится изъ воздушенныхъ осторожно дрожжей) и затѣмъ алкоголемъ осаждаютъ ферментъ. Реакція скоре всего идетъ при 55—60°, при 75° она прекращается. Инвертинъ содержится также и

въ проростающихъ зернахъ злаковъ. *Глюказа* содержится въ большинствѣ культурныхъ дрожжей, разлагаетъ мальтозу на двѣ частицы глюкозы; *лактаза* заключается въ кефирныхъ дрожжахъ, расщепляетъ молочный сахаръ на декстрозу и галактозу. Пазъ энзимъ животного происхожденія сюда относится *псиллинъ*, энзима, выделяемая слюнными железами и панкреатической железой животныхъ. 2) 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 диффундирующие), послѣдніе расщепляются до амидокислотъ—лейцина, тирозина, аспарагиновой кислоты и т. п. Сюда относится *пепсинъ*, выделяемый 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 растительную энзиму—*папаинъ*. 3) Энзимы, расщепляющія жиры: *стеопсинъ* панкреатической железы, разлагающій жиры до жирныхъ кислотъ и глицерина. 4) Энзимы, осаждаящія бѣлковыя вещества: *лабъ*—вмѣстѣ съ пепсиномъ найденъ въ слизистой оболочкѣ желудка. 5) Энзимы, расщепляющія глюкозиды: *эммулинъ* изъ горькихъ миндалей, *мирозинъ*—изъ горчичныхъ зеренъ и другіе. 6) Энзимы, производящія реакціи окисленія различныхъ органическихъ веществъ (оксидазы).

Б р о ж е н и 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 кислымъ броженіямъ, результатомъ которыхъ являются молочная, масляная и другія кислоты. Процессы гніенія и тлѣнія также вызываються микроорганизмами: гніеніемъ обыкновенно называютъ процессъ броженія азотистыхъ веществъ съ выдѣленіемъ CO_2 , H_2 , H_2S , N , NH_3 и образованіемъ цѣлаго ряда органическихъ веществъ, тлѣніе есть процессъ окисленія, причемъ окончательными продуктами являются CO_2 , H_2O и HNO_3 . Микроорганизмы, вызывающіе броженіе, относятся къ низшимъ представителямъ растительнаго царства; они лишены хлорофилла и способны усвоивать углеродъ лишь изъ готовыхъ органическихъ соединений. Для техническихъ производствъ, основанныхъ на броженіи, имѣютъ значеніе слѣдующія группы микроорганизмовъ:

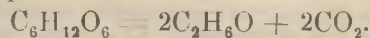
а) *Дрожжевые грибы, сахаромицеты*, размножающіеся почкованіемъ и способные къ образованію споръ; они вызываютъ преимущественно спиртовое броженіе.

б) *Дробянки, бактерии, слиземицеты* вызываютъ самыя разнообразныя химическія превращенія; размножаются дѣленіемъ.

в) *Плесневые грибы, мицелиевые грибы*; они часто развиваются на влажныхъ органическихъ соединеніяхъ, образуя зеленоватые или сѣдые налеты—*плѣсень*.

С п и р т о в о е б р о ж е н и 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 и галактоза; бисахариды—сахароза и мальтоза также бродятъ подъ вліяніемъ большинства дрож-

жей, но лишь послѣ гидролиза (инверсии), вызываемого 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, декстрины и клѣтчатка сбраживаются дрожжами обыкновенно лишь послѣ предварительнаго осахариванія.

Продукты броженія. При дрожжевомъ броженіи глюкозы, кромѣ спирта и угольной кислоты, образуются всегда 2,5—3,6% глицерина и нѣкоторое количество бутилглицоля, 0,4—0,7% янтарной кислоты, незначительныя количества сивушныхъ спиртовъ, жирныя кислоты, сложные эфиры этихъ кислотъ и другіе 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 грибковъ и отъ состава питательной среды; виноградное суслио даетъ пріятныя на вкусъ и ароматныя побочныя 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 спиртоваго броженія, касающаяся причинъ броженія и хода этого процесса, получила достаточное освѣщеніе лишь въ послѣднее время. Каньяръ-де-Латуръ и Шваннъ показали въ 1836 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 года, послѣдовали важныя изслѣдованія Пастера; онъ доказалъ путемъ точныхъ опытовъ, что въ отсутствіи дрожжевыхъ грибковъ, 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, причемъ при процессѣ переработки дрожжами 1 килограмма сахарозы выдѣляется 217 большихъ калорій. Пастеръ принимаетъ, что дрожжи сбраживаютъ сахаръ лишь въ отсутствіи кислорода: другіе изслѣдователи высказали также предположеніе, что броженіе представляетъ патологическій процессъ въ жизнедѣятельности 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 жизнедѣятельности.

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. результомъ чего и является указанное выше ихъ расщепленіе.

Траубе и Гоппезейлеръ, 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 растертый съ пескомъ дрожжи, получилъ такимъ путемъ сокъ, лишенный организмовъ и способный вызывать слабое броженіе сахара въ теченіе небольшого промежутка времени; энзиму, производящую броженіе, онъ назвалъ „аимазой“. Получить въ

значительныхъ количествахъ зимазу очень трудно, въ дрожжевыхъ клеткахъ ея, повидимому очень мало, и многими поэтому самое существованіе зимазы подвергается еще сомнѣнію: броженіе, производимое сокомъ, выжатымъ изъ дрожжей, относятъ въ данномъ случаѣ на счетъ протоплазмы дрожжевыхъ клетокъ, способной жить въ некоторое время въ клеточной оболочке.

Дрожжи, сахаромицеты. Обыкновенныя дрожжи пивного сусла и спиртового затора, пивныя дрожжи (*Saccharomycetes cerevisiae*), образуютъ желтоватый осадокъ съ особымъ запахомъ, обладающій слабо кислой реакціей; осадокъ этотъ состоитъ изъ микроскопическихъ, одноклеточныхъ, особой круглой или овальной формы, достигающихъ 0,007—0,012 миллим. въ поперечникѣ (рис. 199 и 200). Клеточки состоятъ изъ протоплазмы, клеточнаго сока, жировыхъ капель и оболочки; содержимое болѣе старыхъ клетокъ отличается зернистостью и прозрачностью. Дрожжи обыкновенно размножаются почкованіемъ, т. е. на материнскихъ клеткахъ появляются боковыя выпуклости; эти выпуклости быстро растутъ и затѣмъ отдѣляются отъ материнской клетки. Рѣже и лишь при определенныхъ условіяхъ, напримѣръ, при недостаточности питанія, происходитъ размноженіе «спорами», при чемъ содержимое клетки распадается на 2—4 отдѣльные участка, облекающіеся самостоятельной оболочкой—споры (аскоспоры); споры могутъ существовать извѣстное время безъ питанія. при внесеніи же въ питательную среду, материнская оболочка, окружающая споры, разрушается и споры превращаются въ обыкновенныя клетки, размножающіяся почкованіемъ.

Дрожжи нуждаются какъ въ органическихъ, такъ и въ неорганическихъ питательныхъ веществахъ. Присутствіе кислорода необходимо для быстраго 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, магнезій и извести. Отличными питательными средами являются виноградный сокъ и пивное сусло или же искусственныя смѣси, какъ напримѣръ слѣдующая: 10—15 гр. тростниковаго сахара, 1 гр. пептона, 0,5 гр. KH_2PO_4 , 0,25 гр. 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 доходить 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 (0.1⁰/о); уксусная, винная и молочная кислоты могутъ присутствовать и въ большихъ количествахъ.

Родъ *Saccharomyces* охватываетъ большое число видовъ и раст. Принято различать *культурныя дрожжи* отъ *дикихъ* дрожжей. Къ первымъ относятся расы *Saccharomyces cerevisiae*, разводимыя для производствъ, основанныхъ на броженіи: смотря по назначенію, онѣ носятъ названіе пивныхъ, винокуренныхъ и прессованныхъ дрожжей. Хорошія пивныя дрожжи должны вырабатывать опредѣленные вкусовыя вещества и легко осаждаться, винокуренныя дрожжи должны обладать способностью къ наиболее полному сбраживанію матеріала, а прессованныя дрожжи должны хорошо поднимать тѣсто; пивныя дрожжи мало пригодны для винокуреннаго производствъ и наоборотъ. Далѣе, къ различнымъ расамъ слѣдуетъ относить *дрожжи верхового броженія* и *дрожжи низоваго броженія*. Послѣднія играютъ важную роль при низовомъ броженіи большинства сортовъ пива, идущемъ медленно и при низкой температурѣ (4—10⁰); 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 кверху, по окончаніи ихъ дѣятельности, въ видѣ большихъ пленокъ. Среди дрожжей для пивоваренія дрожжи «Frohberg» обладаютъ болѣею энергіей, 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 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 напелъ наряду съ культурными дрожжами нѣсколько видовъ дикихъ дрожжей; Ганзенъ, установившій методъ чистой культуры, именно разведеніе расы, исходя изъ одного индивидуума, доказалъ существованіе чрезвычайно большого числа разнообразныхъ культурныхъ и дикихъ дрожжей. Ганзену удалось, напримѣръ, изолировать слѣдующія расы:

- 1) Карлсбергскія дрожжи низоваго броженія № 1. } изъ культурныхъ пивныхъ
- 2) Карлсбергскія дрожжи низоваго броженія № 2. } дрожжей низов. броженія.
- 3) *Saccharomyces cerevisiae* I изъ пивныхъ дрожжей верхового броженія.
- 4) *Saccharomyces ellipsoideus* I. } изъ дрожжей низоваго бро-
- 5) *Saccharomyces ellipsoideus* II. } женія съ виноградн. ягодъ.

6—8) *Saccharomyces Pastorianus* I, II и III—взяты изъ воздуха бродильнаго подвала. Въ 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—болѣзнь: такъ *S. Pastorianus* I (№ 6) придаетъ пиву горькій вкусъ; *S. Pastorianus* III (№ 8)—вызываетъ помутнѣніе пива. *S. Marxianus*—съ винограда и *S. exiguus* изъ пивныхъ дрожжей, сбраживаютъ сахарозу, но не мальтозу; онѣ содержатъ инвертинъ, но лишены глюкозы и не пригодны для пивоваренія и винокуренія. *S. apiculatus*—на виноградѣ—сбраживаетъ только глюкозу и фруктозу. *S. Kerbig* изъ кефирныхъ зеренъ разлагаетъ, наряду съ остальными родами сахара, также и молочный.

Грибки *Mycoderma* 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, разростаясь въ пленку, покрывающую всю поверхность жидкости. Грибки эти нередко образуютъ сильно вытянутыя клетѣки. Совсѣмъ не сбраживаютъ сахара *S. membranaceus* и *S. anomalus*. Кромѣ описанныхъ дрожжей найдены и такія, которыя размножаются не почкованіемъ, а дѣленіемъ, подобно бактеріямъ. Сюда относится *Saccharomyces Pombe*, служащій для изготовленія просяного пива у негровъ и сбраживающій сахаръ и декстрины.

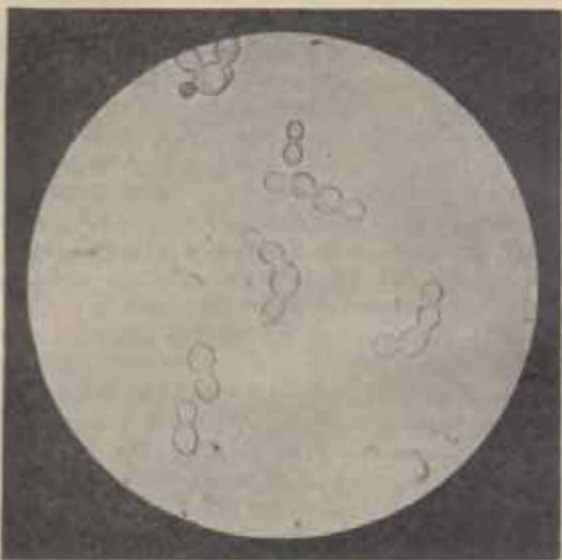


Рис. 199. Молодая дрожжи.

Различныя расы дрожжей измѣняются подѣ влияніемъ искусственной культуры; попадая въ новыя условія, эти расы иногда уже черезъ нѣ-

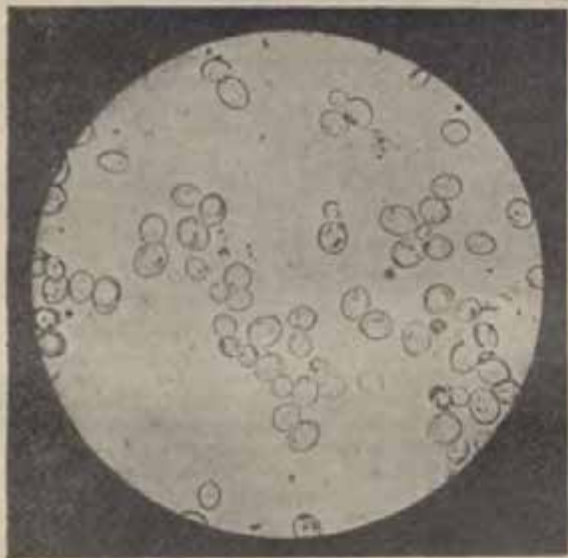


Рис. 200. Старыя дрожжи.

Плѣсневые грибы. Способность 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* растутъ на поверхности питательныхъ жидкостей, содержащихъ сахаръ, подобно другимъ плѣсневымъ грибамъ: для нихъ характерны вѣтвистыя длинныя мицеліи; если погрузить въ жидкость нить мицеліа, принадлежащаго *Mucor racemosus*, то онъ расчленяется на шаровидныя клетѣки (*шаровыя дрожжи*, отличающіяся своей величиной отъ обыкновенныхъ дрожжей); эти клетѣки размножаются почкованіемъ и сбраживаютъ сахаръ подобно сахармицетамъ.

Различныя расы дрожжей измѣняются подѣ влияніемъ 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, наиболее 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 ей, то приходится мѣнять дрожжи.

Лучше всего возвратиться къ первоначальной чистой расѣ, выведенной изъ одной клѣтки и воспитанной въ стерилизованной питательной средѣ при опредѣленныхъ условіяхъ.

Дробянки (бактеріи).

Дробянки-бактеріи принадлежатъ къ мельчайшимъ изъ извѣстныхъ организмовъ. Онѣ представляютъ собой одноклѣточные 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 два полушарія. Нѣкоторыя разновидности при извѣстныхъ условіяхъ образуютъ внутри клѣтки *споры*, устойчивую по отношенію къ повышенной температурѣ, холоду и недостатку питательныхъ веществъ; спора, проростая, даетъ начало новымъ клѣткамъ первоначальнаго вида.

Бактеріи очень распространены въ почвѣ, водѣ, воздухѣ; благодаря небольшимъ 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, каковы труп-

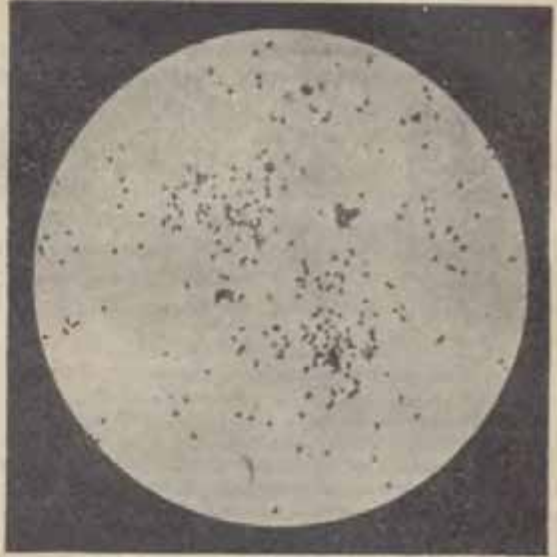


Рис. 201. *Bacterium acetii*.



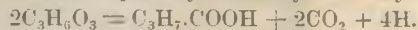
Рис. 202. *Bacillus acidilactici*.

ные яды (гнилостные алкалоиды, птоманы), ядъ, вызывающей 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 дрожжи. Онѣ вызываютъ крайне разнообразныя химическія превращенія: нѣкоторыя изъ нихъ нуждаются въ кислородѣ, другимъ онъ не нуженъ, многія же одинаково способны жить и размножаться въ присутствіи кислорода и безъ него, возбуждая различныя виды броженій. У бактерій, какъ и у дрожжей, видъ остается неизмѣннымъ: однако опредѣленнымъ воспитаніемъ возможно, напримѣръ, у болѣзнетворныхъ бактерій ослабить ихъ патогенный характеръ и затѣмъ снова возстановить его (прививка сибирской язвы и оспы). Бактеріи большей частью чувствительны по отношенію къ антисептическимъ средствамъ, убиваются паромъ, нагрѣтымъ до 100°: лучше, если паръ нагрѣтъ до 120°.

Уксуснокислое броженіе. Окисленіе спирта въ уксусную кислоту: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, производится нѣсколькими бактеріями, напримѣръ, *Bacterium aceti*, *B. Pasterianum*, (рис. 201). Слабые спиртовые растворы, содержащіе не болѣе 10% спирта и вмѣстѣ съ тѣмъ заключающіе азотистыя и минеральныя питательныя вещества, напримѣръ, пиво и вино, покрываются пленкой, состоящей изъ слипшихся бактеріальныхъ нитей (зооглея) и быстро увеличивающейся въ толщину (уксусное гнѣздо). Уксусныя бактеріи представляютъ короткія палочки, длинной въ 0,001—0,003, часто нанизанныя въ цѣпочку; онѣ лучше всего развиваются при 30° и не могутъ обходиться безъ кислорода. На пивоваренныхъ и винокуренныхъ заводахъ онѣ развиваются повсюду, гдѣ имѣется избытокъ доступа воздуха. Техническое примѣненіе онѣ получаютъ для изготовленія виннаго уксуса.

Молочнокислое броженіе. Многія бактеріи способны сбраживать сахаръ въ молочную кислоту: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$. Сюда относится, напримѣръ, *Bacillus acidi lactici* (рис. 202). Эти бактеріи вызываютъ скисаніе молока; онѣ находятся на плодахъ, хлѣбныхъ зернахъ, въ солодѣ. Попадая въ сусло, онѣ при подходящей температурѣ (optimum 30—40°) быстро размножаются, причѣмъ сусло пріобрѣтаетъ кислую реакцію: чистыя культуры получаютъ при температурѣ 50° Ц., температурѣ, которую съ трудомъ переносятъ остальные бактеріи. Присутствіе 1% молочной кислоты задерживаетъ ихъ дальнѣйшее развитіе. Полное превращеніе всего количества сахара въ молочную кислоту достигается нейтрализаціей молочной кислоты углекислымъ газомъ. Бактеріи молочнаго броженія, встрѣчающіяся въ спиртовомъ затортѣ, образуютъ длинныя палочки, обыкновенно соединенныя попарно, какъ это видно изъ рис. 202. Эти же организмы дѣлаютъ кислымъ хлѣбное тѣсто и тѣсто при кислотѣ способъ полученія пшеничнаго крахмала (стр. 453). Онѣ же играютъ важную роль при скисаніи свеколовичной рѣзки, бучильныхъ жидкостей въ кожевенномъ производствѣ, кислыхъ огурцовъ и капуста, при чемъ одновременно съ ними развиваются и другіе одно-родные микроорганизмы, обыкновенно бактеріи маслянокислаго броженія; въ технику молочнокислыхъ бактерій приобщаются 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 CO_2 и H_2 .



Микроорганизмы, вызывающіе маслянокислое броженіе, напримѣръ, *Bacillus butyricus* и др. водятся на плодахъ, принимаютъ участіе въ скисаніи свеколовичной рѣзки, барды; ихъ очень много въ созревающимъ сырѣ. Они способны растворить кѣйтчатку (*B. amylobacter*); они проявляютъ также свою дѣятельность при гніеніи отсырѣваемаго картофеля и при вымачиваніи льна. Въ производствахъ, основанныхъ на броженіи, они очень опасны, такъ какъ выделяемая 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 жизнѣдѣтельности. Наиболѣе благоприятная температура для развитія ихъ лежитъ при 40°.

Слизистое броженіе состоитъ въ томъ, что сахаръ переходитъ въ декстранъ, при этомъ образуется также нѣкоторое количество маннита— $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. Дѣйствующій грибокъ *Leuconostoc mesenterioides*—кльк, попавши въ свеколовичный сокъ, въ теченіи 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 аммиачныя 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, возстановляющія 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 растение. — *Bacillus prodigiosus* вызываетъ покрасѣніе молока. *B. cyanogenus* вызываетъ появленіе синяго цвѣта въ этой жидкости.

Плѣсневые грибы.

Плѣсени относятся къ числу грибовъ, размножающихся спорами: споры ихъ при проростаніи вытягиваются въ длинныя нити, переплетающіяся между собой и образующія войлокъ, называемый мицеліемъ. У однихъ изъ этихъ плѣсней на нитяхъ мицелія вытягиваются отростки. на концахъ которыхъ образуются вздутія, наполненные спорами; у другихъ же на концахъ нитей мицелія отшнуровываются особыя клѣтки, называемыя конидіями; эти конидіи, отдѣлившись отъ нити, даютъ при благопріятныхъ условіяхъ новый мицелій. Плѣсневые грибы размножаются на подахъ, 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 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) Rouzii* (въ Китаѣ), выдѣляющихъ энзимы, подобныя диастазу и замѣняющихъ солодъ при процесѣ 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 грибковъ, 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 приготовленія.

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 калия и фосфора. Изъ странъ, выдѣлывающихъ вино, Франція доставляетъ наибольшія количества; въ

1875 году во Франціи было получено 83 милліона гектолитровъ; въ 1889—48 милліоновъ, представляющихъ цѣнность въ 1,250 милліоновъ франковъ. За Франціей слѣдуетъ 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.

Наряду 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 Венгріи, менѣе Россія и Германія. Филоксера была занесена изъ Америки и оказалась губительной для европейскихъ лозъ. Зараженные виноградники подвергаются уничтоженію; всю лозу сжигаютъ, а почва поливается нефтью или сѣруглеродомъ, убивающими вредное насѣкомое. Во многихъ случаяхъ теперь, изъ боязни филоксеры прибѣгаютъ къ культурѣ менѣе чувствительныхъ къ филоксерѣ американскихъ лозъ, облагораживая ихъ мѣстными черенками. Кроме филоксеры врагами виноградной лозы являются еще *Oidium Tuckeri* и *Perenospora 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% вѣса всей 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 заключаются винная, большей частью въ видѣ кислаго виннокислаго калия 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 раздавланіемъ ихъ производится деревянными пестами, ногами или деревянными вальцами въ особыхъ виноградныхъ мельницахъ. Если желаютъ получить бѣлое вино, то вслѣдъ за раздавланіемъ идетъ прессованіе (гребни обыкновенно предварительно отдѣляютъ) при помощи рычажныхъ или винтовыхъ прессовъ, т. е. сокъ сейчасъ же отдѣляется отъ кожуры. Для полученія краснаго вина ягоды по раздавланіи и отдѣленіи отъ гребней сбрасываются 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; первая 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, находящихся на ягодахъ и гребняхъ и быстро развивающихся въ суслѣ, благодаря обилію въ немъ питательныхъ веществъ. Въ южныхъ странахъ вино бродитъ большей частью при 15—25°; въ долині 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 вытѣняются ими. Въ послѣднее время положено начало разведенію чистыхъ культуръ дрожжей для вина. Удаюсь доказать, что образованіе ароматическихъ веществъ, обуславливающихъ 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 суслу нельзя стерилизовать, то чистая культура прибавляется къ свѣжему суслу въ стадіи наиболее энергичнаго ея размноженія; такимъ образомъ достигаютъ того, что находящіяся въ суслѣ менѣе цѣнные 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 болѣе 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. 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. Когда почти весь сахаръ сбродитъ и вино значительно осветлится, оно все таки еще не годится для употребленія: для этого оно должно претерпѣть еще рядъ важныхъ измѣненій, должно „созрѣть“. Пористыя стѣнки боченка даютъ доступъ нѣкоторому количеству кислорода виннаго 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, являющийся 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 (различныя спирты и кислоты, получившіяся какъ побочные продукты при броженіи входятъ во взаимодействіе, образуя пріятныя на вкусъ и запахъ сложныя 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 каждаго вина, сообразно съ его сортомъ 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, кислоовато 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 переливаютъ время отъ времени, не замучивая 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 мусть, 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 сѣрной кислоты.

Многочисленныя болѣзни вина, такъ называемое ожирѣніе, прогорклость, скисаніе и тягучесть, болѣею 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, окуренные 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° съ цѣлью убить или ослабить вредныя 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 суслу подвергаются броженію безъ примѣси; обыкновенныя столовыя сорта всегда купажуются, 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 ^{сусла} вина примѣняются еще слѣдующіе приемы:

1) *Шаптализация* была предложена впервые Шаптальемъ 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. кислоты.
» 1878 » . . .	16,3	»	»	0,7	» « »
» 1879 » . . .	10,5	»	»	2,1	» « »
» 1880 » . . .	18,7	»	»	1,0	» « »

Отношеніе, въ которомъ находится сахаръ къ кислотѣ въ благопріятныя годы, считается нормальнымъ, въ 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, на примѣръ мадера, хересъ, портвейнъ, издавна сдабриваются 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; такія вина называются петіогизированными, по имени Петіо, предложившаго этотъ способъ приготовленія дешеваго вина.

Сладкія ликерныя вина изготовляются изъ очень сахаристаго суела 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 цыповкахъ, или же берутъ изюмъ (*изюмное вино*); иногда къ суслу прибавляютъ нѣкоторое количество сгущеннаго выпариваніемъ суела (малага и хересъ въ Испаніи); въ нѣкоторыхъ случаяхъ, наконецъ, растворяютъ въ суелѣ такое количество тростниковаго сахара, что оны не сбраживается до конца. Броженіе иногда прерывается искусственно прибавленіемъ спирта (портвейнъ). Слѣдуетъ безусловно запретить слѣдующіе 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 насыщенные 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, бои бутылокъ, невыдержавшихъ 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 шипучихъ винъ готовятся проще; для полученія ихъ изъ зрѣлыхъ бѣлыхъ винъ, эти послѣднія насыщаются углекислотой подъ давленіемъ послѣ того, какъ къ нимъ было прибавлено нѣкоторое количество ликера. Если такое вино скоро поступаетъ въ потребленіе, то въ немъ не достаетъ тонкаго однороднаго вкуса, и углекислота слабо связана.

Составъ вина.

1) *Спиртъ*. Чистыя натуральныя вина содержатъ въ среднемъ 7—12%, рѣдко болѣе 15—16% спирта; готовые 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 Виндшиса.

2) Количество *экстракта*, т. е. весь сухой остатокъ въ нормальныхъ природныхъ винахъ составляетъ 1,8—2,5%, рѣдко менѣе 1,5%. Экстрактъ опредѣляется выпариваніемъ 50 куб. с. вина и высушиваніемъ въ теченіе 2½ часовъ въ водяномъ сушильномъ шкафу; вследствие летучести глицерина и невозможности достигнуть полного обезвоживанія постоинства мѣса 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 крахмальныи сахаръ или примѣшанные къ нему несбраживаемые превращающіе

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, янтарная, 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 $\text{SO}_2 = 0,2\%$ K_2SO_4 недопускаются въ продажѣ во Франціи и въ Германіи; кромѣ того во Франціи не допускается болѣе 0,1% NaCl .

7) *Искусственные пигменты* красныхъ винъ открываются извлеченіемъ ихъ помощью шерстяныхъ нитей или взбалтываніемъ съ эфиромъ или амилловымъ спиртомъ. Болѣе затруднительно распознаніе окрашиванія помощью черники и другимъ природныхъ пигментовъ, очень схожихъ съ малоизслѣдованнымъ пигментомъ вина „эноптаниномъ“. 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, перечисленныя въ лѣвомъ столбцѣ нижеслѣдующей таблицы; правый столбецъ ея указываетъ 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.
Амилловый 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 "	Амилловый 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, получаемаго 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 амилловый спиртъ; кромѣ того въ этомъ ряду замѣчается образованіе нелетучаго изобутиленгликоля $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$. Терпены $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ также встрѣчаются въ незначительномъ количествѣ въ винномъ маслѣ.

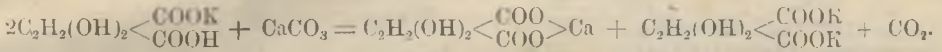
Винная кислота ¹⁾.

Важнымъ побочнымъ продуктомъ винодѣлія является *винная кислота* $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$, наряду съ ея кислой калиевой солью—*виннымъ камнемъ*. Оба названныя соединенія, какъ и рвотный камень, примѣняются въ крашеніи въ качествѣ протравъ. Общее производство этихъ соединеній составляетъ приблизительно 11000 тоннъ винной кислоты и 8000 тоннъ виннаго камня, цѣной около 17 милліоновъ рублей. Матери-

¹⁾ Rasch, Fabrikation der Weinsäure 1897.

аломъ 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 кальция. Другимъ неточникомъ 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 водою и мѣломъ, причемъ половина кислоты, связанная съ калиемъ, выпадаетъ, образуя соль съ кальціемъ, въ то время какъ остальная часть ея переходитъ въ растворъ въ видѣ средней калийной соли.



Прибавленіемъ хлористаго кальция растворенная винная кислота также переводится въ нерастворимую соль кальция. 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 осѣвшаго гипса на фильтр-прессахъ; затѣмъ полученный фильтратъ выпариваютъ въ выложенныхъ свинцомъ вакуумъ-аппаратахъ до кристаллизаціи. Полученная кислота обезжелезывается костянымъ углемъ и перекристаллизовывается. Вслѣдствіе большой растворимости кислоты фабрикація ея затруднительна и связана съ большими потерями матеріала.

Виноградныя *выжимки*, полученныя послѣ прессованія ягодъ, содержатъ еще много винограднаго сока. Къ нимъ прибавляютъ сахарной воды и даютъ бродить, получая этимъ путемъ также вино, или же ихъ выщелачиваютъ водою и изъ полученныхъ вытяжекъ готовятъ галлизированное вино. Иногда, наконецъ, сброженные выжимки, винныя дрожжи и другіе остатки перегоняются раньше, чѣмъ ихъ отправляютъ на заводы для полученія винной кислоты; продуктомъ перегонки являются различныя сорта водокъ, коньякъ, съ большимъ содержаніемъ высшихъ спиртовъ, но съ болѣе рѣзкимъ запахомъ, чѣмъ коньякъ, полученный изъ вина. Полученные такимъ способомъ спирты иногда извлекаются отдѣльно и употребляются подъ названіемъ коньячнаго масла для приготовленія искусственнаго коньяка.

Плодовые и ягодныя вина.

Вино готовится преимущественно изъ винограда по слѣдующимъ причинамъ: виноградный сокъ сравнительно очень богатъ сахаромъ, содержитъ пріятныя на вкусъ кислоты и ароматныя вещества; въ силу высокаго содержанія кислотъ, броженіе сока протекаетъ чисто и вино обладаетъ достаточной прочностью. Однако и изъ грушъ, яблочъ, 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 сахарныхъ пальмъ — *пальмовое вино*.

Мальтозное вино. Винокуренный заводъ Гельбинга въ Гамбургѣ поставяетъ на рынокъ интересныя вина, изготовленныя изъ солода. Готовится крѣпкая вытяжка изъ солода, ее подкисляютъ и обрабатываютъ чистой культурой дрожжей хереса и токайскаго вина; послѣ продолжительнаго выдерживанія получаютъ «мальтозный хересъ» и «мальтозное 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 известное значеніе, какъ лечебныя напитки.

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, потребляемое 1 жителемъ.
Германія 18 ^{98/99}	68,0 мил. гектол.	124,2 литровъ.
„ 18 ^{77/78}	38,0 „	89 „
Англія (1897, вкл. Ирландію)	57,7 „	140 „
Соединенныя Штаты (18 ^{97/98})	52,8 „	70 „
Австрія безъ Венгріи (1897)	19,2 „	77 „
Бельгія (1897)	12,5 „	200 „
Франція (1896)	9 „	23 „
Россія (1896)	5,4 „	5,4 „
Италія (18 ^{96/97})	107,000 „	0,6 „

Въ 18^{98/99} году Германія вывезла 625000 гектолитровъ и ввезла 568000 г. пива, Баварія направляетъ весь свой вывозъ, т. е. 2,5 миліона гектолитровъ въ другія области Германской Имперіи, Англія вывезла въ 1897 г. 911000 гектолитровъ. Вообще же пиво представляетъ собой продуктъ, который большей частью потребляется на мѣсть изготовленія. Наибольшій пивоваренный заводъ, находящійся въ Англіи, производитъ болѣе двухъ миліоновъ гектолитровъ пива въ годъ. Число пивоваренныхъ заводовъ, дѣйствующихъ нынѣ въ Россіи, свыше 1300.

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 распространено 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 стоящія заводскія сооруженія вытѣсняють старинныя небольшіе сельско-хозяйственные заводишки.

Приготовление пива слагается изъ трехъ отдѣльныхъ процессовъ:

- 1) Приготовленія солода, т. е. проращиванія ячменя и высушиванія;
- 2) Приготовленія пивного сусла:
 - а) затканіе, 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 вліяніемъ энзимъ, развивающихся при прорастаніи, происходитъ превращеніе нерастворимыхъ углеводовъ и азотистыхъ веществъ, заключающихся въ зернѣ, въ растворимыя. Проросшій солодъ, предназначенный для пива, непременно долженъ подвергнуться высушиванію. Приготовленіе солода нерѣдко составляетъ предметъ особаго производства и заводы, поставляющіе солодъ, носятъ названіе солодовенныхъ.

Сырые матеріалы. Для пивоваренія берутъ преимущественно *ячмень*, такъ какъ онъ даетъ болѣе прочное и вкусное пиво, чѣмъ другіе злаки. Ячмень (предпочитается *Hordeum distichum*) долженъ быть сухимъ, тяже-

лымъ, 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 теченіи нѣсколькихъ дней въ особыхъ аппаратахъ, гдѣ они лежатъ на сыромъ пескѣ при 15° , пока не пророснутъ. Число непроросшихъ зеренъ отсчитывается; старый ячмень постепенно теряетъ способность прорасти. Составъ ячменя въ среднемъ слѣдующій: крахмала и растворимыхъ углеводовъ— $6,4\%$, клѣтчатки— 7% , бѣлковъ (протеина)— 4% , 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 Соед. Штатахъ наряду 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 различныя виды сахара, тростниковый, превращенный сахаръ и виноградный сахаръ, но и эти вещества прибавляются только при изготовленіи особыхъ сортовъ пива. Воплнѣ сбраживаемые виды сахара лишь повышаютъ содержаніе спирта; крахмальный сахаръ содержитъ несбраживаемые изомальтозу и декстрины и др. постороннія вещества, присутствіе которыхъ портитъ вкусъ пива.

Если зерно какого либо злака вберетъ въ себя достаточное количество воды, то въ немъ при $10-20^{\circ}$ начинается ростокъ (рис. 203).

Первое химическое измѣненіе, какое мы при этомъ можемъ замѣтить, будетъ образованіе діастаза; образовавшійся діастазъ начинаетъ осахаривать крахмальные зерна, которыя переходятъ въ растворимые углеводы, поскольку этого требуетъ развивающійся ростокъ; при этомъ рядомъ съ мальтозой образуется и нѣкоторое количество тростниковаго сахара (роетки, развивающіеся въ сахарномъ растворѣ, не выделяютъ діастаза).

Далѣе начинаютъ развиваться пептонизирующіе ферменты (пептаза?), гидролизующіе нерастворимыя бѣлковыя вещества до растворимыхъ пептоновъ и далѣе до амидокислотъ. Проростающее 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. 203, *b, c*. Черезъ 4—8 дней листокъ внутри зерна достигаетъ $\frac{3}{4}$ длины зерна, а корешки становятся въ $1-1\frac{1}{2}$ длиннѣе его рис. 203 *d*: въ это время нужно остановить ростъ растенъица и не дать

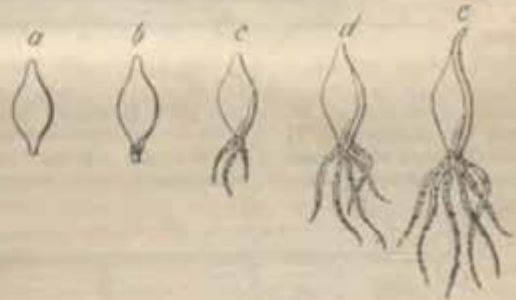


Рис. 203.

ему достигнуть стадіи *e*. Въ этой стадіи проростанія въ зернахъ накопляется 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 условіемъ для накопленія въ зернѣ нужнаго количества энзимъ, равномернаго проростанія зеренъ и вообще для добротности солода.

Ячмень, идущій для приготовленія солода, очищаютъ, на особыхъ очистительныхъ машинахъ, отдѣляя примѣси, состоящія изъ пыли, камней и постороннихъ зеренъ: послѣ этой сортировки ячмень подвергается мойкѣ, необходимой для удаленія приставшихъ къ зернамъ пыли и главное споръ грибокковъ. Послѣ мойки слѣдуетъ замачиваніе водой въ *мочильныхъ чанахъ*; эти послѣдніе имѣютъ видъ усѣченного конуса, суживающагося книзу: изготовляются чаны изъ желѣза; замачиваніе дается 2—4 дня, пока зерна не разбухнутъ. Вода для замачиванія должна имѣть температуру въ 10—12°; 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 *стокъ*. Послѣдній дѣлается либо асфальтовый, либо складывается изъ каменныхъ плитъ; помещеніе, въ которомъ происходитъ соложеніе, должно содержаться въ чистотѣ и хорошо провѣтриваться:

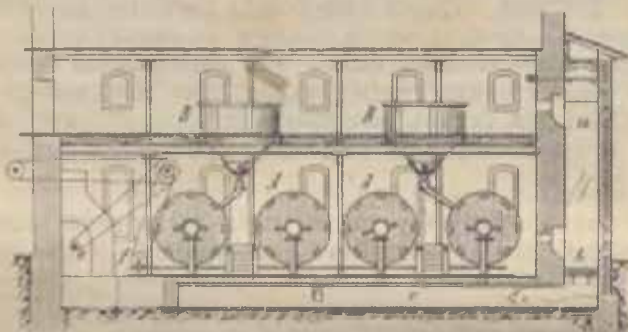


Рис. 204.

температура въ немъ должна равномерно держаться между 8° и 10°. Зерно высыпается на току кучами: приблизительно черезъ сутки начинается проростаніе; ячменные зерна даютъ глазки и температура кучи начинаетъ повышаться. Тогда приступаютъ къ перелопачиванію, раскладывая зерно въ гряды, высота которыхъ постепенно понижается: вышина кучи измѣняется въ зависимости отъ большей или меньшей степени разогрѣванія зерна; перелопачиваніе производится нѣсколько разъ. Наиболее благоприятной температурой для проростанія зерна принимается 20°С, однако ее поддерживаютъ не выше 15—17°; провѣрять ее помощью термометровъ, вставленныхъ въ равныхъ мѣстахъ грядъ; выше 35° и ниже 5° проростаніе приостанавливается. Лѣтомъ, въ жаркую пору, получить хорошій

проростаніе производится нѣсколько разъ. Наиболее благоприятной температурой для проростанія зерна принимается 20°С, однако ее поддерживаютъ не выше 15—17°; провѣрять ее помощью термометровъ, вставленныхъ въ равныхъ мѣстахъ грядъ; выше 35° и ниже 5° проростаніе приостанавливается. Лѣтомъ, въ жаркую пору, получить хорошій

солодъ является невозможнымъ и обыкновенно производство его останавливается. Провѣтриваніе растительнаго погреба 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.

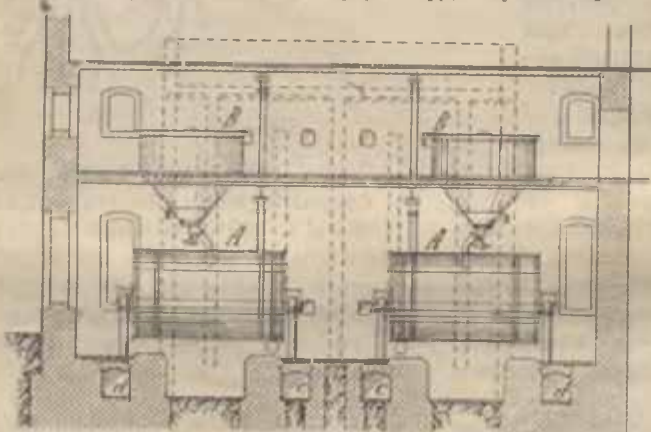


Рис. 205.

На большихъ солодовенныхъ и пивоваренныхъ заводахъ, растильные токи въ настоящее время замѣнены *пневматическими солодовнями*, дающими возможность вести соложеніе также и лѣтомъ, причѣмъ они не требуютъ такого большого помещенія, какое нужно для солодовеннаго тока и устраняется ручной трудъ. Рис. 204 и 205 изображаютъ въ продольномъ и поперечномъ разрѣзахъ пневматическую солодовню системы Галлана.

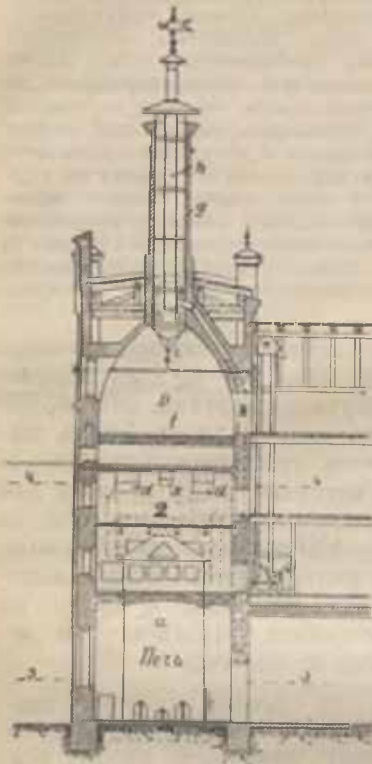
Изъ чочильныхъ чановъ *B* размоченное зерно передается въ систему изъ 8-ми медленно вращающихся барабановъ *A*. Барабаны эти снабжены двойными стѣнками, изъ которыхъ внутренняя продырявлена: передняя часть барабана представляетъ собой воздушную камеру, сообщающуюся съ пространствомъ между стѣнками барабана; ось, на которой вращается барабанъ, также окружена трубой, снабженной отверстиями. Вѣшній воздухъ всасывается изъ *ab* при помощи вентилятора *e* и проходитъ черезъ увлажнитель, въ которомъ онъ очищается и насыщается влагой, охлаждаясь притомъ приблизительно до 10°. Въ такомъ видѣ онъ попадаетъ въ каналы *CC*, а оттуда въ воздушную камеру барабановъ; затѣмъ воздухъ попадаетъ между двумя стѣнками и, проходя черезъ отверстия внутренней, пронизываетъ всю толщю проростающаго зерна; воздухъ прошедшій, черезъ слой ячменя, отводится черезъ трубу, окружающую барабанную ось, въ каналы *d*, откуда его высасываетъ вентиляторъ. Въ солодовнѣ по системѣ Саладена проростающій солодъ помѣщается въ ящикахъ, гдѣ его раскладываютъ слоемъ вышины въ 0,6—1 метръ; ящики дѣлаются значительной ширины, сверху открытыми; боковыя стѣнки и дно ящиковъ снабжены отверстиями. Чистый воздухъ, увлажненный предварительно водою, нагнетается черезъ дно ящиковъ и, пройдя черезъ слой ячменя, высасывается черезъ боковыя стѣнки ихъ. Вертикально стоящія мѣшалки медленнымъ движениемъ своимъ перемѣшиваютъ зерно во все время солокованія.

Процессъ проростающаго останавливаютъ, отнимая у проростающаго зерна воду. Если обезвоживаніе производится при 20—40° въ хорошо провѣтриваемомъ помѣщеніи, то солодъ, полученный этимъ способомъ, носитъ названіе *воздушно-сухого* солода; этотъ солодъ очень богатъ діастазомъ, легко экстрагируется водою 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°: такое высушиваніе, помимо потери воды, обуславливаетъ цѣлый рядъ реакцій между веществами, заключающимися въ зернѣ: образуются карамели и другіе не сбраживаемые продукты неизвѣстнаго химическаго строенія; эти вещества сообщаютъ солоду особый цвѣтъ, вкусъ и запахъ.

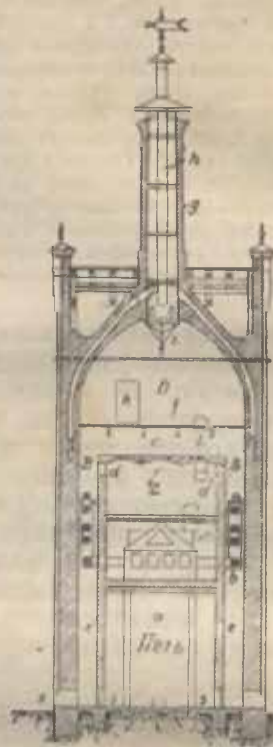
Характеръ пива прежде всего зависитъ отъ способа и степени просушки солода. Свѣтлое, легкое пиво, какъ напримѣръ Богемское и легкое Сѣверно-Нѣмецкое требуетъ солода, просушеннаго при болѣе низкой температурѣ и большомъ доступѣ воздуха: углеводы сохраняютъ способность бродить и солодъ мало при этомъ темнѣетъ; 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 въ 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 проволочной 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. 206). 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 *ac*; часть его обогрѣвается, соприкасаясь съ вертикальными топочными трубами и изъ *m* 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). Вязкий (отработавшій) воздухъ черезъ каналы *dv* и трубу *g* съ заслонкой *i* выпускается въ трубу *h*.

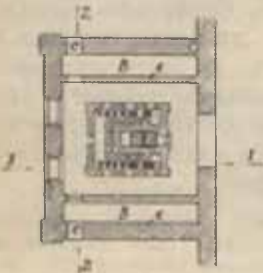
Солодъ засыпаютъ черезъ отверстие *k* на верхній подъ (1) и подвергаютъ подготовительной просушкѣ, затѣмъ его черезъ отверстие *l* пересыпаютъ на нижній подъ (2). Какъ въ верхнемъ, такъ и въ нижнемъ сушильномъ пространствѣ солодъ



Вертикальный разръзъ 1—1.



Вертикальный разръзъ 2—2.



Горизонтальный р. 3



Горизонтальный р. 4

Рис. 206.

тщательно перелопачиваютъ; на большихъ заводахъ это перелопачиваніе производится автоматически дѣйствующими мѣшалами. Солодъ для свѣтлаго пива подсушивается на нижнемъ поду (2) приблизительно при 60° при сильной вентиляціи; для темнаго пива солодъ размѣщается болѣе толстымъ слоемъ, температура поддерживается въ 80—100° и вентилярованіе ведется менѣе энергично. На рис. 206 изображена сушильная машиностроительнаго завода „Германія“ въ 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.

Во время сушенія проросшіе корешки отдѣляются отъ зеренъ и падаютъ сквозь петли рѣшетки въ часть сушильнаго пространства т. называемую *межпорожьемъ*. Чтобы корешки не пригорали къ обогревательному аппарату, межпорожье снабжается остроконеч-

ной крышей, по которой корешки скатываются внизъ. Оставшіеся въ солодѣ корешки удаляются по окончаніи сушенія въ особыхъ аппаратахъ, снабженныхъ щетками и ситами; удаление ихъ необходимо, такъ какъ иначе они сообщили бы ниву непріятный привкусъ.

100 частей ячменя съ 81% сухого вещества теряютъ:

При замачиваніи (раствореніемъ)	1,3%
„ проращиваніи (окисленіемъ)	5,7%
„ отдѣленіи 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 экстрактив-

ныхъ веществъ, 10% бѣлковъ, 8% клетчатки, 2,0% жировъ и 3,0% золы; при лежаніи солодъ поглощаетъ изъ воздуха нѣсколько процентовъ воды.

2) Приготовление сусла.

а. *Затираніе*. При затираніи высушенный солодъ дробится, замѣшивается съ водой и нагрѣвается, при этомъ крахмалъ подъ вліяніемъ діастаза переходитъ въ растворимые въ водѣ *мальтозу* и *декстрины*; переходя 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 *болше* должно оно содержать несбраживаемыхъ экстрактивныхъ веществъ. Впрочемъ и при наиболѣе благопріятныхъ условіяхъ никогда не удастся въ одинъ приемъ гидролизировать крахмалъ при помощи діастаза въ мальтозу (подробно объ этомъ см. Спиртъ).

Относительно хода гидролиза крахмала пока еще существуетъ разногласіе. Какъ было указано на стр. 449 первыми продуктами являются декстрины, конечнымъ—мальтоза. Всѣ декстрины $C_{12}H_{20}O_{10}$. H_2O аморфны; они вращаютъ плоскость поляризаціи 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 сбраживаютъ декстриновъ; сбраживаются только декстрины съ болѣе простой частицей, т. е. 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 точне изолированы «*амилодекстрины*» состава 7 ($C_{12}H_{20}O_{10}$). H_2O и *мальтодекстрины* 3 ($C_{12}H_{20}O_{10}$). 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 ксилозы $C_5H_{10}O_5$, образуемой изъ клетчатки волоконъ; изомальтоза въ суслѣ не встрѣчается.

Для затора солодъ подвергаютъ измельченію въ особыхъ машинахъ (*дробильныхъ мельницахъ*), пропуская его между двумя гладкими чугуными валами; при этомъ солодъ подвергается болѣе раздавливанію, нежели размальванію, что имѣетъ значеніе для быстрого отдѣленія приготовленнаго затѣмъ сусла отъ оболочекъ зерна. Затираніе ведется двумя способами: одинъ

способъ носить названіе *способа кипяченія* или *декоктіоннаго*, другой—*способа настаиванія* или *инфузионнаго*. Способъ кипяченія является наиболее распространеннымъ; по этому способу солодъ размѣшиваютъ въ заторномъ чану съ небольшимъ количествомъ холодной воды, затѣмъ къ смѣси прибавляютъ столько горячей воды, чтобы нагрѣть заторъ до 35° Ц. Одна

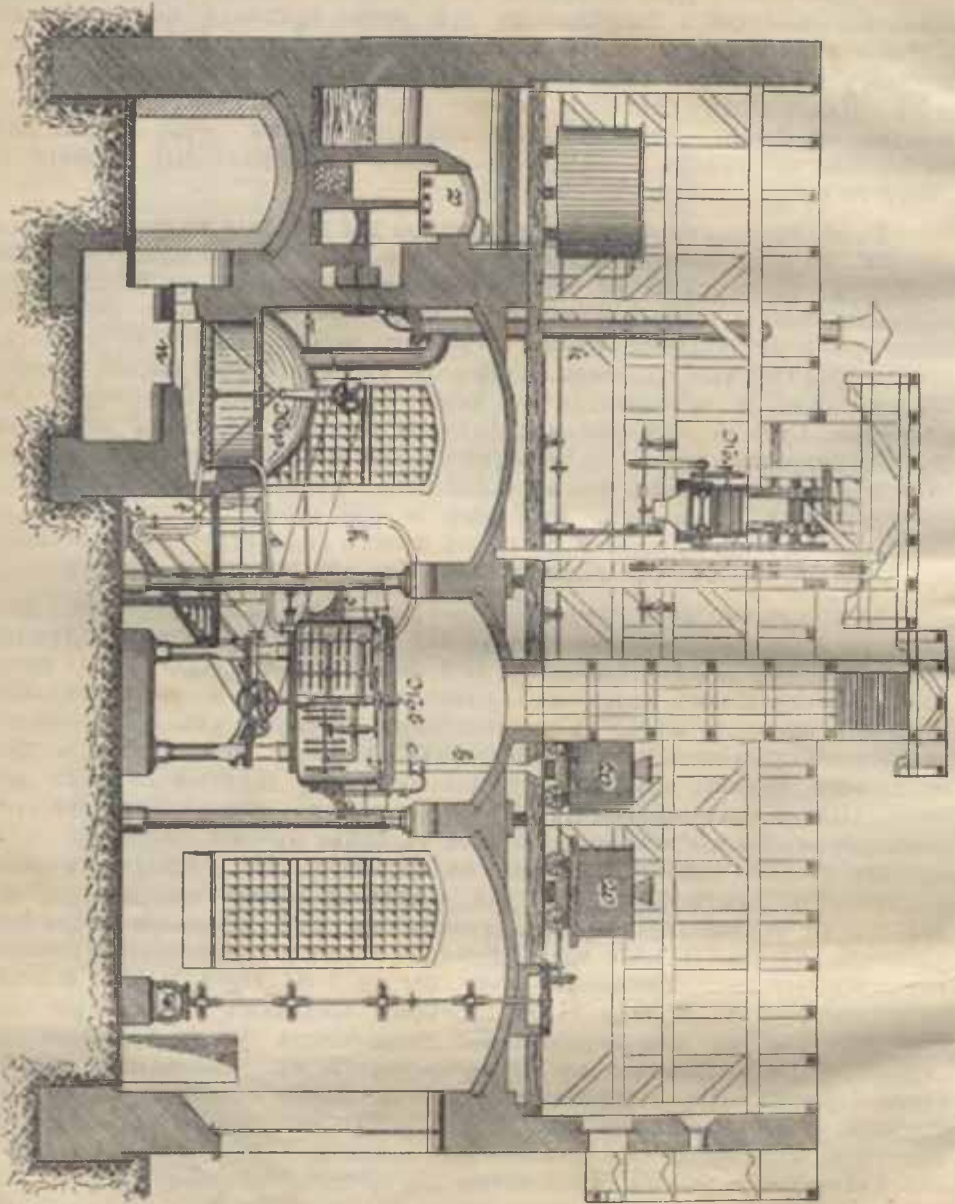


Рис. 207.

треть полученной кашицы, такъ называемая «первая заторная гуща», спускается въ особый котель, нагрѣвается здѣсь до кипѣнія и послѣ полчасоваго кипяченія возвращается обратно въ общій заторный чанъ,

благодаря чему весь заторъ нагрѣвается до 50° . Всю массу тщательно размѣшиваютъ, отбираютъ отъ нея опять одну треть, т. е. «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° . После того, какъ заторъ отстоится, отъ него отбираютъ снова часть жидкости, чтобы прокипятить ее, кипящій жидкій заторъ также возвращается въ первый заторный чанъ, благодаря чему достигается окончательная температура

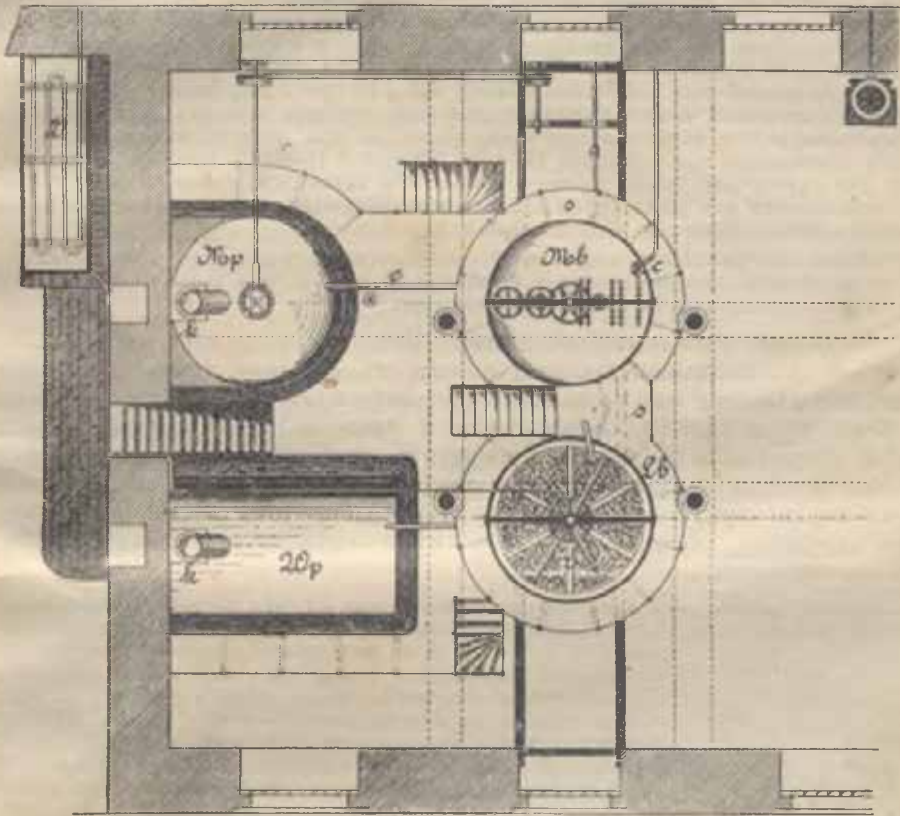


Рис. 208.

всего затора въ 75° 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 нерациональнымъ, 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, напр. для «Bockbier», вмѣсто трехъ кипяченій затора примѣняется лишь два. Въ Англіи чаще примѣняется способъ настаиванія—инфузионный способъ. Солодъ затираютъ по этому способу водой, нагрѣтой до 85° Ц., при этомъ температура всей массы достигаетъ $60-62^{\circ}$; освѣтленіе затора производится въ самомъ заторномъ чану, а затѣмъ заторъ дважды выщелачиваютъ 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.

Затирание и варка суслу производится въ одномъ общемъ помѣщеніи, планъ котораго данъ на рис. 207 и 208 для декокціоннаго способа. Солодъ измельчается въ мельничкѣ *Mz*, затѣмъ падаетъ въ вагонетки *W*, изъ которыхъ солодъ черезъ трубу *b* и предварительный затиратель *c* попадаетъ въ **заторный чанъ** *Mb*. Въ предварительномъ затирателѣ съ дробленый солодъ 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; котелъ *Mr* снабженъ шлемомъ и трубой *K*; по дну его волочится цѣпная мѣшалка, имѣющая цѣлью предотвратить пригораніе дробины; обогрѣвается котелъ топкой съ рѣшеткой *n*, или, что лучше, паромъ, впускаемымъ между двойными стѣнками котла. Труба *e* служитъ для перекачивания затора изъ чана въ котелъ, труба *f*, насосъ *g* и труба *h* возвращаютъ горячій заторъ изъ котла обратно въ чанъ. По окончаніи затиранія, заторъ проводится для фильтрования въ **филтраціонный** или **осветительный** чанъ *Lb* рис. 208, по формѣ и величинѣ сходный съ заторнымъ чаномъ. Филтраціонные чаны снабжены двойнымъ дномъ, изъ которыхъ верхнее мѣдное, снабженное круглыми отверстиями или щелями, расположено на нѣсколько сантиметровъ выше нижняго. На немъ собирается дробина, служащая затѣмъ фильтромъ для спускаемого суслу. Дробину промываютъ водой одинъ или два раза, причѣмъ воду взбрызгиваютъ изъ особой трубы *a*, дробина разрыхляется особымъ вертикальнымъ приспособленіемъ, обозначеннымъ на чертежѣ буквой *Z*.

Тамъ, гдѣ примѣняютъ инфузіонный способъ, ставятъ только одинъ чанъ, замѣняющій заторный чанъ, заторный котелъ и филтраціонный чанъ, такъ какъ затирание, нагрѣваніе и фильтрованіе ведется въ немъ одновременно.

б) **Варка суслу и введеніе хмѣля.** Изъ заторнаго чана сусло вмѣстѣ съ водой отъ промывки дробины течетъ въ **варочный котелъ** *Wp*; этотъ послѣдній дѣлается изъ клепаннаго листоваго желѣза и снабженъ крышкой; въ немъ производится варка суслу и введеніе хмѣля. Варка имѣетъ цѣлью стерилизовать сусло, прекратить ферментативную дѣятельность діастаза 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. 209, разводится съ 14-го столѣтія для цѣлей пивоваренія. До того времени пиво варилось безъ хмѣля, но такое пиво крайне непрочное. Культура хмѣля требуетъ тщательнаго ухода; наилучшій хмѣль доставляется Богеміей. Общее количество хмѣля, собираемое въ теченіе одного года на земномъ шарѣ составляетъ 6—9 мил. пудовъ. Дѣйствующее начало хмѣля заключено въ **лупулинъ**, желтыхъ клейкихъ зернышкахъ, собранныхъ у основанія листочковъ шишекъ.



Рис. 209.

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 алдегида C_5H_7COH , постепенно переходящаго въ валеріановую кислоту. б) **Горькая хмѣлевая кислота**—**лупулиновая кислота** $C_{50}H_{70}O_8$ (?). 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 являеся ядомъ, въ особенности для молочнокислыхъ бактерий, столь вредныхъ для пива; болѣе слабо она дѣйствуетъ на укушенный грибокъ и на дрожжи. е) Въ хмѣлѣ есть кромя того незначительныя количества **алкалоидовъ**; **голинъ** и **морфинъ** также встрѣчаются въ нѣкоторыхъ сортахъ хмѣля. ф) **Дубильная кислота**, имѣющая важное значеніе для осажденія бѣлковыхъ веществъ.

При лежаніи хмѣль отчасти теряетъ свой ароматъ и другія цѣнныя свойства: его сохранять высушеннымъ, пресуруютъ и герметически упаковываютъ въ цинковыя 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 въ продажу, берутъ меньше хмѣля, для пива же, которое придется выдерживать, берутъ его больше. Много хмѣля въ тонкихъ богемскихъ сортахъ пива; болѣе всего въ въ англійскомъ портерѣ и элѣ, гдѣ на 1 гектолитръ приходится 1—1,3 кгр. хмѣля. Пиво

безъ хмѣля носить названіе *сладкаго*. Хмѣль вводится въ сусло во время варки, причѣмъ варять 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 уже готовое 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 Англии однако нерѣдко прибавляютъ хмѣль съ тонкимъ ароматомъ при разливѣ пива въ бочки. Варку сусла въ котлѣ считаютъ законченной, когда выдѣлившіяся бѣловыя вещества стануть быстро осѣдать и сусло сдѣлается вполне чистымъ и прозрачнымъ. Тогда сусло выпускаютъ изъ варочнаго котла, пропускаютъ его черезъ сѣдлалки, на ситахъ которыхъ задерживаются листочки хмѣля, а затѣмъ перекачиваютъ то-рѣе 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° . 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° и 20° , такъ какъ въ этомъ промежуткѣ температуръ легко развиваются бактеріи. Обыкновенно охлаждаютъ до 50° 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 холодною водою. Охлажденіе въ замкнутыхъ сосудахъ при помощи стерилизованнаго воздуха пока еще примѣняется рѣдко.

Холодильныя тарелки представляютъ собой большія плоскія тарелки изъ листоваго желѣза, помѣщаемыя въ верхнемъ этажѣ пивовареннаго завода. Одинъ изъ употребляемыхъ для охлажденія сусла холодильниковъ съ поверхностнымъ охлажденіемъ изображенъ на рис. 210. Сусло поступаетъ въ него черезъ трубу *a*, затѣмъ черезъ горизонтальную трубу *B*, снабженную большимъ числомъ отверстій; оно распредѣляется по обѣ стороны холодильника и собирается въ жолобѣ *C*. Самый холодильникъ состоитъ изъ системы горизонтальныхъ мѣдныхъ трубъ въ разрѣзѣ сердцевидныхъ. 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 отверстия въ боковой колоннѣ. При правильномъ веденіи охлажденія, описанный аппаратъ чрезвычайно производителенъ и въ настоящее время онъ вытѣснилъ холодильники другихъ системъ.

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.

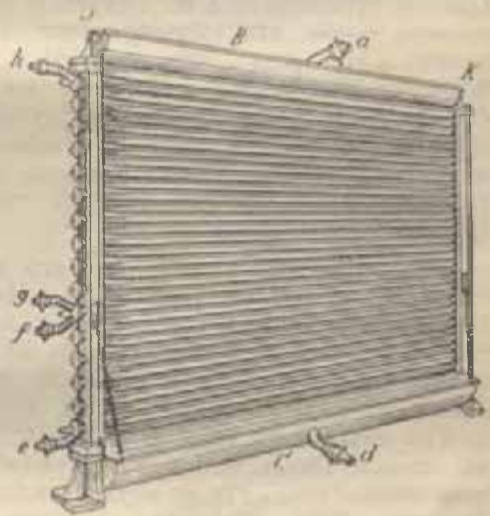


Рис. 210.

Приводимъ составъ одного суела:

°/о Баллинга	13,7
Удѣльный вѣсъ	1,056
Мальтоза	8,880
Азотистыя вещества	0,830
Зола	0,234
въ ней Р ₂ О ₅	0,084
Мальтоза : немальтоза	1 : 0,53

За *мальтозу* считается общее количество веществъ, восстанавливающихъ щелочной растворъ мѣди, перечисленное на чистую мальтозу; въ дѣйствительности 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. Лучше всего опредѣляется степень сбраживаемости прямымъ опытомъ, причемъ однако различныя дрожжи даютъ различные результаты. Отношеніе между условной мальтозой и немальтозой колеблется между $\frac{1}{1}$ и $\frac{1}{0,3}$. 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 *послѣ-броженіе*; 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 суела начинаетъ повышаться вслѣдствіе выдѣленія тепла при процессѣ броженія, суело охлаждается опускаемыми въ него холодильниками со льдомъ или холодной водой; при *верховомъ* броженіи начальная температура лежитъ около 15° Ц., а затѣмъ допускается повышеніе ея до 22° Ц.

Ходъ броженія зависитъ отъ многихъ факторовъ, которыми техника еще не вполне управляетъ. Мальтоза (а также и сахара и превращенный сахаръ) сбраживается легко всѣми пивными дрожжами, но при низкой температурѣ главнаго низоваго 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 соотвѣтственныхъ 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 напримѣръ, въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ броженіе ведется при высокой температурѣ, то къ молодому или зеленому пиву прибавляютъ углевода или вытяжку изъ солода.

Дрожжи, употребляемыя въ пивовареніи (*Saccharomyces cerevisiae*) принадлежатъ къ самымъ разнообразнымъ расамъ; различаютъ среди нихъ дрожжи низоваго и верховаго броженія. Дрожжи эти культивиру-

ются издавна на пивоваренных заводах; въ суслѣ преимущественно развиваются полезныя виды дрожжей, отбѣсныя дикія дрожжи. Послѣ каждаго броженія заданное количество дрожжей размножается втрое или вчетверо; благодаря питательности суслы и низкой температурѣ большая часть дрожжей вполне жизнеспособна и въ высокой степени обладаетъ способностью вызывать броженіе. Такимъ образомъ новыя дрожжи вполне пригодны для заданія ихъ къ новымъ порціямъ суслы. Если при этомъ заботиться объ удаленіи выпадающихъ сначала болѣе слабыхъ индивидуумовъ, а также объ уничтоженіи появляющихся подъ конецъ дивихъ растъ, то дрожжи, какъ низовыя, такъ и верховыя могутъ исполнять свою функцію въ производствѣ въ теченіи 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.

Пивоваренныя заводы, работающіе съ низовыми дрожками, 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. *Бродильныя 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, предѣланныя въ нижней части стѣнки зданія, отводятъ углекислоту наружу. Надъ чанами проходитъ труба, доставляющая суслу; внизу чановъ находится труба для спускаемаго зеленого пива. Для охладенія бродящаго суслы въ чанъ подвѣшиваются полые двустѣнные охладители изъ луженой мѣди, черезъ которые прогоняется токъ охлажденной воды.

Броженіе вызываютъ задачей дрожжей по 30—60 гр. на каждыя 100 гектолитровъ суслы. Температура при этомъ должна быть не выше 5—6°С. 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 осажается на днѣ чановъ.

За ходомъ броженія слѣдятъ, испытывая отфильтрованное суслу при помощи сахарометра. Убываніе числа сахарометрическихъ градусовъ обозначается терминомъ „*аттенуація*“, причѣмъ *видимая аттенуація* получается при непосредственномъ испытаніи суслы; въ приводимомъ ниже примѣрѣ она составляетъ 13,7—6,0 = 7,7. *Дѣйствительную аттенуацію* получаютъ при помощи сахарометра послѣ удаленія спирта кипяченіемъ и прибавленія 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 суслы во время броженія.

Суслу.	4-й день (завитки).	8-й день (прекращеніе)	12-й день.
Удѣльный вѣсъ	1,056	1,028	1,025
Сахарометръ (Баллинга). 13,7	11,5	6,7	6,0
Дѣйствит. экстрактъ	—	7,6	7,0
Спиртъ	—	2,95	3,25
Мальтоза	8,88	6,09	3,34
Азотистыя вещества	0,83	0,75	0,66
Зола	0,234	0,230	0,222
P ₂ O ₅	0,084	0,082	0,079
Мальтоза: немальтоза	1:0,53	—	1:1,27
			1:2,10

Верхнее брожение длится 8 дней, при температурѣ 15—22° Ц. На маленькихъ сельскохозяиственныхъ заводахъ брожение заканчиваютъ часто въ 2—3 дня, не примѣняя вовсе охлаждения. Такъ какъ верховья дрожжи хуже осѣдаютъ, чѣмъ низовыя, то значительное количество ихъ попадаетъ въ бочки вмѣстѣ съ зеленымъ пивомъ.

Послѣброженіе 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; являе второе броженіе можно усилить прибавленіемъ мутного зеленого пива съ большимъ содержаніемъ дрожжей (или сахара). Во время второго броженія образуются также и вкусовыя вещества; зеленое пиво имѣетъ прѣсный вкусъ. Въ подвалахъ для выдерживанія пива поддерживается температура 0—3°; верховое пиво не нуждается въ столь низкой температурѣ. Бочки дѣлаются изъ дуба и вмѣщаютъ 10—100 гектолитровъ; шпунтовья отверстія сначала не забиваютъ, чтобы дать выходъ углекислотѣ. Изнутри бочки тщательно осматриваются, смолу готовятъ изъ канифоли и смолы; масса эта 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 боченковъ по 25—50 гектолитровъ.

Вполнѣ зрѣлое, прозрачное пиво нагнетается воздухомъ въ маленькіе бочки для экспорта. Бочки 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 охлаждения вагона льдомъ. Въ открытыхъ сосудахъ пиво быстро теряетъ углекислоту и поглощаетъ кислородъ, пріобрѣтая при стояннѣ 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 ч са ихъ нагрѣваютъ до 50—60°. Для устранения 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.

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 крѣпкаго 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 Marтовское пиво), содержащее много несброженнаго сахара; такъ какъ для изготовленія ихъ берутъ мало хмѣля, то они назначены для быстрого потребленія. Обыкновенное верховое англійское пиво, („Mild Ale“) обладаетъ свѣтлымъ пѣвтомъ и принадлежить къ легкимъ сортамъ пива, хотя оно содержитъ много хмѣля, свѣтлое („Pale Ale“) съ еще большимъ содержаніемъ хмѣля содержитъ много спирта. Портеръ—темное крѣпкое пиво, содержащее много экстракта, готовится съ прибавленіемъ поджареннаго чернаго солода.

Спеціальные сорта пива.

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° Баалинга; броженіе—верховое при охлажденіи льдомъ. Второе броженіе производится въ бутылкахъ или глиняныхъ 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. Лейпцигское или Дельницкое пиво „Gose“ зарывается 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 без хмеля. Солодъ для него берется ячменный и пшеничный, причѣмъ къ солоду прибавляютъ сырое зерно. Темное пиво ко времени потребления еще находится въ стадіи второго броженія: оно сильно пѣнится и непрочное. *Broyhan* (Ганноверъ) и *Mitte* (Брауншвейгъ) суть темные крѣпкіе экстракты солода, содержащіе много сахара; „*Mitte*“ представляетъ собой сладкій мальтозный сиропъ въ 40—50 % экстракта.

Составъ нѣкоторыхъ сортовъ пива.

100 к. с. пива содержатъ въ граммахъ, по Таузингу.

	Уд. вѣсъ при 17,5°.	Экстрактъ осев. сусла ¹⁾ .	Спиртъ.	Легучія кислоты (уксусн. кисл.).	Экстрактъ.	Экстрактъ состоитъ изъ					
						Мальтоза ²⁾ .	Декстринъ.	Азотист. вѣщ.	Кислоты (молочн.).	Зола.	Химическіе продукты осев. сусла, солода, солод. и сд. Разность.
Вѣнское Schankbier 1887. Simmering	1,013	10,39	2,91	0,004	4,41	1,11	2,45	0,31	0,118	0,175	0,26
Вѣнское Лагерное пиво 1887. Simmering	1,017	13,26	3,70	0,008	5,71	1,80	2,71	0,44	0,150	0,223	0,36
Пильзенское Лагерное 1887	1,016	12,45	3,43	0,008	5,45	1,50	2,91	0,36	0,142	0,205	0,33
Мюнхенское Экспортное Spatenbräu 1887	1,020	14,71	3,94	0,010	6,72	2,06	3,28	0,41	0,166	0,209	0,60 Глицеринъ.
Берлинское Königstädt. 1887 свѣтлое	—	12,90	4,19	0,009	5,28	1,38	—	0,37	0,141	0,191	0,24
„ „ темное	—	15,23	3,94	0,027	7,73	1,68	—	0,40	0,148	0,229	0,21
Мюнхенское Salvator (Kindl)	—	19,56	4,78	—	10,67	3,23	5,31	0,65	0,147	0,294	0,10
Эль (Эдинбургъ)	—	15,35	5,70	—	4,50	0,48	3,86	0,53	0,18	—	—
Strong Ale	—	24,94	7,88	—	10,76	—	—	—	—	—	—
Берлинское бѣлое 1888	1,012	9,62	2,82	—	4,21	0,92	2,10	0,32	0,234	0,124	—

1) Вычисленное изъ количества спирта $\times 2,1 +$ Экстрактъ.

2) Количество восстанавливающихъ веществъ.

Старинные бельгійскіе сорта *Lambic*, *Faro* и *Mars* готовятся изъ ячменнаго солода и сырой пшеницы, безъ дрожжей; сусло даютъ самопроизвольно бродить въ боченкахъ съ открытымъ щучковымъ отверстиемъ; броженіе тянется $2\frac{3}{4}$ года; въ силу этого это пиво содержитъ много молочной кислоты.

Sake—рисовое пиво издавна готовится Японцами безъ дрожжей. Рисовый крахмалъ осахаривается при помощи разводимаго на рисъ грибка *Koji*, *Aspergillus oryzae*; болѣе или менѣе молочнокислое сусло сбраживается особымъ грибкомъ *Moto*. *Помбе*—пиво восточно-африканскихъ народовъ готовится изъ чечевицы 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 закладывается 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 гніеніе; въ настоящее время нерѣдко подвергаютъ дробину просушиванію на особыхъ заводахъ, придавая ей этимъ прочность; дробина цѣнится, 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) Выщелоченные *листочки амля* менѣе пригодны для чего либо. 4) *Дрожжи*. Многие 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 веществами, напр. сплавленнымъ поташомъ. Абсолютный спиртъ полученъ только въ концѣ XVIII-го вѣка Ловицемъ.

Примѣнявшійся первоначально лишь для химическихъ и лечебныхъ 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, гремячей ртути, антипирина и многихъ другихъ химическихъ препаратовъ; въ Западной Европѣ также 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 потребляемой водки, сведенное на абсолютный алкоголь, равняется въ Германіи 4,3 литра на душу (для техническихъ надобностей 1,7 л.), во Франціи—4,3 л., въ Австро-Венгріи—3,5 л., въ Англии—2,2 л., въ Даніи—9,4 л., въ Россіи—7,1 л., въ Швеціи въ настоящее время—3,9 л. (въ 1830 г.—27,1 л.), въ Норвегіи—1,7 л. (въ 1834 г.—8,0 л.). 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 неприятными 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 ээировъ, въ нѣкоторыхъ ээирныхъ 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 теченіи зимнихъ мѣсяцевъ; отбросы же (*барда*) идутъ на кормъ скоту. Такъ какъ барда, получаемая при винокурении, содержитъ еще все питательныя вещества картофеля за исключеніемъ углеводовъ, образуемыхъ изъ составныхъ частей воздуха, то кормленіе бардой позволяетъ широко поставить скотоводство, что въ свою очередь даетъ прекрасное удобреніе, и такимъ образомъ почвѣ возвращаются ея питательныя соли.

Однако на ряду съ подобными «сельско-хозяйственными винокурными заводами», перерабатывающими исключительно хлѣбъ или картофель, употребляющими барду въ своемъ собственномъ хозяйствѣ и уважающими 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, приготавливался 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 (см. стр. 481). Кромѣ того коньячныя масла приготавливаются также искусственно, напримѣръ, посредствомъ этерификаціи кислотъ кокосоваго масла. Самые тонкіе сорта коньяка, стоющіе 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.

В. *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. За то во всехъ странахъ, гдѣ имѣются свекловичныя плантаціи, *свекловичная патока* перекуривается въ спиртъ. Изъ другихъ богатыхъ сахаромъ веществъ, примѣняемыхъ въ производствѣ спирта, назовемъ *сорго* (въ Сѣверной Америкѣ) см. стр. 445.

Патока изъ сахарнаго тростника. сахарная пѣна и другіе отбросы сахарныхъ заводовъ перерабатываются на Ямайкѣ и Кубѣ путемъ броженія и дистилляціи 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, возвращаемыхъ на рисѣ. Однако большая часть рома готовится искусственно изъ спирта, воды, сахарнаго кулера и ромовой эссенціи, смѣси различныхъ сложныхъ эировъ (сложныхъ эировъ масляной кислоты). Въ Шварцвальдѣ и Швейцаріи изъ богатыхъ сахаромъ *вишенъ* добывается вишневая водка (киршъ), въ Австро-Венгріи, въ придунайскихъ странахъ и въ южной Германіи изъ *сливъ*—особый сортъ водки; оба эти напитка цѣнятся за содержащееся въ нихъ масло горькаго миндаля (и небольшое количество сицильской кислоты), выдѣлившееся изъ косточекъ. Въ Граубюнденѣ изъ богатаго сахаромъ, содержащаго левулезу, корня желтой *генцианы* выкуриваютъ генциановую водку, отличающуюся содержащимся въ ней тонкимъ горькимъ веществомъ. Въ Голландіи и Англіи изъ ржи и ягодъ можжевельника (*Juniperus*) готовится джинъ. Всѣ сладкіе соки плодовъ съ косточками, ягодъ, яблокъ, грушъ, дынь, винныхъ ягодъ, рябины, малины, и др., подвергнутые броженію (иногда съ примѣсью сахара) и дистилляціи, даютъ сорта водки съ особыми ароматами.

С. Самые главные сырые матеріалы представляютъ *мучнистыя* вещества, именно *картофель* и *хлѣбъ*. Германія выкуриваетъ $\frac{4}{5}$ своего спирта изъ картофеля, особенно въ восточныхъ провинціяхъ Пруссіи, и при томъ почти исключительно на сельскохозяйственныхъ винокурныхъ 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 *ацетилену*, 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 упо-

требление его для техническихъ цѣлей. напримѣръ, для горѣнія, сильно возрастаетъ; очень хорошее спиртовое освѣщеніе получается при введеніи въ пламя спиртовой лампы калильной сѣтки Ауера; очень яркое пламя безъ Ауеровской сѣтки даетъ смѣсь спирта съ бензоломъ.

Германія произвела въ 18^{97/98} г. всего 3.288.000 гектолитр. спирта (100%), причеиъ: 2,550,500 гектол. изъ картофеля, 577,000 гектол. изъ хлѣба, 134,000 гектол.—изъ патоки и 25,000 гект. изъ другихъ веществъ; всего 3,288.000 гектол. на 60779 заводахъ.

Франція произвела въ 18^{97/98} на 2,900 промышленныхъ винокуренныхъ заводахъ (изъ нихъ только 50 болѣе или менѣе крупныхъ): 824,000 гектол. (100%) изъ свекловицы, 722,000 гектол. изъ патоки, 613,000 гектол. изъ мучнистыхъ веществъ, 20,000 гектол. изъ винограднаго вина и 10,000 гектол. изъ мезги, фруктоваго вина и пр.; сюда слѣдуетъ прибавить около 240,000 винокуровъ, производящихъ для собственного потребления („bouilleurs de cru), 75,000 гектол. изъ вина, мезги и фруктоваго вина. Всего 2,264,000 гектол. (100%).

Громадная разница между германскимъ и французскимъ производствомъ спирта объясняется главнымъ образомъ различіемъ способовъ обложенія.

Россия произвела въ 18^{98/99} г. 3,425,000 гектол.—пополамъ изъ картофеля и хлѣба. Австро-Венгрія въ 18^{97/98} г. 2,400,000 гектол., преимущественно изъ маиса и свекловичной патоки; Англія 18^{97/98} г. 1,583,000 гектол.; Швеція 18^{98/99} г. 146,000 гектол.; Италия 18^{98/99} г. 180,000 гектол. Значительное количество спирта ввозится въ Испанію взаиѣнъ экспортируемыхъ ею красныхъ винъ; весь почти остальной излишекъ спирта европейскихъ странъ вывозится большей частью въ Африку.

А л к о г о л о м е т р і я .

При продажѣ спирта и обложеніи 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 сотѣя 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[°]/s° P. (15[°]/s° Ц.). Измѣряется обыкновенно удѣльный вѣсъ спиртныхъ жидкостей ареометромъ Тралеса: 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 граммъ 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 удѣльныхъ вѣсовъ спирта и воды, которое было бы $\frac{1,0000 + 0,7946}{2} = 0.8973$, въ

дѣйствительности удѣльный вѣсъ 50‰ водки = 0,9343. Отношенія между удѣльнымъ вѣсомъ, вѣсовыми и объемными процентами содержанія алкоголя въ смѣси воды и спирта указано на нижеприведенной таблицѣ (стр. 500) удѣльныхъ вѣсовъ алкоголя Windisch'a (Берлинъ. J. Springer, 1893); удѣльный вѣсъ опредѣленъ при 15° Ц. и отнесенъ къ водѣ при 15° Ц.

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 осахаривать крахмалъ.

Производство картофельнаго или хлѣбнаго винокуреннаго завода распадается на три отдѣла:

а. Затирание, т. е. осахариваніе крахмала съ помощью солода и приготовленіе солода.

Таблица уд. вѣсовъ воднаго алкоголя.

Уд. в. 15° d _{15°}	Проц. алк. по вѣсу.	Проц. алк. по объему.	Кол. грам. алк. въ 100 к. с.	Уд. в. 15° d _{15°}	Проц. алк. по вѣсу.	Проц. алк. по объему.	Кол. грам. алк. въ 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	13,08	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	79,36
7	23,63	28,76	22,82				

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 влияніемъ 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 влияніемъ оставшагося въ заторѣ діастаза переходятъ въ мальтозу, сбраживаемую дрожжами. Крахмалъ сначала превращается въ клейстеръ, затѣмъ при 60—65°Ц. гидролизуется діастазомъ. При болѣе высокой температурѣ дѣйствіе діастаза ослабѣваетъ, нѣсколько болѣе низкая температура благоприятѣе для осахариванія, но позволяетъ развиваться бактеріямъ масляной кислоты, затрудняющимъ броженіе.

Солодъ. Для осахариванія спиртоваго 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, пророставшій болѣе долгое время, богаче діастазомъ, чѣмъ пророставшій быстрее. 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, существуютъ 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 пропусканія 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 гидролизуется при дѣйствіи діастаза, тогда какъ при прежнемъ способѣ 5% крахмала оставалось нераствореннымъ (при запариваніи подъ увеличеннымъ давленіемъ остается крахмала не болѣе 2%).

Рис. 211 представляетъ наиболѣе распространенный *запарникъ Генце* для запариванія подъ повышеннымъ давленіемъ. Запарникъ А представляетъ вертикальный котель объ-

емомъ въ 1—10 куб. м., конически суживающійся книзу (или совершенно коническій), для облегченія выдавливанія изъ него развареннаго картофеля. Вверху имѣется лазъ для засыпки 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 при началѣ процесса запариванія сконденсировавшейся изъ пара воды. Послѣ наполненія запарника картофелемъ въ него впускаютъ паръ, оставляютъ сначала

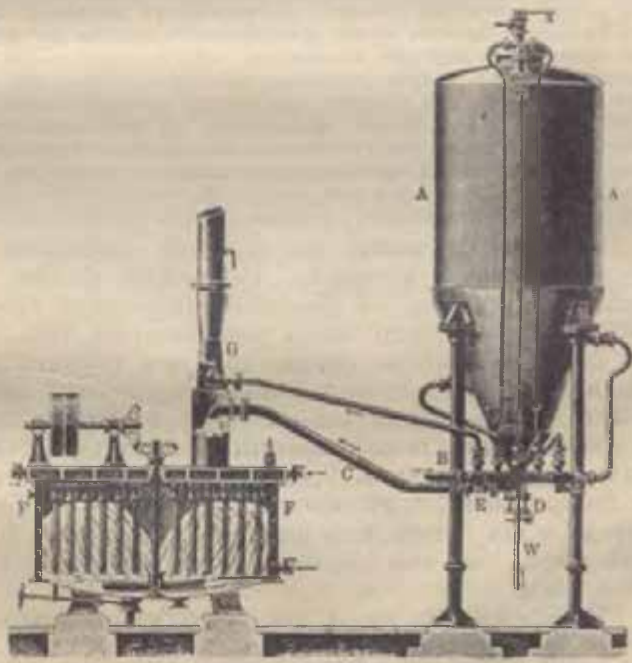


Рис. 211.

открытымъ кранъ для воздуха и для стока сконденсировавшейся изъ пара воды. Затѣмъ открывъ эти краны, продолжаютъ впускать въ запарникъ паръ, пока давленіе внутри не под-

нимется до 3 атмосферъ, тогда открываютъ кранъ D и содержимое выдавливается подъ давлениемъ выпускаемаго пара. Благодаря запариванію и продавливанію по трубѣ и черезъ рѣшетку, картофель распадается на отдѣльныя кѣтки, оболочка которыхъ легко разрывается, и крахмалъ превращается въ жидкій клейстеръ.

Аппаратъ Генце, предназначенный первоначально для одного лишь картофеля, оказался пригоднымъ и для зерновыхъ хлѣбонъ. При запариваніи подъ обыкновеннымъ давлениемъ зерна раньше размалывались въ муку; маисъ, зерна котораго болѣе плотны, долженъ былъ 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 пѣльми, затѣмъ маисъ, напримѣръ, запариваютъ въ теченіе 3 часовъ при давленіи 3—3½ атм. Необходимо при этомъ приводить въ движеніе, плотной массой лежащій, маисъ; это достигается впусканіемъ пара въ тангенціальномъ направленіи на различныхъ высотахъ. Для выдавливанія усиливаютъ давленіе до 4 атмосферъ, 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 распадненіе углеводовъ, то Мандль во избѣжаніе этого, подвергаетъ варкѣ грубо измолотый маисъ въ открытомъ аппаратѣ Генце и выдавливаетъ его посредствомъ сжатого до 4—5 атм. воздуха.

Въ заторный чанъ (рис. 211 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 корытокъ съ протекающей въ нихъ холодной водой. Содержимое запарника поступаетъ сначала (рис. 211) въ трубу, гдѣ, благодаря находящемуся надъ выливающимся заторомъ эксгаустору (направленная вверхъ струя пара), происходитъ сильное охлажденіе затора. Температура затора не должна превышать 65°С., иначе убивался бы діастазъ солода; она регулируется при этомъ и внутреннимъ холодильникомъ, причѣмъ для болѣе равномернаго охлажденія и перемѣшиванія 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, причѣмъ заторъ дѣлается все жиже и приобрѣтаетъ 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 бактерій, нужно производить охлажденіе по возможности быстро. Осахариваніе крахмала съ помощью *кислотъ* не имѣетъ преимущества передъ осахариваніемъ съ помощью солода и скорѣе уступаетъ послѣднему, такъ какъ и оно не полно, а 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 углекислѣвой 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; помимо того онъ требуетъ менѣе расходовъ, времени и труда для полученія равнаго количества спирта, чѣмъ если употреблять болѣе жидкій заторъ. Густой заторъ бродитъ безъ всякихъ осложнений, если поддерживается соотвѣтствующая температура съ помощью охлажденія чана. Бродильные сосуды представляютъ собой открытые дубовые чаны, вмѣстимостью въ 3,000—5,000 литровъ; для жидкихъ заторовъ и для патоки ихъ вмѣстимость доходитъ до 20,000 литровъ. Приблизительно 1/10 чана остается свободной—пространство для образующейся пѣны.

Прежде необходимыя для винокуренія дрожжи брались непосредственно съ пивоваренныхъ заводовъ, но по мѣрѣ того, какъ главнымъ матеріаломъ для винокуренія дѣлался картофель, началось приготовленіе специальныхъ дрожжей для винокуренія; 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 полученія того же количества спирта, еще болѣе побудило къ введенію повсюду специальныхъ дрожжей съ большей сбраживающей способностью, и хорошо переносящихъ сравнительно большія количества спирта, накапливаемаго въ заторѣ къ концу броженія; выведенъ цѣлый рядъ различныхъ расъ дрожжей для винокуренія 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 при готовленія обыкновенно служитъ сухой или зеленый солодъ ячменный, ржаной или маисовый, 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 дрожжеваго 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 литровъ 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 вредящая жизнѣдѣтельности дрожжей. Затѣмъ заторъ охлаждается до 50°Ц. и, прикрытый крышкой, оставляется стоять на время отъ 8 до 20 часовъ, причемъ время отъ времени перемѣшивается и подогревается, вставляемымъ въ него змѣвикомъ 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 имѣть 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 къ нему прибавляютъ кислаго молока, а также взбрызгиваютъ стѣны и полъ дрожжеваго 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%, тогда заторъ быстро охлаждается ноплавкомъ со льдомъ до 20°Ц., и въ него вносятся дрожжи.

Взамѣнъ этого нѣсколько хлопотливаго „естественнаго“ заквашиванія, иногда вводится „искусственное“ заквашиваніе дрожжеваго затора посредствомъ прибавленія 1% молочной кислоты, приготовляемой теперь очень дешево въ большихъ количествахъ. Нѣкоторые заводы употребляютъ фтористоводородную кислоту, которая въ небольшихъ количествахъ препятствуетъ 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—ПОДЪ отбираемая отъ предыдущихъ заторовъ. За 10—14 часовъ дрожжи размножатъ и устранить

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. они обладаютъ высшей степенью силы броженія. Моментъ этотъ опредѣляется микроскопомъ.

Изъ зрѣлыхъ дрожжей отбираютъ $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{6}$ часть по объему, которая служить для возбужденія броженія въ слѣдующемъ дрожжевомъ заторѣ. Эта часть дрожжей, называемая „головкой (маткой)“ сохраняется въ дубовыхъ кадяхъ или мѣдныхъ выдуженныхъ сосудахъ; для пріостановленія броженія головки ее охлаждають до 8—10° Ц.; на ледникѣ головка можетъ сохраняться довольно продолжительное время.

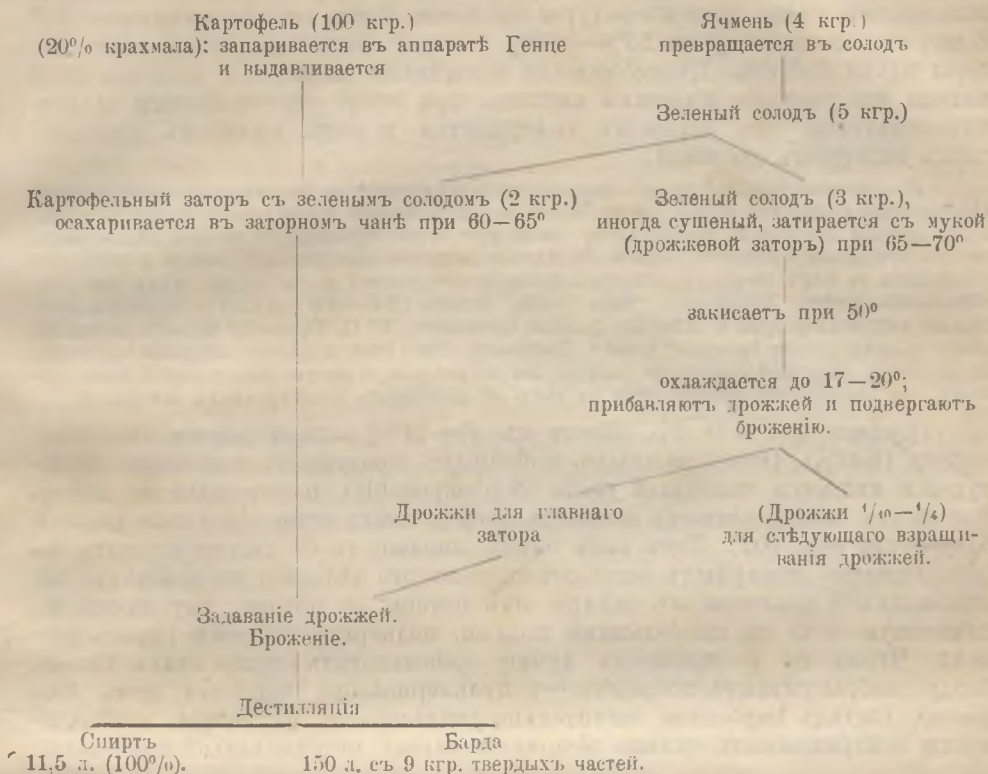
Броженіе главнаго затора. Броженіе въ главномъ заторѣ возбуждается внесеніемъ въ него дрожжевого затора; главный заторъ къ этому времени долженъ быть охлажденъ до 14—20° Ц. Во время броженія температура затора постепенно повышается влѣдствіе выдѣляющагося (при разложеніи сахара) тепла, поэтому повышение температуры будетъ зависѣть главнымъ образомъ отъ количества сахара въ заторѣ, т. е. отъ его концентрации. 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 задаванія 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, причѣмъ въ заторѣ могутъ развиваться посторонніе вредные микроорганизмы; слишкомъ медленное броженіе можетъ имѣть результатомъ неполное сбраживаніе. Процессъ броженія можно раздѣлить на три періода: въ теченіи 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 теченіи 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 сахариметра) 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 подѣ вліяніемъ оставшагося въ заторѣ диастаза, 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‰ Баллинга.

Для правильнаго протеканія процесса броженія при густыхъ заторахъ необходимо охлаждать бродильный чанъ съ помощью подвѣшеннаго холодильнаго змѣивика. Къ концу броженія очень благоприятно дѣйствуетъ на процессъ разжиженія затора водой, насколько позволяютъ объемъ чана; уменьшеніе при этомъ содержанія алкоголя и угольной кислоты побуждаютъ уже ослабѣвшія дрожжи къ новой дѣятельности.

Выходъ спирта. Около 2‰ крахмала сырого матеріала остаются не превращенными въ мальтозу и декетринъ и слѣдовательно нерастворенными; изъ растворенныхъ углеводовъ не сбраживаются 5—7‰. Дальнѣйшая потеря обусловливается образованіемъ побочныхъ продуктовъ при броженіи: молочной кислоты, уксусной кислоты, глицерина, янтарной кислоты, сивушныхъ маселъ и пр.; часть алкоголя, иногда довольно значительная, испаряется. Всѣ эти потери могутъ доходить до 20‰ крахмала. 100 кгр. чистаго сухаго крахмала согласно уравненію $C_6H_{10}O_5 + H_2O = спѣд.ОН + 2CO_2$ должны дать 71.62 литровъ алкоголя. Въ дѣйствительности получается лишь 58—60 л., слѣдовательно теряется 16—19‰ броженія ви.

Схема производства картофельного винокуренного завода.



Винокурение съ плѣсневыми грибами. Недавно предложень способъ добыванія спирта при приготовленіи затора съ плѣсневыми грибами (способъ *Амил*); для осахариванія крахмала употребляются плѣсневые грибки *Aspergillus oryzae* и *Mucor (Aspergillus) Rouxii*. Эти грибки выдѣляютъ энзиму, гидролизующую крахмалъ подобно діастазу; въ Восточной Азіи они уже издавна употребляются вмѣстѣ съ дрожжами для приготовленія рисоваго пива (саке) и аррака. По опытамъ французскихъ винокуренныхъ заводовъ маисъ обрабатывается слѣдующимъ образомъ: маисъ запаривается в аппаратѣ Генце, разжижается в затормномъ чанѣ съ 1% ячменнаго солода; жидкость разбавляется в закрытомъ чанѣ въ 1000 гектол. до содержанія 16–18% крахмала и стерилизуется посредствомъ кипяченія. Послѣ охлажденія до 38° вводится чистая культура *Mucor (Aspergillus) Rouxii*, взрошенная на рисѣ, и вдувается стерилизованная струя воздуха. Грибокъ быстро растетъ и осахариваетъ заторъ; въ то же время мицелій начинаетъ распадаться на „шарообразныя дрожжи“, подъ влияніемъ 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 кгр. крахмала.

Паточное винокурение.

Патока представляетъ нѣсколько труднѣе подвергающуюся броженію сырой матеріалъ, такъ какъ она содержитъ много задерживающихъ броженіе жирныхъ кислотъ и слѣшкомъ мало азотистыхъ и фосфорнокислыхъ питательныхъ для дрожжей веществъ. Послѣ прибавленія небольшого количества воды патоку подогреваютъ в закрытомъ котлѣ подъ давленіемъ до 1–2 атмосферъ, чтобы умертвить бактеріи и устранить

пѣкоторыя вредныя для броженія вещества; затѣмъ смѣшиваютъ съ двойнымъ или тройнымъ по вѣсу количествомъ воды, прибавляютъ сѣрной или соляной кислотой—для нейтрализаціи щелочной реакціи патоки и охлаждаютъ смѣсь до температуры броженія. Концентрація равняется 13° Боме, что соответствуетъ 15⁰/₁₀—17⁰/₁₀ 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 пресованныя. Обыкновенно дрожжевой заторъ смѣшивается съ $\frac{1}{3}$ паточнаго затора, чтобы приучить 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 неприято пахнущія сивушные масла; сырой паточный спиртъ не годится для потребления и непременно долженъ быть очищенъ, что обыкновенно производится на тѣхъ же паточныхъ винокуренныхъ заводахъ.

Выходъ изъ 100 кгр. патоки съ 40—50% сахара равенъ 22—30 л. спирта (100%). Очень важнымъ побочнымъ продуктомъ паточнаго винокуренія является паточный уголь (Schlempekohle), полученный во всѣхъ паточныхъ винокуренныхъ заводахъ посредствомъ сгущенія и кальцинаціи барды (см. стр. 102). Такъ какъ барда кислая, то ее нельзя сгущать въ специальныхъ выпарныхъ аппаратахъ, какъ это дѣлается на заводахъ, занимающихся извлеченіемъ сахара изъ патоки; ее потому впускаютъ въ пламенную печь съ нѣсколькими подами, подвергая дѣйствию газовъ пламени. Чтобы по 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.

Пресованныя дрожжи.

Для пекаренъ, для приготовленія сладкаго хлѣба и печеній приготовляются особыя искусственныя дрожжи, пресованныя дрожжи, на особыхъ заводахъ, гдѣ главнымъ предметомъ производства являются дрожжи. Пивныя дрожжи не могутъ примѣняться пекарями въ виду привкуса хмѣля. Заводы пресованныхъ дрожжей представляютъ собой всегда хлѣбные винокуренныя заводы.

Пресованныя 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 большихъ количествахъ, но худшаго качества.

Обыкновенныя пресованныя дрожжи. Заквашиваютъ дрожжевой заторъ изъ ячменнаго солода, 1—5 частей крупносмолотой ржи и запареннаго маиса (гречихи, овса) (стр. 503) 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 достигаютъ 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, пресуютъ въ особыхъ фильтрпрессахъ и обыкновенно прибавляютъ 10—50% картофельнаго крахмала, но это дурной обычай, отъ котораго слѣдуетъ отказаться. Плотнo запакoванныя 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 дестиллируется подобно другимъ перебродившимъ заторамъ.

Воздушныя дрожжи. Новый методъ основанъ на томъ фактѣ, что росту дрожжей сильно благоприятствуетъ кислородъ. Дрожжевой заторъ послѣ осаживанія 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, причѣмъ 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 благоприятствуетъ развитію плѣсневыхъ грибковъ, 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. полученіе дрожжей такимъ способомъ, чтобы углеводы шли только на образованіе новыхъ клѣтокъ безъ распада на алкоголь и угольную кислоту, задача эта, повидимому, оказывается неразрѣшимой и противорѣчитъ условіямъ жизнеспособности дрожжей.

Отгонка спирта (дестилляція).

Спиртъ отдѣляется отъ остальныхъ веществъ, входящихъ въ заторъ, отгонкой, благодаря тому, что температура кипѣнія его отлична отъ температуры кипѣнія воды и сивушнаго масла. Чистый (абсолютный) алкоголь кипитъ при 78,3°Ц. при нормальномъ давленіи въ 760 м.м. Если цѣлью винокуренія 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 обаяны своимъ ароматомъ этимъ сивушнымъ масломъ.

Для перегонки этихъ сортовъ водки служитъ аппаратъ, состоящій изъ перегоннаго куба, шлема, холодильнаго змѣвика и пріемника. Переносный аппаратъ для рома, рис. 212, имѣетъ надъ кубомъ еще колонну для концентраціи, гдѣ поднимающіеся слабые спиртные пары подъ вліяніемъ холодной воды, протекающей по холодильнику, отчасти стучаются и концентрируются. Кубъ вдѣланъ въ печи надъ угольной топкой. 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

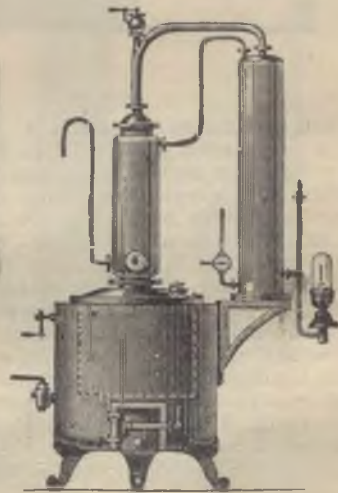


Рис. 212.

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 дадутъ:

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. Последніе 3—4% воды перегонкой не удаляются; для ихъ устраненія необходимо прибавить вещества, имѣющія сильное сродство къ водѣ, напримѣръ жѣдкую известь, хлористый кальцій, безводный поташъ или мѣдный купоросъ. Значительнымъ прогрессомъ въ производствѣ спирта явилась возможность соединить повторную перегонку въ одну операцію, устраивая ректификаціонныя колонны, благодаря чему достигнута значительная экономія топлива и времени.

Первый сложный аппаратъ для перегонки устроенъ въ 1817 г. Писторіусомъ; рис. 213 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 впускается въ кубъ *B*, а затѣмъ въ *A*. Изъ *A* она, по отдѣ-

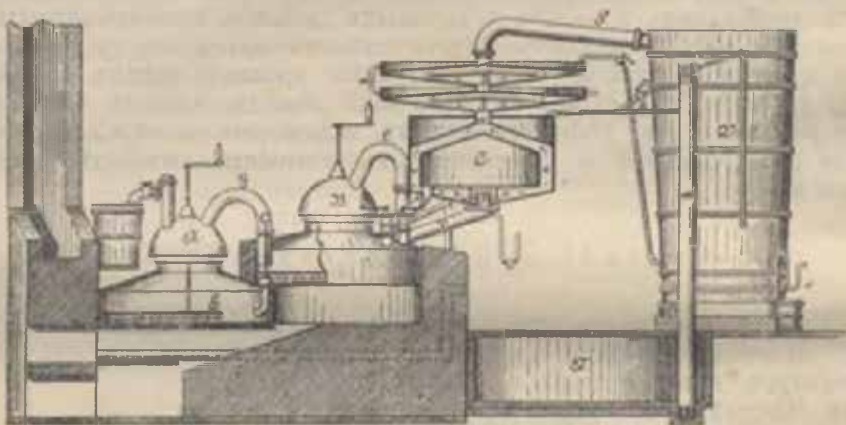


Рис. 213.

леніи спирта, удаляется; мѣшалка *E* съ цѣпями препятствуетъ присоранію 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 обогащаясь алкоголемъ; 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 чечевицеобразныхъ тарелкахъ Писторіуса *T* и *T*₁, на которыя изъ холодильнаго чана *V* льется умѣренно холодная охлаждающая вода. Это частичное охлажденіе смѣси водяныхъ и алкогольныхъ 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. Выходящіе 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 применяется.

Непрерывно-дѣйствующіе перегонные аппараты.

Работу аппарата Писторіуса приходится прерывать каждый разъ, когда кончается выдѣленіе спирта изъ данной порціи. Первый непрерывно-дѣй-

ствующій перегонный аппаратъ, предложенный для перегонки вина, а не бражки принадлежит Селле-Блюменталю и Дерону (1817); позже Коффеи въ Англии (1832), Савалль во Франціи (1880), а въ послѣднее время и германскіе конструкторы разработали конструкции колонныхъ аппаратовъ, въ которыхъ жидкіе или густые заторы съ помощью большого числа послѣдовательныхъ дистилляцій 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. каменноугольныхъ маселъ, бензола, бензина, древеснаго спирта, уксусной кислоты, амміака и пр.; благодаря этимъ аппаратамъ многіе химическіе методы отдѣленія другъ отъ друга различныхъ веществъ стали излишними.

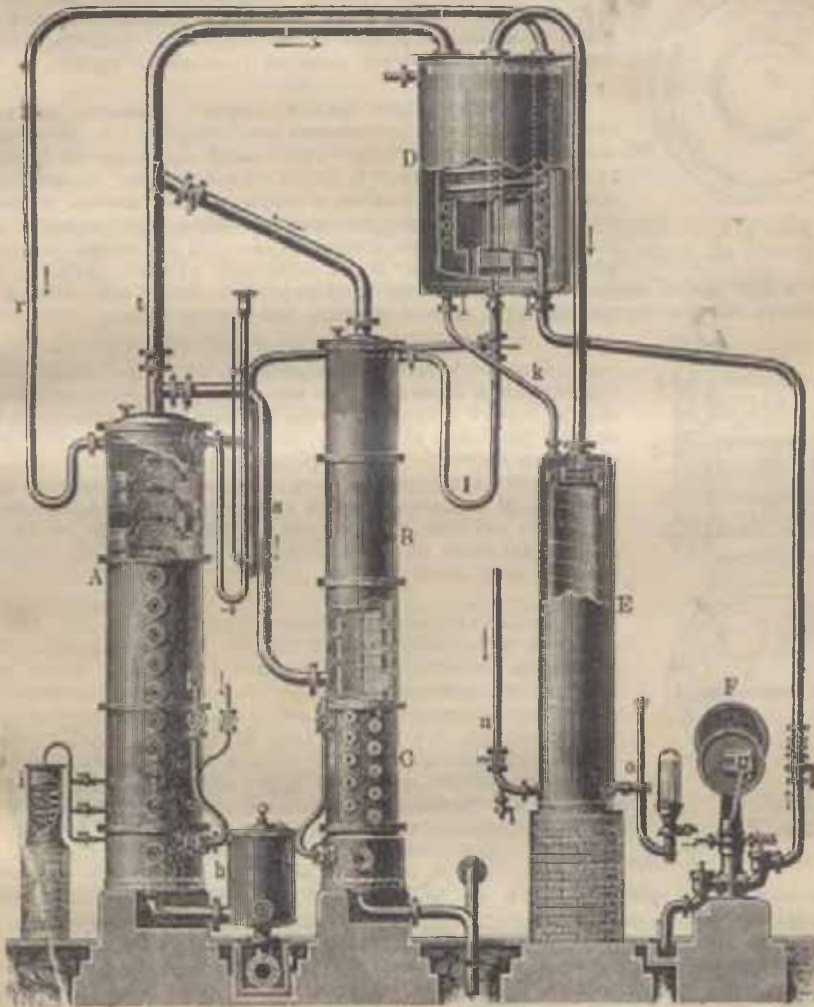


Рис. 214.

Рисунокъ 214 представляетъ подобный перегонный аппаратъ для сырого спирта, перегоняющій отъ 500 до 10.000 л. бражки въ 1 часъ. Онъ состоитъ изъ брагоперегонной колонны А, спирной или ректификационной колонны В, нагревателя или конденсатора (деф-

легматора) D, холодильника E, и нѣсколькихъ побочныхъ аппаратовъ. Перебродившій заторъ (бражка) посредствомъ насоса F черезъ трубку G вводится въ змѣвникъ дефлегматора D, гдѣ бражка нагревается подѣ влияніемъ горячихъ паровъ алкоголя и черезъ г стекаетъ въ верхнюю камеру бражной колонны а затѣмъ спускается постепенно внизъ.

Брагоперегонная колонна раздѣлена поперечными перегородками на камеры, соединяющіяся открытыми съ обѣихъ 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. Подѣ влияніемъ впускаемаго снизу водянаго пара (обратнаго пара машины, а, въ случаѣ надобности, пара высокаго давления), 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 215 показывааетъ дно камеры для густыхъ заторовъ съ одной широкой капсулой g и короткой трубкой t, являющимися существенными частями всякой перегонной колонны; r—сливныя трубки.

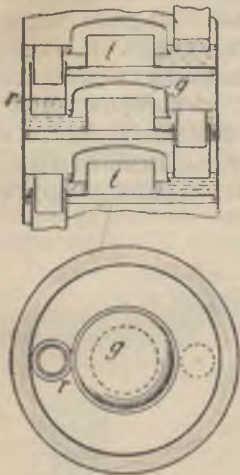


Рис. 215.

Лишенная спирта бражка „барда“, стекаетъ непрерывно внизъ и удаляется постепенно изъ колонны съ помощью приспособленія, регулирующаго стокъ такой отработавшей 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 полного отдѣленія спирта, чѣмъ для концентрации его. Для испытанія, насколько полно перегнанъ спиртъ, служитъ особый приборъ i для пробы барды—маленькій холодильный змѣвникъ, 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 сетки или съ отверстіями, прикрытыми колпачками; въ послѣднемъ случаѣ перегородки, какъ въ колоннѣ для бражки, имѣютъ колпачки qt и сливныя трубки r, но такъ какъ содержимое здѣсь жиже, то короткія трубки уже и ихъ имѣется по нѣскольку; вода и сливныя масла, по отдѣленіи паровъ спирта стекаютъ въ нижнюю часть колонны C.

Дефлегматоръ -D) служитъ нагревателемъ для бражки и сгущааетъ часть паровъ воды и спирта для ректификационной колонны: онъ состоитъ изъ наружнаго резервуара и внутренняго цилиндра съ двойными стѣнками; въ послѣднемъ заключается змѣвникъ для протекающей бражки. Теплая, но пригодная еще для охлаждения вода изъ холодильника E черезъ трубу K протекаетъ черезъ наружный резервуаръ и отчасти сгущааетъ протекающіе внизъ черезъ цилиндрическую муфту пары; тоже самое происходитъ и бражка въ змѣвникѣ. Сгущенная флегма стекаетъ обратно черезъ трубку l въ колонну для спирта, между тѣмъ какъ болѣе эксцентрированшіеся алкогольные пары переходятъ черезъ трубу m въ холодильникъ E, гдѣ они сгущаются. Холодильники бывають или

со змѣвниками или трубчатые или цилиндрическіе: трубчатые холодильники состоятъ изъ множества вертикальныхъ трубокъ, окруженныхъ водой (или наполненныхъ водой) (см. рис. 281 E); въ цилиндрическихъ холодильникахъ алкогольные пары проходятъ между двойными стѣнками цилиндра (рис. 214), омываемаго снаружи и изнутри водой. Холодильная вода входитъ въ холодильникъ снизу (n) при возможно болѣе низкой температурѣ и выходитъ уже теплой черезъ трубку (k) вверхъ, чтобы оттуда направиться въ дефлегматоръ D.

Жидкій спиртъ стекаетъ при O черезъ сосудъ, находящійся подѣ стекляннымъ колоколомъ; въ сосудъ этотъ опущенъ спиртомѣръ, показывающій крѣпость перегона; верти-

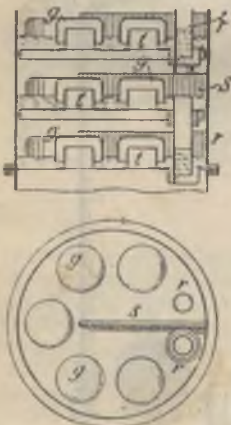


Рис. 216.

кальная трубка O отводит выдвляющийся в аппарат воздух. Для непрерывного производства необходим еще регулятор пара, в котором пары давят на столб воды; в воде плавают поплавки, который при поднятии столба воды закрывает клапан для входа пара (см. рис. 218 стр. 514).

Помещенная ниже таблица указывает постепенное изменение концентрации жидкости и паров в спиртоочистительной колонне.

Содержание алкоголя в кипящей жидкости.	Точка кипения жидкости.	Содержания алкоголя в парах.
2 вѣсовыхъ %	98,2°Ц.	25,0 вѣсов. %
5 » »	95,5 »	40,4 » »
10 » »	92,7 »	53,6 » »
20 » »	88,2 »	67,7 » »
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 » »

Концентрирование сначала идет быстро, затем все труднее и труднее; 7½% спирт уже в 6 камере снизу имел крепость 86,8 вѣс. %, но в 40-ой камере достиг лишь 94,4%. Более концентрированный спирт получается в колонне с большим числом камер; расход на топливо тем меньше, чем больше число камер. На каждой перегородке должна быть жидкость, что легче достигается в колоннах с колпачками, чем в колоннах с решетчатыми перегородками. Постоянная доставка жидкости и составляет главную задачу дефлегматора: при правильном действии его устанавливается и фиксируется необходимая для каждого сорта жидкости температура.

Отличается от большинства спирто-перегонных аппаратов своим устройством аппарат Ильгеса. Он состоит из колонны для бражки, в которой последняя течет вокруг горизонтально прикрепленных тарелок; с помощью нагретого пара при посредстве тарелок бражка приводится во вращательное движение. Аппарат весь сделан из чугуна, который Ильгес первый ввел вместо меди. Богатый графитом чугун меньше поддается действию кислот бражки; другие сорта чугуна, а еще более ковкое железо, быстро портятся. В качестве ректификатора в аппарат Ильгеса служит цилиндр, наполненный фарфоровыми шарами и находящийся над колонной для бражки.

Не все жидкие смеси, допускающие смешение во всевозможных пропорциях, могут быть так полно разделены путем ректификации как алкоголь и вода. Из смеси напр. азотной кислоты (точка кипения 86°) и большого количества воды в начале перегоняется одна лишь вода и лишь при 123° и обыкновенном давлении перегоняется смесь из 68% кислоты и 32% воды. Сѣроуглеродъ и метиловый спиртъ, смѣ-

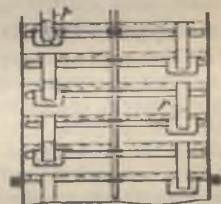


Рис. 217.

шансы 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.

Очистка сырого спирта.

Съ брагоперегонныхъ аппаратовъ заводы получаютъ неочищенный «сырой спиртъ» въ 80—95⁰/₀, содержащій сивушныя масла и др. побочные летучіе продукты броженія. Сивушныя масла картофельнаго спирта отличаются отъ винныхъ сивушныхъ маселъ (стр. 480); они содержатъ преимущественно амиловый спиртъ (изобутилкарбинолъ, т. кип. 132°), изобутиловый спиртъ (т. кип. 109°), нормальный пропиловый спиртъ (т. кип. 97°), альдегидъ (т. кип. 21°), немного сложныхъ эфировъ, фурфурола и др. Въ паточномъ сыромъ спиртѣ находятъ муравьиная кислота, альдегидъ, и аминовыя основанія. Еще болѣе сивушныхъ маселъ (0,3—0,5⁰/₀) находится въ водкѣ изъ хлѣба, ржи, также въ коньякѣ, ромѣ, въ вишневой и сливной водкѣ, но только эти сивушныя масла болѣею частью состоятъ изъ сложныхъ эфировъ и придаютъ напитку его аромать.

Для полученія совершенно чистаго спирта требуется еще очистка отъ сивушныхъ маселъ и др. продуктовъ, что производится или на особыхъ или спиртоочистительныхъ заводахъ или въ особыхъ отдѣленіяхъ винокурныхъ заводовъ.

Количество сивушныхъ маселъ опредѣляется по методу Розе. 100 к. с., содержащихъ точно 30⁰ 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 0,1⁰/₀ амиловаго алкоголя, то объемъ увеличивается до 21,79 к. с. — для каждой 0,1⁰/₀ сивушнаго масла на 0,15 к. с. Въ виду различнаго состава сивушныхъ маселъ проба эта не точна, рекомендуется предшествующая перегонка съ ѣдкимъ кали, благодаря чему сложные эфиры омыляются и альдегиды распадаются; свободный алкоголь оказываетъ на результатъ меньшее вліяніе, чѣмъ сложные эфиры. — Трубе опредѣляетъ скорость истеченія 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. Послѣдній дѣйствуетъ главнымъ образомъ химически, окисляя съ помощью сгущеннаго въ его порахъ кислорода; спирты такимъ образомъ превращаются въ кислоты (также альдегиды), которыя образуютъ сложные эфиры. Часть этихъ эфировъ удерживается углемъ, часть же остается въ очищенномъ спиртѣ, такъ что фильтрація черезъ древесный уголь, утончая вкусъ и запахъ спирта, въ то же время собственно не удаляетъ сивушныхъ маселъ. Для фильтраціи наполняютъ желѣзные цилиндры вышиною въ 10 м. кусками древеснаго угля и черезъ нѣсколько такихъ цилиндровъ пропускаютъ послѣдовательно 50⁰/₀-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 также какъ и другія чисто химическія очистительныя средства. Тщательно проведенная ректификація сама по себѣ, какъ и въ другихъ производствахъ, приводитъ къ цѣли; получается почти точно также очищенный спиртъ.

Если очистка сырого спирта производится ректификацией, то спирт разбавляется водой до 50%. Часть сивушного масла, именно альдегид (точка кипения—21°) переходит съ первымъ погономъ, главная же масса съ послѣднимъ погономъ; въ то же время спиртъ снова доводятъ до 96—97%.

Для ректификаціи употребляются спиртоочистительные аппараты, состоящіе изъ большого, обыкновенно желѣзнаго куба съ наставленной надъ нимъ мѣдной ректификаціонной колонной, дефлегматора, холодильника и побочныхъ аппаратовъ (рис. 218). Подобная ректификація производится періодически, количество перегоняемой жидкости, вмѣщающееся въ кубъ 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 » »
Потери	=	726 » »
Всего		45,000 л. (100%).

Изъгесь построилъ „спиртоочистительный аппаратъ“, посредствомъ котораго при непрерывномъ производствѣ онъ получаетъ изъ бражки очищенный спиртъ въ одинъ пріемъ. 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 выдѣляются тогда въ видѣ масла. Изъ бѣдной алкоголемъ бражки сивушныя масла перегоняются въ большемъ количествѣ въ самомъ началѣ, изъ сырого же спирта въ концѣ. Изъгесь въ своемъ приборѣ удаляетъ снизу изъ колонны для спирта (В, рис. 218) флегму съ 15% спирта, охлаждаетъ ее въ промежуточномъ резервуарѣ, такъ что сивушныя масла отдѣляются въ видѣ нерастворимыхъ капель и непрерывно выпускаетъ ихъ. Сивушныя 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 летучія составныя части затора (азотистыя вещества, углеводы, жиры и соли), имѣетъ большое значеніе для сельскаго хозяйства (стр. 497), 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. (Берендъ и Моргентъ)	Изъ ржи. (Кювъ)	Изъ маиса. (Кювъ)
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 со-

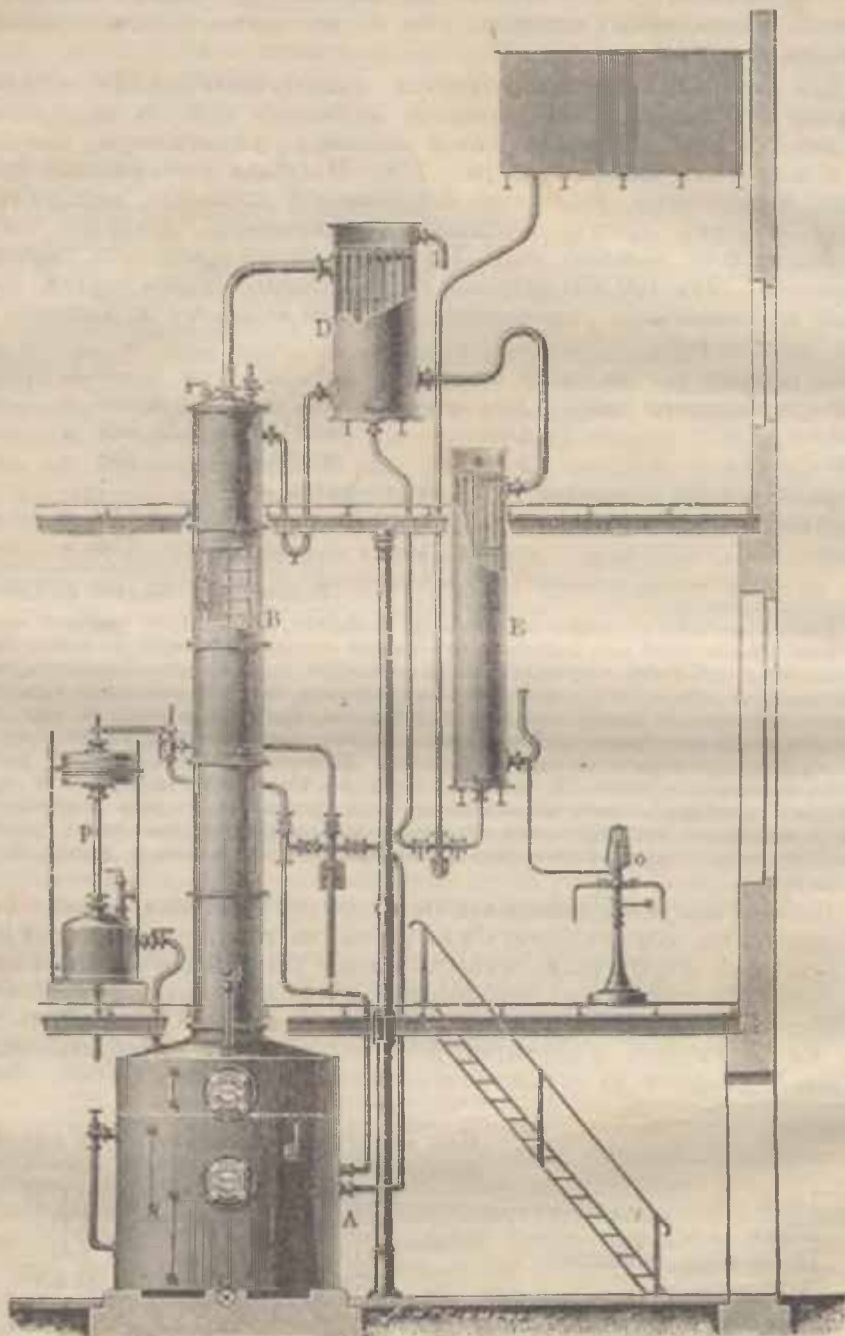


Рис. 218.

храненія и перевозки состояніе. Подобная высушенная хлѣбная барда содержитъ приблизительно 23% протсина. (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 удобрение.

Сивушные масла примѣняются для выдѣленія изъ нихъ различныхъ спиртовъ для фруктовыхъ эфировъ, употребляемыхъ въ производствѣ конфетъ, а также въ мелкой химической индустриіи.

Уксусная кислота изъ спирта.

Литт.: *Stohmann-Musspratt*. 4 изд. Essigsäure.—*Bersch*. Essigfabrikation—1896.

Концентрированная или кристаллическая (*ледяная*) уксусная кислота для химическихъ производствъ добывается исключительно изъ дерева (стр. 289), но 4—10%-ная неподвергавшаяся очисткѣ перегонкой кислоты, «уксусъ», употребляемый какъ приправа къ пищѣ, изготовляется путемъ окисленія спирта—прежде единственнаго источника уксусной кислоты: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} + 2\text{O} = \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Для этого окисленія употребляются нѣкоторые виды бактерій, какъ напр. *Bacterium aceti* (стр. 474) и др.

Въ качествѣ *сырого материала* для спиртового уксуса употребляется вино и винные отбросы, изъ которыхъ добывается очень цѣнный винный уксусъ, далѣе, плодовые вина, прокишее пиво, послѣднее съ прибавкой спирта. При весьма распространенномъ способѣ быстраго приготовления уксуса употребляется преимущественно спиртъ. Чистый водный спиртъ не окисляется уксуснымъ грибомъ, такъ какъ послѣдній для своего роста помимо спирта требуетъ еще азотистыхъ веществъ и солей.

Для изготовленія *виннаго уксуса* употребляются дубовые бочки емкостью въ 2—4 гектол. съ отверстіями въ верхнемъ днѣ для циркуляціи воздуха. Бочки ставятся въ особые помѣщенія при 20—25° и до $\frac{1}{3}$ наполняются крѣпкимъ горючимъ 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 $\frac{1}{3}$ готоваго уксуса и снова начинаютъ прибавлять вино. Быстрѣе и съ большей увѣренностью въ правильномъ ходѣ броженія производится добываніе уксуса съ помощью чистыхъ культуръ уксусныхъ грибовъ, введенныхъ впервые Пастеромъ.

Для *ускоренной фабрикаціи уксуса*, изобрѣтенной въ 1823 г. Шютценбахомъ, въ Германіи примѣняются особыя деревянные бочки (рис. 219) 1—2 м. въ діаметрѣ, 2—4 м. въ вышину, съ 2-мя рѣшетчатыми днами *D* и *B* и свободно снимающейся крышкой (или безъ нея). Пространство *A* наполняется буковыми стружками, сверху наливается предназначенная для окисленія спиртная жидкость и черезъ рѣшетчатое дно *D* съ помощью вертящихся крестовъ или короткихъ, прикрѣпленныхъ въ отверстіяхъ бичевокъ медленно стекаетъ въ пространство *A*. Спиртная жидкость состоитъ изъ 6—10% алкоголя, 20% готоваго уксуса и пива или солодовой вытяжки, представляющихъ питательныя вещества для грибовъ. Необходимый для окисленія воздухъ вступаетъ 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 25°. Температура въ самихъ бочкахъ регулируется притокомъ какъ воздуха такъ и спиртной жидкости и поддерживается на высотѣ 25—30°: для наблюденія за температурой, вставляется термометръ.

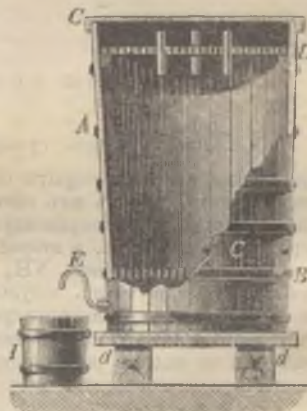


Рис. 219.

Готовый уксусъ выпускается изъ нижняго пространства посредствомъ колѣчатой трубки *E*; 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 крепость въ 4—6 $\%$, винный уксусъ 6—10 $\%$; при примѣненіи болѣе крепкаго спирта нельзя получить болѣе крепкій уксусъ, 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. Какъ для дрожжевыхъ грибковъ, такъ и здѣсь имѣются различныя разновидности уксусныхъ бактерій, техническія свойства которыхъ не равноцѣнны; въ производствѣ стараются примѣнять чистыя культуры лучшихъ разновидностей.

Не перегнанный уксусъ содержитъ въ зависимости отъ сыроѳо 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 лептоны. Менѣе всего постороннихъ веществъ содержится въ спиртномъ уксусѣ. Ароматическія вещества и сивушные масла при ускоренной фабрикаціи уксуса пропадаютъ. Такому уксусу придаютъ ароматъ посредствомъ эфирныхъ маселъ или настаиванія на жезрагонѣ, гвоздикѣ, анисѣ, тминѣ, малинѣ и пр.; его окрашиваютъ въ красный цвѣтъ и консервируютъ посредствомъ нагреванія. Уксусъ иногда фальсифицируется посредствомъ свободной соляной или сѣрной кислоты.

Молочная кислота.

Молочная кислота, $\text{C}_2\text{H}_3\text{-(OH)-COOH}$, получается въ большихъ количествахъ при расщепленіи сахара съ помощью бактерій молочной кислоты. Содержащая сахаръ питательная жидкость (крахмальный сахаръ, также сыворотка) стерилизуется посредствомъ кипяченія, смѣшивается съ CaCO_3 и съ чистой культурой бактерій молочной кислоты. Для „броженія“ примѣняются деревянные бочки; въ помѣщеніи, гдѣ онѣ находятся, температура доходитъ до 40—50°. Развитіе угольной кислоты (изъ CaCO_3) указываетъ на образованіе молочной кислоты. Черезъ нѣсколько дней жидкость затвердѣваетъ въ кристаллическую кашлицу, состоящую изъ молочнокислой извести; ее прессуютъ и прибавляютъ сѣрной кислоты. Фильтратъ отъ гипса послѣ дальнѣйшей очистки представляетъ собой водный растворъ молочной кислоты, который сгущаютъ выпариваніемъ до 50—80 $\%$. Это броженіе часто также протекаетъ ненормально, особенно благодаря образованію масляной кислоты и декстриновъ. При нормальномъ теченіи выходъ кислоты очень благоприятный. Болѣе или менѣе чистая молочная кислота употребляется для маточнаго дрожжеваго затора на винокуренныхъ заводахъ и въ особенности какъ протрава при окраскѣ тканей.

Добавленіе: искусственныя сладкія вещества.

Сахаринъ: имидъ сульфобезойной кислоты, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{SO}_2\rangle\text{NH}$ (другія названія его— кристаллоза, сикоза), открытъ около 20 лѣтъ тому назадъ Фальбергомъ. Исходнымъ матеріаломъ служатъ толуолъ изъ каменноугольной смолы. При обработкѣ хлористымъ сульфуриломъ толуолъ даетъ хлорангидриды *o*- и *p*-толуолсульфоновыхъ кислотъ, изъ которыхъ первый есть жидкость, а второй твердое тѣло. Для полученія сахарина примѣняется только *o*-соединеніе; дѣйствіемъ NH_3 его переводятъ въ соответственный амидъ, а затѣмъ окисляя хамелеономъ получаютъ *o*-сульфаминбензойную кислоту, которая, теряя элементы воды, легко образуетъ внутренній ангидридъ—сахаринъ. Изомерное *p*-соединеніе не даетъ ангидрида. Раздѣленіе этихъ двухъ изомеровъ *o*- и *p*-весьма затруднительно; въ видѣ хлорангидридовъ они не вполне раздѣляются другъ отъ друга, эфиры же ихъ или амиды даютъ возможность полного раздѣленія.

Чистый сахаринъ кристаллизуется изъ горячей воды, въ холодной водѣ мало растворимъ и въ чистомъ состояніи проявляетъ въ 500 разъ болѣе высокую сладость, чѣмъ тростниковый сахаръ, притомъ безъ всякаго привкуса. „Легко растворимый сахаринъ“ есть натріевая соль $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{SO}_2\rangle\text{NNa}$. Сахаринъ обладаетъ сильными антисептическими свойствами, но совершенно не питателенъ, такъ что замѣнять тростниковый сахаръ онъ можетъ только въ качествѣ вкусового, но не питательнаго вещества. Въ обыденныхъ малыхъ дозахъ онъ безвре-

денгъ для организма и обыкновенно почти цѣликомъ выдѣляется изъ послѣдняго въ неизмѣненномъ видѣ вмѣстѣ съ мочей. Такъ какъ цѣна его (1 кгр. стоитъ 20—50 марокъ) весьма невысока по сравнению съ его способностью вызывать ощущение сладкаго вкуса, то его весьма часто употребляютъ для подслащиванія картофельнаго сахара (идушаго на пряники и конфекты), ликеровъ и фруктоваго варенья. Его несомнѣнно можно рекомендовать диабетикамъ для подслащиванія чая и кофе.

Дульцинъ, сукроль, другое сладкое искусственное вещество есть фенетол-карбамидъ $\text{NH}_2\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_5$; его получаютъ нагреваніемъ солянокислаго *p*-амидофенетола $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_5$ съ мочевиной. Въ водѣ онъ весьма плохо растворимъ, въ 200 разъ слаже тростниковаго сахара и также, безвреденъ для организма.

Весьма замѣчательно то обстоятельство, что пчелы, охотно таскающія сахаръ съ сахарныхъ заводовъ, совершенно не трогаютъ сахарина. Связь между химическимъ составомъ и степенью сладости еще не выяснена.

Въ 189^{8/9} году на 5 заводахъ было выработано 132,000 кгр. искусственныхъ сладкихъ веществъ и, какъ показала статистика, это производство нисколько не нанесло ущерба сахарному производству, что вполнѣ объясняется отсутствіемъ питательнаго значенія у перваго рода веществъ.

МЕТАЛЛУРГІЯ.

Составлено проф. Фридрихомъ Кольбекомъ во Фрейбергѣ (Саксонія).

Металлургія есть наука о полученіи металловъ и ихъ соединеній изъ сырья минеральнаго происхожденія при помощи специальныхъ химическихъ операцій, такъ называемыхъ металлургическихъ процессовъ. Добываніе металловъ производится на заводахъ; смотря по тому, какой металлъ получается на данномъ завоѣ можно говорить о желѣзномъ, свинцовомъ, серебряномъ и т. п. завоѣ. Нѣкоторые металлургическіе процессы были извѣстны въ глубокой древности; человѣкъ вѣроятно случайно натолкнулся на нихъ, правильное же, цѣлесообразное исканіе методовъ полученія металловъ могло начаться лишь тогда, когда химія и вообще естественныя науки получили достаточное развитіе.

Изъ наиболѣе важныхъ учебниковъ и руководствъ по металлургіи можно указать на слѣдующія изданія, вышедшія за послѣднее время на нѣмецкомъ языкѣ:

B. Kerl, Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde, 1879.—*B. Kerl*, Grundriss der Metallhüttenkunde, 1881.—*J. Percy*, Die Metallurgie, übertragen von Knapp, Wedding und Rammelsberg.—*C. Stölzel*, Die Metallurgie 1863—1886. Русскій переводъ Вредена и Тавилдарова съ предисловіемъ проф. Д. П. Менделѣева 1870—1871 г.—*A. Ledebur*, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 3-te Aufl. 1899—1900. Русскій переводъ подъ ред. проф. Н. А. Иосса.—*C. Schnabel*, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde, 1890.—*C. Schnabel*, Handbuch der Metallhüttenkunde, 1894—1896.—*W. Borchers*, Elektrometallurgie, 1896. Переведена на русскій языкъ съ дополнен. С. И. Созоновымъ.—*E. F. Dürre*, Ziele u. Grenzen der Elektrometallurgie, 1896.

Изъ оригинальныхъ русскихъ изданій можно указать: *Бунге*, Курсъ Химической Технологіи, вып. IV, Металлургія, 1900.—*Мевіусъ*, Металлургія чугуна, желѣза и стали.—*Антимовъ*, Металлургія свинца и серебра.—*Антимовъ*, Металлургія мѣди.—*Н. Тиме*, Современное состояніе техники на Южно-Русскихъ Горныхъ Заводахъ.—Періодическія изданія: Горный Журналъ (С.-Петербургъ), Горнозаводскій Листокъ (Харьковъ), Уральское Горное Обозрѣніе (Екатеринбургъ), Вѣстникъ Золотопромышленности (Томскъ), Вѣстникъ орошенія и горнаго дѣла на Кавказѣ (Тифлисъ).

Исходнымъ матерьяломъ для добыванія металловъ служатъ руды. Рудами мы называемъ природные продукты минеральнаго происхожденія,

добываемые въ рудникахъ, изъ которыхъ можно съ выгодой получать металлы.

Металлы встрѣчаются въ рудахъ въ слѣдующихъ видахъ:

1) въ видѣ самородковъ, часто въ видѣ сплавовъ самородныхъ металловъ: сюда, главнымъ образомъ, относятся Au, Ag, Pt, также Cu:

2) въ видѣ окисловъ и солей кислородъ-содержащихъ кислотъ: магнитный желѣзнякъ (Fe_3O_4), красный желѣзнякъ (Fe_2O_3), оловянный камень (SnO_2), бурый желѣзнякъ ($H_6Fe_4O_9 = 2Fe_2O_3 + 3H_2O$), цинковый шпатель ($ZnCO_3$);

3) въ соединеніяхъ съ сѣрой, мышьякомъ, сурьмой, теллуромъ: мѣдный колчеданъ ($CuFeS_2$), свинцовый блескъ (PbS), цинковая обманка (ZnS), никкелинъ ($NiAs$), проуститъ ($3Ag_2S, Sb_2S_3$ или $3Ag_2S, As_2S_3$);

4) въ соединеніяхъ съ галогенами: хлорангиритъ или роговое серебро ($AgCl$), криолитъ ($Na_3AlF_6 = 3NaF, AlF_3$).

При обозначеніи рудъ принимаютъ во вниманіе различныя свойства ихъ: напримѣръ, смотря по тому, какіе металлы добываются изъ данной руды и сколько даннаго металла въ рудѣ, различаютъ бѣдныя и богатые свинцовыя, серебряныя, желѣзныя и т. п. руды; обращая вниманіе на примѣси, дѣлятъ руды на кварцевыя, шпатовыя и т. д.; на основаніи размѣровъ отдѣльныхъ кусковъ можно отличать: штуфовыя и шиховыя руды (кусковыя или порошковатыя). Руды поступаютъ изъ рудниковъ обыкновенно въ тѣсной смѣси съ сопровождающей ихъ горной породой, которая или обростаетъ руду или прорастаетъ ее; такой горной породѣ даютъ названіе *пустой*; обыкновенно въ качествѣ таковой являются кварцъ, силикаты, сульфаты и карбонаты щелочныхъ земель. Прежде чѣмъ приступить къ полученію металла необходимо помощью механической обработки освободить по возможности руду отъ пустой породы; руды подвергаются «обогащенію», благодаря чему повышается концентрація содержанія металла въ рудѣ.

Если руда состоитъ изъ большихъ кусковъ и сравнительно чиста, то отдѣленіе пустой породы происходитъ ручной сортировкой; для сортированія руды, вкрапленной въ видѣ ядеръ и зеренъ, разбросанныхъ безпорядочно въ породѣ, приходится прибѣгать къ измельченію породы помощью толчей и дробильныхъ машинъ; послѣ измельченія породу пропускаютъ черезъ грохоты и сита: очень сильно измельченныя породы подвергаются отмучиванію. Въ послѣднее время прибѣгаютъ также къ такъ называемому электромагнитному обогащенію рудъ; для этого минералы, обладающіе сами по себѣ магнитностью или приобрѣвшіе это свойство, благодаря обжиганію, вводятся въ сильное магнитное поле и такимъ путемъ отдѣляются отъ сопровождающихъ ихъ немагнитныхъ минераловъ.

Сортировка рудъ даетъ нѣсколько продуктовъ, различныхъ по содержанію металла. Впрочемъ никогда не пускаютъ въ дѣло одинъ какой либо сортъ руды; обыкновенно готовятъ опредѣленную смѣсь изъ различныхъ рудъ извѣстнаго состава; кромѣ того къ такой смѣси рудъ добавляютъ еще различныя «прибавки» (*флюсы*). Дѣлается это для достиженія возможно выгоднаго и равномернаго хода металлургическаго процесса. Смѣшиваніе рудъ и прибавокъ производится на особыхъ площадкахъ: на землю насыпаютъ попеременно тонкими и равномерными сло-

ями всё необходимы составныя части смѣси и затѣмъ, по мѣрѣ надобности, отбирають отъ полученной кучи участки, разрѣзая кучу по всей толщѣ ея.

Смѣсь руды съ прибавками (флюсами) называется *шихтой*; смѣсь, поступающая одновременно въ печь — носить названіе *колоши* и содержать кромѣ шихты еще и горючій матеріалъ.

Съ этого момента и начинаются собственно металлургическіе процессы. Металлургическимъ процессомъ мы называемъ совокупность работъ, основанныхъ на химическихъ реакціяхъ и имѣющихъ цѣлью извлечь тотъ или другой металлъ изъ соответствующихъ рудъ. Металлургическіе процессы дѣлятся на *пирометаллургическіе*, *ишометаллургическіе* и *электрометаллургическіе*, смотря по тому, идутъ ли они сухимъ путемъ при высокой температурѣ, или мокрымъ путемъ съ примѣненіемъ жидкихъ реактивовъ или, наконецъ, при помощи электрическаго тока. Сухіе процессы наиболѣе старые и значительно чаще примѣняются, чѣмъ остальные два рода процессовъ. Позже стали прибѣгать къ мокрымъ процессамъ, иногда представляющимъ нѣкоторыя преимущества предъ сухими способами: помощью ихъ достигается болѣе полное и быстрое отдѣленіе металловъ, притомъ при помощи болѣе простыхъ и дешевыхъ приспособленій, однако они далеко не всегда примѣнимы, такъ какъ требуютъ обыкновенно чистыхъ рудъ съ опредѣленнымъ составомъ.

Электрическіе процессы получили въ послѣднее время большое значеніе и быстро распространяются; ихъ примѣняютъ для очистки (раффинированія) металловъ: въ будущемъ они несомнѣнно вытѣснятъ многіе изъ употребительныхъ нынѣ способовъ полученія металловъ.

Сухіе металлургическіе процессы.

1. *Обжиганіе*. Подъ обжиганіемъ понимаютъ нагреваніе рудъ или металлургическихъ продуктовъ до температуры, лежащей ниже точки плавленія обжигаемыхъ веществъ; цѣль обжиганія состоитъ въ химическомъ измѣненіи обжигаемыхъ веществъ, необходимомъ для дальнѣйшей обработки ихъ. Обжиганіе производится нерѣдко въ присутствіи воздуха, хлора, водяного пара, угля и другихъ дѣятельныхъ веществъ. Лишь въ рѣдкихъ случаяхъ обжиганіе служитъ для непосредственнаго выдѣленія металла. Можно различать нѣсколько видовъ обжиганія:

а) *Кальцинированіе*: простое нагреваніе съ цѣлью разрыхлить руду и изгнать изъ нея летучія составныя части, какъ то: воду, углекислоту, горючія вещества.

б) *Собственно обжиганіе*:

1) *Окислительное обжиганіе*: оно состоитъ въ обжиганіи въ окислительной атмосферѣ (при доступѣ воздуха); сюда относятся окисленіе Fe_3O_4 въ Fe_2O_3 , превращеніе сѣрнистыхъ и мышьяковистыхъ металловъ въ смѣсь окисловъ, сульфатовъ или арсеніатовъ, причемъ выдѣляются SO_2 или As_2O_3 .

2) *Возстановительное обжиганіе* съ углемъ; такъ, упомянутые только что сульфаты и арсеніаты вновь отчасти возстановляются углемъ въ сѣрнистые и мышьяковистые металлы при выдѣленіи SO_2 и As_2O_3 ; поступая такъ дальше, мы попеременно окисленіемъ и возстановленіемъ переведемъ

наконецъ. всю массу сѣрнистыхъ и мышьяковистыхъ металловъ въ окислы ихъ.

3) *Хлорирующее обжиганіе* съ поваренной солью для полученія хлористыхъ металловъ (въ особенности хлористыхъ серебра и мѣди).

Образующіеся при обжиганіи сульфаты, иногда даже нарочно прибавленный желѣзный купоросъ, разлагаются подъ вліяніемъ высокой температуры; получающійся сѣрный ангидридъ выдѣляетъ хлоръ изъ поваренной соли; въ присутствіи влажности образуется соляная кислота. Благодаря выдѣленію Cl и HCl получаютъ соединенія металловъ съ Cl .

II. *Плавильными* процессами называютъ тѣ операціи, при которыхъ обрабатываемые продукты переводятся въ жидкое состояніе при содѣйствіи высокой температуры и различныхъ веществъ (прибавокъ, плавней, флюсовъ), причемъ происходитъ разложеніе обрабатываемыхъ веществъ и образованіе новыхъ соединеній, распредѣляющихся другъ надъ другомъ по своему удѣльному вѣсу. Плавильные процессы очень часто примѣняются для непосредственнаго выдѣленія металловъ изъ рудъ.

а) *Возстановительная плавка*. Этотъ родъ выплавки наиболѣе употребительный; онъ служитъ для выдѣленія металловъ изъ ихъ окисловъ при помощи возстановительныхъ веществъ (древеснаго угля, кокса, окиси углерода, уголекислоты и т. д.). Сюда относится возстановленіе желѣзныхъ рудъ, оловяннаго камня, окиси свинца и т. д.

б) *Окислительная плавка*. Этимъ путемъ раздѣляютъ тѣла, обладающія различной степенью сродства къ кислороду. Примѣрами могутъ служить трейбованіе веркблей, бессемерованіе чугуна. Окислителемъ служитъ главнымъ образомъ кислородъ воздуха.

в) *Осаждающая плавка*. Въ этомъ случаѣ осаждаютъ металлъ изъ его расплавленнаго соединенія, въ большинствѣ случаевъ, помощью желѣза или содержащихъ желѣзо суррогатовъ. Этимъ путемъ разлагается сѣрнистый свинецъ: $\text{Fe} + \text{PbS} = \text{FeS} + \text{Pb}$.

г) *Растворяющая, шлакующая плавка* (обыкновенно сопряжена съ однимъ изъ вышеприведенныхъ родовъ плавки). Путемъ растворяющей плавки стараются удалить извѣстныя составныя части обрабатываемыхъ веществъ, главнымъ образомъ землистыя, переводя ихъ въ шлаки. Въ качествѣ растворителей употребляютъ кварцъ, природные силикаты или искусственные (шлаки)—для основаній; известнякъ, плавиковый шпатъ для кремнекислоты и кислыхъ силикатовъ.

Къ плавильнымъ процессамъ необходимо отнести также *зейгерованіе*. Этотъ процессъ сводится къ тому, что легкоплавкіе металлы и соединенія металловъ путемъ постепеннаго нагрѣванія выплавляются изъ породы или сплава. Такимъ путемъ добывается металлическій висмутъ и сѣрнистая сурьма; веркблей, содержащій мѣдь, также подвергается зейгерованію.

III. *Перегонка и возгонка*. Оба процесса служатъ для отдѣленія легколетучихъ веществъ отъ менѣ летучихъ, причемъ иногда примѣняются «прибавки»; перегонка даетъ жидкіе конечные продукты, возгонка—твердые. Перегонкой получаютъ ртуть, возгонкой—мышьякъ.

Мокрые металлургическіе процессы.

1) *Раствореніе и осажденіе*. Металлъ переводится помощью подходящихъ водныхъ растворителей въ растворъ и затѣмъ осаждается тѣмъ

или инымъ способомъ. Чтобы получить растворимое соединеніе даншаго металла, перѣдко необходимо подвергнуть его предварительно обработкѣ сухимъ путемъ. Такимъ путемъ извлекается золото помощью воднаго раствора цианистаго калия.

2) *Амалгамация*. Самородные золото и серебро растворяются въ ртути: изъ этихъ растворовъ ртуть отгоняется и въ остаткѣ находится все золото или серебро.

Электрометаллургическіе процессы.

Эти процессы въ свою очередь дѣлятся на сухіе и мокрые. При мокромъ способѣ можно работать съ растворимыми и нерастворимыми анодами.

Металлургическіе аппараты для сухихъ методовъ.

Для работы сухимъ путемъ необходимы печи, т. е. приборы, развивающіе теплоту, которая переносится на руды и металлургическіе продукты, помѣщающіеся внутри. Та часть печи, которая подвергается непосредственному воздѣйствію тепла (внутреннія стѣнки) дѣлается изъ огнеупорнаго матеріала (*футеровка*), могущаго сопротивляться въ теченіе долгаго времени воздѣйствію высокой температуры, не давая трещинъ и вмѣстѣ съ тѣмъ не поддаваясь вліянію химическихъ реакцій, протекающихъ внутри печи. Внешняя обкладка печи, *кожухъ*, дѣлается не изъ огнеупорнаго матерьяла. Теплота, необходимая для сухихъ процессовъ, въ однихъ случаяхъ доставляется реакціей между соприкасающимися тѣлами, которой нужно лишь дать первый толчекъ, какъ напр., при обжиганіи рудъ, богатыхъ сѣрой, въ другихъ случаяхъ она доставляется сгораніемъ различныхъ родовъ топлива (дерева, угля, кокса, горючихъ газовъ).

Печи раздѣляются на основаніи особенностей ихъ конструкціи или на основаніи способа нагрѣва находящихся въ нихъ тѣлъ. Мы различаемъ слѣдующіе роды печей: *горны*, *шахтовые*, *пламенные* и *сосудныя* печи.

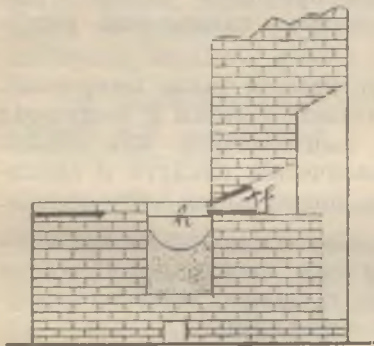


Рис. 220.

Горны имѣютъ видъ углубленій съ короткой вертикальной осью (отличіе отъ шахтовыхъ печей); нагрѣваемая тѣла соприкасаются въ нихъ непосредственно съ горючимъ матеріаломъ. Послѣдній сжигается перѣдко при помощи воздуходушныхъ приспособленій. На рис. 220 изображена такая печь; въ ней *h* обозначаетъ горнь, *f*—*фурма*, т. е. отверстіе для вдуваемого воздуха.

Къ горнямъ безъ дутья принадлежатъ кучи для обжиганія, которыя въ однихъ случаяхъ обнесены низкими стѣнами (*стойла*)

(рис. 221), въ другихъ совершенно открыты со всѣхъ сторонъ. Въ нихъ слои топлива чередуются со слоями руды.

Въ горнахъ удается использовать лишь незначительную часть тепла, доставляемаго горючимъ матеріаломъ; зато устройство ихъ просто и дешево, поэтому они вполне примѣнимы для обработки небольшихъ количествъ матеріала: производство въ нихъ легко прервать въ любой моментъ.

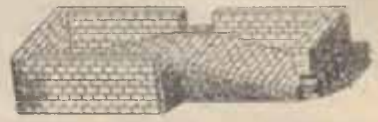


Рис. 221.

Шалтовые печи, доменные печи, домны. Эти печи представляютъ изъ себя каменные башни (печные шахты), вышиной отъ 2 до 30 метровъ; горизонтальное и вертикальное сѣченія ихъ довольно разнообразны: встрѣчаются цилиндрическія, коническія, прямоугольныя и др. печи; нерѣдко онѣ обшиваются снаружн желѣзнымъ кожухомъ. Въ Сѣверо-Американскихъ Соединенныхъ Штатахъ въ послѣднее время были построены печи, остовъ которыхъ состоитъ изъ двухъ концентрическихъ желѣзныхъ стѣнъ, между которыми течетъ вода, это такъ называемыя Water-Jacket печи—печи съ водяной рубашкой.

Вещества, засыпаемыя въ верхнее отверстіе, должны постепенно подвигаться къ нижней части печи, газы же, получаемые въ нижней части печи отъ сгоранія топлива, движутся въ обратномъ направленіи и отдаютъ свое тепло опускающимся массамъ (принципъ обратнаго тока). Доменные печи позволяютъ вести производство непрерывно, иногда въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ, дозволяютъ значительное использование тепла, получаемого отъ сгоранія топлива, имѣютъ очень высокія температуры и сильное восстановительное дѣйствіе. За то устройство и содержаніе такихъ печей обходится дорого. Доменные печи бываютъ двухъ родовъ, смотря по тому, идутъ ли онѣ съ простой тягой или съ воздухоудвными машинами.

Перваго рода печи употребляются главнымъ образомъ для обжига: примѣрами можетъ служить 1) изображенная на рис. 222 печь для обжиганія галмее: *g*-колошникъ, *a*-футеровка, *b*-кожухъ, *c*-внутренній конусъ, *d*-выпускныя отверстія, *e*-амбразура для рабочихъ, 2) печь, называемая «кильнъ» (рис. 235 стр. 553), 3) печь для обжиганія колчедановъ (рис. 19), затѣмъ печи Герстенгофера (рис. 236 стр. 553), Штеттенфельда и Газенклевера, для обжиганія сильно измельченныхъ рудъ. Конструкція ихъ чрезвычайно разнообразна; всѣ онѣ снабжены верхнимъ отверстіемъ для заброски матеріала, а внизу находятся выпускныя отверстія. Для восстановительнаго растворенія и осаждающей плавки служатъ шахтовые печи съ дутьемъ: *доменные печи* въ тѣсномъ смыслѣ этого слова. Въ нихъ верхнее отверстіе называется *колошникомъ*; немного повыше выпускнаго отверстія (глазокъ, летка) расположены фурменные отверстія, черезъ которыя вдувается воздухъ. Та часть печи, гдѣ происходитъ сгораніе и плавленіе называется *верхнимъ горномъ*, та же часть, гдѣ собирается расплавленный металлъ, носитъ названіе *нижняго*

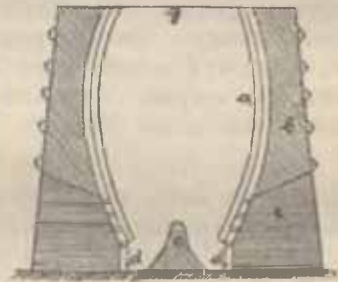


Рис. 222.

горна или металлоприемника и лежитъ ниже плоскости фурмъ. Горнъ дѣлается каменнымъ, причеиъ въ доинахъ для чугуна, въ него задѣвливаются охлаждающіе ящики съ проточной водой, или же онъ весь состоитъ изъ охлаждаемыхъ водой желѣзныхъ ящиковъ.

По роду нижняго затвора доменные печи дѣлятся на *тигельныя*, *шпуровыя* и *зумпфобены* или *гнѣздовыя* печи. Тигельная шахтовая печь (рис. 223 *g*-колошникъ, *k*-распаръ, *r*-запечики, *f*-фурмы, *ss*-шлаковая

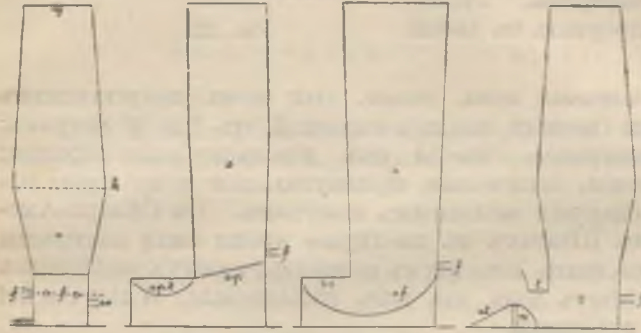


Рис. 223.

Рис. 224.

Рис. 225.

Рис. 226.

отверстія, *ms*-глазокъ) такъ устроена, что массы, расплавившіяся у фурмъ, собираются въ горнѣ, откуда ихъ выпускаютъ черезъ выпускной каналъ, берущій свое начало въ самой глубокой части горна; нерѣдко кромѣ того имѣется одно или нѣсколько отверстій для шлаковъ; эти отверстія лежатъ ниже плоскости фурмъ; для выпуска расплавленнаго металла имѣется отдѣльное отверстие (глазокъ).

Въ *шпуробенѣ* (шпуровой печи) (рис. 224, *s*-шахта, *f*-фурма, *sp*-шпуръ, *spt*-шпуровый тигель) расплавленная масса стекаетъ по наклонной лещадѣ, но такъ называемому шпuru въ одинъ или два тигля. въ которыхъ происходитъ раздѣленіе расплавленныхъ массъ по удѣльнымъ вѣсамъ; въ виду быстрого охлажденія раздѣленіе это неполное. Печи съ двумя тиглями называются очковыми.

Въ *зумпфобенахъ*, гнѣздовыхъ печахъ (рис. 225, *s*-шахта, *f*-фурма, *s*-зумпфъ, заднее гнѣздо, *vs*-форзумпфъ—переднее гнѣздо) расплавленные массы собираются какъ внутри печи, такъ и внѣ ея, въ самомъ горнѣ и въ особомъ придаткѣ къ нему. Изъ послѣдняго выпускаютъ жидкіе продукты плавки, содержащіе металлъ, направляя ихъ въ пріямокъ (выпускное гнѣздо), въ то время, какъ шлаки непрерывно выливаются черезъ шлаковую доску. Рис. 226 даетъ намъ изображеніе такой доины для полученія чугуна; *t*-такъ называемый темпельный камень, *w*-поорогъ, *ss*-шлаковая доска, *f*-фурма.

Въ тигельныхъ печахъ достигается хорошее использование развивающагося въ нихъ тепла, кромѣ того въ нихъ происходитъ полное раздѣленіе расплавленныхъ массъ, но зато внутреннія части ихъ трудно доступны. Шпуровыя печи особенно пригодны въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится имѣть дѣло съ металлами или металлургическими продуктами, которые нужно предохранить отъ окислительнаго дѣйствія дутья: гнѣздовыя печи, наконецъ, употребляются при наличности вязкихъ шлаковъ, такъ какъ таковые легко изъ нихъ удаляются. Использование тепла въ этихъ печахъ наименѣе полное.

Для внутренняго профиля доменныхъ печей установлено правило, въ силу котораго діаметръ печи дѣлаютъ наименьшимъ въ плоскости фурмъ; этимъ достигается равномерное сгораніе твердаго топлива въ окисъ углерода.

Начиная от плоскости фурмъ, печь расширяется постепенно до колошника или лишь до определенной вышины. Въ послѣднемъ случаѣ шахта отъ этого мѣста сохраняетъ свою форму или суживается кверху. Плоскость, въ которой печь имѣетъ наибольшій діаметръ, называется *распаромъ*, часть же печи между горномъ и распаромъ—*запечиками*. Въ печахъ съ дутьемъ воздухъ вдувается черезъ особыя щели или круглыя отверстія, число и распределеніе которыхъ различно и колеблется между 1 и 16. Въ эти отверстія вставляются трубы, называемыя фурмами. Послѣднія дѣлаются изъ ковкаго желѣза или бронзы; очень часто (въ чугунномъ производствѣ всегда) ихъ охлаждають изнутри водой, чтобы не дать расплавиться этимъ частямъ печи, наиболее подверженнымъ дѣйствію высокой температуры. Воздухъ, необходимый для хода доменныхъ печей, доставляется воздуходушными машинами различнаго устройства (особенно часто примѣняются воздуходушныя машины съ цилиндрами). При возстановительныхъ, а также другихъ металлургическихъ процессахъ (производство чугуна), требующихъ большого выдѣленія тепла, цѣлесообразнымъ является предварительное нагрѣваніе вдуваемого воздуха. Нагрѣваніе его происходитъ въ трубахъ или камерахъ. Въ первомъ случаѣ воздухъ проходитъ черезъ чугунныя змѣевки, нагрѣваемые снаружи градусовъ до 500. Камеры менѣе удобны въ виду трудности ихъ очистки отъ образующихся въ нихъ налетовъ, но зато при помощи ихъ достигаютъ нагрѣванія воздуха до 800°, почему онѣ во многихъ случаяхъ предпочитаютъ трубчатымъ воздухонагрѣвателямъ. Камеры эти складываются изъ многогранныхъ огнеупорныхъ кирпичей, расположенныхъ другъ надъ другомъ въ такомъ порядкѣ, чтобы образовались каналы для прохожденія воздуха; такимъ путемъ удается получить громадную поверхность соприкосновенія кирпичей съ воздухомъ. Прежде, чѣмъ пропускать воздухъ, камеры сильно разогрѣваютъ, сжигая въ нихъ колошниковыя газы: пока воздухъ нагрѣвается въ одной камерѣ, другая подвергается накаливанію горючими газами. Воздухъ и газы пускають попеременно то въ одномъ направленіи, то въ обратномъ ему. Другими словами камерныя воздухонагрѣватели устроены по принципу Сименсовскихъ регенеративныхъ топокъ. Въ настоящее время наибольшимъ распространеніемъ пользуются двѣ системы каменныхъ воздухонагрѣвателей, а именно воздухонагрѣватели Уайтвеля и Каупера.

Въ нагрѣвателяхъ послѣдняго типа сгорающіе газы и воздухъ поднимаются и опускаются лишь одинъ разъ, тогда какъ въ первомъ они дѣлають нѣсколько оборотовъ. Для сжиганія колошниковыхъ газовъ служить особый широкій каналъ, проходящій черезъ всю высоту печи; этотъ каналъ и вся прилегающая къ нему воздухонагрѣвательная система заключены въ общій цилиндрической кожухъ изъ листоваго желѣза, непроницаемый для наружнаго воздуха. Въ доменныхъ печахъ для производства чугуна *колошниковыя газы* содержатъ значительныя количества горючихъ веществъ, въ особенности окиси углерода (въ среднемъ 24 объемныхъ процента, кромѣ того нѣсколько процентовъ водорода и углеводородовъ—изъ домы въ 300 куб. метровъ, идущей на коксъ, въ сутки выдѣляется до 60000 куб. метровъ СО); въ виду этого помощью различныхъ приспособленій—улавливаютъ эти газы, очищаютъ ихъ отъ *пыли* и затѣмъ сжигаютъ въ топкахъ паровыхъ машинъ, необходимыхъ при доменномъ производствѣ, или въ воздухонагрѣвательныхъ камерахъ. Въ печахъ, служащихъ для полученія другихъ металловъ, обыкновенно получаютъ колошниковыя газы съ слишкомъ большимъ содержаніемъ пыли для того, чтобы можно было ихъ сжигать; обыкновенно довольствуются улавливаніемъ этой пыли.

Пламенные печи. Эти печи расположены горизонтально или же главная ось их слегка наклонена в одну сторону: характерным признаком их является то обстоятельство, что нагреваемые вещества в них соприкасаются лишь с газообразными продуктами сгорания топлива, но не с самим топливомъ. Пламенная печь состоитъ изъ слѣ-

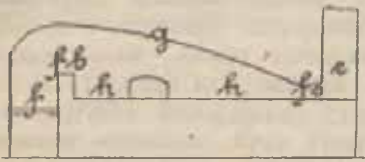


Рис. 227.

дующихъ главныхъ частей (рис. 227): *f*—топка (съ колосниковой рѣшеткой или генераторная топка), *fb*—порожекъ, *h*—подъ, на которомъ происходитъ плавка, *fs*—боровокъ, соединяющій печь съ дымовой трубой. Верхнюю часть печи составляетъ сводъ *g*. Подъ, отдѣленный отъ топки порогомъ и иногда подвижной, бываетъ круглымъ, овальнымъ или четырехугольнымъ; дно

его образуетъ нерѣдко чугунная доска—поддонъ: поду придаютъ горизонтальное или слегка наклонное положеніе; бываютъ также поды въ видѣ котловинъ. Матеріаль для постройки пода обязательно долженъ быть огнеупорнымъ.

Сводъ иногда снабженъ засыпнымъ отверстіемъ и бываетъ также подвижнымъ. Внутренность печи доступна, благодаря боковымъ рабочимъ и выпускнымъ отверстіямъ съ дверцами. Рис. 228 и 229 изображаютъ пламенную печь съ тягой, часто примѣняемую для выплавки мѣди: *f*—топка, *s*—шуровочное отверстіе, *fb*—порожекъ, *h*—подъ, *a*—рабочее отверстіе, *ag*—засыпное отверстіе, *e*—дымовая труба. Вся печь покоится на каменныхъ подпорокахъ.

Въ пламенныхъ печахъ удобно слѣдить за ходомъ производства; кромѣ того онѣ допускаютъ употребленіе сырого горючаго матерьяла, дающаго длинное пламя; зато использование тепла въ нихъ меньше чѣмъ въ шахтовыхъ печахъ. Разсматриваемыя печи употребляются преимущественно при обжиганіи и окислительной плавкѣ; въ послѣднемъ случаѣ онѣ нерѣдко снабжаются дутьемъ, направляющимъ токъ воздуха надъ плавящимися веществами (пламенная печь съ дутьемъ).

Сосудными печами называютъ такія шахтовые или пламенные печи, въ которыхъ нагреваемые вещества помѣщаются въ особыхъ огнеупорныхъ сосудахъ, сдѣланныхъ изъ огнеупорной глины, рѣже изъ чугуна. Такимъ образомъ нагреваемый матеріаль вполнѣ

отдѣленъ какъ отъ твердаго топлива, такъ и отъ продуктовъ его сгорания. Использование тепла достигается лишь въ незначительной степени; тѣмъ не менѣе ихъ вполне цѣлесообразно употребляютъ при плавкѣ, возгонкѣ и перегонкѣ. По формѣ сосудовъ ихъ дѣлятъ на тигельныя, муфельныя, трубчатая, ретортныя и другія печи.

Металлургическіе продукты.

Результатомъ металлургическихъ процессовъ является получение металлургическихъ продуктовъ. Ихъ можно раздѣлить на *конечные* продукты, поступающіе на рынокъ, *промежуточные* продукты и *отбросы*. Конечными продуктами являются металлы: ихъ раздѣляютъ по степени ихъ чистоты на чистые или рафинированные (по нѣмецки для благородныхъ металловъ служитъ слово *fein*—*Feinsilber*), на спѣлые или очищенные (спѣлая мѣдь) и на сырые или неочищенные (чугунъ); кромѣ того могутъ получаться сплавы (свинецъ съ сурьмой) и вообще химическія соединенія металловъ (глетъ, соединенія мышьяка).

Лишь въ рѣдкихъ случаяхъ удается получить конечный продуктъ при помощи одного металлургическаго процесса; въ большинствѣ случаевъ приходится первоначально получать промежуточные продукты. Наиболее важными изъ послѣдняго рода продуктовъ являются *леги* или *штейны* и *штейзы*. Штейны представляютъ изъ себя сѣрнистыя соединенія металловъ съ небольшимъ содержаніемъ сѣры (FeS , Cu_2S) и нерѣдко очень близко подходят по составу къ природнымъ сѣрнистымъ соединеніямъ металловъ. Они образуются при плавкѣ веществъ, содержащихъ сѣрнистые металлы: металлы съ большимъ сродствомъ къ сѣрѣ собираются въ штейнъ, земли и металлы съ слабымъ сродствомъ къ сѣрѣ переходятъ въ шлакъ. Мѣдь обладаетъ наибольшимъ сродствомъ къ сѣрѣ; по убывающимъ степенямъ сродства къ послѣдней остальные металлы располагаются въ слѣдующій рядъ: желѣзо, кобальтъ, никкель, олово, цинкъ, свинецъ, серебро, золото, мышьякъ и сурьма. Соединенія мышьяка (сурьмы) съ кобальтомъ и никкелемъ, содержащія кромѣ того желѣзо и мѣдь, свинецъ и серебро называются шейзами; они образуются при плавкѣ рудъ и продуктовъ, содержащихъ кобальтъ, никкель и мышьякъ.

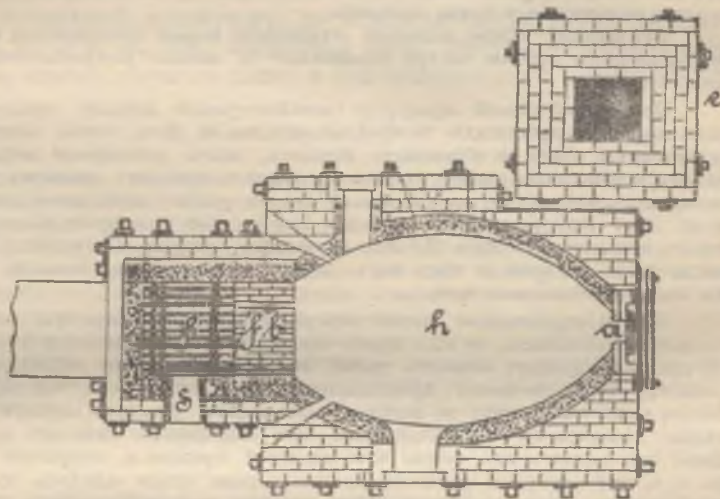


Рис. 229.

Къ отбросамъ прежде всего относятся *шлаки*, получающіеся при процессахъ плавленія въ значительныхъ количествахъ: они образуются изъ землистыхъ примѣсей рудъ и флюсовъ и состоятъ преимущественно изъ сложныхъ силикатовъ кальція и кремнезема, магнезія, закиси желѣза, закиси марганца, а также тѣхъ металловъ, которые добываются при данномъ процессѣ. Кромѣ силикатовъ, шлаки содержатъ иногда еще фосфаты, сѣрнистые и фтористые

Къ отбросамъ прежде всего относятся *шлаки*, получающіеся при процессахъ плавленія въ значительныхъ количествахъ: они образуются изъ землистыхъ примѣсей рудъ и флюсовъ и состоятъ преимущественно изъ сложныхъ силикатовъ кальція и кремнезема, магнезія, закиси желѣза, закиси марганца, а также тѣхъ металловъ, которые добываются при данномъ процессѣ. Кромѣ силикатовъ, шлаки содержатъ иногда еще фосфаты, сѣрнистые и фтористые

металлы. Лишь въ рѣдкихъ случаяхъ главной составной частью шлака является окись какого либо металла (окисные, оксидные шлаки). Изстари принято дѣлать шлаки по степени силицированія на:

Субсиликаты	$3R''O \cdot SiO_2$ или $R''_2O_3 \cdot SiO_2$
Сингулосиликаты	$2R''O \cdot SiO_2$ „ $2R''_2O_3 \cdot 3SiO_2$
Секвенсиликаты	$4R''O \cdot 3SiO_2$ „ $4R''_2O_3 \cdot 9SiO_2$
Бисиликаты	$R''O \cdot SiO_2$ „ $R''_2O_3 \cdot 3SiO_2$
Трисиликаты	$2R''O \cdot 3SiO_2$ „ $2R''_2O_3 \cdot 9SiO_2$

Со стороны химическаго строения шлаки еще плохо изслѣдованы. Ихъ въ послѣднее время стали разсматривать, какъ растворы различныхъ химическихъ соединеній другъ въ другъ, изъ которыхъ при отвердѣваніи могутъ выкристаллизовываться сложныя соединенія съ опредѣленнымъ составомъ.

Весьма важнымъ для достиженія благоприятнаго хода плавки является знакомство со свойствами даннаго шлака (температура плавленія, вязкость). Вообще шлаки плавятся при температурахъ, лежащихъ ниже температуръ ихъ образованія; чѣмъ больше оснований входитъ въ составъ шлака, тѣмъ легче онъ плавится; съ повышеніемъ содержанія кремнекислоты, повышается и точка плавленія.

Тугоплавкіе, вязкіе, медленно остывающіе шлаки (обыкновенно богатые кремнекислотой), называются *сырми*, быстро остывающіе и затѣмъ растрескивающіеся шлаки носятъ названіе *стѣлыхъ*.

При всякой плавкѣ образуется соответствующій данному процессу шлакъ. При возстановительныхъ процессахъ необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы возстановленіе окисей металловъ имѣло мѣсто до образованія шлаковъ, иначе добываемый металлъ начнетъ переходить въ шлакъ; дабы шлаки не должны обладать слишкомъ высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ и должны сравнительно легко плавиться; первое условіе необходимо для того, чтобы металлы могли легко отдѣлиться отъ шлаковъ, а второе для того, чтобы шлаки могли предохранять металлъ отъ окислительнаго дѣйствія вдуваемаго воздуха. - Полученные шлаки возвращаются иногда опять въ печь до тѣхъ поръ, пока они не лишатся большей части вошедшаго въ ихъ составъ добываемаго металла.

Иногда отработанные шлаки перерабатываются на кирпичи; если къ этому не представляется возможности, то ихъ просто выбрасываютъ на отвальную площадь. Къ заводскимъ побочнымъ продуктамъ относятся также *колошниковую пыль*, образующуюся при обжиганіи и плавкѣ; смотря по своему происхожденію пыль эта можетъ содержать болѣе или менѣе цѣнныя вещества; поэтому ее нерѣдко улавливаютъ помощью особыхъ аппаратовъ. Эти послѣдніе дѣлаются въ видѣ каменныхъ или свинцовыхъ каналовъ и камеръ; въ системѣ Монье они состоятъ изъ остова изъ желѣзной проволоки, покрытаго цементной обкладкой; для того, чтобы твердыя частички заводскаго дыма лучше садились, въ эти камеры нерѣдко подвѣшиваютъ желѣзные листы. При многихъ металлургическихъ процессахъ вмѣстѣ съ топочными газами уносится сѣрнистая кислота; ее нельзя употребить для полученія сѣрной кислоты и потому приходится строить приборы для улавливанія этой сѣрнистой кислоты, чтобы избѣжать ея вреднаго дѣйствія на окружающую мѣстность.

Ж е л ѣ з о.

Желѣзо было изстари извѣстно человѣку; оно добывалось еще ранѣе бронзоваго вѣка. Греки и Римляне получали его въ большихъ количествахъ для выдѣлки оружія, сельскохозяйственныхъ и ремесленныхъ орудій. Первоначально получали лишь ковкое желѣзо въ низкихъ горахъ; съ 13 столѣтія стали примѣнять мѣхи и болѣе высокія нечи, въ которыхъ получался чугуны; впоследствии научились передѣлывать чугуны въ ковкое желѣзо. Изобрѣтеніе паровой машины, введеніе желѣзныхъ дорогъ съ ихъ громаднымъ потребленіемъ желѣза, необычайное развитіе современной индустріи, все это повысило производство желѣза до тѣхъ грандіозныхъ размѣровъ, до которыхъ оно дошло въ наши дни.

Статистическія данныя. Въ 1900 году міровое производство чугуна составляло 41 милліонъ тоннъ. Изъ этого количества доставили:

С.-А Соединенные Штаты	14.009.870 тоннъ.
Англія	9.051.107 „
Германія	8.362.603 „
Россія	2.925.300 „
Франція	2.699.494 „
Бельгія	1.018.507 „

Стоимость чугуна, добытаго въ Германіи (включая Люксембургъ)		составляетъ болѣе 300 милліоновъ марокъ. Въ Англіи было добыто до введенія желѣзныхъ дорогъ въ 1806 году		343.851	тоннъ.
послѣ	»	»	»	1840	» 1.396.400
»	»	»	»	1863	» 4.510.000
»	»	»	»	1872	» 6.741 000
»	»	»	»	1890	» 8.030.000

К л а с с и ф и к а ц і я ж е л ѣ з а п о А . Л е д е б у р у .

1. Ч у г у н ь .

Содержаніе примѣсей достигаетъ по крайней мѣрѣ 2,6%, обыкновенно 9—10% (С 2—5%, Si, P). Плавится безъ предварительнаго размягченія, потому не ковко; хрупко также и при обыкновенной температурѣ.

1. Сырой чугунъ

Большая часть углерода выдѣляется при остываніи въ видѣ графита; цвѣтъ поверхности излома — сѣрый. Если выдѣленіе графита не настолько значительно, чтобы покрыть весь изломъ, то чугунъ носить названіе *половинчатого*. Сѣрый чугунъ, употребляемый на литейныхъ заводахъ называется *литейнымъ*.

2 Белый чугунъ.

Выдѣленіе графита не замѣтно. Тверже и болѣе хрупко, чѣмъ сѣрый чугунъ. Служитъ почти исключительно для полученія ковкаго желѣза. При содержаніи 5—20% Mn и крупно кристаллическомъ изломѣ носитъ названіе *зеркальнаго* чугуна.

3. Ферроманганъ.

Сплавы желѣза съ болѣе чѣмъ 30% Mn; содержатъ кромя того еще 5—7,5% С. Употребляются, какъ прибавка при нѣкоторыхъ способахъ полученія ковкаго желѣза.

II. К о в к о е ж е л ѣ з о .

Содержаніе примѣсей, въ особенности С менѣе 2,6%, въ большинствѣ случаевъ менѣе 1%. Точка плавленія выше, чѣмъ у чугуна и повышается съ уменьшеніемъ количества примѣсей. При нагреваніи дѣлается постепенно мягче, пока не расплавится, почему и обладаетъ *ковкостью*; сорта особенно бѣдные примѣсями, могутъ даже при обыкновенной температурѣ подвергаться измѣненію формы, т. е. они тягучи.

1. Сварочное желѣзо.

Образуется изъ отдѣльныхъ сваривающихся зеренъ въ тѣстообразномъ видѣ; потому не всегда обладаетъ равномернымъ сложениемъ и содержитъ шлаки.

2 Литое желѣзо.

Образуется въ жидкомъ видѣ; потому равномерно и не содержитъ шлаковъ.

а) Сварочная сталь

Богаче углеродомъ (0,5% или болѣе); крѣпость значительная; закаливается.

б) Сварочное желѣзо.

Бѣднѣе углеродомъ; менѣе крѣпко, но болѣе тягучее и гибкое, чѣмъ сталь; не принимаетъ отчетливой закалики.

а) Литая сталь.

Болѣе богата углеродомъ (0,5% и болѣе); крѣпость значительная, закаливается.

б) Литое желѣзо.

Бѣднѣе углеродомъ. Менѣе крѣпко, но болѣе тягучее и гибкое, чѣмъ сталь; закалка не отчетлива.

Ковкое желѣзо лишь недавно стали дѣлать изъ сварочное и литое, такъ какъ полученіе большихъ количествъ литого металла стало возможнымъ лишь нѣсколько десятковъ

лѣтъ тому назадъ, благодаря изобрѣтенію Бессемеровскаго и Мартеновскаго процессовъ. Раньше ковкое желѣзо дѣлилось на такое въ тѣсномъ смыслѣ слова и на сталь; большаѣ твердость стали и прежде всего ея способность принимать закалку служили главными отличительными признаками ея. Новая классификація основывается на способѣ образования стали; она представляетъ преимущество передъ старой, такъ какъ, въ сущности не существуетъ рѣзкой границы между сталью и ковкимъ желѣзомъ, и одни и тѣ же процессы, даютъ какъ сталь, такъ и ковкое желѣзо.

На заводахъ не получаютъ химически—чистаго желѣза; все рыночное желѣзо представляетъ сплавъ желѣза съ другими элементами. Число и количество примѣсей, частью перешедшихъ въ желѣзо изъ рудъ, частью нарочно приданныхъ ему, оказываютъ большое вліяніе на свойства желѣза.

Вліяніе различныхъ элементовъ на желѣзо. Углеродъ находится безъ исключенія во всякомъ желѣзѣ и оказываетъ наибольшее вліяніе на его свойства. Чистое желѣзо растворяетъ въ себѣ не болѣе 4,8% углерода; способность поглощенія однако повышается одновременно присутствіемъ марганца или хрома (сплавы желѣза съ 50% марганца могутъ содержать до 6% С, съ повышеніемъ содержанія марганца растетъ и способность поглощенія углерода); присутствие кремнія, сѣры и фосфора уменьшаетъ способность растворять углеродъ.

Въ желѣзѣ богатымъ углеродомъ, въ особенности въ сѣромъ чугунѣ, при застываніи углеродъ выдѣляется въ видѣ *графита*; послѣдній распределяется почти равномерно по всей массѣ желѣза въ видѣ гексагональныхъ листочковъ. При раствореніи желѣза въ кислотахъ графитъ остается нераствореннымъ. Если охладить быстро сѣрый чугунъ, выливши его въ чугунную изложницу, то въ мѣстахъ соприкосновенія его съ изложницей не окажется кристаллическаго графита; сѣрый чугунъ перейдетъ въ болѣе твердый бѣлый, лишь ядро останется неизмѣненнымъ (отливка съ жесткой корой). Почти всякое желѣзо, содержащее углеродъ, содержитъ еще другое видоизмѣненіе его—*карбидный углеродъ*. Послѣдній не встрѣчается самостоятельно въ желѣзѣ, но есть составная часть соединенія Fe_3C (*карбидъ*), раствореннаго въ жидкомъ желѣзѣ и выкристаллизовывающагося при остываніи послѣдняго. При раствореніи желѣза въ горячей соляной или сѣрной кислотѣ, эта форма углерода также переходитъ въ растворъ въ видѣ углеводородовъ, огличающихся своимъ дурнымъ запахомъ.

Если подвергнуть отжигу желѣзо, содержащее углеродъ и бѣдное марганцемъ, т. е. накалять такое желѣзо продолжительное время, то часть углерода въ немъ выдѣляется въ аморфномъ видѣ; послѣдняя форма углерода получила названіе *углерода отжига*; къ кислотамъ послѣдній относится какъ графитъ. Кромѣ трехъ упомянутыхъ формъ углерода можетъ встрѣтиться во многихъ сортахъ желѣза еще четвертая, такъ называемый *углеродъ закала*, равномерно распределенный въ желѣзѣ. Въ расплавленномъ состояніи желѣзо содержитъ только эту форму углерода; при остываніи или продолжительномъ прокалываніи твердаго желѣза постепенно образуются графитъ, карбидный углеродъ и углеродъ отжига. Углеродъ закала растворяется съ образованіемъ углеводородовъ уже въ холодныхъ и разбавленныхъ HCl и H_2SO_4 , чѣмъ и отличается отъ карбиднаго углерода. Обыкновенно называютъ углеродъ закала и карбидный углеродъ *связанной формой* углерода.

Выдѣленію графита способствуетъ медленное охлажденіе; необходимымъ условіемъ для образованія графита является опредѣленное содержаніе кремнія въ желѣзѣ; графитъ разъединяетъ отдѣльныя частички желѣза, благодаря чему послѣднее менѣе прочно, чѣмъ когда углеродъ находится въ связанной формѣ. Желѣзо, содержащее 1% связаннаго углерода, будучи очень крѣпкимъ, обладаетъ малою тягучестью и потому хрупко.

Съ повышеніемъ содержанія углерода, точка плавленія желѣза понижается, пока углеродъ растворенъ въ металлѣ; желѣзо, содержащее графитъ, трудно плавится, чѣмъ желѣзо съ такимъ же количествомъ связаннаго углерода (благодаря неплавкости графита). *Кремній* легко соединится съ желѣзомъ (кремневая кислота восстанавливается углеродомъ лишь въ присутствіи желѣза, причемъ желѣзо поглощаетъ до 10% кремнія); присутствіе кремнія обуславливаетъ выдѣленіе графита въ желѣзѣ и вліяетъ на послѣднее, какъ присутствіе углерода, лишь въ болѣе слабой степени. *Фосфоръ* переходитъ въ чугунъ изъ рудъ, флюсовъ и горючаго матеріала въ тѣмъ большей степени, чѣмъ полнѣе было восстановленіе желѣза. Фосфоръ придаетъ желѣзу большую твердость, но зато дѣлаетъ его *хладноломкимъ*, т. е. желѣзо склонно разбиваться отъ сотрясеній, ударовъ даже при обыкновенной температурѣ. Хладноломкость желѣза, содержащаго фосфоръ, повышается съ пониженіемъ температуры и съ повышеніемъ содержанія углерода закала; кремній не вліяетъ вовсе на рассматриваемое свойство желѣза. *Сера* обладаетъ большимъ сродствомъ къ желѣзу. Такъ какъ горючій матеріалъ (коксъ) и руды, употребляемая для доменнаго производства, содержатъ довольно большія количества сѣры, то послѣдняя переходила бы цѣликомъ въ желѣзо, если бы нельзя было помощью соотвѣтственныхъ флюсовъ (напр. известняка) вызвать образованіе основныхъ шлаковъ, которые поглощаютъ сѣру съ образованіемъ сѣрнистаго кальция; этимъ путемъ достигаютъ того, что желѣзо содержитъ лишь сотыя доли процента сѣры (фосфоръ,

переходящий из руды в железо, нельзя удалить аналогичным путем при производстве чугуна; тем не менее это вполне удается при дальнейшей обработке железа). Сера препятствует значительному поглощению углерода железом и вызывает *красноломкость* его, проявляющуюся при нагревании железа до темно-красного каления. *Марганец* часто находится в железе; он уменьшает красноломкость железа; это объясняется тем, что при застывании жидкого железа, часть марганца соединяется с серой и уходит в шлак. Точно также поглощает марганец и кислород, растворенный в расплавленном железе. Точка плавления при нагревании железа до темно-красного каления. *Марганец* также сначала растет, но потом, как и в случае связанного углерода, наступает предель, после которого она начинает убывать с повышением содержания марганца. *Медь* может перейти в железо из руды, вызывая красноломкость, но в несоравненно более слабой степени, чем сера. *Хром* и *вольфрам* сильно повышают твердость железа; *никель* также увеличивает крепость и твердость его.

Ж е л ъ з н ы я р у д ы .

Почти все железные руды содержат железо в виде окислов его, гидратов окисей или углекислых солей; сернистые руды (железные колчеданы) употребляются лишь после предварительного обжига (для получения серной кислоты) и последующего выщелачивания для добывания Cu, Zn, Ag, Au.

Шпатовой железняк: $FeCO_3$ (33—43% Fe) содержит в виде примесей изоморфные карбонаты марганца, кальция и магния; лишь редко в нем содержится фосфаты, почему он и является лучшей рудой для получения сортов железа, свободных от фосфора и богатых марганцем. *Сферосидерит* представляет собой шпатовый железняк, содержащий глину и не кристаллизующийся (25—40% Fe, 9—20% SiO_2). Черный сферосидерит с большим содержанием углерода (10—25%) называют углистым железняком или блак-бандом. *Бурые железняки* суть гидраты окиси железа с колеблющимся содержанием железа и воды: *бурая стеклянная голова* (50—58% Fe), в виде шаров с радиальными волокнами, представляет наиболее чистую разновидность; *собственно бурые железняки* (30—55% Fe, 7—30% H_2O , 8—30% SiO_2) часто смешаны с глиной. *Бобовая руда* вполне соответствует предвдушей по составу; она встречается в виде крупных ядер, в которых связующим началом является глина; обыкновенно в ней содержится много фосфора (до 1,5%). Мелкозернистая бобовая руда, встречающаяся в Люксембурге и смежных с ним областях, называется *минеттой*. У нас она находится в огромных массах на Керченском полуострове. *Дерновая или луговая руда* (35—55% Fe, 10—20 H_2O , 4—25% SiO_2 , всегда с фосфором 0,5—1,0%) образовалась из отложений, осевших в водах болотистых низменностей.

Красный железняк (железный блеск, красная стеклянная голова, собственно красный железняк) есть чистая окись железа и потому является богатой рудой (68—62% Fe), иногда она загрязняется примешанной глиной, что, конечно, понижает содержание железа в ней; фосфор, почти без исключения, заключен в ней в гораздо меньших количествах, чем в буром железняке.

Магнитный железняк (Fe_3O_4). Хотя по составу своему, эта руда должна бы быть наиболее богатой из всех, однако благодаря примесям, она едва ли богаче красного железняка (66—45%). Так как она содержит очень мало фосфора, то из нее удается получить высокого качества железо. Перечисленные руды были расположены нами по убывающим степеням их способности восстанавливаться; первая—наиболее легко восстанавливается, последняя—наименее легко.

П р о и з в о д с т в о ч у г у н а .

1) Сорта чугуна.

Сырой чугун есть сплав железа с углеродом (2,5—5%) и кремнием (0,5—5%); кроме того в нем содержится марганец (1,5—5%), фосфор (0,1—1,8%), сера (обыкновенно менее 0,1%). Содержание меди, никеля, мышьяка и сурьмы должно быть возможно низким. В расплавленном виде он представляет гомогенную массу. При постепенном охлаждении выделяется графит, придающий металлу серый цвет; выделение это обуславливается присутствием кремния в сплаве.

Для получения наиболѣе богатыхъ графитомъ сортовъ чугуна, нужны слѣдующія условия: низкое содержаніе марганца, около 2⁰/₀ кремнія и 4⁰/₀ общаго содержанія углерода; такіе чугуны обладаютъ зернистымъ сложеніемъ, въ противоположность сортамъ, бѣдныхъ графитомъ, обладающимъ чешуйчатымъ сложеніемъ. Благодаря тому, что расплавленный сѣрый чугунъ вполне жидокъ, онъ служитъ главнымъ матерьяломъ для отливокъ; необходимымъ условіемъ при этомъ для его пригодности является содержаніе не болѣе 1,8⁰/₀ фосфора; хорошіе литейные чугуны содержатъ не болѣе 0,7⁰/₀ его. Сѣрый чугунъ сравнительно мягокъ и поддается обработкѣ рѣзущими орудіями; точка плавленія его лежитъ около 1100—1200⁰.

Бѣлымъ чугуномъ называется металлъ бѣлаго цвѣта, мелкозернистой структуры, его можно разсматривать, какъ сплавъ желѣза съ углеродомъ (3⁰/₀). Кремній почти вполне отсутствуетъ въ немъ; если онъ и имѣется на лицо, то, во всякомъ случаѣ въ такомъ ничтожномъ количествѣ, что уже не въ состояніи вызвать выдѣленіе графита; часто въ бѣломъ чугунѣ заключается марганецъ, содержаніе котораго доходитъ до 3⁰/₀. Бѣлый чугунъ почти исключительно подвергается передѣлкѣ на ковкое желѣзо; такъ какъ для послѣдней цѣли служатъ процессы, въ теченіе которыхъ возможно извлечь изъ металла заключенный въ немъ фосфоръ, то бѣлый чугунъ выплавляется также изъ рудъ богатыхъ фосфоромъ. Бѣлый чугунъ твердъ; его почти невозможно обработать напильникомъ; точка плавленія его ниже, чѣмъ у сѣраго чугуна (1100⁰).

Бѣлый чугунъ съ болѣе высокимъ содержаніемъ углерода и марганца (4,5—5,1⁰/₀ C, 5—25⁰/₀ Mn), отличающійся листоватымъ сложеніемъ и блестящимъ бѣлымъ цвѣтомъ, называется *зеркальнымъ* (зеркалами являются большія плоскости отдѣльностей этого чугуна); онъ является хорошимъ матерьяломъ для получения хорошихъ сортовъ ковкаго желѣза съ высокимъ содержаніемъ углерода (стали), такъ какъ въ немъ мало фосфора и сѣры.

Ферроманганами мы называемъ сплавы марганца (30—90⁰/₀) съ желѣзомъ безъ зеркальныхъ поверхностей. Они обладаютъ плотной сыпью, бѣлымъ цвѣтомъ съ желтоватосѣрымъ оттѣнкомъ и обнаруживаютъ яркіе побѣжалые цвѣта, усиливающіеся съ повышеніемъ содержанія Mn. Переходной ступеню между сѣрымъ и бѣлыми чугунами являются *половинчатые чугуны*; въ нихъ можно различать бѣлую основную массу, заключающую болѣе или менѣе значительныя количества графита; идутъ эти чугуны, какъ и сѣрые, въ отливку.

2) Доменное производство.

Прежде, чѣмъ поступить въ доменную печь, многія руды (шпатовый желѣзнякъ, сферосидериты, магнитный желѣзнякъ) предварительно обжигаются при температурѣ, при которой онѣ еще не начинаютъ спекаться. Этимъ, во первыхъ, достигается удаленіе летучихъ веществъ, какъ то CO₂, H₂O, S, As (при этомъ могутъ образоваться изъ сѣрнистыхъ соединений—сѣрнокислота, которыя, благодаря ихъ растворимости, легко выщелачиваются по окончаніи обжиганія); во вторыхъ достигается окисленіе закиси желѣза въ окись; опытъ показалъ, что послѣдняя легче восстанавливается до металла, чѣмъ первая и, наконецъ, въ болѣе рѣдкихъ случаяхъ, руды растрескиваются, размельчаются, что облегчаетъ доступъ восстанавливающихъ газовъ. Обжиганіе производятъ въ кучахъ и стойлахъ,

лучше въ шахтахъ помощью твердаго топлива или газообразнаго (колошниковыхъ газовъ). Обоженные руды смѣшиваются или между собой или съ необоженными рудами; къ нимъ прибавляютъ шлакующіе флюсы и составляютъ такимъ путемъ шихту. Въ большія домы, идущія на кокетъ, руды и флюсы засыпаются, не будучи предварительно смѣшанными; ихъ смѣшеніе происходитъ въ самой печи. Количество и качество флюсовъ зависятъ, какъ отъ состава рудъ, такъ и отъ выбора рода плавки; къ рудамъ, богатымъ кремнеземомъ и глиноземомъ, прибавляютъ основные флюсы, какъ то известнякъ, доломитъ, рѣдко плавиковый шпатель; къ рудамъ, богатымъ щелочными землями, прибавляютъ, наоборотъ, кремнезему и глинозему, въ видѣ глинистыхъ сланцевъ, гранита и другихъ породъ. Въ печь одновременно засыпаютъ опредѣленную смѣсь шихты и топлива (обыкновенно кокса или древеснаго угля, рѣже необугленнаго топлива) называемую *колошей*.

Домы для чугуна, высотой въ 15—30 метровъ, бывають или съ закрытой грудью (тигельная печи), или съ открытой (зумпфогены, гнѣздовая печи); у нихъ 2—16, чаще всего 3—7 фурмъ. До середины XIX столѣтія онѣ окружались толстымъ каменнымъ кожухомъ (а) для того, чтобы тепло не терялось въ окружающемъ воздухѣ. Рис. 230 даетъ изображеніе такой печи, которую теперь рѣдко гдѣ можно еще встрѣтить (сравни рис. 226). Шахта ея состоитъ изъ двухъ отдѣловъ: наружной и внутренней кладки, между которыми помѣщается слой изъ веществъ, плохо проводящихъ тепло. Въ послѣднее время перестали дѣлать каменные обкладки и несмотря на это не замѣчено ни увеличенія въ количествѣ потребляемаго топлива, ни ухудшенія въ ходѣ печи. Благодаря доступности всѣхъ частей современныхъ печей является возможность производить ремонтъ, не прерывая производства; вмѣстѣ съ тѣмъ, благодаря охлаждающему дѣйствию воздуха, достигается предохраненіе печи отъ слишкомъ скорого изнашиванія ея, вслѣдствіе перегрѣванія ея частей. Шахта современной печи обшивается снаружи листовымъ желѣзомъ или стягивается просто желѣзными обручами; она покоится на чугунномъ вѣнцѣ, поддерживаемомъ колоннами или на каменныхъ столбахъ, соединенныхъ сводами (рис. 231, s—шахта, с—колошниковый цилиндръ, g—отводящая труба для колошниковыхъ газовъ, w—фурма, w1—фурменная труба). Во всѣхъ домахъ для чугуна фурмы охлаждаются водой; шлаковые фурмы (металлическія втулки, вставляемыя въ выпускныя отверстія, черезъ которыя вытекають шлаки), выпускное отверстіе для чугуна, а иногда и весь горнъ (рис. 231 k) также охлаждаются водой; кромѣ того въ современныхъ печахъ всегда улавливають колошниковые газы.

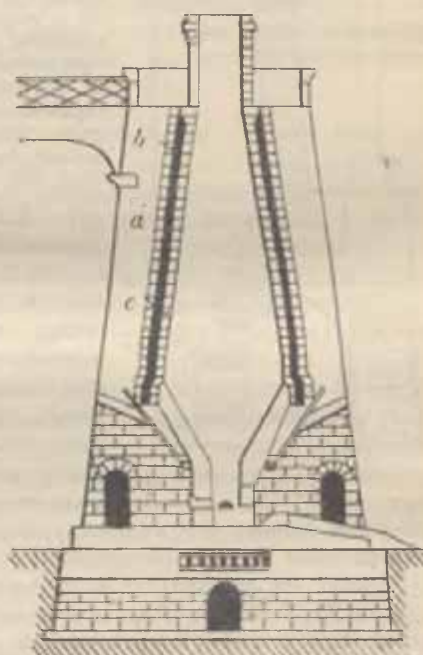


Рис. 230.

Нововыстроенная печь должна передъ тѣмъ, какъ перейти къ правильному производству, подвергнуться осторожной просушкѣ и нагрѣванію. Когда это сдѣлано, приступаютъ къ задувкѣ печи, наполнивъ печь на одну треть дровами, затѣмъ коксомъ и известнякомъ и, наконецъ, нѣсколькими слабыми колошами (содержащими въ три раза меньше руды, чѣмъ нормальная колоша); затѣмъ вносятъ огонь черезъ выпускное окно. Лишь только появится первая порція шлаковъ, пускають горячій воздухъ въ печь: черезъ нѣсколько дней можно засыпать нормальную колошу, и начинается нормальное производство. Во время хода печи шлаки, если они жидкіе, постоянно стекають черезъ шлаковую фурму; если же имѣють дѣло съ густыми, вязкими шлаками, то печи придаютъ устройство зумпфогена, и шлаки приходится выбирать черезъ опредѣленные промежутки времени. Выпускъ чугуна (50000 до 250000 килограммовъ въ сутки) производится отъ 2 до 6 разъ въ сутки. (Въ печахъ съ открытой грудью во время выпуска останавливаютъ дутье, иначе получилось бы мощное

пламя, охватывающее весь тепель). Чугунъ выпускается на „литейный дворъ“, въ которомъ расположены плоскіе песчаные ровники, гнѣзда, или чугуныя формы. Такимъ путемъ чугуны отливается въ *свинки, штыки, или болванки*. Если чугуны подлежатъ обработкѣ тотчасъ по выпускѣ изъ печи, то его выпускаютъ въ особые *ковши*, выложенные изнутри огнеупорнымъ матеріаломъ, въ которыхъ и доставляютъ его въ жидкомъ видѣ на мѣсто дальнѣйшей переработки.

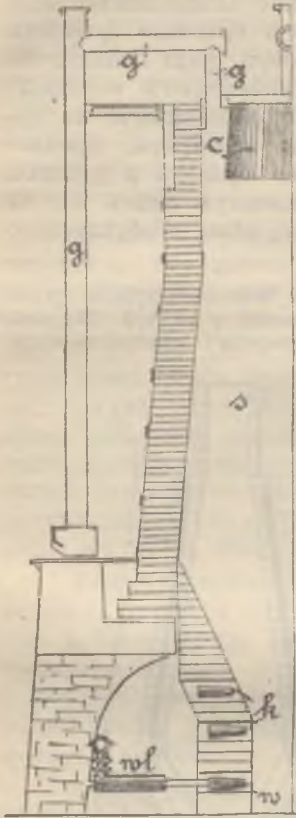


Рис. 231.

Чугунъ не всегда перерабатывается непосредственно послѣ выпуска для цѣлей полученія отливокъ или ковкого желѣза; наоборотъ, весьма часто ему сначала даютъ остыть въ гнѣздахъ, а для дальнѣйшей обработки расплавляютъ его вновь, причемъ нерѣдко смѣшиваютъ нѣсколько сортовъ чугуна. Вторично расплавленный чугуны уже отличается по составу своему отъ чугуна, вышедшаго изъ доины. Желѣзо, марганецъ, углеродъ и кремній отчасти окисляются при плавкѣ, послѣдніе три сильнѣе, чѣмъ желѣзо, такъ что послѣ плавки получается металлъ болѣе бѣдный этими элементами. Весь переплавленного желѣза всегда меньше первоначальнаго, въ виду потерь, произошедшихъ механическимъ путемъ и путемъ окисленія; разница въ вѣсѣ составляетъ *уаръ* чугуна. Для переплавки служатъ шахтовые печи съ дутьемъ, рѣже пламенные печи и тигельные горны. Перваго рода печи называются *вагранками*: онѣ работаютъ съ наименьшей затратой топлива; при постройкѣ ихъ нужно помнить, что при переплавкѣ не требуются восстановительныя вліянія, т. е. не должно образовываться также и СО; поэтому въ цѣляхъ наибольшаго использованія топлива, конструкция этихъ печей должна быть такова, чтобы продуктомъ сгоранія топлива была одна лишь углекислота.

Химическіе процессы, протекающіе въ доменной печи, сводятся къ слѣдующему. Подъ колошниковымъ отверстиемъ, колоша подвергается дѣйствію поднимающихся горячихъ газовъ, благодаря чему испаряется вся заключающаяся въ засыпанныхъ матеріалахъ вода (тигроскопическая и связанная). Въ слѣдующемъ, ниже лежащемъ слое начинается частичное восстановление желѣзныхъ рудъ окисью углерода (нѣкоторыя руды отдаютъ свой кислородъ въ присутствіи окиси углерода уже при 300°),

при чемъ однако еще не образуется металлическаго желѣза. Окисль углерода подвергается иногда своеобразному измѣненію; если она дѣйствуетъ при 300°—400° на желѣзо, то наступаетъ распаденіе ея на углекислоту и углеродъ: $2CO = C + CO_2$; получающійся такимъ путемъ углеродъ передвигается книзу вмѣстѣ съ колошей и является въ послѣдствіи восстановителемъ; явленіе это еще плохо изслѣдовано. При дальнѣйшемъ опусканіи колоши, она поступаетъ въ такой поясъ печи, гдѣ, благодаря высокой температурѣ, она начинаетъ спекаться; такъ какъ въ этомъ мѣстѣ происходитъ тѣсное соприкосновеніе рудъ съ раскаленнымъ углемъ, то первыя вполнѣ восстанавливаются до металлическаго желѣза (это восстановление происходитъ при 800°); металлъ находится въ размягченномъ состояніи и поглощаетъ углеродъ, благодаря чему онъ дѣлается болѣе легкоплавкимъ; при 1100—1200° онъ начинаетъ плавиться. Съ періодомъ размягченія металла совпадаетъ начало образованія шлаковъ, изъ которыхъ раскаленный горючій матеріалъ восстанавливаетъ часть заключеннаго въ нихъ желѣза. Восстановленіе желѣза изъ шлаковъ требуетъ значительно больше тепла, чѣмъ восстановленіе рудъ газами; поэтому стараются подвергать руды въ теченіе возможно большаго промежутка времени дѣйствію газовъ. Уголь восстанавливаетъ также и фосфорнокислыя соединенія, входя-

ція въ шлаки, и почти все количество фосфора, бывшаго въ шлакахъ, переходитъ въ желѣзо; возстановленіе фосфора усиливается съ повыше-ніемъ температуры. Марганецъ и кремній также возстановляются и пе-реходятъ въ желѣзо: оба эти элемента, какъ и фосфоръ, могутъ быть возстановлены только дѣйствіемъ раскаленнаго твердаго угля при высо-кой температурѣ; чѣмъ больше оснований содержится въ шлакахъ, тѣмъ больше марганца переходитъ въ желѣзо. Большая часть сѣры, заключен-ной въ веществахъ, введенныхъ въ печь, поглощается прибавленною из-вестью, причемъ получается сѣрнистый кальцій, переходящій въ шлакъ; особенно много сѣры заключается въ шихтѣ, если печь идетъ на коксѣ.

Расплавленные массы собираются въ горнѣ, распредѣляясь по удѣль-ному вѣсу; внизу находится чугуиъ, сверху—шлаки. Если руда содер-жала свинецъ, то послѣдній возстановляется и отчасти улетучивается, большая же часть его, скопляется подъ чугуномъ; черезъ трещины въ лещади онъ уходитъ въ фундаментъ печи, гдѣ можетъ быть собранъ. Если руда содержала цинкъ, то онъ возстановляется и, будучи летучимъ при температурахъ, господствующихъ въ печи, уносится вверхъ, гдѣ вновь окисляется углекислотой и парами воды и садится ниже колониш-коваго отверстія въ видѣ колошниковой настыли. Въ чугуиъ переходятъ имѣвшіеся въ колошѣ Cu, Ni, Co, Sb, As, Ti, Cr, Va.

Горючій матеріалъ, введенный въ доменную печь, играетъ двоякую возстановительную роль; онъ возстановляетъ съ одной стороны непосред-ственно, съ другой косвенно, сгорая при содѣйствіи вдуваемаго воздуха въ окись углерода. Послѣднее соединеніе отнимаетъ кислородъ у руды, переходя въ углекислоту; углекислота, приходя въ соприкосновеніе съ раскаленнымъ углемъ, вновь переходитъ въ окись углерода, что является возможнымъ при высокой температурѣ. Такимъ образомъ въ печи обра-зуется изъ твердаго топлива избытокъ окиси углерода, который лишь отчасти идетъ на возстановленіе руды и улетаетъ изъ печи съ другими газами. Вода, заключенная во вдуваемомъ воздухѣ, приходя въ соприко-сновеніе съ раскаленнымъ углемъ, разлагается на водородъ и окись угле-рода; азотъ воздуха вступаетъ во взаимодействіе съ углемъ и щелочами, что даетъ въ результатѣ цианистые металлы, послѣдніе являются сильными возстановителями. Если печь шла на необугленномъ горючемъ матеріалѣ, то кромѣ упомянутыхъ газовъ, образуются еще различные углеводо-роды. Большое значеніе для доменнаго производства имѣло введеніе гор-ячаго дутья (нагрѣваніе ведется въ предѣлахъ 300°—800°), что повлекло за собой большую экономію въ топливѣ и повысило производитель-ность печей.

Если производство въ доменной печи идетъ правильно, то ходъ пе-чи называютъ *спѣлымъ*; если печь охлаждается, если въ ней мало топ-лива или неправильно составлена колоша и т. п., то можетъ наступить *сырой ходъ* печи; шлаки получаютъ въ такомъ случаѣ богатые желѣ-зомъ, чугуиъ содержитъ мало углерода, печь постепенно застываетъ и можетъ «замерзнуть» совсѣмъ, т. е. вся масса въ печи отвердѣетъ; сы-рой ходъ можно въ большинствѣ случаевъ перевести въ спѣлый, если своевременно уменьшить количество засыпаемой руды.

Составъ чугуна зависитъ отъ рода рудъ, флюсовъ, топлива, отъ степени нагрѣванія дутья и отъ времени пребыванія въ печи обрабаты-ваемаго матеріала. Изученіе этихъ вліяній началось не такъ давно, оно сдѣлалось возможнымъ лишь благодаря развитію современной химіи.

Въ настоящее время возможно получать по желанію тотъ или другой сортъ чугуна, измѣняя соотвѣтственнымъ образомъ ходъ печи.

3) Побочные продукты доменнаго производства.

Сюда прежде всего нужно отнести *колошниковыя газы*, употребляемые главнымъ образомъ для нагрѣванія паровыхъ котловъ и воздухонагрѣвателей; для этой цѣли ихъ предварительно очищаютъ отъ вредныхъ примѣсей, какъ то: водяныхъ паровъ и колошниковой пыли. Далѣе, сюда же относятся *шлаки*. Всякая печь выпускаетъ шлаковъ столько же или больше, чѣмъ чугуна, причѣмъ шлаки занимаютъ объемъ, превышающій въ три раза объемъ чугуна, благодаря чему въ теченіе короткаго времени шлаки загромождали бы весь доступъ къ печи. Поэтому явилась необходимость искать способа употребленія этихъ шлаковъ. Шлаки служатъ матеріаломъ для шоссировки дорогъ, причѣмъ ихъ употребляютъ или въ видѣ массивныхъ блоковъ въ томъ видѣ, какъ они застываютъ въ шлаковыхъ вагонеткахъ или ихъ предварительно измельчаютъ. Далѣе изъ шлаковъ готовятъ кирпичи (служащіе строительнымъ матеріаломъ), шлаковый песокъ (въ смѣси съ известью даетъ цементъ), шлаковую шерсть и бутылачное стекло.

Производство ковкаго желѣза.

По роду полученія ковкое желѣзо дѣлится на *сварочное желѣзо* (*сварочную сталь*) и *литое желѣзо* (*литую сталь*).

Сварочное желѣзо образуется въ нерасплавленномъ состояніи; оно отдѣляется изъ жидкаго шлака въ видѣ отдѣльныхъ мягкихъ зеренъ, сваривающихся въ комья, называемые *крицами*. При свариваніи желѣзныхъ зеренъ послѣдними захватывается шлакъ, который потомъ отчасти удаляется изъ крицы путемъковки молотами или прессованіемъ при свѣтлокрасномъ и бѣломъ каленіи; полностью удалить шлакъ изъ сварочнаго желѣза не удается, такъ что всякое сварочное желѣзо обязательно содержитъ шлакъ. Литое желѣзо получается въ расплавленномъ состояніи; шлакъ при этомъ легко отдѣляется отъ металла, и желѣзо получается вполне чистымъ отъ шлака.

Ковкое желѣзо содержитъ меньше примѣсей, чѣмъ чугуны; ихъ содержаніе лишь въ рѣдкихъ случаяхъ доходитъ до 2⁰/₀; обыкновенно оно не достигаетъ и 1⁰/₀. Углеродъ есть необходимая составная часть ковкаго желѣза; его содержаніе колеблется между 0,04⁰/₀ и 1,5⁰/₀; въ большинствѣ случаевъ предѣлы эти суживаются до 0,5—0,1⁰/₀. Въ виду незначительныхъ количествъ углерода и кремнія, выдѣленіе графита не происходитъ. Сѣра и фосфоръ рѣдко отсутствуютъ въ ковкомъ желѣзѣ, хотя количества ихъ не велики. Марганецъ и кремній встрѣчаются особенно въ литомъ желѣзѣ. Точка плавленія сортовъ съ болѣе высокимъ содержаніемъ углерода, т. е. стали лежитъ при 1400⁰—1600⁰; при минимальныхъ количествахъ углерода температура плавленія можетъ достигнуть 1900⁰. Ковкое желѣзо обыкновенно обладаетъ кристаллическимъ, зернистымъ строеніемъ; сорта, бѣдные углеродомъ и фосфоромъ, будучи подвергнуты прокаткѣ, приобретаютъ волокнистую структуру.

Благодаря незначительнымъ количествамъ примѣсей, разсматриваемое нами желѣзо обладаетъ ковкостью и тягучестью: отъ удара, давления, вытягиванія оно претерпѣваетъ остающіяся измѣненія формы; ковкость возрастаетъ съ убываніемъ количества примѣсей и съ повышеніемъ температуры; максимумомъ ковкости обладаетъ чистое желѣзо; при 1,8⁰/₀ С желѣзо почти совсѣмъ теряетъ это свойство; сѣра въ крайней степени вредитъ ковкости, вызывая красноточность. Извѣстные сорта обладаютъ свариваемостью: чистое желѣзо

является наиболее легко свариваемымъ. Сопротивленіе разрыву (растяженію) въ ковкомъ желѣзѣ выше, чѣмъ въ чугунѣ; оно растетъ вмѣстѣ съ содержаніемъ углерода, достигаетъ наивысшей точки при 1% С и затѣмъ постепенно убываетъ, пока не сравнится съ чугуномъ. Очень крѣпкіе сорта вообще обладаютъ меньшей тягучестью, чѣмъ менѣе крѣпкіе; тягучесть возрастаетъ съ убываніемъ содержанія углерода и достигаетъ максимума въ чистомъ желѣзѣ. Во всякомъ случаѣ въ ковкомъ желѣзѣ вязкость всегда выше, чѣмъ въ чугунѣ. Твердость зависитъ отъ количества примѣсей. Углеродъ закала вызываетъ быстро возрастающую твердость: такъ сорта съ наименьшимъ содержаніемъ углерода вмѣстѣ съ тѣмъ наименѣе твердые, сорта съ 1--2% С—наиболѣе твердые; марганецъ вліяетъ подобно углероду, но слабѣе. Большую твердость придаютъ желѣзу вольфрамъ (2—9%), хромъ (до 2%, чаще менѣе 1%) или никкель (никкелевая сталь для корабельныхъ броней содержитъ около 2,5% Ni). *Естественной твердостью* мы называемъ ту твердость ковкаго желѣза, какою оно обладаетъ послѣ равномернаго застыванія, будучи вылито или обработано при красномъ каленіи. Естественная твердость повышается двоякимъ способомъ. Въ сортахъ, богатыхъ углеродомъ и потому обладающихъ уже значительной твердостью, эта послѣдняя сильно повышается закалкой, т. е. быстрымъ охлажденіемъ, достигаемымъ погруженіемъ раскаленного до красна (700°) металла въ жидкости, хорошо проводящія тепло. Бѣдные углеродомъ сорта закаливаются значительно хуже. Для нихъ примѣняется другой способъ повышенія ихъ твердости, пригодный вообще для многихъ металловъ. Съ этой цѣлью ихъ подвергаютъ специальной обработкѣ въ холодномъ состояніи; болѣе твердые сорта скорѣе увеличиваютъ свою твердость, чѣмъ болѣе мягкіе, бѣдные углеродомъ сорта. Если прокалить закаленное желѣзо, то оно снова пріобрѣтаетъ свою естественную твердость. Прежде дѣлили желѣзо на сталь и на ковкое желѣзо, смотря по тому, закаливается ли данный металлъ отчетливо или нѣтъ; но, такъ какъ, очень трудно указать при какомъ содержаніи углерода желѣзо пріобрѣтаетъ способность закаливаться, то дѣленіе на сталь и ковкое желѣзо не достаточно рѣзко.

Закаленная сталь способна рѣзать стекло. Закалка дѣлаетъ сталь хрупкой; при нагрѣваніи до температуры, лежащей ниже температуры закали, твердость уменьшается, а съ ней и хрупкость. Такое нагрѣваніе (на древесномъ углѣ) называется *отпускомъ стали*. Подвергая ковкое желѣзо различнымъ степенямъ нагрѣва, мы получаемъ на его гладкихъ и чистыхъ поверхностяхъ различныя цвѣта побѣжалости. При 200° обнаруживается побѣжалость свѣтло-желтаго цвѣта, затѣмъ при постепенномъ повышеніи температуры появляются темножелтый, коричневый, красный, синий, и, наконецъ свѣтлосѣрый (выше 315°); при нагрѣвѣ до болѣе высокихъ температуръ закаленное желѣзо вновь пріобрѣтаетъ естественную твердость.

I. Производство сварочнаго желѣза (сварочной стали).

а. *Полученіе изъ руды.* Этотъ способъ является первобытнымъ способомъ полученія желѣза и встрѣчается теперь въ нѣкоторыхъ отдаленныхъ отъ культуры странахъ. Руду плавятъ съ древеснымъ углемъ въ шахтовыхъ печахъ вышиной въ полтора аршина, называемыхъ *дошинами, штукофенами, волчьими печами*.

При этомъ для поддержанія горѣнія пользуются или естественной тягой, или простыми мѣхами. 20 кгр. руды (большей частью краснаго желѣзняка) съ 20 кгр. древеснаго угля даютъ въ теченіе часа крицу, вѣсомъ въ 7,5—9 кгр., пропитанную шлаками. Эту крицу проковываютъ молотами. (Начиная съ 13 столѣтія—шахтовые штукофены стали строиться

въ большихъ размѣрахъ, причѣмъ мѣха постепенно усовершенствовались: такимъ путемъ произошли изъ нихъ современныя доменные печи для производства чугуна). Работа въ *сыродутныхъ* горнахъ, производимая въ низкихъ печахъ по тому же методу, какъ въ *штучкопечнахъ*, также почти совсѣмъ оставлена.

Въ послѣднее время почти все ковкое желѣзо получаютъ передѣлкой чугуна, однако недавно были предложены способы полученія ковкаго желѣза непосредственно изъ рудъ, напоминающіе старое сыродутное производство. Вилляемъ Сименсъ смѣшиваетъ измельченную руду съ углемъ и соответственнымъ количествомъ флюсовъ и нагреваетъ эту смѣсь въ пламенной печи съ газовой топкой. Желѣзо возстановляется, собирается въ крицу, шлакъ же все время стекаетъ отдѣльно.

в. *Полученіе передѣлкой чугуна.* Этотъ косвенный путь, хотя и сложнѣе прямого, но болѣе экономиченъ. Для того, чтобы получить ковкое желѣзо, бѣдное углеродомъ, непосредственно изъ рудъ, нужно получить неполное возстановленіе желѣза, что неминуемо ведетъ къ тому, что много желѣза переходитъ въ шлакъ; при полномъ же возстановленіи получается чугунъ, а не ковкое желѣзо.

Если сплавить чугунъ въ горнѣ съ древеснымъ углемъ или въ пламенной печи и затѣмъ пропускать струю воздуха надъ металломъ все время пока онъ плавится и дальше надъ расплавленнымъ металломъ, то небольшая часть желѣза окислится, а съ нимъ вмѣстѣ и кремній, марганецъ и углеродъ также будутъ окисляться; желѣзо очищается, теритъ углеродъ, приобретаетъ ковкость. Этотъ окислительный процессъ называется *кричнымъ процессомъ*. Кричное производство ведется при такой температурѣ, при которой чугунъ уже плавится, но еще не плавится получающійся изъ него продуктъ; этотъ послѣдній выдѣляется изъ шлака въ видѣ сваривающихся зеренъ, собирающихся къ крицу.

1) *Кричное производство въ горнахъ.* Въ первой половинѣ XIX вѣка этимъ путемъ добывалось почти все ковкое желѣзо. Кричные горны имѣютъ видъ четырехугольныхъ очаговъ, выложенныхъ желѣзными плитами. Надъ боковой плитой помѣщается наклонная труба, черезъ которую идетъ вдвухъ воздухъ. Для кричного производства употребляются бѣлый или свѣтлосѣрый чугунъ въ кускахъ; ихъ вносятъ въ горнъ, предварительно наполненный древеснымъ углемъ и небольшимъ количествомъ шлаковъ. Какъ только дутье пущено въ ходъ, наступаетъ плавка, причѣмъ древесный уголь не даетъ опускаться нерасплавленнымъ кускамъ чугуна; во время плавленія желѣзо и примѣси его начинаютъ окисляться какъ благодаря кислороду продуваемого воздуха, такъ и отъ дѣйствія шлаковъ, богатыхъ закисью желѣза. Когда вся масса расплавится, выпускаютъ шлаки, образовавшіеся изъ приплавленныхъ шлаковъ, золы топлива и окисленныхъ примѣсей желѣза. Желѣзо принимаетъ тѣстообразное строеніе и собирается на дни горна; его разбиваютъ ломомъ (пешней) на куски и подносятъ послѣдніе къ соплу, гдѣ они плавятся. Такое разбиваніе и плавленіе повторяютъ до тѣхъ поръ, пока все желѣзо не сварится въ одинъ комъ, который уже не плавится передъ дутьемъ. Такимъ путемъ заканчивается выгораніе углерода; при этомъ шлакъ постепенно обогащается желѣзомъ. Затѣмъ наступаетъ вторая фаза производства, такъ называемая окончательная *продувка* полукрицы. Весь комъ желѣза, *полукрицу*, проплавляютъ снова у дутья, усиливая жаръ; полученную такимъ путемъ крицу обжимаютъ, т. е. ее освобождаютъ отъ шлака помощью большого молота. Затѣмъ крицу дѣлятъ на части и подвергаютъ послѣднія дальнѣйшей проковкѣ. Весь процессъ длится около двухъ часовъ; угаръ равенъ около 14%, древеснаго угля идетъ почти такое же количество, сколько получено желѣза. Коксъ не пригоденъ для этого процесса, въ виду высокаго содержанія сѣры въ немъ; въ различныхъ мѣстностяхъ существуютъ различныя видоизмѣненія этого способа. Кричнымъ способомъ можно получать также сталь, доводя обезуглероживаніе лишь до того предѣла, какой необходимъ для полученія требуемаго сорта стали; при этомъ нужно слѣдить, чтобы углеродъ выгоралъ равномерно; для полученія кричной стали въ горнѣ употребляютъ бѣлый чугунъ съ среднимъ содержаніемъ марганца; послѣдній замедляетъ выгораніе углерода и дѣлаетъ шлаки болѣе жидкими, благодаря чему желѣзо легче отдѣляется отъ шлаковъ. Такимъ путемъ получается продуктъ, болѣе или менѣе свободный отъ шлаковъ, что является основнымъ требованіемъ для добротности стали.

2) *Кричный процессъ въ пламенныхъ печахъ или удлиннованіе.* Возрастающее потребленіе желѣза и повышеніе цѣны на древесный уголь заставили искать способа, при которомъ для кричного процесса можно было бы употреблять и минеральное топливо. Англичанинъ Кортъ рѣшилъ

эту задачу, изобрѣты въ 1784 году пудлингованіе. Этотъ процессъ почти всюду вытѣснилъ описанный раньше процессъ въ горнахъ; онъ состоитъ въ томъ, что чугуны переплавляютъ на поду пламенной печи; топочные газы, состоящіе изъ углекислоты, паровъ воды и кислорода проносятся надъ расплавленнымъ чугуномъ и окисляютъ его примѣси; расплавленный металлъ все время размѣшивается клюшкой (to puddle — размѣшивать). Окисленіе значительно ускоряется, если подъ печи выкладывается шлаками, богатыми окисью желѣза и другими тѣлами, заключающими послѣднюю (желѣзная пзгарь, окалина, молотобойна, руды). Этимъ достигается также меньшее шлакованіе желѣза.

Пудлинговая печь въ общемъ походитъ на обыкновенную пламенную печь (рис. 2-8). Подъ состоитъ изъ чугунныхъ донныхъ плитъ, покоящихся непосредственно на каменныхъ или желѣзныхъ устояхъ такъ, чтобы онѣ могли охладиться воздухомъ; боковыя плиты окаймливаютъ подъ; ихъ дѣлаютъ либо цѣльными изъ чугуна, либо полыми (съ водяными охладителями); весь подъ выкладывается футеровкой, богатой окисью желѣза (шлаками) толщиной въ 120 м.м., чѣмъ усиливается окисленіе. Съ одной стороны печи (не противъ порога) находится рабочее и загрузочное окно. Большія пудлинговыя печи съ двумя противулежащими рабочими окнами называютъ двойными (двумѣтными); въ нихъ каждый подъ служитъ попеременно то для проплавленія, то для пудлингованія. Газовыя топки рѣдко примѣняются въ одиночныхъ печахъ, такъ какъ для нихъ не нужно особенно высокихъ температуръ и вмѣстѣ съ тѣмъ необходимо быстро збнять степень нагрѣва, что легко достигается прямой топкой (съ колосниковой рѣшеткой); въ двойныхъ печахъ трудно достичь равномерной температуры помощью колосниковой топки, почему для нихъ примѣняютъ газовыя топки; печь строится такъ, чтобы можно было направлять пламя сначала къ тому поду, на которомъ происходитъ пудлингованіе. Работа состоитъ изъ слѣдующаго: главную часть насадки составляетъ 220—275 кгр. чугуна, богатаго марганцемъ; сюда же прибавляютъ небольшія количества другихъ чугуновъ; все это, вмѣстѣ съ опредѣленнымъ количествомъ шлака, распределяется на раскаленномъ поду, на которомъ остались еще шлаки отъ предыдущей насадки. Черезъ 35—40 минутъ желѣзо расплавилось; во время періода проплавленія желѣзо переворачиваютъ одинъ разъ для ускоренія плавки. Затѣмъ начинается размѣшиваніе, производимое крочковатымъ желѣзнымъ ломомъ 3,5—4,2 аршинъ длины. Рабочій медленно передвигаетъ эту «кюшку» по дну пода. отъ порога къ боровку и назадъ, подвигая въ то же время кюшку впередъ и назадъ. Размѣшиваніе это приводитъ въ тѣсное соприкосновеніе желѣзо съ шлакомъ, поэтому усиливается выдѣленіе окиси углерода, начавшееся въ періодъ проплавленія (надъ ванной появляются голубые огоньки) и происходящее отъ сгоранія углерода чугуна. Вся расплавленная масса вскипаетъ; сгораніе углерода идетъ полнымъ ходомъ. Черезъ 15—30 минутъ, смотря по качеству чугуна, образованіе окиси углерода достигаетъ своей наивысшей точки; желѣзо дѣлается вязкимъ, такъ что размѣшиваніе его становится затруднительнымъ и получаются все большія количества нежидкаго ковкаго желѣза.

Послѣ періода кипѣнія начинаютъ образовываться «накатывать» желѣзо, постоянно перемѣшивая ванну, чтобы получить равномерное обезуглероживаніе. Все содержимое дѣлится затѣмъ на 4—6 криць, которыя подкатываются къ порогу; здѣсь онѣ подвергаются дѣйствию высокой температуры, чтобы выплавить изъ нихъ шлакъ. Крицы, содержащія больше шлаковъ, чѣмъ при кричномъ производствѣ въ горнахъ, обжимаются, затѣмъ ихъ прокатываютъ въ такъ называемомъ, *милбарсовомъ* станѣ, послѣ чего уже онѣ идутъ въ дальнѣйшую обработку. Угаръ чугуна при пудлингованіи колеблется между 3—15‰; обыкновенно онъ равенъ 12‰ вѣса чугуна. Для полученія 1000 кгр. сыропрокатнаго желѣза (милбарса) нужно сжечь 800—900 кгр. каменнаго угля при работѣ на сварочное желѣзо; при работѣ на сталь расходъ топлива повышается до 1300 кгр., благодаря тому, что процессъ длится больше и печь должна болѣе продолжительное время сохранять высокую температуру. При полученіи сварочной стали пудлингованіемъ нужно слѣдить за тѣмъ, чтобы не доводить слишкомъ далеко выгораніе углерода; накатываніе криць ведутъ скорѣе, причѣмъ крицы держатъ подъ шлакомъ, чтобы уменьшить выгораніе углерода. Въ сутки успеваютъ передѣлать 12—16 насадокъ. Въ виду того, что работа у пудлинговой печи очень тяжела, было сдѣлано много попытокъ замѣнить человѣческой трудъ машиннымъ; въ особенности, въ Англіи можно часто встрѣтить двойныя пудлинговыя печи съ механическимъ пудлингованіемъ.

Сыропрокатное желѣзо, такъ называемый *милбарсъ*, содержащій шлаки, подвергается дальнѣйшей обработкѣ; полосы милбарса разрѣзываются на части, нѣсколько такихъ кусковъ складываются въ пакетъ, который поступаетъ въ сварочную печь; когда весь пакетъ сварится, его подвергаютъ прокаткѣ. Такой обработкой удается очистить сварочное желѣзо отъ шлаковъ; конечнымъ рыночнымъ продуктомъ является брусовое желѣзо различнаго сѣченія, листовое желѣзо или проволока.

II. Производство литого желѣза (литой стали).

Литое желѣзо не содержитъ шлаковъ и потому не нуждается въ особомъ процессѣ свариванія для ихъ удаленія. Сварочное желѣзо склонно давать трещины въ мѣстахъ сварки; въ литомъ желѣзѣ такого рода опасность не существуетъ вовсе. Литое желѣзо вообще крѣпче сварочнаго. Въ виду указанныхъ преимуществъ, а также въ виду того, что со второй половины XIX столѣтія научились передѣлывать въ одинъ приемъ большія количества чугуна на ковкое литое желѣзо, можно предполагать, что со временемъ пудлингованіе должно исчезнуть, а съ нимъ и вообще сварочное желѣзо. Рельсы дѣлались до начала семидесятыхъ годовъ исключительно изъ сварочнаго желѣза; они легко давали трещины и ихъ приходилось часто мѣнять; теперь почти все рельсы дѣлаются изъ литого желѣза и замѣна старыхъ рельсовъ новыми теперь происходитъ значительно рѣже. Литой металлъ, съ другой стороны, менѣе ковокъ и не такъ легко сваривается, какъ сварочный. Необходимо также принимать во вниманіе, что болванки литого желѣза содержатъ много пустотъ; послѣднія происходятъ, вслѣдствіе усадки желѣза при переходѣ его въ твердое состояніе или же онѣ обязаны своимъ происхожденіемъ газамъ, раствореннымъ въ металлѣ (H, CO). Такия пустоты часто сильно вредятъ пригодности желѣза; ихъ стараются удалить помощью обработки молотомъ, прессомъ (жомомъ) или прокаткой.

Образованіе пустотъ можно до известной степени задержать различными способами; такъ прибавленіе марганца или кремнія (въ видѣ зеркальнаго чугуна или ферросилиція) къ жидкому, но уже готовому металлу задерживаетъ выдѣленіе газовъ изъ остывающаго желѣза. Эти прибавки разрушаютъ имѣющуюся на лицѣ закись желѣза, окись углерода можетъ образоваться лишь въ незначительныхъ количествахъ; изъ желѣза, содержащаго кремній выдѣляется меньше водорода. Съ тѣхъ поръ, какъ цѣны на алюминій сильно упали, его стали употреблять для приданія плотности болванкамъ литого желѣза: алюминій обладаетъ свойствомъ отнимать при краснокальномъ жарѣ кислородъ у окисловъ тяжелыхъ металловъ. Обыкновенно берутъ 0,06—0,1% алюминія: но изъ этого количества, ничто не должно перейти въ желѣзо, такъ какъ алюминій уменьшаетъ ковкость и свариваемость желѣза и увеличиваетъ усадку его. Другой способъ состоитъ въ возможно медленномъ охлажденіи предварительно перегрѣтаго металла, который съ этой цѣлью отливается въ большія изложницы; примѣняютъ, наконецъ еще способъ *отливки съ прибылью*; способъ этотъ состоитъ въ томъ, что отливкѣ придаютъ большую высоту чѣмъ требуется; въ эту верхнюю, позже застывающую часть собираются пузырьки газа. Затѣмъ прибыль удаляютъ тѣмъ или инымъ механическимъ путемъ.

а. Бессемеровскій и Томасовскій процессы (воздушное фришеваніе).

Бессемеровскій процессъ былъ изобрѣтенъ Бессемеромъ въ 1855 г. Онъ состоитъ въ слѣдующемъ: черезъ расплавленный чугунъ пропускаютъ снизу воздухъ подъ давленіемъ черезъ многочисленныя небольшія отверстія; примѣси желѣза—C, Si, Mn, P—выгораютъ при этомъ, и получается ковкое желѣзо. При этомъ процессѣ топлива не употребляютъ вовсе; тепло, необходимое для поддержанія желѣза въ жидкомъ видѣ (во время дутья) получается не отъ сгоранія углерода, а почти исключительно отъ сгоранія кремнія (при кислотѣ —) или фосфора (при основномъ способѣ); одно изъ этихъ тѣлъ должно заключаться въ достаточномъ количествѣ въ передѣльномъ чугунѣ, такъ какъ только ихъ сгораніе можетъ доставить необходимое количество тепла. Кремній даетъ при сгораніи гораздо больше тепла, чѣмъ фосфоръ (пять частей P даютъ при сго-

рані такой же подъемъ температуры, какъ три части Si); но такъ какъ фосфоръ понижаетъ точку плавленія желѣза, то является возможность поддерживать при дутьѣ жидкое состояніе чугуна. Бессемеръ снабдилъ

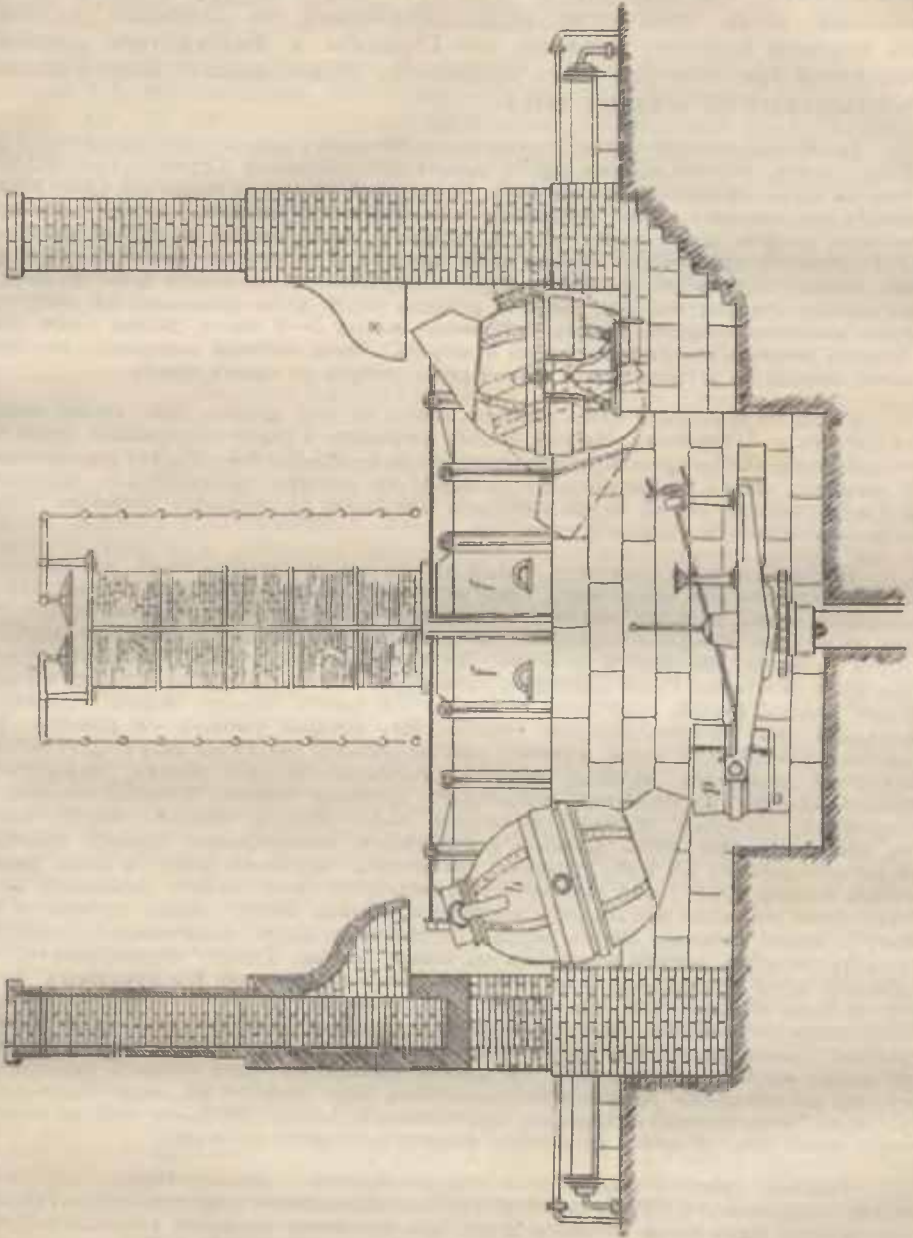


Рис. 232.

свой аппаратъ кислой набойкой, не допускающей извлеченія фосфора изъ чугуна.

Въ 1878 г. Томасъ и Джилъхристъ предложили основную набойку и примѣненіе основныхъ прибавокъ; благодаря такому усовершенство-

ванію сдѣлалось возможнымъ передѣлывать въ бессемеровскихъ аппаратахъ сорта чугуна, богатые фосфоромъ. Томасовскій способъ имѣетъ громадное значеніе для Германіи, обладающей большимъ количествомъ рудъ съ высокимъ содержаніемъ фосфора (минетта и дерновыя руды). Почти половина всего количества руды добываемой въ Германіи состоитъ изъ минетты и потому понятно, что Германія и Люксембургъ доставляютъ почти три четверти всего количества Томасовскаго литаго желѣза, производимаго на земномъ шарѣ.

Самой существенной частью Бессемеровскаго аппарата является грушевидный сосудъ изъ ковкого желѣза, носящій названіе груши, реторты или *конвертора*. Груша эта (рис. 232 б) поκειται на двухъ горизонтальныхъ цапфахъ, на которыхъ она можетъ вращаться. Самая реторта состоитъ изъ четырехъ частей: верхняя ея часть называется шлемомъ, затѣмъ идетъ средняя часть реторты, даѣе нижняя часть и, наконецъ днище, которое въ случаѣ надобности легко замѣняется другимъ. Къ средней части прикрѣпляется прочное кольцо съ двумя цапфами, которыя служатъ для вращенія реторты. Воздухопроводъ проводитъ дутье въ воздушную коробку, находящуюся подъ днищемъ реторты, откуда дутье проникаетъ въ конверторъ черезъ множество отверстій. Реторта, вмѣщающая насадку 5—6 тоннъ, должна имѣть около 4 метровъ вышины, для 10 тоннъ—около 6 метровъ. Чтобы избѣжать перерывовъ въ производствѣ никогда не устанавливаютъ меньше двухъ ретортъ на одномъ заводѣ.

Работа въ конверторѣ идетъ различно, смотря по роду набойки. При кислой набойкѣ она состоитъ въ слѣдующемъ. Чугунъ, бѣдный фосфоромъ и сѣрой (содержащій кромѣ того по крайней мѣрѣ 0,6% кремния, обыкновенно даже съ 1—2% Si и 0,5—2% Mn) переплавляется въ вагранкѣ; затѣмъ его направляютъ по жолобу въ реторту, предварительно накалившую до красна (помощью кокса); иногда избѣгаютъ переплавки въ вагранкѣ, доставляя чугунъ въ реторту—прямо изъ доменной печи.

Нерѣдко сначала смѣшиваютъ жидкій чугунъ изъ различныхъ печей въ особомъ собирателѣ (*миксеръ* или *коллекторъ*), чѣмъ достигается болѣе равномерный составъ передѣлываемыхъ порцій, а также выдѣленіе сѣры, такъ какъ за время пребыванія жидкаго чугуна въ миксерѣ образуется сѣрнистый марганецъ, переходящій въ шлакъ. При впусканіи чугуна въ реторту, она лежитъ на спинѣ. Затѣмъ пускаютъ дутье и поднимаютъ реторту. При этомъ начинается слабое клокотаніе, происходящее отъ прохожденія вдуваемого воздуха черезъ металлъ; кремній, марганецъ и желѣзо выгораютъ, образуя шлакъ, углеродъ же окисляется лишь въ незначительной степени. Изъ реторты улетаетъ въ дымовую трубу короткое, малосвѣтящее пламя, причемъ замѣтно обильное выдѣленіе искръ. Затѣмъ пламя постепенно удлинняется, начиная свѣтиться голубовато-бѣлымъ свѣтомъ; углеродъ начинаетъ выгорѣть; въ конверторѣ происходятъ маленькіе взрывы. Сгораніе углерода все усиливается; вслѣдствіе обильнаго образованія окиси углерода жидкій металлъ вскипаетъ, пламя становится очень длиннымъ и принимаетъ ослѣпительную бѣлизну, клокотанье въ ретортѣ дѣлается все болѣе громкимъ; изъ реторты вылетаютъ шлаки и капли расплавленного металла. Когда пламя начинаетъ усиливаться, съ нимъ вмѣстѣ подымается густой бурый дымъ, состоящій изъ окисловъ марганца и желѣза. Затѣмъ пламя постепенно убываетъ и черезъ нѣсколько минутъ періодъ выгорания углерода заканчивается; почти весь углеродъ выгорѣлъ, чугунъ передѣланъ въ ковкое желѣзо. Реторту опрокидываютъ, прекращаютъ дутье и забрасываютъ въ реторту нагрѣтаго ферромангана или зеркальнаго чугуна или же уголь въ видѣ кокса или графита, если желательно получить продуктъ, болѣе богатый углеродомъ. Желѣзо поглотило во время продуванія кислородъ изъ дутья и потому сдѣлалось красноломкимъ. Марганецъ зеркальнаго чугуна возстановляетъ закисъ желѣза, образуя закисъ марганца, переходящую въ шлакъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ углеродъ изъ прибавки служитъ для обогащенія желѣза этимъ элементомъ, если имѣется въ виду получить литею сталь. Чтобы достигнуть хорошаго переѣшиванія иногда пускаютъ еще на самое короткое время дутье и затѣмъ содержимое реторты выливается въ ковшъ.

Основной процессъ протекаетъ въ общемъ аналогично кислому. Передъ впусканіемъ чугуна, содержащаго 2—3% P, въ реторту, въ нее забрасываютъ жженную известь (12—15% вѣса чугуна). Какъ только пускаютъ дутье, такъ начинается выгораніе углерода, такъ какъ основнымъ способомъ передѣлывается чугунъ, бѣдный кремніемъ (0,2—0,5%).

Когда углеродъ выгорѣлъ, весь фосфоръ еще остается въ чугунѣ, поэтому дутье даѣе; этотъ второй періодъ продуванія называется періодомъ дефосфоризаціи; онъ ведетъ къ тому, что фосфоръ окисляется въ фосфорную кислоту и соединяется съ желѣзомъ, образуя фосфорнокислое желѣзо; послѣднее реагируетъ съ бѣдой известью и даетъ фосфорнокислый кальцій и закисъ желѣза. Черезъ 4—5 минутъ послѣ исчезновенія пламени, дефосфоризація приходитъ къ концу, реторту опрокидываютъ, шлакъ богатый фосфоромъ выливается въ же-

лѣзные вагонетки, и затѣмъ уже прибавляютъ къ металлу ферроманганъ; безъ этой предосторожности углеродъ ферромангана могъ-бы возстановить снова фосфорную кислоту въ фосфоръ, который перешелъ-бы въ желѣзо.

Потери желѣза при бесемерованіи доходить до 8—16%. Помощью спектроскопа можно слѣдить за ходомъ процесса, наблюдая измѣненія пламени; для этой цѣли можно также отбирать изъ конвертора отъ времени до времени пробы.

Бесемеровскій процессъ отличается своей высокой производительностью. Съ его помощью 10000 кгр. чугуна превращаются въ желѣзо въ теченіе 10—20 минутъ; такое же количество потребовало бы трехдневной работы въ пудлинговой печи. Бесемеровское желѣзо является по преимуществу исходнымъ матеріаломъ для выдѣлки рельсовъ; сварочное желѣзо почти не примѣняется болѣе для этой цѣли.

Относительно примѣненія шлаковъ, получающихся при Томасовскомъ производствѣ (съ 12—24% P_2O_5),—въ 1891 ихъ получено было 711200 тоннъ—см. стр. 145.

в. Мартеновскій процессъ.

Этотъ процессъ состоитъ въ томъ, что литое желѣзо получается совмѣстной плавкой чугуна и ковкого желѣза на поду пламенной печи. Такой способъ приговленія литого желѣза сдѣлался возможнымъ лишь послѣ изобрѣтенія регенеративныхъ топковъ (Сименсовскія печи), въ которыхъ братья Мартенъ въ 1865 году получили первыя количества литого желѣза, приготовленнаго указаннымъ выше путемъ.

Мартеновскія печи относятся къ пламеннымъ печамъ съ регенеративной топкой; онѣ допускаютъ насадку въ 3—20 тоннъ; наиболѣе обычный размѣръ ихъ на 12—20 тоннъ. Подъ въ нихъ имѣеть форму котловины и дѣлается изъ огнеупорнаго матеріала. Донныя плиты дѣлаются изъ чугуна, на нихъ лежитъ огнеупорная кирпичная кладка, затѣмъ идетъ собственно набойка пода; она состоитъ въ однихъ случаяхъ изъ кварцеваго песку, богатаго кремневой кислотой и спекающагося при нагрѣваніи, въ другихъ случаяхъ, когда имѣется въ виду дефосфоризація—набойку дѣлаютъ изъ основныхъ веществъ (обоженного доломита или магнезита, пропитаннаго варенымъ дегтемъ). Основной способъ примѣняется чаще, такъ какъ онъ обуславливаетъ болѣе скорое выгораніе углерода и кремнія, защищаетъ желѣзо отъ сильнаго ошлакованія и съ его помощью можно передѣлывать болѣе низкіе сорта чугуна и желѣзнаго лома (съ высокимъ содержаніемъ фосфора). Сначала проплавляютъ чугунъ, затѣмъ прибавляютъ при постоянномъ размѣшиваніи ковкое желѣзо. Послѣднее вводится въ печь въ видѣ желѣзнаго лома (на примѣненіи его построена вся выгода Мартеновскаго процесса), старыхъ рельсовъ, обломковъ рельсовъ, стараго мильбарса и т. д. Количественное отношеніе насаживаемыхъ чугуна и ковкого желѣза зависитъ отъ мѣстныхъ цѣнъ на эти продукты и отъ химическаго состава ихъ; наиболѣе обычныя насадки содержатъ на 2—5 частей чугуна 5—8 частей желѣза; весьма пригоднымъ является отношеніе 1:2. При этомъ нужно также принимать во вниманіе количество углерода, желаемое въ окончательномъ продуктѣ. Если въ чугунѣ содержался фосфоръ, то до насадки чугуна въ печь забрасывается известь. Окисленіе примѣсей, какъ то С, Si, Mn происходитъ на счетъ топочныхъ газовъ; выгораніе примѣсей ускоряется, если присаживать къ чугуну въ печь чистыя желѣзныя руды (красныя желѣзняки), какъ это было предложено еще Мартеномъ. Когда вся насадка станетъ жидкой, выливаютъ небольшую пробу и испытываютъ ее, имѣеть ли она желаемыя свойства; въ особенности важно изслѣдовать содержаніе углерода въ пей. Процессъ заканчиваютъ, прибавляя къ готовому металлу ферроманганъ, имѣя въ виду цѣль, изложенную при бесемерованіи.

Одна насадка перерабатывается въ теченіе 8—10 часовъ; потеря металла равна 5—8%; если присаживаютъ руды, то потеря еще больше, такъ какъ большая часть желѣза руды переходитъ въ шлакъ.

Болѣе богатое углеродомъ мартеновское желѣзо употребляется для литья (литейная сталь), на примѣръ, колесъ; рельсы также дѣлаются изъ этого желѣза; болѣе бѣдныя углеродомъ, вмѣстѣ съ тѣмъ болѣе мягкіе

сорта замѣняютъ пудлинговое желѣзо въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ требуется прочный, хотя бы и менѣе легко сваривающійся матеріалъ,

е. Полученіе тигельной стали.

Тигельную сталь умѣли получать еще въ срединѣ XVIII столѣтія, такъ что она является старѣйшимъ сортомъ литой стали. Она представляетъ наиболѣе цѣнный продуктъ желѣзнодорожной промышленности и раньше служила только для выдѣлки инструментовъ; теперь же, съ тѣхъ поръ, какъ Крупиу удалось получить тигельную сталь въ большихъ отливкахъ, изъ нея дѣлаютъ огнестрѣльные орудія, части машинъ и т. д.

Тигельная сталь получается въ тигляхъ, въ которыхъ плавятъ сварочную сталь, рѣже цементную сталь, прибавляя иногда къ ней другіе сорта желѣза (бессемеровскую, мареновскую сталь); чтобы получить очень твердые сорта стали, прибавляютъ въ тигель феррохрома или ферровольфрама. Такъ какъ при тигельной плавкѣ фосфоръ остается неизмѣненнымъ, а сѣра удаляется лишь въ незначительномъ количествѣ, то передѣлываемый матеріалъ долженъ быть чистымъ. Тигли дѣлаются изъ смѣси изъ огнеупорной глины и графита; плавка производится или въ низкихъ нахтныхъ печахъ на маленькихъ заводахъ (волчкахъ) или, лучше въ пламенныхъ печахъ съ регенеративной топкой.

Шлакъ, заключенный въ сварочной стали, всплываетъ на поверхность ванны, чѣмъ достигается облагороживаніе металла.

Дамасская сталь, относящаяся также къ тигельной стали, дѣлается въ Индіи. Для получения ея нагреваютъ сильно въ тиглѣ небольшіе куски чистаго сыродутнаго желѣза съ древеснымъ углемъ; будучи подвергнуты дѣйствию кислотъ, этотъ продуктъ покрывается характерными неправильными фигурами, происходящими вслѣдствіе неравномѣрнаго распределенія углерода въ стали, благодаря чему одни мѣста легче поддаются дѣйствию кислотъ, чѣмъ сосѣднія.

III. Разновидности ковкого желѣза.

а. *Цементная* или *томленая* сталь. Этотъ родъ стали получается продолжительнымъ прокаливаніемъ съ углемъ мягкаго, бѣднаго углеродомъ, ковкого желѣза. Для получения ея употребляютъ полосы ковкого желѣза, умѣщая ихъ ридами въ каменные ящики (вѣѣтимостью 8—14 тоннъ) наполненные измельченнымъ древеснымъ углемъ. Ящики эти (1—2) вдѣаны въ печь съ непосредственной топкой. Печь поддерживается при свѣтлоокрасномъ каленіи въ теченіе 7—9 дней. Углеродъ проникаетъ съ поверхности въ желѣзо; послѣднее приобретаетъ способность закаливаться, превращается въ сталь. Чтобы убѣдиться въ степени обуглероживанія желѣза, вынимаютъ пробныя полосы; когда результатъ получится удовлетворительный, печи даютъ остыть въ теченіе 5—7 дней и затѣмъ выгружаютъ полосы изъ ящичковъ. Такимъ путемъ получается сырая томленая сталь съ неравномѣрнымъ распределеніемъ углерода въ ней; поэтому ее или передѣлываютъ на тигельную или рафинируютъ ее, сваривая нѣсколько плитъ въ одинъ пакетъ и прокатывая его; такимъ путемъ получается рафинированная сталь.

б. *Ковкій чугуны*. Если прокалывать чугуны при высокой температурѣ, не доходящей однако до точки плавленія его, съ окислительными веществами, то получается ковкое желѣзо, такъ какъ углеродъ выгораетъ. Это процессъ, обратный цементации. Обыкновенно такимъ путемъ обрабатываютъ отливки изъ бѣлаго чугуна, чтобы придать имъ большую крѣпость и вязкость; отсюда названіе—*ковкое литое*. Сѣрый чугуны не поддаются такой обработкѣ такъ какъ графитъ выгораетъ лишь въ мѣстахъ соприкосновенія съ окислительной средой. Въ качествѣ послѣдней служатъ руды, богатая окисью желѣза. Обработка чугунныхъ издѣлій производится въ *калинныхъ* печахъ; въ нихъ находятся каменные вѣѣстелища, въ которыя помещаются передѣлываемые предметы, причемъ послѣдніе не должны соприкасаться ни со стѣнками, ни между собой. Все свободное пространство запол-

няется окисляющимъ веществомъ. Печь въ течение двухъ дней доводится до свѣтло-краснаго каленія, въ какомъ состояніи ее поддерживаютъ три дня. Два дня затѣмъ идетъ на остываніе печи. Небольшіе отлитые предметы упаковываются въ желѣзные горшки, поступающіе затѣмъ въ печь.

С в и н е ц ъ .

Свинецъ былъ извѣстенъ еще въ глубокой древности (его знали уже евреи, греки и римляне); у грековъ окрестности Лауріона служили богатымъ источникомъ для добыванія свинца и серебра; римляне получали свинецъ изъ Испаніи. Въ новѣйшее время производство свинца значительно поднялось, благодаря введенію усовершенствованныхъ плавильныхъ печей. Больше всего свинца доставляютъ Сѣверо-Американскіе Соединенные Штаты, затѣмъ идутъ Испанія, Германія и Мексика. Свинецъ за послѣдніе два года значительно поднялся въ цѣнѣ и въ настоящее время (іюль 1900) 100 кгр. его стоятъ въ Германіи 35,2 марки, противъ 26 марокъ въ 1898 году.

Міровое производство свинца составляло въ 1897 году 677,900 тоннъ. Въ 1898 году доставили:

Соедин. Штаты Сѣв. Ам.	207,270 тоннъ.
Испанія	189,200 »
Германія	132,700 »
Мексика	71,400 »
Россія въ 1891—95 г.г. по	900 »

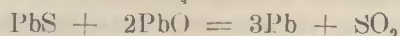
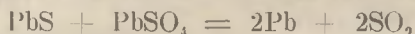
Свойства и применіе. Свинецъ обладаетъ голубоватосѣрымъ цвѣтомъ, на свѣжестъ разрѣзѣ сильнымъ металлическимъ блескомъ, исчезающимъ на воздухѣ, благодаря образованію окиси свинца или основнаго углекислаго свинца. Уд. вѣсъ 11,37. Точка плавленія 327°. При болѣе высокой температурѣ металлъ летучъ, пары его ядовиты. Свинецъ очень мягокъ и тягучъ, такъ что его можно прокатывать въ тонкіе листы, но, благодаря незначительному сопротивленію разрыву, изъ него нельзя вытягивать проволоки. Примѣси уменьшаютъ мягкость свинца. Онъ почти нерастворимъ въ сѣрной и соляной кислотахъ, легко растворяется въ азотной кислотѣ средней концентраціи. Свинецъ служитъ матеріаломъ для изготовленія свинцовыхъ листовъ и трубъ, столь необходимыхъ при производствѣ сѣрной кислоты и ея солей (камерный процессъ). Сплавы съ сурьмой и оловомъ, болѣе твердые, чѣмъ чистый свинецъ, служатъ для выдѣлки подшипниковъ (60 частей свинца, 20—сурьмы, 20—олова) и какъ типографскій сплавъ (60 частей свинца, 25—сурьмы, 15—олова). Въ сплавѣ съ 0,2—0,35% мышьяка, свинецъ идетъ на изготовленіе дроби. Средство свинца къ благороднымъ металламъ обуславливаетъ широкое применіе его при полученіи серебра и золота; наконецъ, большое применіе находятъ себѣ свинцовыя соли: свинцовыя бѣлила, свинцовый сахаръ, сурикъ, хромовокислый свинецъ и т. д.

Свинцовыя руды. Исходнымъ матеріаломъ для полученія свинца служитъ, главнымъ образомъ, *свинцовый блескъ* (галенитъ, PbS въ чистомъ видѣ съ 87,57% Pb). Этотъ минералъ содержитъ всегда серебро (начиная отъ слѣдовъ и доходитъ до нѣсколькихъ процентовъ, наичаще 0,04—0,1%), такъ что обыкновенно съ полученіемъ свинца связано полученіе серебра. Меньшее значеніе имѣютъ: бѣлая свинцовая руда (церусситъ) ($PbCO_3$ съ 77,5% Pb), англезитъ ($PbSO_4$ —68,3% Pb), пироморфитъ ($3Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$ съ 69,6% Pb) и другія, болѣе рѣдкія руды. Глѣтъ PbO , получаемый при многихъ процессахъ, также нерѣдко идетъ въ печь, въ особенности, если онъ содержитъ серебро.

Для полученія свинца прибѣгаютъ исключительно къ сухимъ процессамъ, которыми сравнительно дешевый свинецъ получается удобнѣе,

чѣмъ мокрымъ путемъ: при полученіи свинца изъ свинцоваго блеска примѣняются три метода: *обжигательно-реакціонный*, *обжигательно-возстановительный* и *обжигательно-осадительный*, иногда комбинируемые другъ съ другомъ. Всѣ эти методы даютъ сначала нечистый свинецъ — *веркблей*, который долженъ подвергнуться различнымъ очистительнымъ процессамъ. Перечисленные выше руды почти всегда проплавляются вмѣстѣ со свинцовымъ блескомъ.

Обжигательно-реакціонный способъ. Свинцовый блескъ подвергается окислительному обжиганію настолько, чтобы образовался сѣрно-кислый свинецъ и окись свинца, но чтобы все же часть руды оставалась неразложенной (періодъ обжиганія); затѣмъ повышаютъ температуру и даютъ вступитъ во взаимодействіе сѣрнокислому свинцу, окиси свинца и свинцовому блеску, постоянно перемѣшивая эти вещества (періодъ реакціи, размѣшиванія); при этомъ улетучивается сѣрнистая кислота и выделяется металлическій свинецъ.



Для выполненія этого метода нужно имѣть подъ рукой очень чистый свинцовый блескъ, свободный отъ кремневой кислоты и отъ сѣрнистыхъ металловъ съ содержаніемъ не менѣе 70% свинца. Если кремневая кислота примѣшана въ количествѣ, большемъ 5%, то при обжиганіи образуется легкоплавкій силикатъ свинца, облекающій обжигаемый матеріалъ корой, что препятствуетъ полному взаимодействию между PbS , PbSO_4 и PbO ; если другіе сѣрнистые металлы примѣшаны къ рудѣ въ количествѣ, составляющемъ 12 и болѣе процентовъ ей, то свинецъ получается загрязненнымъ (онъ поглощаетъ Cu , Sb , As) и выходъ его уменьшается, такъ какъ образуются штейны и шпейзы, вбирающіе много свинца. Процессъ этотъ производится чаще въ отражательныхъ печахъ, рѣже въ горнахъ; хотя въ послѣднихъ расходъ топлива меньше, за то работа въ нихъ сопряжена со значительными потерями свинца, при чемъ производство не можетъ превосходить извѣстныхъ, довольно тѣсныхъ рамокъ. Въ пламенныхъ отражательныхъ печахъ производство можетъ идти различно.

При *каринтійскомъ* процессѣ подвергаютъ медленному обжиганію небольшія насадки при низкой температурѣ; періодъ реакціи также протекаетъ при не особенно высокой температурѣ. Такимъ путемъ получается очень чистый свинецъ, но выходъ его невеликъ, при значительномъ расходѣ на топливо. Около 200 кгр. свинцовой руды (65—75% Pb) вносится черезъ рабочее отверстіе на подъ раскаленной до красна печи и равномерно распределяется на немъ; подъ-наклоненный, въ видѣ котловины, суживается къ рабочему окну; послѣ трехчасоваго прокаливанія PbSO_4 и PbO уже образовались въ достаточномъ количествѣ; нагреваніе усиливаютъ и приступаютъ къ размѣшиванію, причемъ свинецъ начинаетъ стекать въ подставленныя формы. Когда вытекание свинца прекратится (черезъ 5—6 часовъ), къ массѣ, находящейся на поду, прибавляютъ раскаленныхъ углей и усиливаютъ нагреваніе; при этомъ возобновляется весь избытокъ окиси свинца, между тѣмъ, какъ PbSO_4 отчасти переходитъ въ PbS , который, реагируя съ неразложившимся PbSO_4 , даетъ опять Pb и SO_2 (періодъ второго пожиганія). Второе пожиганіе длится около четырехъ часовъ; чтобы сберечь топливо, пускаютъ для вторичнаго пожиганія въ ходъ остатки отъ двухъ послѣдова- тельныхъ насадокъ, сохраняя остатокъ отъ первой насадки до тѣхъ поръ, пока не начнется вторичное пожиганіе второй посадки, къ которой его и прибавляютъ. Послѣ описанной операціи въ остаткѣ содержится еще 3—10% Pb ; этотъ остатокъ обогащаютъ промывкой, послѣ чего онъ вновь идетъ въ обработку.

Амлійскій способъ стремится къ достиженію большей производительности. Насадки дѣлаются больше; ихъ попеременно то обжигаютъ, то промѣшиваютъ при высокой температурѣ, причемъ получаются большія потери металла, чѣмъ въ ранѣе описанномъ каринтійскомъ способѣ. Періодъ реакціи начинаютъ лишь тогда, когда отношеніе между PbSO_4 и PbS будетъ равно 1:2. Подъ снабженъ углубленіемъ; въ него ведетъ по три рабочихъ отверстія съ каждой стороны. Черезъ засыпное отверстіе въ печь забрасывается 1100 кгр. руды. Ихъ обжигаютъ въ теченіе 1½ часовъ, быстро повышая температуру печи; по исте-

чении этого срока дверцы печи закрываются и нагревание ведут энергичнее; свинец начинает стокать; через полчаса выделение его прекращается. Тогда понижают температуру печи, подбавляют к полурасплавленной массе извести (чтобы помешать полному плавлению), обжигают вновь, вызывают вторичную реакцию и подобным же путем третью. После выпуска свинца, скопившегося в поду, собирают шлаки, содержащие до 50% Pb. Эти шлаки перерабатываются в маленьких шахтных печах.

Тарновский процесс совмещает большую производительность с сравнительно небольшими потерями металла. Процесс этот ведется следующим путем: насадки в 3000—4000 кг. подвергаются медленному обжиганию при низкой температуре в течение 4 часов; при этом руду перекалывают 8—10 раз; более сильное нагревание, сопряженное с энергичным промыванием, вызывает начало периода реакции, продолжающегося около семи часов; от времени до времени в печь забрасывают известь. Вторичная реакция опускается вовсе; выход свинца равен приблизительно половине количества его в руде; остаток, очень богатый свинцом (30—50% Pb), перерабатывается помощью восстановительной плавки в шахтных печах.

Обжигательно-восстановительный способ. Этим путем можно обрабатывать всякого рода свинцовые руды; однако он применяется главным образом для свинцового блеска, содержащего много кремневой кислоты, оснований и ферристых соединений других металлов. Руды подвергаются первоначально обжиганию; этим достигают того, что ферристые металлы переходят в окиси, мышьяк и сурьма улетучиваются, руда оплачивается и принимает форму, удобную для дальнейшей плавки в шахтной печи. Если руда свободна от примесей мѣды, то лучше совершенно удалить из нее сѣру. Подъ конец обжигания, если руда не содержала достаточно кремнекислоты, к ней прибавляют кварца; этим путем разлагаются образовавшиеся при обжигании сульфаты, выделяя ферристый ангидрид, а свинец переходит в силикат (шлакующее обжигание). Руды, содержащие мѣду, обжигаются лишь настолько, чтобы в них оставалось достаточно сѣры для образования впоследствии при плавке в шахтной печи штейна с мѣдью.

Обжигание в настоящее время производится наиболее в пламенных печах с длинным (10—13 метр.) подомъ, такъ наз. *перекатных* печахъ (печи с перегреванием материала). (Рис. 233, *h*-подъ, *a*-рабочія отверстия, *г*-колосниковая рѣшетка, *д*-дымовая труба). Руду забрасываютъ въ часть печи, наиболее удаленную отъ топки, затѣмъ постепенно подвигаютъ ее къ порогу, постоянно перефлешивая ее гребкомъ; подлѣ порога руда начинаетъ спекаться, а затѣмъ и плавится; выпускаютъ обожженную руду в желѣзные вагонетки. Во Фрейбергѣ насадка печи составляетъ в 2000—3000 центнеровъ со среднимъ содержаниемъ в 15—20% Pb и 0,1% Ag. Описанныя печи соединены съ обширными аппаратами для улавливанія заводской пыли, такъ какъ послѣдняя содержитъ 0,01—0,02% Ag, 10—25% Pb, 40—50% As₂O₃.



Рис. 233

Обожженная руда разбивается на большіе куски и затѣмъ забрасывается съ подходящими плавнями в доменную печь, гдѣ она проплавляется на коксѣ при не особенно высокой температурѣ; образовавшиеся при обжигании окись свинца, ферроокислый свинецъ и силикатъ свинца возстаиваются, выделяя металлическій свинецъ (окись свинца возстаивается непосредственно, оба же другихъ соединенія, проходя черезъ промежуточные стадіи); болѣе трудно возстановляемые металлы и землянистыя части даютъ шлаки; мѣду соединяется съ частью свинца, сѣрой и желѣзомъ и даетъ штейнъ (*блейштейн*). Флюсами нерѣдко служатъ шлаки отъ предыдущихъ плавовъ; для разложенія сохранившагося или

образовавшегося изъ сульфата сѣрнистаго свинца и силиката свинца прибавляютъ известь, или лучше обожженные колчеданы или шлаки отъ фришеванія желѣза. Обожженные колчеданы, Fe_2O_3 , восстанавливаются до FeO , а эта послѣдняя осаждаетъ изъ силиката свинца PbO . Сѣрнистый свинецъ разлагается углемъ и окисью желѣза или основными силикатами желѣза и углемъ. Нерѣдко въ видѣ прибавокъ забрасываютъ въ печь богатые свинцомъ окисленные металлургическіе продукты.

Восстановительно-растворяющая плавка производится почти исключительно въ шахтныхъ печахъ съ дутьемъ, изъ которыхъ печи Пильца являются наиболее распространеннымъ типомъ. (Рис. 234. *g*-колошникъ, *e*-засыпочный цилиндръ, *a*-газоотводъ для колошниковыхъ газовъ, *w*-воздухопроводъ, *f*-фурмы, *ss*-шлаковая доска, *bs*-выпускное отверстие для свинца). Въ этихъ печахъ шахта, цилиндрической формы, расширяется къверху; число фурмъ, охлаждаемыхъ водою, колеблется между 8 и 12; печи эти относятся къ тигельнымъ и идутъ на холодномъ дутьѣ. Вновь отстроеныя печи прогреваются въ теченіе 10—14 дней ягко сгорающимъ топливомъ; затѣмъ печь заполняется хворостомъ, поверхъ котораго кладутъ коксъ, послѣ чего хворостъ поджигается снизу. Когда коксъ дойдетъ до фурмъ, то сверху забрасываютъ маленькую колошу (руда, плавня, сравнительно много кокса) и затѣмъ постепенно переходятъ къ правильному производству. Въ каждой такой печи, находящейся въ Фрейбергѣ, проплавляется ежедневно 330 центнеровъ обожженныхъ свинцовыхъ рудъ, 20 центнеровъ обожженныхъ колчедановъ, 20 центнеровъ абштриха (главнымъ образомъ гзеть), 375 центнеровъ свинцовыхъ шлаковъ отъ предыдущихъ плавковъ, 70 центнеровъ кокса. Отсюда видно, что 1 часть кокса плавитъ 10—11 частей насадки.

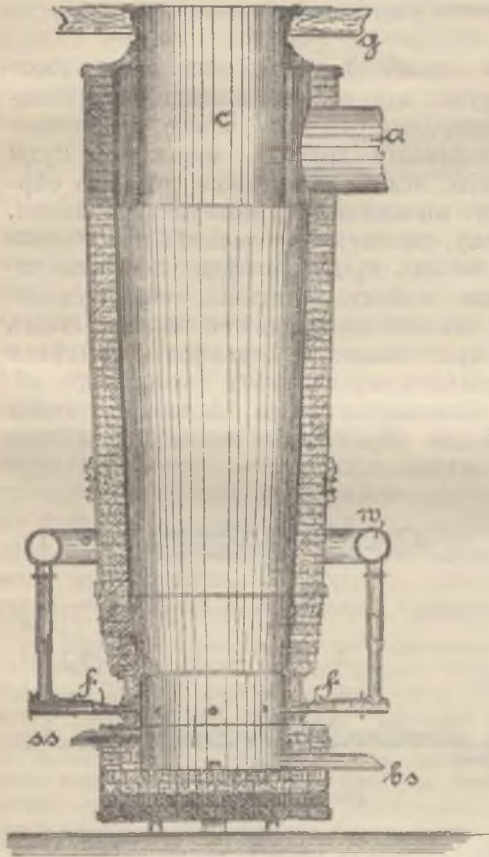


Рис. 234.

Колоша подается въ печь въ равномерныхъ порціяхъ, причемъ руда и флюсы забрасываются по краямъ, а коксъ въ средину. Образующійся шлакъ (онъ содержитъ 27—37% SiO_2 , 30—50% FeO , 12—25% CaO) безпрестанно стекаетъ черезъ оба шлаковыхъ желоба въ чугунные ковши; восстановленный свинецъ выпускается три или четыре раза въ сутки въ желѣзные подвижныя чаны, куда съ нимъ стекаетъ штейнъ и шпейза (послѣдняя образуется, если руда содержала As , Co и Ni). Въ чанѣ свинецъ, штейнъ и шпейза распределяются по удѣльнымъ вѣсамъ: внизу свинецъ, надъ нимъ шпейза, а сверху штейнъ. Когда штейнъ застынетъ его снимаютъ въ твердомъ видѣ помощью подъемнаго крана, предварительно помѣщая для этой цѣли въ еще жидкій штейнъ крюкъ; затѣмъ свинецъ разливаютъ въ формы. Описанная выше насадка печи даетъ 52 центнера свинца, 19,5 центнеровъ штейна и 700 центнеровъ шлаковъ.

Штейнъ, образовавшійся при плавкѣ въ доменной печи (сѣрнистые желѣзо, свинецъ, мѣдь) подвергается обжиганію въ кильбахъ или печахъ Герстенгофера (SO_2 идетъ на производство H_2SO_4) и затѣмъ опять проплавляется со шлаками, содержащими свинецъ и серебро, и плавнями, содержащими свинецъ. При этомъ желѣзо вышлаковывается, свинецъ восстанавливается и штейнъ дѣлается бѣднѣ этими элементами, но богаче мѣдью. Повторяя этотъ процессъ соответственное число разъ, получаютъ нако-

нецъ *купферштейнъ* съ 30—40% Cu; его передѣлываютъ на мѣдь или мѣдный купоросъ (см. мѣдь). При восстановительной плавкѣ часто въ шлакахъ содержится столько серебра и свинца, что ихъ нельзя выбрасывать; поэтому ихъ проплавляютъ самостоятельно, добавляя флюсы. содержащіе свинецъ (последніе способствуютъ извлеченію серебра изъ шлаковъ) и обожженный блейштейнъ (чтобы вмѣстѣ съ тѣмъ получить штейнъ, богатый мѣдью); проплавление шлаковъ производится до тѣхъ поръ, пока содержаніе серебра въ нихъ не дойдетъ до 0,0015%, а содержаніе свинца до 1—2%. Отработанные шлаки выводятся на отвальную площадь или формуются въ кирпичи.

Осадительная плавка. Этотъ методъ состоитъ въ томъ, что плавкѣ въ доменной печи подвергаются сырыя руды, возможно свободныя отъ постороннихъ сѣрнистыхъ металловъ, съ прибавленіемъ къ нимъ содержащихъ желѣзо осаждающихъ и растворяющихъ веществъ. При этомъ пустая порода вышлаковывается; свинецъ осаждается изъ сѣрнистаго свинца желѣзомъ, а последнее собирается въ штейнъ съ высокимъ содержаніемъ свинца: $PbS + Fe = Pb + FeS$. Желѣзо, какъ таковое, является слишкомъ дорогой прибавкой; поэтому его замѣняютъ веществами, богатыми окисью желѣза — желѣзистыми штейнами, обожженными кочеданами, чаще же всего обожженнымъ блейштейномъ мѣтнаго производства или сильно основными шлаками, содержащими окисъ желѣза, изъ которыхъ при плавкѣ въ доменной печи сейчасъ же выдѣляется металлическое желѣзо. Разложеніе сѣрнистаго свинца желѣзомъ идетъ лишь при высокой температурѣ; поэтому описываемый процессъ требуетъ большого расхода топлива; вмѣстѣ съ тѣмъ онъ сопряженъ со значительными потерями металла черезъ улетучиваніе его; кроме того получается большой выходъ штейна, дальнѣйшая обработка котораго довольно сложна. Все это привело къ тому, что, несмотря на преимущества этого метода (использованіе штейна, малое содержаніе свинца въ шлакахъ), онъ все болѣе вытѣняется восстановительной плавкой и примѣняется лишь въ немногихъ пунктахъ, напр. въ Обергарцѣ. Печи, въ которыхъ производится описанная плавка, тѣ же, что и при восстановительной плавкѣ, но въ виду того, что насадки ихъ содержатъ много желѣза и цинка, ихъ устраиваютъ въ видѣ зумпфеновъ, что даетъ возможность легко удалять накипи, могущія образоваться на поду печи. Шлакъ непрерывно стекаетъ черезъ шестокъ, а веркблей и штейнъ сначала заполняютъ гнѣздо (зумпфъ) печи, а затѣмъ вытекаютъ въ прямокъ, помещающійся передъ печью. Блейштейнъ, нерѣдко содержащій много мѣди, какъ было выше упомянуто, пережигается вновь и столько разъ вновь проходитъ черезъ печь вмѣстѣ съ сырой рудой, пока содержаніе мѣди въ немъ не дойдетъ до 14%. Такой штейнъ проплавляется на купферштейнъ съ 35%—40% Cu (дальнѣйшая переработка см. мѣдь).

Плавка кислородъ содержащихъ свинцовыхъ рудъ (углекислаго свинца) и окисленныхъ металлургическихъ продуктовъ (глетта, абштриха) производится какъ въ шахтныхъ, такъ и въ пламенныхъ печахъ при помощи растворительно-восстановительной плавки съ флюсами, шлакующими постороннія примѣси.

Рафинированіе веркблея. Получающійся помощью того или другого процесса веркблей обыкновенно содержитъ серебро и сильно загрязненъ другими металлами (Cu, Bi, As, Sb, Sn, S), отъ которыхъ его можно освободить помощью специальныхъ методовъ. Процессы раздѣленія серебра отъ свинца, при которыхъ получается «убогій» свинецъ, будутъ рассмотрѣны при описаніи методовъ полученія серебра; нерѣдко эти методы раздѣленія влекутъ за собой достаточное рафинированіе свинца. Мѣдь удаляется изъ веркблея помощью зейгерования, т. е. медленной выплавкой свинца при невысокой температурѣ. Для этого примѣняютъ пламенные печи съ наклоннымъ подомъ и примыкающимъ гнѣздомъ (полушаровидное углубленіе). При этой работѣ въ остаткѣ получаютъ на поду такъ называемые *зейгерные кресты*, состоящіе изъ сплава мѣди со свинцомъ и болѣе тугоплавкіе, чѣмъ свинецъ, а отзейгерованный свинецъ собирается въ гнѣздѣ и выпускается изъ него. Кресты поглощаютъ почти всю сѣру изъ веркблея, а также никкель и кобальтъ въ соединеніи съ частью мышьяка, бывшаго въ свинцѣ. Можно также прибавлять къ расплавленному веркблею цинкъ; тогда въ свинцовой ваннѣ образуется сплавъ цинка съ мѣдью, который отбирается продыравленнымъ черпакомъ. Цинкъ, желѣзо и никкель можно также «выдрознить», окисляя ихъ водянымъ паромъ; для этого свинецъ расплавляютъ въ большихъ чугунныхъ котлахъ

(емкостью въ 150 центнеровъ) и пропускаютъ черезъ него водяной паръ. Менѣе дѣйствительнымъ является выдразниваніе олиственными вѣтвями, которыя выдѣляютъ пары воды при погруженіи въ жидкій металлъ. Олово, мышьякъ и сурьма удаляются продолжительной окислительной плавкой; для этого свинецъ расплавляется въ углубленіи пода пламенной печи, походящей на трейбофенъ (галида) (см. ниже серебро), надъ которымъ продувается воздухъ; при этомъ образуются по порядку сначала оловянный абитрихъ, затѣмъ мышьяковый и, наконецъ, сурьмяный (основныя свинцовыя соли оловянной, мышьяковой и сурьмяной кислотъ); ихъ извлекаютъ изъ печи по мѣрѣ образованія ихъ. Какъ только наступаетъ образованіе чистой окиси свинца, такъ раффинированіе считается законченнымъ. (Оловянный и сурьмяный абитрихи передѣлываются помощью возстановительной плавки на сплавы олова и сурьмы со свинцомъ. Иногда изъ нихъ предварительно извлекаютъ серебро).

Очень трудно отдѣлать висмутъ отъ свинца; онъ сопровождаетъ серебра во всѣхъ процессахъ и выдѣляется лишь трейбованіемъ при раздѣленіи серебра отъ свинца.

М ѣ д ь .

Мѣдь служила человѣку для изготовленія оружія и орудій еще до бронзоваго вѣка. Главнымъ мѣстопоименіемъ этого металла у древнихъ народовъ служилъ островъ Кипръ, по которому металлъ получилъ свое (латинское) имя.

Въ наше время первое мѣсто по добычѣ мѣди занимаютъ Сѣверо-Американскіе Соединенные Штаты, затѣмъ идутъ Испанія, Чили, Японія, и Пруссія. Благодаря громадному возрастанію производства цѣны на мѣдь сильно понизились. Въ 1885 году 100 килограммовъ стоили 235 марокъ, въ іюлѣ 1900 года стоимость ихъ понизилась до 144 марокъ. Въ 1898 году міровая добыча мѣди составляла 441,283 тоннъ, причемъ:

Соед. Штаты Сѣверной Америки доставили	243100 тоннъ.
Испанія	» . 25200 »
Чили	» . 54000 »
Японія 25600
Германія	» . 20400
(въ томъ числѣ) Мансфельдовск. округъ	18334
Австралія	» . 18300 »
Россія въ 1897 г.	5080 »

Свойства и примѣненіе. Мѣдь обладаетъ краснымъ цвѣтомъ (отличіе отъ всѣхъ остальныхъ металловъ); при значительной твердости она тѣмъ не менѣе очень тягуча, благодаря чему легко перерабатывается на тончайшіе листы и проволоку. Точка плавленія 1090° (въ расплавленномъ состояніи обладаетъ изумрудно-зеленымъ цвѣтомъ); мѣдь улетучивается въ пламени паяльной трубки. Уд. в. продажной мѣди съ 0,2—1,5% примѣсей равенъ 8,2—8,5; уд. в. ковальной мѣди 8,9. При свѣтло-красномъ каленіи мѣдь способна свариваться; при температурѣ, близкой къ точкѣ плавленія, она дѣлается настолько хрупкой, что ее можно растереть въ порошокъ. Мѣдь плохо оливаается въ формы; она при литьѣ вспучивается: будучи затѣмъ прокатана, она обнаруживаетъ неплотныя, пористыя мѣста; это явленіе объясняется тѣмъ, что расплавленная мѣдь поглощаетъ нѣкоторыя газы (H, CO, углеводороды и въ особенности SO₂), которые выдѣляются изъ металла при вторичномъ расплавленіи. Мѣдь, нагрѣтая до краснаго каленія, покрывается тонкимъ слоемъ закиси или окиси мѣди.

такъ называемой окалищю; въ сырой атмосферѣ, богатой углекислотой мѣдь очень скоро покрывается слоемъ основной углекислой соли. Азотная и крѣпкая сѣрная кислоты растворяютъ мѣдь, разведенная сѣрная растворяетъ ее лишь при доступѣ воздуха.

Постороннія примѣси, неизмѣнно сопровождающія различные сорта мѣди, хотя и въ незначительныхъ количествахъ, вліяютъ вообще на ея крѣпость, а также на электропроводность ея. Весьма малая количества висмута (наиболѣе вредный спутникъ мѣди) вызываютъ хладноломкость и красноломкость, что вредитъ прокаткѣ мѣди. Желѣзо и сурьма не такъ сильно вліяютъ на мѣдь, какъ это думали раньше. Опытъ показалъ, что чистые металлы вредятъ достоинствамъ мѣди гораздо слабѣе, чѣмъ если они примѣшаны къ ней въ видѣ окисловъ или солей. Такъ небольшая примѣсь сурьянокислаго висмута не вредитъ мѣди; если же при обработкѣ мѣди, драженіи или передразниваніи ея (см. рафинированіе мѣди) это соединеніе разлагается на висмутъ и сурьму, то тотчасъ же обнаруживается красноломкость. Занисъ мѣди, при содержаніи ея свыше извѣстной границы, вызываетъ хладноломкость и красноломкость мѣди.

Благодаря своимъ замѣчательнымъ свойствамъ мѣдь находитъ обширное и разнообразное примѣненіе въ техникѣ отчасти въ чистомъ видѣ, отчасти въ сплавахъ. Крѣпость, тягучесть, большое сопротивленіе вышнимъ воздѣйствіямъ, теплоемкость, всѣ эти качества допускаютъ примѣненіе ковальной и прокатной мѣди для выдѣлки большихъ сосудовъ (котловъ, перегонныхъ кубовъ, сковородъ, охладителей), необходимыхъ въ большой химической индустріи, въ особенности для винокуренія, ивоваренія и сахароваренія; далѣе изъ мѣди дѣлаютъ кухонную посуду, обшиваютъ мѣдью корабли, выдѣлываютъ патроны. Благодаря своей электропроводности мѣдь идетъ на изготовленіе большого количества проволоки для электротехническихъ цѣлей. Мѣдь въ высшей степени обладаетъ свойствомъ давать съ различными металлами твердые сплавы, пригодные для отливокъ, поэтому большая часть мѣди идетъ на изготовленіе цѣнныхъ сплавовъ. Къ послѣднимъ относятся различные виды бронзы: пушечная бронза (89—90 Cu, 10—11 Sn), колокольная бронза (77—80 Cu, 23—20 Sn), бронза для художественныхъ отливокъ (80—90 Cu, 3—8 Sn, 1—10 Zn, 1—3 Pb), монетная бронза (германская мѣдная монета 95 Cu, 4 Sn, 1 Zn), машинная бронза (74—90 Cu, 3—18 Sn, 2—10 Zn, а иногда еще 4—8 Pb), фосфористая, марганцовая, алюминиевая бронза (90—95 Cu, 5—10 P, Mn, Al), латушь (60—81 Cu, 40—19 Zn) и т. д.

Мѣдные руды. Самородная мѣдь встрѣчается въ большихъ количествахъ у Верхняго Озера въ Сѣв. Америкѣ. *Мѣдный песокъ* (subarilla) Южной Америки содержитъ въ среднемъ 60—90% Cu. Самая важная руда — *мѣдный колчеданъ* (халькопиритъ) — $Cu_2S + Fe_2S_3$ содержитъ 34,4% Cu, иногда съ примѣсью Au и Ag. *Мѣдный блескъ* (халькозинъ) — Cu_2S 79,9% Cu, *пестрая мѣдная руда*, (борнитъ) — $3Cu_2S + Fe_2S_3$ съ 55,7% Cu, *блеклая мѣдная руда*, (фалеритъ) $4R_2S \cdot Q_2S_3$, гдѣ R=Cu, Ag, Hg, Fe, Zn; Q=As, Sb; *красная мѣдная руда*, (купритъ) Cu_2O съ 88,8% Cu; *малахитъ* — $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ съ 57,3% Cu; *мѣдная лазурь*, (азуритъ) — $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$ съ 55,1% Cu; сѣрный колчеданъ можетъ содержать мѣдь (пиритъ) въ различныхъ количествахъ, обыкновенно 3—4%. Къ второстепеннымъ по важности рудамъ относятся бурнитъ, фаматинитъ, эпаргитъ, атакамитъ и другіе мѣдные минералы. Въ Мансфельдѣ проплавляютъ мѣдные сланцы, особый родъ битуминозныхъ мергелей сланцеватой структуры съ содержащемъ мѣди въ 2,5—3% (мѣдь вкраплена въ породу въ видѣ сѣрныхъ соединеній). Проплавленію подвергаются также тѣ металлургическіе продукты, въ особенности штейны, которые получаются, какъ побочные продукты при добываніи свинца.

Методовъ полученія металлической мѣди два; примѣненіе того или другого зависитъ отъ рода и количества примѣсей въ данной мѣдной рудѣ. Руды (содержація сѣру или окислы мѣди) съ высокимъ содержаниемъ мѣди перерабатываются исключительно сухимъ путемъ, бѣдныя руды — исключительно мокрымъ, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ расходи на плавку не окупились бы. Мокрымъ путемъ отдѣляютъ также мѣдь изъ металлургическихъ продуктовъ, содержащихъ золото и серебро. Электролизъ примѣняется въ большихъ размѣрахъ для рафинированія черной мѣди (съ этимъ связано обыкновенно извлеченіе серебра), для не-

посредственнаго же полученія мѣди изъ рудъ этотъ методъ пока не получилъ еще распространенія. Большая часть мѣди выплавляется изъ ея сѣрнистыхъ соединений.

Полученіе мѣди сульмъ путемъ. Первоначально получаютъ нечистый продуктъ—сырую или черную мѣдь (85—99% Cu съ примѣсью Pb, Fe, Zn, Co, Ni, Ag, Au, Sb, Sn, S), которая затѣмъ подвергается рафинированію.

Мѣдь не удается выдѣлить изъ *сѣристыхъ рудъ* путемъ осадительной плавки помощью желѣза, какъ это дѣлается для свинца, такъ какъ мѣдь обладаетъ большимъ сродствомъ къ сѣрѣ, чѣмъ желѣзо; съ другой стороны непримѣнимой является и возстановительная плавка, а также обжиганіе съ послѣдующей реакціей между обожженными рудами. такъ какъ съ мѣдью возстановились бы и всѣ примѣси, что повело бы къ полученію въ высшей степени загрязненной черной мѣди. Поэтому поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Сѣристая руда, въ составъ которой главнымъ образомъ входятъ сѣристая мѣдь и желѣзо, обжигается лишь настолько, чтобы при возстановительно-растворяющей плавкѣ въ рудѣ оставалось достаточное количество сѣры для образованія штейна, содержащаго наряду съ сѣристой мѣдью другіе сѣристые металлы, въ особенности сѣристое желѣзо. При этой плавкѣ сѣра стремится соединиться цѣликомъ съ мѣдью благодаря сильному сродству ея съ этимъ металломъ. Землистые части пустой породы и отчасти тяжелые металлы переходятъ въ шлакъ. Сырой штейнъ, *роштейнъ*, получившійся при описанной операционі, подвергается повторному обжиганію и проплавленію, пока не получится сравнительно чистый *кунферштейнъ*, который затѣмъ вновь подвергается обжиганію и перерабатывается на черную мѣдь. Если руда содержала золото и серебро, то послѣднія концентрируются въ штейнѣ или черной мѣди, откуда ихъ извлекаютъ по специальнымъ методамъ (см. серебро). Постороннія примѣси отчасти удаляются уже при прокаливаніи, благодаря ихъ летучести (As, Sb); другая же часть примѣсей, каковы напр. окислы металловъ, труднѣе возстановляемыхъ, чѣмъ мѣдь (и образующіеся при прокаливаніи), удаляется шлакованіемъ. Такъ какъ окисъ мѣди легко возстановляется уже при такой температурѣ, при которой желѣзо еще не возстановляется, и кромѣ того мѣдь обладаетъ сильнымъ сродствомъ къ сѣрѣ, то потеря мѣди черезъ шлакованіе не достигаетъ сколько нибудь значительныхъ размѣровъ; этому способствуетъ еще и то обстоятельство, что желѣзо, раньше мѣди, переходитъ въ шлакъ въ большихъ количествахъ. Желѣзо, цинкъ и свинецъ сравнительно легко удаляются; болѣе труднымъ является извлеченіе кобальта и никкеля въ виду того, что ихъ сродство къ сѣрѣ сильнѣе, чѣмъ къ кислороду; очень затруднительнымъ является удаленіе тѣхъ количествъ мышьяка и сурьмы, которые не улетучились при обжиганіи, такъ какъ мѣдь очень охотно вступаетъ въ соединеніе съ этими элементами.

Смотря по тому, производится ли проплавка штейна въ пламенной печи или въ шахтной можно различать англійскій способъ въ пламенной печи и нѣмецкій способъ въ шахтной печи. Нерѣдко выгоднымъ бываетъ комбинировать оба метода.

Полученіе черной мѣди въ шахтной печи. Предварительное обжиганіе сѣристыхъ мѣдныхъ рудъ рѣже производится въ кучахъ и низкихъ горнахъ, чаще же въ шахтныхъ печахъ, такъ какъ при этомъ улавливаютъ сѣристую кислоту. Такія шахтные печи относятся къ разряду печей для обжиганія колчедановъ и такъ называемыхъ *клинъ-овъ*. (Рис. 235. *f*-засыпная воронка, *s*-шахта съ прямоугольнымъ сѣченіемъ, *r*-колосниковая рѣшетка, *z*-вытяжное отверстіе для топочныхъ газовъ, *o*-отверстія для выгрузки обожженного матеріала). Если руда—въ видѣ порошка, то иногда изъ нея формуютъ большіе куски, связывая ихъ

глиной или известью, и затѣмъ эти куски подвергаются обработкѣ, какъ штуфная руда вначительной чаще шиховыхъ руды проплавляются въ специальныхъ печахъ, какъ напримѣръ въ печахъ Герстенгёфера. Малетра, въ печахъ съ перегреваніемъ насадки (причемъ часто ставится нѣсколько подовъ другъ надъ другомъ и нерѣдко существуютъ приспособленія для развѣшиванія и перегреванія обжигаемаго матеріала) и въ муффельныхъ печахъ. Въ печахъ Герстенгёфера (Рис. 236) руда проваливается черезъ ряды трехгранныхъ призматическихъ брусковъ изъ огнеупорной глины, расположенныхъ такъ, что каждый брусокъ приходится въ промежутокъ между двумя надъ нимъ лежащими; самая печь относится къ типу шахтныхъ (s): руда идетъ сверху внизъ, гдѣ она поступаетъ въ особое выпускное отверстіе; для засыпки руды наверху печи установлена пара вальцевъ, раздѣленныхъ щелью. Обожженные руды представляютъ смѣсь изъ окисловъ, сѣрнистыхъ и сѣрнокислыхъ соединений мѣди и желѣза, большая часть мѣди еще связана съ сѣрой. За обжиганіемъ руды слѣдуютъ ихъ сырая плавка; эта плавка съ восстановленіемъ и раствореніемъ ведется въ доменной печи, въ общемъ сходной съ печью Пильца рис. 234, при чемъ прибавляютъ къ рудѣ угли и флюсы, чтобы вызвать выплакиваніе земель и примѣсанныхъ окисловъ другихъ металловъ; мѣдь при этомъ собирается въ штейнъ. Чтобы не дать мѣди перейти въ шлакъ, нужно такъ рассчитать составъ насадки, чтобы получился штейнъ съ 30%, и не болѣе 45% Cu. Далѣе, чтобы не вызвать слишкомъ сильнаго восстановленія желѣза, что можетъ повлечь за собой образованіе настывей, такъ называемыхъ „жуковъ“, нужно доводить температуру печи лишь до извѣстнаго предѣла, а при насадкѣ съ большимъ содержаніемъ желѣза и высота печи не должна быть слишкомъ значительной; обыкновенно плавку ведутъ въ шпурфенахъ, изъ которыхъ легко удалить настыви. Для рудъ съ невысокимъ содержаніемъ желѣза употребляютъ гиздовина и тигельныя печи, въ которыхъ удобно производить отдѣленіе штейна отъ шлака и кромѣ того можно опять переводить мѣдь въ сѣрнистую, если она случайно восстановилась до металлической, такъ какъ въ тиглѣ штейнъ и мѣдь находятся въ тѣсномъ и продолжительномъ соприкосновеніи. Въ Соед. Штатахъ Сѣверной Америки теперь стали замѣнять каменные домы печами съ водянымъ кожухомъ, въ которыхъ не только шахта, но и распаръ и горги охлаждаются протекающей водой. Образованіе штейна на ряду со шлакомъ можно объяснить себѣ слѣдующими реакціями: сѣрнокислая мѣдь восстанавливается углемъ въ сѣрнистую мѣдь; окись мѣди въ смѣси съ сѣрнокислой мѣдью и углемъ также даетъ сѣрнистую мѣдь ($CuSO_4 + 3C = Cu_2S + SO_2 + 3CO_2$; $2CuO + 2CuSO_4 + 5C = 2Cu_2S + 5CO_2$). Большаго значенія имѣетъ сѣрнистое желѣзо, заключающееся въ обожженной рудѣ, такъ какъ оно въ присутствіи угля пероводитъ окись мѣди въ сѣрнистую мѣдь ($2CuO + 2FeS + SiO_2 + C = Cu_2S + FeS + FeSiO_3$). Всѣ эти реакціи ведутъ къ образованію сѣрнистой мѣди (штейна); образуемая при этомъ процессѣ закись желѣза, равно какъ и закись, произшедшая отъ восстановленія окиси желѣза, бывшей въ рудѣ, переходитъ въ шлакъ съ образованіемъ силиката желѣза.

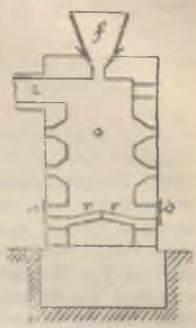


Рис. 235.

Полученный такимъ путемъ рогтейнъ подвергается вновь обжиганію въ кильн хъ (а иногда въ сгойлахъ, безъ улавливанія SO_2), затѣмъ онъ поступаетъ для переплава на сокращенный штейнъ съ 60—75% Cu. Получающіеся при этомъ шлаки служатъ обыкновенно, какъ флюсы при проплавленіи руды. Неизмѣнный нѣмецкій процессъ ведетъ только въ шахтныхъ печахъ; однако теперь очень часто примѣняютъ на главныхъ нѣмецкихъ заводахъ (Окерь, Мансфельдъ, Фрей ергъ) и пламенные печи, какъ въ англійскомъ процессѣ. Сокращенный штейнъ пережигается еще одинъ разъ до тѣхъ поръ, пока онъ не превратится въ окись мѣди, которую плавятъ въ шахтной или пламенной печи для полученія черной мѣди съ 80—96% Cu.

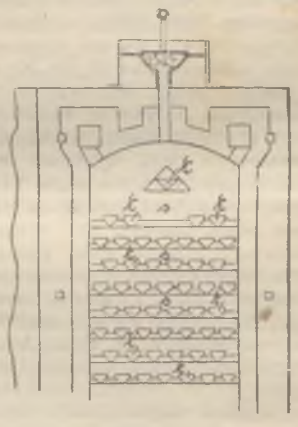
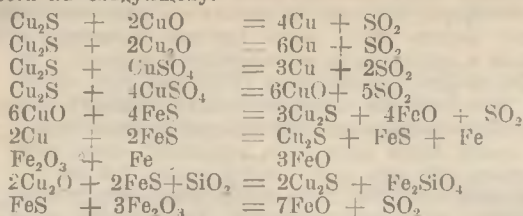


Рис. 236.

Полученіе черной мѣди въ пламенныхъ печахъ (англійскій процессъ). При чистомъ англійскомъ процессѣ обжиганіе массы, содержащей 8—10% Cu, ведется исключительно въ пламенныхъ печахъ различныхъ размѣровъ; однако въ послѣднее время стали примѣняться и болѣе цѣлесообразные обжигательные аппараты, какъ напримѣръ, кильны, муффельныя печи и печи Герстенгёфа. Послѣ обжиганія переходятъ къ плавкѣ на рогтейнѣ (съ 33—34% Cu, 33—34% Fe, 30% S) въ небольшихъ пламенныхъ печахъ, подъ которыхъ, толщиной въ 50 см., состоитъ изъ песку съ примѣсью шлаковъ. Обожженные руды равномерно распредѣляются на поду, рабочія отверстія закрываются, и затѣмъ начинаютъ посте-

пенно повышать температуру, пока содержимое печи не расплавится. Реакции, происходящія въ печи, можно свести къ слѣдующему:



Получающаяся при этихъ реакціяхъ закись желѣза, соединяясь съ кремневой кислотой, переходитъ въ шлакъ, поглощающій также и земли; шлакъ обыкновенно не содержитъ болѣе 0,1% Cu и поступаетъ на отвальную площадь. Послѣ того, какъ прекратится выдѣленіе сернистой кислоты и расплавленная масса перестанетъ пѣниться (черезъ 3½—4 часа), температуру доводятъ до наивышей точки, шлаки выпускаютъ въ ямы, а штейнъ собираютъ или въ канавкахъ въ песокъ или для грануляціи выпускаютъ его въ бассейнъ съ водой. Затѣмъ роштейнъ обжигается въ кильнахъ или въ пламенныхъ печахъ для удаленія серы, послѣ чего его проплавляютъ въ пламенныхъ печахъ на сокращенный штейнъ, изъ котораго, наконецъ, получается черная мѣди. Въ Валлисѣ (Swansea) передѣлъ штейна (роштейна или бронзоваго штейна) производится различно, смотря по степени его чистоты, по требуемому качеству получаемой мѣди и по количеству и роду вмѣющихся подъ рукой флюсовъ. При сокращеніи штейна тамъ получаютъ сорта съ различнымъ содержаніемъ мѣди; каждый сортъ имѣетъ свое особое названіе; такъ, различаютъ *синій штейнъ* съ 55% Cu, *бѣлый штейнъ* (почти чистая полусернистая мѣди) съ 74% Cu и *пузыристый штейнъ* съ 78% мѣди, часть которой выдѣлилась въ видѣ металлической мѣди. При сокращеніи незначительная часть мѣди получается въ металлическомъ видѣ; англичане называютъ такую мѣди „bottom“; въ нее переходятъ изъ штейна тѣ металлы, которые особенно вредны для мѣди, а именно As, Sb, Sn, Ni и Co; кромѣ того въ ней концентрируется почти все золото и часть серебра, бывшихъ въ рудахъ, такъ что первѣдъ сокращенія штейна ведется спеціально для полученія такого „bottom“. Полученіе черной мѣди изъ сокращенныхъ штейновъ опять производится въ пламенныхъ печахъ. Штейнъ, въ видѣ большихъ кусковъ, забрасывается безъ прибавки плавней въ печь и тамъ плавится при высокой температурѣ; шлакъ, образующійся подъ вліяніемъ футеровки печи, выпускается. Затѣмъ температуру печи понижаютъ; при этомъ на поверхности расплавленной массы образуется кора изъ закиси мѣди, которую отъ времени отъ времени пробиваютъ. Послѣ этого опять поднимаютъ температуру печи, чтобы взаимодействіемъ закиси мѣди и оставшейся сернистой мѣди получить черную мѣди, причемъ выдѣляется сернистая кислота. Если повторить эти операціи нѣсколько разъ, то можно довести содержаніе серы въ черной мѣди до 2,5—0,4%, причемъ содержаніе мѣди въ ней доходитъ до 89—95%, при содержаніи 2,4—0,3% Fe и ничтожныхъ количествахъ другихъ металловъ. Шлакъ, получающійся при плавлѣ мѣди, содержитъ много этого металла и потому служитъ флюсомъ для процесса сокращенія штейна.

При нѣмецкомъ процессѣ мѣди получается съ меньшими потерями черезъ вышлаковываніе и скорѣе и дешевле, чѣмъ при англійскомъ процессѣ. за то, если руды были нечисты, то, благодаря возстановительному вліянію угля, получается продуктъ, сильно загрязненный посторонними металлами; кромѣ того нѣмецкій способъ требуетъ обугленного горючаго материала.

Бессемерованіе мѣди. Полученіе черной мѣди изъ штейна обходится довольно дорого, благодаря многократнымъ обжиганіямъ и плавкамъ. поэтому съ 1868 года стали искать способа примѣнить бессемерованіе къ полученію черной мѣди, чтобы такимъ способомъ избѣжать процедуры сокращенія и обжиганія штейна. Первоначальные опыты не давали удовлетворительныхъ результатовъ, какъ оказалось потому, что работали съ нижнимъ дутьемъ. Воздухъ долженъ былъ проходить черезъ выдѣливающуюся мѣди, окисляя ее отчасти; но при этомъ развивалось такъ мало тепла, что вся масса застывала; въ настоящее время воздухъ по Manhésu вводителъ черезъ боковыя фурмы въ ретортѣ и приносится надъ образующейся мѣдью. Штейну, подлежащему продуванію, предвѣременно придаютъ содержаніе въ 40—60% Cu; если въ немъ меньше данного количества, то первичнымъ продуваніемъ его доводятъ до указанной концентрации, а затѣмъ уже работаютъ на черную мѣди. Реторты вмѣщаютъ 1—3 тонны штейна (для желѣза какъ извѣстно—10 тоннъ) и снабжены кварцевой набойкой; конверторъ програвитуютъ и затѣмъ въ него выпускаютъ штейнъ, предвѣрительно расплавленный въ награнкѣ или же прямо выпущенный изъ шахтной печи. Затѣмъ пускаютъ дутье, благодаря которому сернистая мѣди и сернистое желѣзо переходятъ въ закиси при выдѣленіи SO₂. Закись мѣди реагируетъ съ неразложившейся сернистой мѣдью, что да-

еть въ результатѣ металлическую мѣдь и сѣрнистую кислоту, а закись желѣза даетъ шлакъ съ кислой набойкой конвертора: As и Sb улетучиваются, Sn отчасти улетучивается, отчасти переходитъ въ шлакъ. Въ сутки можно переработать около 50 тоннъ штейна; сырая мѣдь получается съ 95—99 % Cu, кромѣ того она содержитъ небольшія количества сѣры и желѣза, никкеля, висмута, а также золота и серебра. Шлакъ получается съ 2—5% Si и служить флюсомъ при плавкѣ.

Кислородъ содержащая руда рѣдко подвергаются сами по себѣ восстановительной плавкѣ съ раствореніемъ, а чаще прибавляются въ соответственныхъ количествахъ къ сѣрнистымъ рудамъ.

Руды, содержащія самородную мѣдь, проплавляются въ особыхъ пламенныхъ печахъ съ кварцевымъ подомъ; при этомъ прибавляютъ известь для того, чтобы вышлаковать примѣпанную къ рудѣ кремневую кислоту. По удаленіи шлаковъ изъ печи, мѣдь подвергается въ ней рафинированію.

Рафинированіе черной мѣди въ пламенныхъ печахъ. Чтобы превратить черную мѣдь (съ 90% Cu и колеблющимся количествами Fe, Pb, Zn, Ni, Co, Bi, As, Sb, S) въ мѣдь, пригодную для техническихъ цѣлей, нужно удалить примѣси ея путемъ окислительной плавки (шпейзованіе мѣди, гармахерская работа, рафинированіе мѣди). Это удаленіе идетъ тѣмъ легче, чѣмъ большимъ средствомъ обладаютъ данныя примѣси къ кислороду и чѣмъ слабѣ ихъ средство къ мѣди; порядокъ ихъ извлеченія приблизительно соответствуетъ расположенію этихъ элементовъ въ приведенномъ выше ряду; получающіяся окиси отчасти улетучиваются, отчасти переходятъ въ шлакъ. Чтобы окончательно очистить мѣдь, нужно дать окислиться нѣкоторой части ея въ закись мѣди; послѣдняя растворяясь въ расплавленномъ металлѣ, отдаетъ свой кислородъ примѣсямъ и переводитъ ихъ въ соответственные окислы. Вслѣдствіе этого первоначально получается мѣдь, содержащая закись мѣди (до 6—8% Cu₂O) и потому весьма хрупкая; этотъ продуктъ носитъ названіе розетной мѣди.

Подвергнутая восстановительной плавкѣ, розетная мѣдь освобождается отъ закиси мѣди и переходитъ въ тягучую, ковкую, чистую мѣдь, такъ называемую рафинированную мѣдь.

При нѣмецкомъ способѣ рафинированіе мѣди производится въ пламенныхъ печахъ (гармахерскихъ горнахъ) и въ печахъ съ дутьемъ (шпейзофенахъ), при англійскомъ способѣ въ пламенныхъ печахъ съ естественной тягой. Маленькіе гармахерскіе горны (рис. 220) работаютъ съ большимъ расходомъ топлива и допускаютъ лишь небольшое производство; поэтому на большихъ мѣдноплавильныхъ заводахъ ихъ совершенно вытѣснили англійскія печи. Точно также и въ шпейзофенахъ въ настоящее время рафинируютъ лишь очень загрязненную мѣдь; при этомъ дутье оказываетъ сильное окислительное дѣйствіе; иногда же печь задается еще небольшая примѣсь свинца ($\frac{1}{2}$ —1%); получающаяся окись свинца способствуетъ окисленію примѣсей и даетъ шлакъ съ окислами этихъ примѣсей.

Англійскій способъ рафинированія представляетъ значительныя преимущества передъ нѣмецкимъ и потому пользуется широкимъ примѣненіемъ и въ Германіи (Мансфельдъ, Океръ). При англійскомъ способѣ черная мѣдь поступаетъ въ печь, подобную той, въ которой производится обжиганіе рудъ, но подъ этой печи дѣлается меньшихъ размѣровъ, чтобы получить болѣе высокую температуру; въ такой печи черная мѣдь подвергается плавкѣ при закрытыхъ рабочихъ отвѣрстіяхъ въ теченіе 6—7 часовъ; затѣмъ открываютъ доступъ воздуху и продуваютъ металлъ. При этомъ улетаютъ всѣ летучія вещества (Zn, S, Pb, As, Sb); другіе металлы (Fe, Ni, отчасти также Pb, Zn) шлакуются при посредствѣ набойки пода (шлаки выносятся) и на расплавленномъ металлѣ образуется кора изъ закиси мѣди, которая затѣмъ опускается на дно печи и въ свою очередь окисляетъ расплавленную массу. Слѣдующій за этими явленіями періодъ называется періодомъ прожариванія или разбрызгиванія: закись мѣди реагируетъ съ оставшеюся еще въ сѣрнистой мѣди, вслѣдствіе чего начинается обильное выдѣленіе сѣрнистаго ангидрида, сопровождаемое образованіемъ пузырей, лопающихся на поверхности металла. Къ концу этого періода получается розетная мѣдь, содержащая закись мѣди и сѣрнистый ангидридъ, благодаря чему она имѣетъ пузыристое сложеніе. Чтобы освободить металлъ отъ заключеннаго въ немъ SO₂, его разбрызгиваютъ шестами изъ связсрубленныхъ деревьевъ (первое *выбрызгиваніе*); получающіеся при этомъ изъ дерева газы (H₂O, углеводороды, H и CO) приводятъ всю ванну въ кипѣніе, причѣмъ SO₂ улетаетъ. За первымъ выбрызгиваніемъ слѣдуетъ вторичное, имѣющее цѣлью восстано- вить закись мѣди; для этого металлъ сверху покрывается древеснымъ углемъ, рабочія отвер-

стія печи закрываются и затѣмъ въ мѣдъ вводятъ шесты. Этимъ путемъ достигается возстановленіе Cu_2O въ Cu помощью выделяющихся изъ дерева газовъ. Послѣ всего этого вычерпываютъ рафинированную мѣдъ. Первое и вторичное выдразниваніе могутъ, смотря по обстоятельствамъ, производиться и нѣсколько разъ, вообще до тѣхъ поръ, пока не получится металлъ съ желаемыми свойствами (шелковистый блескъ въ изломѣ, тягучесть въ холодномъ и горячемъ состояніяхъ). Очень плотная и тягучая мѣдъ получается, если замѣнить выдразниваніе прибавленіемъ сильно раскисляющихъ веществъ (марганцовой мѣди съ 30% Mn и фосфористой мѣди съ 9% P ; восстановителями являются Mn и P), такъ какъ они раскисляютъ Cu_2O безъ выдѣленія газовъ.

Рафинированіе черной мѣди электролизомъ. Въ послѣднее время стали получать прекрасную, въ высшей степени чистую мѣдъ, примѣняя электролизъ, но электролитически полученная мѣдъ стоитъ дороже остальныхъ сортовъ рафинированной мѣди. Электролизъ допускаетъ одновременно съ полученіемъ мѣди также и полученіе драгоценныхъ металловъ, заключенныхъ въ черной мѣди. Для электролитической очистки черную мѣдъ отливаютъ въ пластины въ 1 метръ длины, 0,5 метра ширины и 0,015 метра толщины; пластины эти снабжаются двумя отверстиями, служащими для подвѣшиванія ихъ на мѣдные электроды. Эти мѣдныя пластины подвѣшиваются въ деревянные ящики, обитые свинцовыми листами, на разстояніи 0,15 метра одна отъ другой, служа анодами для электрическаго тока; ящики располагаются въ большомъ числѣ въ видѣ террасъ; въ нихъ наливаютъ кислый, не слишкомъ разбавленный растворъ мѣднаго купороса. Въ качествѣ катодовъ служатъ тонкія пластины изъ электролитической мѣди толщиной въ 0,3 миллиметра, расположенныя между толстыми мѣдными пластинами. Разстояніе между электродами равно приблизительно 5 сантиметрамъ. Постоянный электрическій токъ растворяетъ анодъ и осаждаетъ мѣдъ на катодѣ; работу ведутъ при напряженіи тока въ 30 вольтъ и силѣ тока въ 120 амперовъ. Драгоценные металлы (Ag , Au , Pt) отдѣляются отъ пластинъ черной мѣди при ихъ раствореніи въ видѣ аноднаго ила и падаютъ въ подставленную свинцовую тарелку, откуда ихъ извлекаютъ для переработки; съ этой цѣлью тарелки отъ времени до времени вынимаютъ изъ электролитической ванны. Если анодные мѣдныя листы содержали сурьму и мышьякъ, то послѣдніе два элемента сначала переходятъ въ растворъ; затѣмъ по нейтрализованіи раствора они начинаютъ осаждаться на катоды; поэтому ванну обновляютъ, прибавляя черезъ извѣстныя промежутки времени сѣрной кислоты и мѣднаго купороса. Для правильнаго хода электролиза необходимо, чтобы электролитъ циркулировалъ; поэтому жидкость направляютъ изъ верхней террасы до самой нижней, а оттуда ее накачиваютъ опять въ верхнюю, пока не окажется нужнымъ замѣнить растворъ свѣжимъ. Никкель и кобальтъ, цинкъ и желѣзо переходятъ въ растворъ; при нѣкоторомъ опредѣленномъ напряженіи тока они не осаждаются, пока ихъ количество не достигнетъ извѣстнаго предѣла; свинецъ, висмутъ и олово переходятъ въ анодный илъ въ видѣ сульфатовъ, мышьякъ и сурьма въ видѣ мышьяковокислыхъ и сурьяновокислыхъ солей.

Полученіе мѣди электролизомъ штейновъ. Аналогично вышеизложенному можно получать мѣдъ электролизомъ купферштейна, хотя отливаніе анодныхъ пластинъ изъ него представляетъ такія затрудненія, что до сихъ поръ этотъ типъ электролиза мѣди не нашелъ себѣ большого примѣненія.

Полученіе мѣди мокрымъ путемъ. Этотъ способъ состоитъ въ томъ, что бѣдныя кислородъ содержація, углекислыя и сѣрнистыя мѣдныя руды (въ особенности сѣрные колчеданы) сначала переводятся въ растворимое состояніе, а затѣмъ подвергаются выщелачиванію; изъ мѣдныхъ растворовъ мѣдъ осаждается соответствующими веществами.

Изъ мѣдныхъ солей растворимы въ водѣ сѣрнокислая и хлористая мѣдь; окись мѣди растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, полухлористая мѣдь въ соляной кислотѣ и въ растворахъ хлористыхъ солей. Лишь немногие рудники доставляютъ готовые мѣдные растворы, такъ называемыя цементныя воды (произшедшія отъ окисленія сѣрнистыхъ рудъ въ присутствіи воды); эти воды сначала подвергаются оевѣтлѣнію и затѣмъ прямо поступаютъ въ сосуды для осажденія мѣди. Руды, содержащія мѣдь въ видѣ окиси или углекислой соли и нерастворимую пустую породу, могутъ непосредственно подвергаться обработкѣ разведенными HCl или H_2SO_4 ; сѣрнистая же мѣдь предварительно должна быть переведена въ растворимое соединеніе (сѣрнокислую мѣдь, окись мѣди, но лучше въ хлористую или полухлористую мѣдь), что достигается вывѣтриваніемъ, окислительнымъ или хлорирующимъ обжиганіемъ или хлорированіемъ мокрымъ путемъ. Переведеніе въ сѣрнокислую соль помощью вывѣтриванія въ настоящее время рѣдко пускается въ ходъ изъ виду продолжительности и малой производительности такой обработки рудъ; значительно чаще той же цѣли достигаютъ осторожнымъ окислительнымъ обжиганіемъ, требующимъ большого вниманія для удачнаго выполненія его. Однако и при этомъ способѣ довольно большія количества руды остаются въ неизмѣненномъ видѣ, кромѣ того при слишкомъ сильномъ обжиганіи можетъ образоваться нерастворимая въ водѣ окись мѣди, поэтому преимущественно прибѣгаютъ къ третьему методу, къ хлорирующему обжиганію съ помощью поваренной соли или съемочной соли, получая такимъ путемъ соединенія мѣди съ хлоромъ.

Обжиганіе производится въ отражательныхъ или муфельныхъ печахъ; особенно пригодной для этой цѣли оказалась пламенная печь Жиба (Gibb), устройство которой, правда обходится дорого. Въ этой печи круглый подъ вращается на цапфѣ; печь снабжена мѣшалкой въ видѣ сошника, которая движется назадъ и впередъ по поду, переворачивая постоянно обжигаемыя вещества. Чтобы обжиганіе дало удовлетворительные результаты нужно, чтобы руды содержали мѣдь и сѣру лишь въ опредѣленныхъ не слишкомъ большихъ количествахъ, кромѣ того и температура обжиганія не должна быть выше извѣстной нормы; если содержание мѣди въ рудѣ слишкомъ велико, то и вся мѣдь хлорируется; слишкомъ высокое содержаніе сѣры требуетъ большого количества соли, а чрезмѣрно высокая температура печи влечетъ за собой улетучиваніе хлористой мѣди. Сѣрнистая мѣдь и сѣрнистое желѣзо переводятся обжиганіемъ въ соответственныя сѣрнокислыя соединенія; сѣрнокислая мѣдь, реагируя съ поваренной солью, даетъ сѣрнокислый натрій и растворимую въ водѣ хлористую мѣдь или полухлористую; сѣрнокислое желѣзо выдѣляетъ при болѣе высокой температурѣ сѣрный ангидридъ. Послѣдній, вступая во взаимодействіе съ солью, выдѣляетъ хлоръ, соединяющійся съ полухлористой мѣдью, въ то же время образующаяся соляная кислота, переводитъ образовавшуюся, вслѣдствіе слишкомъ сильнаго нагрѣванія печи, окись мѣди въ хлористую мѣдь. Хлорированіе и одновременное раствореніе окиси мѣди можно вести также мокрымъ путемъ по Генту (Hunt) и Дугласу (Douglas) съ помощью хлористаго желѣза и поваренной соли: $3\text{CuO} + 2\text{FeCl}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuCl}_2 + (\text{u}_2\text{Cl}_2)$; хлорированіе сульфидовъ мѣди идетъ при содѣйствіи хлорнаго желѣза (процессъ Дегша) $\text{CuS} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{S}_2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2\text{FeCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$. Для процесса Гента—Дугласа сѣрнистыя руды предварительно подвергаются обжиганію для полученія окиси мѣди.

Разъ вся мѣдь переведена въ растворимое состояніе, то является задача систематическаго выщелачиванія ея; съ этой цѣлью растворитель направляютъ такъ, чтобы его дѣйствію подвергался сначала почти выщелоченный, а затѣмъ постепенно болѣе богатый матеріалъ; самое раствореніе ведется обыкновенно въ деревянныхъ ящикахъ, изнутри обмазанныхъ дегтемъ. Когда процессъ выщелачиванія законченъ, раствору даютъ отстояться на воздухѣ; этимъ достигается также осажденіе основныхъ желѣзныхъ солей, которыя въ нѣкоторыхъ случаяхъ удаляютъ помощью небольшихъ количествъ известковаго молока. Послѣ всего этого приступаютъ къ осажденію мѣди. Для этой цѣли примѣняютъ желѣзо, сѣрводородъ или известковое молоко, получая соответственно цемент-

ную мѣдь, сѣрнистую мѣдь или гидратъ окиси мѣди. Самымъ обычнымъ средствомъ является металлическое желѣзо (чугунный ломъ, обрѣзки листового желѣза); осажденіе мѣди ускоряютъ нагреваніемъ и постояннымъ размѣшиваніемъ раствора. Желѣзо, вытѣсняя мѣдь изъ раствора, становится на ея мѣсто, такъ что, если мѣдь имѣлась въ видѣ сѣрнокислой соли, то по осажденіи ея изъ раствора помощью желѣза, самый растворъ служить для полученія желѣзнаго купороса; если же мѣдь была растворена въ соляной кислотѣ, то отработанный растворъ регенерируется (при процессѣ Дѣтша пропускаемъ газообразнаго хлора, въ процессѣ Гента-Дугласа добавляемъ поваренной соли) и опять можетъ служить въ качествѣ растворителя. Осажденная цементная мѣдь подвергается промыванію и просѣиванію сквозь сита для отдѣленія основныхъ желѣзныхъ солей и частичекъ металлическаго желѣза и затѣмъ уже поступаетъ далѣе для рафинированія; вполнѣ чистая цементная мѣдь сразу рафинируется, менѣе чистую предварительно переплавляютъ на черную мѣдь, а наименѣе чистую сначала переплавляютъ на купферштейнъ съ прибавленіемъ плавней и руды. Сѣрководородъ рѣдко употребляютъ для осажденія въ виду его ядовитыхъ свойствъ; известковое молоко употребляется еще того рѣже. Какъ сѣрнистая мѣдь, такъ и гидратъ окиси мѣди сначала должны быть переплавлены на штейнъ или на черную мѣдь.

Добываніе мѣди непосредственно изъ рудъ электролизомъ. Сименсъ и Гальске, а также Гепфнеръ выработали методы добыванія мѣди непосредственно изъ ея сѣрнистыхъ рудъ.

Сименсъ обрабатываетъ слабо обожженные руды, иногда при нагреваніи, растворомъ сѣрнокислой окиси желѣза, подкисленнымъ сѣрною кислотой; этотъ растворъ способенъ растворять сѣрнистую и полусѣрнистую мѣдь, окись мѣди и металлическую мѣдь, причѣмъ образуются сѣрнокислыя соли желѣза и мѣди. Полученный такимъ путемъ растворъ сѣрнокислыхъ солей отфильтровывается отъ выщелоченныхъ веществъ, подкисляется сѣрною кислотой и подвергается электролизу. Послѣдній производится въ деревянныхъ ящикахъ, обмазанныхъ дегтемъ и обшитыхъ джутовой тканью, полотняный фильтръ натянутый на деревянную раму дѣлитъ весь ящикъ на верхнюю катодную часть, и нижнюю анодную. Катодами служатъ деревянные дощечки, нижняя сторона которыхъ обита мѣдными листами; аноды состоятъ изъ системы круглыхъ углей, изготовленныхъ особымъ способомъ и соединенныхъ между собой. Растворъ находится въ катодномъ пространствѣ въ постоянномъ движеніи. Кислородъ, выдѣляющійся на анодѣ, переводитъ сѣрнокислую закись желѣза въ соль окиси, служащую растворителемъ для рудъ; въ то же время, этимъ путемъ устраняется поляризация тока, которую въ противномъ случаѣ вызывалъ бы свободный кислородъ. Благодаря своему большому удѣльному вѣсу, сѣрнокислая окись желѣза опускается на дно, и затѣмъ удаляется изъ аноднаго пространства, а на ея мѣсто добавляютъ въ катодное пространство свѣжій растворъ.

Гепфнеръ употребляетъ растворъ полухлористой мѣди въ хлористомъ кальціи или хлористомъ натріи; жидкость эта протекаетъ въ деревянныхъ ящикахъ мимо вертикально подвѣшенныхъ электродовъ, раздѣленныхъ подходящими діафрагмами. На катодахъ (мѣдныхъ листахъ) садится вся мѣдь: на анодахъ (угляхъ) выдѣляется хлоръ, превращающій въ моментъ своего выдѣленія протекающую полухлористую мѣдь въ хлористую. Послѣднее соединеніе служитъ растворителемъ для рудъ; раствореніе ведется при повышенной температурѣ въ особыхъ барабанахъ ($\text{CuS} + \text{CuCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$). При процессѣ растворенія, въ растворъ переходятъ мышьякъ, сурьма и висмутъ; такъ какъ ихъ присутствіе очень вредитъ качествамъ получаемой мѣди, то ихъ удаляютъ химическимъ путемъ, прибавляя извести къ раствору; послѣ этой операціи смѣшиваютъ растворъ полухлористой мѣди съ отработавшей жидкостью, поступающей изъ катоднаго пространства. Серебро, содержащееся въ рудахъ, также переходитъ въ растворъ ($\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CuCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$) и можетъ быть выдѣлено электролизомъ раньше мѣди. Оба метода до сихъ поръ еще представляютъ нѣкоторыя затрудненія при примѣненіи ихъ на практикѣ.

С е р е б р о .

Серебро принадлежитъ къ наиболѣе распространеннымъ металламъ; благодаря красивому внѣшнему виду, оно еще въ древности служило для изготовленія драгоценныхъ украшеній; оно также служило издревле де-

нежнымъ знакомъ, хотя первоначально и не въ видѣ чеканной монеты. Со времени открытія Америки, изъ послѣдней стали вывозить паряду съ другими драгоцѣнными металлами громадныя количества серебра (до середины XIX столѣтія наибольшее количество доставляли Южная Америка и Мексика, въ послѣднія десятилѣтія — Сѣв. Америк. Соед. Штаты). Этотъ большой наплывъ американскаго серебра сильно понизилъ цѣны на него, что особенно чувствительно отозвалось на Германскомъ горномъ дѣлѣ. Въ 1870 году 1 килограммъ серебра стоилъ около 180 марокъ, теперь 81—83 марки; до приведеннаго года отношеніе цѣнъ на серебро и на золото равнялось 1:15,5, въ настоящее время оно уже равняется 1:33. Введеніе биметаллизма, въ основу котораго ложится установленное закономъ постоянное отношеніе цѣнъ на золото и серебро, было бы очень выгоднымъ для горнаго дѣла Германіи, добывающей большія количества серебра; но насколько это соотвѣтствовало бы общимъ интересамъ страны, этотъ вопросъ остается еще спорнымъ.

Общая добыча серебра оцѣнивается:

въ 26911 милліоновъ марокъ за періодъ 1493—1850
» 5580 » » » 1851—1875
« 4170 » » » 1871—1884

Мировая добыча серебра въ 1884 составляла 2,957,382 килограмма цѣной въ 443,598,000 марокъ. Въ 1898 она повысилась до 5,929,619 килограммовъ стоимостью въ 450 милліоновъ марокъ.

Различныя страны доставили:

Сѣверо-Америк. Соед. Штаты	1,827,723 кгр.
Мексика	1,768,501 »
Боливія, Чили, Перу	544,120 »
Германія	480,578 »
Испанія	229,000 »
Австралія	534,360 »
Россія въ 1896 г.	10,500 »

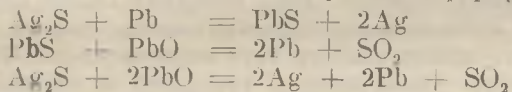
Серебро представляетъ чисто бѣлый металлъ съ сильнымъ блескомъ, способный принимать полировку. Въ тягучести и ковкости оно уступаетъ только золоту. Чистый металлъ обладаетъ уд. вѣсомъ 10,5 и плавится при 954°; нагрѣтый выше этой температуры онъ переходитъ въ пары. Если серебро было расплавлено при доступѣ воздуха, то оно поглощаетъ въ жидкомъ видѣ значительныя количества кислорода; въ моментъ застыванія его, этотъ кислородъ съ шумомъ выдѣляется, причемъ наблюдается образованіе выростовъ на поверхности металла и даже разбрызгиваніе серебра. Это явленіе устраняется присутствіемъ примѣсей или изолирующимъ слоемъ угольной пыли. На воздухѣ серебро покрывается тонкой кожицей сѣристаго серебра, вызывающей на немъ побѣжалые цвѣта. Азотная кислота, а также горячая крѣпкая сѣрная кислота легко растворяютъ серебро. Даже незначительныя количества постороннихъ примѣсей придаютъ серебру хрупкость, только золото и мѣдь не умаляютъ своимъ присутствіемъ тягучести серебра. Такъ какъ примѣсь мѣди къ серебру увеличиваетъ твердость и звонкость серебра и, вообще, уменьшаетъ его изнашиваемость, то въ большинствѣ случаевъ употребляютъ сплавы серебра съ мѣдью. Такіе сплавы служатъ для чеканки монетъ (иѣмецкая, а теперь и русская, серебряная монета: 900 частей Ag на 100 частей Cu), для изготовленія украшеній и серебряной посуды. Прежде пробу серебряныхъ сплавовъ опредѣляли по лотамъ; 16 лотовое серебро соотвѣтствовало чистому серебру, 12 лотовое — сплаву съ содержаніемъ 750 частей серебра на 1000 частей сплава. Довольно значитель-

ная часть добываемого серебра служить для приготовления азотнокислого серебра (ляписа), находящаго себѣ обширное примѣненіе въ фотографіи и медицинѣ.

Серебряныя руды. Къ собственно серебрянымъ рудамъ относятся: *самородное серебро* (90—99,8% Ag), *серебряная амальгама* (до 63% Ag), *сурьмянистое серебро*, дискразитъ $Ag_2Sb - Ag_3Sb$, *теллуристое серебро*, п гесситъ Ag_2Te , *стекляная руда*, аргентитъ— Ag_2S (съ 87% Ag), свѣтлая и темная *красная серебряная руда*, проуститъ и пираргиритъ— $3Ag_2S$, As_2S_3 и $3Ag_2S, Sb_2S_3$ (65,4 и 60% Ag), *степанитъ*, черный серебряный блескъ $5Ag_2S, Sb_2S_3$, *полубазитъ* $9Ag_2S, As_2S_3$, *блѣкляя серебряная руда* (тетразитъ съ 1—32% Ag), галоидныя руды серебра—хлористое серебро, *хлораргиритъ* $AgCl$ (75,2% Ag), бромистое серебро *бромаргиритъ*. Йодистое серебро *йодаргиритъ* и изоморфныя смѣси ихъ. Большое значеніе для добыванія серебра имѣютъ также свинцовыя руды, содержащія серебро (въ свинцовомъ блескѣ серебро заключается въ количествахъ 0,02—3,5%), таковыя же мѣдныя руды, колчеданы сѣрный и магнитный, висмутовья, кобальтовыя и никкелевыя руды, а также цинковая обманка.

Серебро получается какъ сухимъ, такъ и мокрымъ путемъ, а также комбинаціей обохъ методовъ. Попытки примѣнить электролитическіе методы для полученія серебра непосредственно изъ рудъ, пока остались безъ успѣха. Мокрымъ путемъ представляется возможность выдѣлить серебро скорѣе и съ меньшими потерями, чѣмъ сухимъ; поэтому, мокрый способъ получаетъ все большее распространеніе въ особенности въ сочетаніи съ сухимъ. Такъ какъ большинство свинцовыхъ и серебряныхъ рудъ содержитъ, какъ мы уже видѣли, достаточно большія количества серебра, то нерѣдко полученіе его тѣсно связано съ переработкой этихъ рудъ.

Полученіе серебра сухимъ путемъ (освинцованіе). Если проплавить руды, содержащія серебро или таковыя же металлургическіе продукты по одному изъ способовъ, примѣняемыхъ при полученіи свинца, или сплавить серебряныя руды и вообще продукты съ достаточнымъ содержаніемъ серебра съ металлическимъ свинцомъ, то все серебро выдѣлится (благодаря дѣйствию свинца и окиси свинца) и растворится въ избыткѣ свинца; въ результатѣ получится веркблей, содержащій серебро. Веркблей плавятъ и подвергаютъ его дѣйствию окислительнаго тока воздуха (трейбованію); свинецъ при этомъ переходитъ въ окись свинца—глѣтъ и стекаетъ, серебро остается въ видѣ чистаго металла. Этотъ методъ *освинцованія*, собиранія серебра въ веркблей, примѣняется преимущественно въ Европѣ. *Самородное серебро* плавятъ въ огнеупорныхъ тигляхъ, прибавляя флюсы, немного желѣза (для разложенія сѣрнистаго серебра) и небольшое количество свинца или глѣта, а затѣмъ удаляютъ свинецъ трейбованіемъ (см. дальше стр. 564). Богатыя руды и продукты заводской переработки, въ составъ которыхъ входятъ S, As, Sb, т. е. сѣрнистое серебро (природное или искусственное отъ процессовъ Патера или Ресселя см. стр. 569), красныя серебряныя руды и т. д. при трейбованіи замѣшиваются въ расплавленнѣй свинецъ, надъ которымъ проходитъ вдвухъ воздушный. Дѣйствіе свинца и окиси свинца видно изъ слѣдующихъ формулъ:



Руды, содержащія сѣрнистое серебро наряду съ сурьмой и мышьякомъ, разлагаются съ образованіемъ сурьмянокислаго или мышьяковокислаго свинца; выдѣляющееся при этомъ серебро сплавляется со свинцомъ.

Болѣе бѣдныя руды проплавляются обыкновенно съ свинцовыми рудами и продуктами для полученія веркблей, содержащаго серебро (не болѣе 2%); веркблей затѣмъ подвергается трейбованію.

Очень бѣдныя руды безъ свинца, но съ колчеданами, въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ случаяхъ перерабатываются путемъ восстановительной плавки съ осажденіемъ, въ шахтных или рѣже въ пламенныхъ печахъ. При этомъ добавляют сѣрнистые флюсы и получаютъ въ результатѣ роштейнъ: послѣдній освинцовываютъ, замѣшивая его въ жидкій свинецъ или обжигая его и затѣмъ проплавляя съ свинцовыми рудами или продуктами.

Отдѣленіе серебра отъ свинца идетъ, какъ было выше сказано, путемъ *трейбованія*. Опытъ показалъ, что веркблей, бѣдный серебромъ, не окупаютъ трейбованія (минимумъ содержанія серебра на различныхъ заводахъ колеблется между 0,03—0,12%), поэтому предварительно обогащаютъ веркблей передъ трейбованіемъ: для этой цѣли прибѣгаютъ или къ *патинсонированію* или къ *паркезированію*, т. е. выдѣленію серебра съ помощью цинка, рѣже комбинируютъ оба метода; въ результатѣ получается съ одной стороны свинецъ, богатый серебромъ, годный для трейбованія, съ другой—продажный свинецъ безъ серебра.

Патинсонированіе основано на явленіи, впервые замѣченномъ Патинсономъ и состоящемъ въ томъ, что изъ свинца съ достаточнымъ содержаніемъ серебра, расплавленнаго въ котлѣ, при медленномъ остываніи его, выдѣляются кристаллы, опускающіеся на дно котла. Кристаллы эти хотя и содержатъ серебро, но въ количествѣ значительно меньшемъ, чѣмъ остальной жидкой свинецъ. Охлажденіе должно быть постепенное и равномерное, для чего въ котель направляютъ струю воды или пара. Осѣвшіе кристаллы вычерпываютъ помощью черпаковъ съ отверстиями или же сливаютъ весь жидкій свинецъ; такимъ образомъ весь свинецъ раздѣляютъ на двѣ части, изъ которыхъ одна болѣе бѣдна серебромъ, другая болѣе богата имъ. Обѣ порціи подвергаются дальнѣйшей аналогичной обработкѣ, причѣмъ изъ одной стараются извлечь все новыя количества серебра, а другую стремятся обогатить постепенно этимъ металломъ. Кристаллизацию повторяютъ нѣсколько разъ, прибавляя свинецъ съ тѣмъ же содержаніемъ серебра, такъ чтобы котлы всегда оставались бы полными. Обогащеніе не идетъ дальше 2,25%; извлеченіе серебра ведутъ, пока въ свинецѣ не останется болѣе 0,001% Ag (среднее содержаніе Ag въ рыночномъ свинецѣ). Дальнѣйшая обработка не окупилась бы; свинецъ, въ которомъ содержаніе серебра составляетъ менѣе 0,01%, вообще не можетъ быть съ выгодой подвергнуть обработкѣ этимъ путемъ.

Для описанной операціи употребляютъ чугунныя котлы, лежащія въ большомъ числѣ другъ подлѣ друга (въ поперечникѣ эти котлы имѣютъ 1,5—2 метра, глубина ихъ 0,9 метра); кристаллы, вычерпываемые изъ одного котла, бросаются въ одинъ изъ рядомъ лежащихъ, жидкій свинецъ выливается въ другой (ручное патинсонированіе). Возможно и другое расположеніе котловъ; именно одинъ котель располагается надъ другимъ такъ, чтобы можно было вылить жидкій свинецъ изъ верхняго въ нижній, причѣмъ кристаллы остаются въ верхнемъ. Чтобы вызвать равномерную кристаллизацию, нерѣдко прибѣгаютъ къ механическому размѣшиванію (механическое патинсонированіе), или же примѣняютъ водяной паръ (паровое патинсонированіе); послѣдній отчасти содѣйствуетъ рафинированію свинца.

Для удачнаго хода описаннаго способа необходимо регулированіе температуры: при слишкомъ высокой температурѣ кристаллизція вообще не имѣетъ мѣста; при слишкомъ низкой—кристаллы сростаются и механически захватываютъ свинецъ, богатый серебромъ. Когда веркблей сравнительно богатъ серебромъ, то кристаллизацию ведутъ такъ, чтобы каждый разъ количество кристалловъ равнялось двумъ третямъ всего содержимаго въ котлѣ, если же веркблей бѣденъ серебромъ, то количество кристалловъ равняется $\frac{1}{3}$ всего содержимаго. Для патинсонированія необходимо брать очень чистый свинецъ; между тѣмъ полученіе чистаго металла изъ веркблея требуетъ очень дорогихъ операцій; поэтому способъ Патинсона во многихъ случаяхъ былъ вытѣсненъ способомъ Паркеса. Послѣдній методъ вообще болѣе удобенъ, такъ какъ онъ требуетъ

меньшей затраты труда и вниманія со стороны рабочихъ; кромѣ того работа по методу Паркеса даетъ болѣе скорые результаты; свинецъ, хотя получается въ меньшемъ количествѣ, но содержитъ больше серебра. Съ другой стороны при патинированіи примѣсь висмута не является вредной, такъ какъ висмутъ переходитъ въ рейхблей, откуда его легко извлечь; напротивъ, при паркезированиі веркблей не должны содержать висмута, такъ какъ послѣдній остается въ самомъ свинцѣ, оказывая притомъ вредное вліяніе на свойства послѣдняго. Поэтому въ Фрейбергѣ комбинируютъ оба метода, получая патинированіемъ рейхблей съ 2% Ag и свинецъ съ 0,09% Ag: послѣдній затѣмъ подвергается паркезированию.

Способъ Паркеса (паркезированіе) основывается на сильномъ сродствѣ цинка къ серебру, что наблюдалъ впервые Карстенъ. Если расплавить веркблей, содержащій серебро, при температурѣ, лежащей нѣсколько выше точки плавленія цинка, и затѣмъ прибавить къ нему цинкъ при постоянномъ размѣшиваніи всей массы, то при постепенномъ охлажденіи, на поверхности ея образуется нѣчто вроде пѣны (сплавъ Zn, Pb и Ag), которую отбираютъ продыравленными черпаками. Эта цинковая пѣна содержитъ почти все серебро, бывшее въ веркблѣхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ всю мѣдь и все золото.

Извлечение серебра изъ веркблей помощью цинка производится въ большихъ чугуныхъ котлахъ, вмѣщающихъ 12500—20000 килограммовъ свинца. Свинецъ расплавляется въ нихъ, всплывающая на поверхность грязь снимается. затѣмъ прибавляютъ въ три—четыре приема опредѣленное количество цинка и послѣ каждого охлажденія снимаютъ образующуюся пѣну отдѣльно. Для 200 Ю кгр. свинца съ 0,08—0,1% Ag нужно взять около 215 кгр. цинка.

Послѣ первой прибавки цинка выдѣляется почти только золото и мѣдь и притомъ все количество этихъ металловъ, какое находилось въ веркблѣхъ (такъ какъ сродство ихъ къ цинку превосходитъ сродство серебра къ этому металлу). Выдѣлившійся такимъ путемъ продуктъ разрабатывается на золото. При второмъ прибавленіи цинка выдѣляется продуктъ не содержащій золота, но дающій при переработкѣ серебро, не нуждающееся въ трейбованіи. Если веркблей не содержалъ золота вообще, то сразу задаютъ много цинка, чтобы тотчасъ же выдѣлить все количество продукта, богатаго серебромъ. Пѣна, образующаяся при третьемъ и четвертомъ прибавленіи цинка, содержитъ уже довольно мало серебра и потому ее прибавляютъ къ веркблею, вновь поступающему для обработки. Процессъ считается вполне законченнымъ, когда свинецъ подучается съ содержаніемъ не болѣе 0,001% Ag: въ противномъ случаѣ приходится прибавлять еще цинка, причемъ послѣ каждой прибавки нагрѣваніе нужно доводить до температуры лежащей выше точки плавленія цинка, чтобы послѣдній возможно скорѣе переходилъ въ жидкое состояніе. Свинецъ, очищенный такимъ путемъ отъ серебра, содержитъ до 0,75% цинка; послѣдній или выдразниваютъ водянымъ паромъ, или же извлекаютъ его, продувая воздухъ надъ свинцомъ, расплавленнымъ въ пламенной печи. При этомъ выдѣляется глетъ, содержащій окисъ цинка: его удаляютъ и употребляютъ, какъ прибавку при плавкѣ свинцовыхъ рудъ; такимъ путемъ, свинецъ, содержащій цинкъ, достаточно очищенъ, чтобы поступить на рынокъ.

Дальнѣйшая обработка продукта, богатаго серебромъ (серебряной пѣны). Продуктъ, полученный послѣ прибавленія первыхъ порцій цинка подвергается зейгерванію въ небольшихъ чугуныхъ котлахъ, причемъ выдѣляется почти весь свинецъ: этотъ свинецъ вновь поступаетъ въ котлы

для извлеченіе серебра цинкомъ; изъ остатка, полученнаго послѣ удаленія большей части свинца, извлекаютъ цинкъ и получаютъ, слѣдовательно, рейхблей. идущій затѣмъ въ трейбованіе. Полученіе рейхблея производится различно. По способу Флаха отзейгерованный продуктъ, содержащій цинкъ, проплавляется въ низкихъ шахтныхъ печахъ съ желѣзными и свинцовыми шлаками и известнякомъ. При этомъ цинкъ отчасти шлакуется, отчасти же улетучивается: въ остаткѣ получается рейхблей, пригодный для трейбованія. При этомъ способѣ, какъ видно изъ предыдущаго, весь цинкъ теряется. Чтобы избѣжать этой потери прибѣгаютъ къ дистилляціонному способу, благодаря которому весь цинкъ можно собрать въ видѣ чистаго металла.

Способъ этотъ состоитъ въ слѣдующемъ:

Отзейгерованный матеріалъ, содержащій цинкъ, смѣшивается съ 1% толченаго древеснаго угля въ графитовомъ тиглѣ, на дно котораго предварительно кладутъ тонкій слой древеснаго угля въ кускахъ. Затѣмъ на тигель накладывается крышка, которую тщательно обмазываютъ огнеупорной глиной; тигель помѣщаютъ въ самодувный горнъ W (рис. 237), наполненный коксомъ и зажигаютъ послѣдній. Перегонка цинка тотчасъ же начинается и, подѣ конецъ, весь цинкъ собирается въ приемникъ С. По окончаніи перегонки изъ тигля извлекаютъ рейхблей.

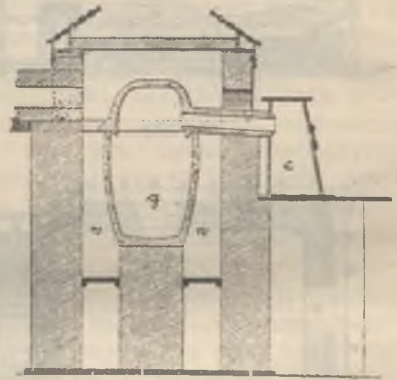


Рис. 237.

Очень выгодной является комбинація Кордюрье-Шнабеля. Отзейгерованный продуктъ, содержащій цинкъ, нагрѣвается до краснаго каленія въ котлѣ: затѣмъ въ котель вводятъ черезъ трубку, доходящую почти до дна котла, водяной паръ подѣ давлениемъ двухъ атмосферъ. Такъ какъ при этомъ, благодаря выдѣленію водорода, легко могутъ произойти взрывы, то для безопасности рабочихъ на котель надѣвается желѣзный шлемъ съ отводной трубой. Цинкъ разлагаетъ водяной паръ и окисляется въ окись цинка, которая всплываетъ на поверхность жидкаго металла вмѣстѣ съ образующейся тутъ же окисью свинца и механически увлекаемыми зернами рейхблея: главная масса свинца и серебра остается въ растворѣ. Окиси цинка и свинца Шнабель обрабатываетъ углекислымъ аммоніемъ; при этомъ цинкъ переходитъ въ растворъ; при кипяченіи растворъ этотъ разлагается; цинкъ выпадаетъ изъ него въ видѣ основной углекислой соли, а амміакъ и часть углекислоты выдѣляются въ свободномъ видѣ, ихъ улавливаютъ и вновь пускаютъ въ работу. Основной углекислый цинкъ переводятъ въ окись цинка. Другой способъ отдѣленія окиси цинка изъ смѣси ея съ окисью свинца состоитъ въ раствореніи смѣси окисей въ разведенной сѣрной кислотѣ: нерастворимый остатокъ поступаетъ въ раздѣлительный горнъ. Растворъ сѣрнокислаго цинка уваривается на купоросъ.

Генр. Ресслеръ и В. Эдельманъ предложили видоизмѣненіе способа Паркеса, болѣе выгодное, чѣмъ обыкновенный методъ и потому распространяющійся на практикѣ. При старомъ способѣ получалась пѣна, въ составъ которой входятъ Zn, Pb, Ag и окиси цинка и свинца; послѣднія два соединенія сильно усложняютъ и безъ того не особенно экономичную обработку пѣны. Поэтому Ресслеръ и Эдельманъ, желая совершенно обойтись безъ образования пѣны въ прежнемъ смыслѣ этого слова, нашли способъ получения сплава 4 частей цинка съ 1 частью серебра, допускающаго дальнѣйшую обработку электролизомъ или инымъ рациональнымъ путемъ. Цинкъ для этого растворяютъ въ небольшомъ количествѣ свинца и затѣмъ выливаютъ этотъ растворъ въ свинецъ, содержащій серебро, нагрѣтый до 500° или же, наоборотъ, вводятъ свинецъ подѣ раскаленный до красна растворъ цинка. Такимъ пу-

темъ цинкъ равномерно растворяется въ свинецъ, связываетъ все серебро и съ нимъ вмѣстѣ всплываетъ на поверхность, откуда его и извлекаютъ. Чтобы предотвратить окисленіе цинка и свинца къ цинку прибавляютъ 0,1% алюминія. Зейгерованиемъ удаляютъ почти весь свинецъ, захваченный сплавомъ цинка съ серебромъ, и послѣдній въ окончательномъ видѣ содержитъ 40% Ag и 60% Zn, кромѣ того незначительную примѣсь свинца и мѣди. Нансену удалось найти способъ электролитическаго раздѣленія этого сплава; серебро остается на анодѣ; цинкъ получается въ видѣ листовъ изъ почти химически чистаго металла.

Трейбованіе. Раздѣленіе серебра отъ свинца производится въ пламенной печи съ дутьемъ въ трейбофенѣ (раздѣлительномъ горнѣ, галидѣ). По устройству печи и ходу процесса различаютъ два способа: нѣмецкій и англійскій.

Нѣмецкій способъ раздѣленія серебра и свинца производится въ пламенной печи (Рис. 238 а и б) (*h*-подъ, *a*-рабочее отверстіе, *n*-отверстіе для присадки матеріала, *r*-колосниковая рѣшетка, *w*-воздухопроводъ) съ неподвижнымъ подомъ овальной или круглой формы.



Рис. 238а.

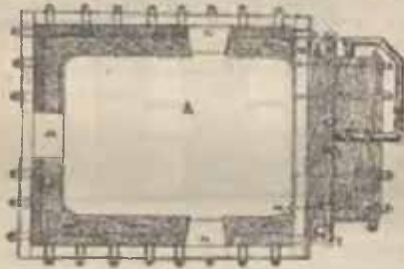


Рис. 238б.

Сводомъ служитъ подвижной шлемъ, поддерживаемый подъемнымъ краномъ. Набойка пода лежитъ на каменной подкладкѣ и дѣлается изъ такого матеріала, который не возобновлялъ бы окиси свинца и не сплавлялся бы съ нимъ; кромѣ того въ набойкѣ не должно образоваться трещинъ. Всѣмъ этимъ условіямъ удовлетворяетъ мергель — глинистый известнякъ. Сначала на подъ помѣщаютъ нѣкоторое количество верклея, затѣмъ опускаютъ шлемъ. Свинецъ постепенно плавится, механически примѣшанная вещества всплываютъ на поверхность расплавленного металла; ихъ оттуда снимаютъ. Затѣмъ пускаютъ дутье и усиливаютъ нагреваніе печи; первыми окисляются содержавшіеся въ верклеѣ мышьякъ и сурьма, образуя соответственныя соли свинца, за ними идетъ окисленіе свинца въ болѣе или менѣе чистый глетъ; его направляютъ по жолобу, вставленному въ рабочее отверстіе; по мѣрѣ того, какъ уровень свинца понижается, приходится опускать и жолобъ, такъ называемую „глетовую дорожку“. При работѣ съ сравнительно чистыми сортами свинца, въ печь присаживаютъ свинецъ въ той же мѣрѣ, какъ стекаетъ глетъ, такъ что въ одно трейбованіе нерѣдко перерабатывается 40000 кгр. свинца.

Первыя порціи глета содержатъ мало серебра; ихъ направляютъ въ большіе желѣзные ящики, гдѣ весь глетъ при медленномъ остываніи высыпается въ красный порошокъ, поступающій на рынокъ подъ названіемъ краснаго глета или зильберглета. Позже, по мѣрѣ возрастанія количества серебра въ свинецѣ, находящемся въ раздѣлительномъ горнѣ, глетъ постепенно обогащается серебромъ и потому или самъ по себѣ переплавляется на свинецъ, богатый серебромъ или же служитъ прибавкой при различныхъ процессахъ. Если свинецъ заключалъ въ себѣ висмутъ, то трейбованіе прекращаютъ, когда серебро въ печи содержитъ еще 20% Pb. При новомъ трейбованіи этого сплава серебра со свинцомъ получаютъ глетъ, богатый висмутомъ, который затѣмъ перерабатывается на висмутъ. Если же висмута не было въ свинецѣ, то трейбованіе ведутъ до бликованія, наступающаго послѣ того, какъ почти весь свинецъ окислился, причѣмъ остается чистое, блестящее серебро. (Въ большомъ трейбофенѣ нельзя хорошо наблюдать настоящаго бликованія серебра, какое появляется при трейбованіи небольшихъ количествъ свинца, содержащаго серебро, въ чашечкѣ, помѣщенной въ муфельную печь; здѣсь серебро покрывается тончайшими кожицами глета и вслѣдствіе интерференціи

отливаетъ всеми цвѣтами радуги). Еще не вполне чистое, бликовое серебро съ 95—98% Ag вычерпывается изъ печи и затѣмъ рафинируется.

Трейбофены снабжены улавливателями для заводской пыли, въ которыхъ задерживаются улечучивающіяся количества серебра и свинца.

Англійскій способъ отличается отъ нѣмецкаго тѣмъ, что сводъ печи неподвиженъ, подъ же легко выдвигается и замѣняется новымъ: такимъ образомъ, по окончаніи одного трейбования въ печь сейчасъ же вставляютъ новый подъ, въ который уже налить свинецъ, предварительно расплавленный въ котлѣ.

Рафинированіе серебра, полученнаго трейбованиемъ или другими процессами, *продувка серебра*. Удаленіе постороннихъ примѣсей изъ неочищеннаго серебра производится окислительнымъ обжиганіемъ при высокой температурѣ. При этомъ стараются или ошлаковать примѣси или даютъ имъ улечучиться. Окислительнымъ средствомъ является воздухъ или селитра. Процессъ этотъ нерѣдко производятъ въ пламенныхъ печахъ съ дутьемъ, похожихъ на трейбофены, причѣмъ набойка дѣлается изъ костяной золы или изъ мергеля. Въ этихъ печахъ быстро расплавляютъ очищаемый матеріалъ и пускаютъ подъ небольшимъ давленіемъ токъ воздуха надъ расплавленнымъ металломъ; при этомъ свинецъ, содержащійся въ серебрѣ, переходитъ въ глетъ, висмутъ также выдѣляется. Чтобы способствовать вышлаковыванію примѣшанныхъ окисловъ, прибавляютъ костяную золу или мергель. Когда серебро едѣлается достаточно чистымъ (что узнаютъ на маленькой пробѣ, которая должна быть чисто бѣлаго цвѣта, не должна имѣть ни пятны, ни выростовъ), то его вычерпываютъ, гранулируютъ или отливаютъ въ слитки (серебро, содержащее золото, идетъ въ дальнѣйшую переработку, см. золото). — Рафинированіе въ тигляхъ сплавленіемъ съ селитрой и бурой ведетъ къ меньшимъ потерямъ серебра и потому очень распространено, въ особенности при очищеніи небольшихъ количествъ серебра и при рафинированіи серебра, добытаго мокрымъ путемъ. Отъ свинца и висмута серебро освобождаютъ, расплавляя его и замѣшивая въ него сѣрнокислое серебро; свинецъ и висмутъ соединяются съ сѣрной кислотой и переходятъ въ шлакъ, для чего ко всей расплавленной массѣ прибавляютъ еще кварцеваго песку.

Полученіе серебра мокрымъ путемъ.

а) Способы *амальгамации* основываются на томъ, что ртуть образуетъ легко сплавъ съ металлическимъ серебромъ и вмѣстѣ съ тѣмъ разлагаетъ нѣкоторыя соединенія его ($AgCl, Ag_2S$), образуя при этомъ амальгаму. Амальгама эта при нагрѣваніи теряетъ ртуть, оставляя серебро. Упомянутые способы находятъ себѣ примѣненіе тамъ, гдѣ серебро добывается въ самородкахъ или въ видѣ галоидныхъ или сѣрнистыхъ солей; съ другой стороны къ нимъ приходится прибѣгать тамъ, гдѣ чувствуется недостатокъ въ топливѣ и свинцовыхъ продуктахъ, необходимыхъ для освищиванія серебра, заключающагося въ данныхъ рудахъ и продуктахъ.

Галоидныя соединенія серебра предварительно разлагаютъ желѣзомъ, цинкомъ или мѣдью, сѣрнистое серебро переводятъ сухимъ или мокрымъ путемъ въ хлористое; первое разложеніе дѣлается въ виду того, что при

непосредственной амальгамации AgCl много ртути теряется. благодаря образованию Hg_2Cl_2 ; разложение Ag_2S необходимо, такъ какъ амальгамация этого соединенія идетъ слишкомъ медленно.

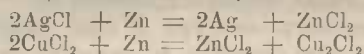
I. Амальгамация помощью одной ртути.

1) *Амальгамация въ мельницахъ* (аррастра—амальгамация). Этимъ способомъ перерабатывать руды, содержащія серебро въ самородномъ видѣ или въ соединеніи съ сѣрой, причеиъ совершенно не должно быть примѣшано другихъ сѣристыхъ металловъ. Руда смѣшивается съ ртутью и водой, и вся эта смѣсь тщательно размалывается. Самородное серебро непосредственно соединяется съ ртутью, сѣристое серебро разлагается, отдавая сѣру ртути, такъ что образуется сѣристая ртуть. Полученную такимъ путемъ амальгаму смѣшиваютъ съ новыми порціями свѣжей руды, повторяя это смѣшивание, пока не растворится достаточное количество серебра. Методъ крайне несовершененъ.

II. Амальгамация съ примѣненіемъ реактивовъ.

2) *Амальгамация въ горячихъ котлахъ* (способъ „Кацо“). Руды (богатыя самороднымъ или хлористымъ серебромъ) помѣщаются въ чанъ (сазо) съ мѣднымъ дномъ и мѣдной мѣшалкой; къ нимъ примѣшиваютъ поваренной соли, растворенной въ водѣ, и ртути. Всю эту смѣсь подогреваютъ до кипѣнія при постоянномъ размѣшиваніи массы. Разложение хлористаго серебра происходитъ здѣсь на счетъ мѣдныхъ слитковъ, соединенныхъ съ мѣшалкой; образующаяся при этомъ хлорная мѣдь возстановляется мѣдью котла въ полухлористую; послѣдняя же дѣйствуетъ на сѣристое серебро, находящееся въ рудѣ.

3) При способѣ *Креке* употребляютъ для хлорирования горячей ртутью полухлористой мѣди въ растворѣ поваренной соли; этотъ реактивъ разлагаетъ не только сѣристое серебро, но также и двойныя сульфосоли его съ мышьякомъ и сурьмой, переводя ихъ въ хлористое серебро. $3\text{Ag}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{CuS}$. Хлорированіе производится въ вращающихся сосудахъ. Чтобы избѣжать большой потери черезъ образованіе каломели и вмѣстѣ съ тѣмъ, чтобы возстановить хлористую мѣдь, хлористое серебро разлагаютъ ртутью съ цинкомъ или свинцомъ.

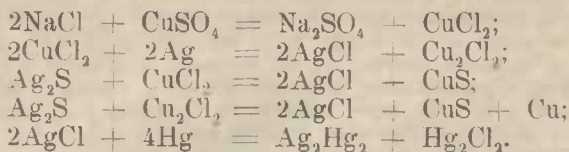


Способъ этотъ отличается своей быстротой и прекраснымъ выходомъ серебра на ряду съ незначительными потерями ртути.

4) *Американскій способъ амальгамации въ кучахъ* (*патио—процессъ*) практикуется преимущественно въ Мексикѣ; онъ пригоденъ для самороднаго и сѣристаго серебра, но совершенно не примѣнимъ для соединеній серебра съ мышьякомъ и сурьмой; природныя галондныя соединенія серебра также не легко поддаются амальгамации этимъ путемъ. Руда мелко размалывается въ „аррастра“ (5000—10000 кгр.) и затѣмъ складывается на особой вымощенной площади (*патио*) въ круглыя кучи, высота которыхъ равна 0,15—0,30 метра, а діаметръ 7—16 метрамъ; кучи смачиваются водой, посыпаются солью и растаптываются людьми или музами съ цѣлью тщательнаго размѣшиванія матерьяла. Черезъ 2—3 дня къ нимъ прибавляютъ *магистраль* (мѣдный купоросъ и поваренная соль или смѣсь мѣднаго и сѣрнаго колчедановъ, подвергнутыхъ хлорирующему обжиганію, иногда пиритъ, содержащій мѣдь и также подвергнутый хлорирующему обжиганію) и вновь растаптываютъ весь матерьялъ. Послѣ всего этого распределяютъ по всей смѣси необходимое количество ртути (6—8 кгр. на каждый килограммъ серебра въ рудѣ) и разминаютъ весь матерьялъ столько времени, сколько окажется необходимымъ для полной амальгамации (8—60 дней). Для сужденія о ходѣ амальгамации отъ времени до времени изъ смѣси берутъ небольшую пробу для изслѣдованія. По окончаніи процесса всю массу промываютъ въ чанахъ, снабженныхъ бѣгающими кулаками, чтобы получить амальгаму (сортучку).

Американскій способъ представляетъ то преимущество, что онъ допускаетъ одновременную обработку большихъ количествъ руды, но зато онъ требуетъ много времени и ведетъ къ большимъ потерямъ серебра и ртути. Основывается онъ на слѣдующихъ реакціяхъ: изъ магистрала получается CuCl_2 , отдающая хлоръ самородному серебру и ртути и переводящая часть Ag_2S въ AgCl съ выдѣленіемъ Cu_2S ; получающаяся при

этомъ Cu_2Cl_2 растворяется въ разсолѣ. Она хлорируетъ другую часть Ag_2S , приче́мъ выдѣляется CuS и Cu . Образовавшееся такими путями AgCl соединяется съ ртутью, давая амальгаму и каломель: послѣдняя совершенно теряется при описываемомъ процессѣ.



5) *Амалгамация въ сковородахъ* (Washoe—процессъ). Для этого способа обработки идутъ чистыя хлористыя и сѣрнистыя руды серебра съ небольшимъ содержаниемъ неблаго-родныхъ металловъ. Руды сильно измельчаются и затѣмъ смѣшиваются съ ртутью въ желѣзныхъ сковородахъ при помощи желѣзныхъ бѣгуновъ, приче́мъ смѣсь обрабатывается водянымъ паромъ. Разложение соединений серебра обуславливается здѣсь дѣйствіемъ желѣза и тепломъ; при наличности менѣе чистыхъ рудъ къ смѣси прибавляютъ хлорирующихъ веществъ (смѣсь поваренной соли и мѣднаго купороса и т. п.)

III. Амалгамация съ помощью реактивовъ и съ предварительнымъ обжиганіемъ.

6) *Европейскій способъ амалгамации въ бочкахъ* и Reese—River—процессъ. Оба способа основаны на одномъ и томъ же принципѣ и отличаются лишь применяемыми аппаратами. Амалгамированіе въ бочкахъ (изобрѣтенное въ Европѣ, оно было усовершенствовано во Фрейбергѣ, гдѣ и применялось въ теченіе долгихъ лѣтъ) теперь почти нигдѣ уже не применяется; процессъ Reese—River, наоборотъ, применяется въ Соед. штатахъ Сѣверной Америки въ громадномъ масштабѣ. Оба метода особенно пригодны для колчеданистыхъ рудъ, содержащихъ серебро, а также для обработки штейновъ и шпейзъ. Обрабатываемый матеріалъ измельчается, подвергается окислительному обжиганію и затѣмъ смѣшивается съ соответствующимъ количествомъ поваренной соли, послѣ чего его подвергаютъ хлорирующему обжиганію. При обжиганіи образуются сѣрнокислыя соли и сѣрный ангидридъ, разлагающіе поваренную соль. Чтобы не дать серебру улетучиваться во время обжиганія, не нагреваютъ сильно печи. Обжиганіе производится въ отражательныхъ пламенныхъ печахъ или шахтныхъ печахъ, напр. въ печи Штеттефельда, въ печахъ съ перегреваніемъ (см. свинець), или въ пламенныхъ печахъ съ подвижной камерой, напр. въ печахъ Брюкнера, Уайта и Гоуэля. Въ печи Штеттефельда руда, смѣшанная съ солью, падаетъ въ шахтѣ вышиной въ 10—12 метровъ; въ противоположномъ направленіи, т. е. снизу вверхъ идутъ топочные газы, вводимые въ шахту изъ топокъ, расположенныхъ по бокамъ ея; падающая смѣсь руды съ солью собирается на днѣ печи, имѣющемъ видъ воронки; отъ времени до времени выдвигаютъ заслонку, образующую дно воронки и собираютъ обожженный матеріалъ въ тележки. Токъ газа уноситъ съ собой много рудной пыли; его направляютъ черезъ наклоненный каналъ снова внизъ и затѣмъ заставляютъ пройти черезъ обширные улавливатели для пыли. Въ печи Брюкнера, допускающей легкое регулированіе температуры и потому довольно распространенной, газы, идущіе изъ топки, проходятъ черезъ горизонтальный желѣзный цилиндръ, медленно вращающійся вокругъ своей горизонтальной оси. Цилиндръ этотъ снабженъ набойкой изъ огнеупорнаго матеріала; внутри цилиндра проходитъ перегородка наклоненная къ длинной оси цилиндра подъ угломъ въ 15°; перегородка также одѣта огнеупорнымъ матеріаломъ, а для лучшаго охлажденія она дѣлается полой; при вращеніи цилиндра перегородка заставляетъ передвигаться обжигаемый матеріалъ то назадъ, то впередъ, чѣмъ достигается хорошее размѣшиваніе содержимаго цилиндра. Съ описанной печью сходны печи Уайта и Гоуэля. Въ настоящее время руду обыкновенно извлекаютъ изъ печи до полнаго хлорированія ея: хлорированіе обыкновенно само собой идетъ до конца при остываніи обожженной массы. При амалгамированіи въ бочкахъ обожженный матеріалъ (500—700 кгр.) содержащій еще NaCl , вводится въ дубовыя вращающіяся бочки, гдѣ онъ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ размѣшивается съ водой (150 кгр.) и желѣзомъ (въ видѣ шаровъ 50 кгр.). Хлористое серебро, растворенное въ соляномъ растворѣ, легко и сполна разлагается желѣзомъ: $2\text{AgCl} + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{FeCl}_2$. Затѣмъ прибавляютъ ртуть; сортированіе заканчивается послѣ 18—20 часового вращенія бочекъ, послѣ чего выпускаютъ полученную амальгаму. Reese—River процессъ отличается лишь тѣмъ, что амалгамация ведется въ желѣзныхъ сковородахъ, имѣющихъ видъ низкихъ, стоячихъ цилиндровъ или усѣченныхъ конусовъ (сковороды Уилера, Горна, Стевенсона). Дно въ сковородахъ плоское; мѣшалками служатъ желѣзные бѣгуны, снабженные такъ называемыми башмаками, вращающіеся на вертикальной оси. Обож-

женный материал вводится с водой в сковороды, которые приводятся в вращение, после 1—2 часового размалывания, прибавляют ртуть. Описываемый процесс отличается выгодно от предыдущаго боченочнаго метода своей быстротой при одинаковом выходе серебра и небольших потерях ртути.

7) *Способ Франка* (улучшенная тина—амальгамация) с недавняго времени введенъ въ Бразиліи. Чтобы по возможности избѣжать потери серебра, руду подвергаютъ хлорирующему обжиганію, не доводя его до конца, такъ что лишь около 45% всего содержанія серебра приходится на хлористое серебро, все же остальное количество его приходится въ незначительной части на сурьянокислосое, мышьяковокислосое и, главнымъ образомъ, сѣрниокислосое серебро. Обожженная руда поступаетъ вмѣстѣ съ горячимъ разоломъ въ Тина—особый деревянный чанъ съ желѣзными обручами, діаметръ котораго равенъ 1,80 метра, внутри чана движется мѣдная мѣшалка, а къ стѣнкамъ его прикрѣплены мѣдные листы съ выступающими ребрами. Сѣрниокислосое серебро отъ дѣйствія поваренной соли переходитъ въ хлористое; все хлористое серебро, какъ полученное при обжиганіи, такъ и образовавшееся изъ сѣрниокислаго серебра, растворяется въ поваренной соли; изъ раствора мѣдь осаждаетъ металлическое серебро. Образующаяся при этомъ полухлористая мѣдь реагируетъ съ неразложившимися еще количествами Ag_2S и мышьяковокислымъ и сурьянокислымъ серебромъ. Ртуть прибавляютъ въ чанъ въ нѣсколько приемовъ. Черезъ $1\frac{1}{2}$ —2 часа замѣчается начало образования сортушки, черезъ $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ часа процессъ заканчивается.

Амальгама, полученная тѣмъ или инымъ путемъ, промывается водой для отдѣленія примѣшанныхъ къ ней веществъ, затѣмъ ее прожимаютъ (ручнымъ или машиннымъ способомъ) черезъ кожаные или тиковые мѣшки, благодаря чему удается отдѣлить избытокъ ртути отъ сортушки. Ртуть вновь идетъ въ работу, а амальгаму подвергаютъ перегонкѣ

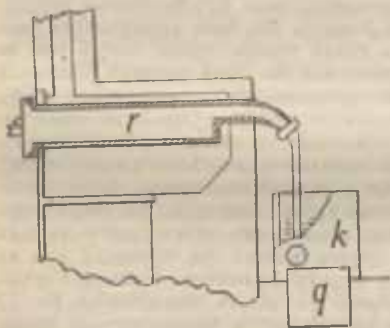


Рис. 239.

въ трубчатыхъ или ретортныхъ печахъ (рис. 239. *r*—реторта, *q*—труба для сгущенія ртути съ водянымъ охладителемъ). Нагрѣваніе должно идти равномернo, чтобы не произошло слишкомъ бурной перегонки ртути, ведущей къ потерѣ серебра. Ртуть осаждается въ резервуары, охлаждаемые водой; остающееся въ ретортѣ серебро рафинируется.

б) *Способы съ раствореніемъ и осажденіемъ*. Нижеслѣдующіе способы допускаютъ сравнительно совершенную, быструю и дешевую добычу серебра, но зато они требуютъ чистаго сырого матеріала и

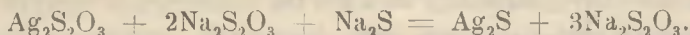
тщательнаго веденія дѣла. Способы эти состоятъ въ переведеніи серебра въ растворимыя соединения ($AgCl$, Ag_2SO_4), выщелачиваніи этихъ солей и послѣдующемъ осажденіи металлическаго серебра.

1) *Способъ Августина*. Этимъ путемъ удобнѣе всего перерабатываются достаточно чистые купферштейны, по возможности свободные отъ Pb , Zn , As и Sb . Штейнъ измельчаютъ, просѣиваютъ черезъ сита, смѣшиваютъ съ солью и хлорируютъ обжиганіемъ (если штейнъ содержалъ As и Sb , то предварительно его подвергаютъ окислительному обжиганію). Zn и Pb при этомъ даютъ летучія хлористыя соединения, вызывающія улетучиваніе серебра, а As и Sb даютъ вмѣстѣ съ Ag черезъ посредство солянаго раствора трудно разложимыя соли (мышьяковокислую и сурьянокислую), такъ что получаютъ остатки, богатые серебромъ.

Обожженный материалъ выщелачивается солянымъ растворомъ въ деревянныхъ сосудахъ съ двойнымъ дномъ; это продолжается до тѣхъ поръ, пока сбѣгающая вода не перестанетъ давать осадка на чистомъ мѣдномъ листѣ. Верхнее дно въ чанахъ снабжено отверстиями; на немъ лежитъ слой хворосту, поверхъ котораго натянута парусина. Горячій растворъ не примѣняется для растворенія, несмотря на его способность скорѣе фильтроваться, такъ какъ онъ растворяетъ $AgCl$ въ той же мѣрѣ, какъ и холодный, постороннія же примѣси

растворяются имъ легче. Раствору, содержащему серебро, даютъ отстояться и затѣмъ пропускаютъ его черезъ рядъ чановъ съ зерненой мѣдью, расположенныхъ одинъ надъ другимъ въ видѣ геррассъ ($2\text{AgCl} + 2\text{Cu} = 2\text{Ag} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$). Серебро осаждается въ чанахъ; его промываютъ въ водѣ, подкисленной соляной кислотой, отжимаютъ и проплавляютъ. Растворъ полухлористой мѣди, вытекающей изъ чановъ для осажденія серебра, пропускается надъ желѣзомъ для осажденія мѣди; послѣ выдѣленія послѣдней, растворъ опять поступаетъ въ работу. Пройдя нѣсколько разъ черезъ экстракціонные чаны, растворъ, наконецъ, настолько насыщается сѣрнистымъ натромъ, что послѣдній можно выкристаллизовать изъ него; сѣрнистый натръ, выдѣленный такимъ путемъ, регенерируется хлористымъ кальціемъ. Кюде нѣсколько измѣнилъ описанный методъ, сдѣлавъ его примѣнимымъ для обожженныхъ колчедановъ, содержащихъ серебро. Онъ осаждаетъ серебро иодистымъ калиемъ въ видѣ иодистаго серебра. Иодистое серебро затѣмъ подвергается дѣйствию цинка, получающійся при послѣдней реакціи иодистый цинкъ служитъ для осажденія новой порціи серебра. Джиббъ предлагаетъ получать серебро фракціонированнымъ осажденіемъ раствора его въ поваренной соли сѣрноводородомъ.

2) *Выщелачиваніе тиосульфатами.* Руда подвергается хлорирующему обжиганію и затѣмъ выщелачивается тиосульфатомъ натрія (Патера) или кальція (Киссъ). Обѣ эти соли лучше растворяютъ серебро, чѣмъ поваренная соль, въ особенности, если ихъ нагрѣтъ. Рессель предложилъ въ качествѣ растворителя двойную соль сѣрноватистокислаго натрія и мѣди; она хотя и не растворяетъ хлористаго серебра, зато растворяетъ самородное серебро, сѣрниокислое серебро и серебряныя соли сульфо-мышьяковой и сульфо-сурьмяной кислотъ, благодаря чему эту двойную соль примѣняютъ для окончательнаго выщелачиванія рудъ, послѣ обработки ихъ гипосульфитомъ натрія. Обработкѣ обожженнаго матеріала гипосульфитами предшествуетъ выщелачиваніе его водой для удаленія хлористыхъ соединений неблагородныхъ металловъ. Изъ гипосульфитнаго раствора серебро осаждаютъ сѣрнистымъ натріемъ или кальціемъ, въ видѣ сѣрнистаго серебра. При осажденіи сѣрнистымъ натріемъ растворитель регенерируется непосредственно:



Избытокъ сѣрнистой щелочи переводится въ тиосульфатъ введеніемъ сѣрнистой кислоты: $2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$. Такъ какъ гипосульфитъ натрія и соль Ресселя растворяютъ также золото и сѣрнистое золото, то описанные методы могутъ служить и для извлеченія золота изъ рудъ.

3) *Выщелачиваніе водой по Цирфогелю.* Этотъ простой и дешевый способъ, пригодный лишь для чистыхъ купферштейновъ, содержащихъ не слишкомъ много желѣза и серебра, основанъ на переведеніи Ag_2S въ Ag_2SO_4 и выщелачиваніи послѣдняго подкисленной водой.

Полученіе сѣрниокислаго серебра требуетъ осторожнаго и тщательнаго окислительнаго обжиганія съ полученіемъ сначала сѣрниокислаго желѣза, потомъ сѣрниокислой мѣди и наконецъ, сѣрниокислаго серебра. При повышеніи температуры сѣрниокислыя соли желѣза и мѣди разлагаются съ выдѣленіемъ SO_2 и образованіемъ окисей этихъ металловъ. Сѣрный ангидридъ, распаваясь на SO_2 и O въ особенности содѣйствуетъ образованію Ag_2SO_4 . О ходѣ обжиганія судятъ, выщелачивая небольшія пробы обжигаемаго матеріала; обжиганіе считается законченнымъ если послѣ выщелачиванія пробы получается лишь блѣдно-голубой растворъ, изъ котораго слабый растворъ NaCl , осаждаетъ много AgCl . Если не прекратить обжиганія въ этотъ моментъ, то Ag_2SO_4 начнетъ разлагаться съ выдѣленіемъ металлическаго серебра, которое останется неизвлеченнымъ при выщелачиваніи водой.

Въ Мансфельдѣ купферштейнъ гранулируютъ и превращаютъ его затѣмъ въ мелкій порошокъ, содержащій 74-76% Cu и 0,45% Ag . Порошокъ этотъ обжигаютъ въ пламен-

ныхъ печахъ съ нѣсколькими подами, идущихъ на газовомъ отопленіи. Обжиганіе длится довольно долго и температура печей повышается очень постепенно. 92% всего содержанія серебра переходитъ при этомъ въ сѣрнокислое серебро; его выщелачиваютъ слабо подкисленнымъ сѣрной кислотой растворомъ, служившимъ для осажденія серебра и содержащимъ сѣрнокислую мѣдь; окончательно осажденіе серебра производится, какъ и въ способѣ Августина процессъ, мѣдью; осадокъ промывается, прессуется, сушится и проплавляется въ гессенскихъ тигляхъ. Остатокъ отъ выщелачиванія, состоящій, главнымъ образомъ, изъ окиси мѣди перерабатывается на мѣдь; растворитель служитъ для выщелачиванія все новыхъ количествъ Ag_2SO_4 ; черезъ нѣкоторое время изъ него осаждаютъ мѣдь при помощи желѣза.

4) *Выщелачиваніе сѣрной кислотой.* Этотъ методъ применяется для извлеченія серебра изъ черной мѣди и концентрированныхъ купферштейновъ, причѣмъ обыкновенно имѣется въ виду полученіе мѣднаго купороса. Серебро при этомъ методѣ находится въ нерастворимомъ остаткѣ, подвергающемся обыкновенно освинцованію.

1) *Извлеченіе серебра изъ купферштейна.* Въ Фрейбергѣ ведутъ концентрацію купферштейна такимъ образомъ, чтобы въ немъ содержаніе желѣза не превышало 6,2%. Это дѣлается съ цѣлью получать мѣдный купоросъ, свободный отъ желѣза. Такой штейнъ съ 70—75% Cu , 3% Pb , 0,48% Ag измельчаютъ, просѣиваютъ и затѣмъ обжигаютъ въ короткихъ печахъ съ перекачиваніемъ, пока вся мѣдь не перейдетъ въ окись. Измельченный, обожженный матеріалъ, содержащій серебро въ металлическомъ видѣ, помѣщается въ сосуды обитые свинцомъ; здѣсь его обрабатываютъ камерной сѣрной кислотой и отработаннымъ растворомъ, изъ котораго уже выдѣлено все количество мѣднаго купороса, какое можно было извлечь кристаллизацией; во время выщелачиванія въ сосуды пропускаютъ нагрѣтый паръ. Окиси мѣди и желѣза переходятъ въ растворъ; серебро, сѣрнокислый свинецъ и сурьмяная кислота остаются нерастворенными. Все серебро, попавшее въ растворъ, осаждается мѣдью, затѣмъ, изъ раствора выкристаллизовываютъ мѣдный купоросъ; маточный растворъ, какъ было упомянуто, вновь поступаетъ для растворенія обожженного матеріала; проходя много разъ черезъ эти стадіи, растворъ, наконецъ, настолько насыщается желѣзомъ, что по выдѣленіи изъ него мѣди, его увариваютъ на желѣзный купоросъ. Нерастворимый остатокъ, оставшій въ чанахъ для растворенія, нѣсколько разъ обрабатывается водой и водными паромъ, послѣ чего его отфильтровываютъ и сушатъ. Затѣмъ его проплавляютъ вмѣстѣ съ матеріаломъ для полученія свинца въ шахтныхъ печахъ; въ немъ содержится все серебро, бывшее въ штейнѣ (3,5%), далѣе 46% Pb и 5% Cu .

II *Извлеченіе серебра изъ черной мѣди.* Черная мѣдь, содержащая серебро, сначала освобождается продуваніемъ отъ постороннихъ примѣсей (главнымъ образомъ желѣза), послѣ чего ее зернять. Зерна мѣди, покрытыя окисью, подвергаются дѣйствію горячей разведенной сѣрной кислоты при доступѣ воздуха. Черезъ нѣкоторое время дѣйствіе кислоты прекращается и стекающій растворъ теряетъ свою окраску. Тогда прекращаютъ притокъ кислоты и вызываютъ дѣйствіемъ воздуха образованіе новаго слоя окиси на зернахъ мѣди. Такимъ чередованіемъ дѣйствія кислоты и воздуха достигается полное раствореніе всего количества мѣди, которую добавляютъ въ сосудъ по мѣрѣ растворенія ея. Стекающій растворъ купороса увлекаетъ за собой и нерастворимый остатокъ; послѣднему даютъ осѣсть въ особыхъ жолобахъ, обитыхъ свинцомъ; тутъ же садится неочищенный купоросъ. Чтобы отдѣлить купоросъ отъ металлическаго осадка, его растворяютъ и выкристаллизовываютъ, получая, наконецъ, продажный купоросъ. Нерастворимый осадокъ содержитъ 2—3% Ag наряду съ сѣрнокислымъ свинцомъ, мѣдью, сурьмой и перерабатывается, какъ было описано при извлеченіи серебра изъ штейна.

З о л о т о .

Золото было однимъ изъ первыхъ металловъ, съ которымъ познакомились человѣкъ; о немъ упоминаютъ самые древніе историческіе памятники; во все времена оно служило излюбленнымъ матеріаломъ для драгоценныхъ украшеній и для чеканки монетъ.

До 1897 г. большая часть добываемаго золота приходилась на долю Сѣверо-Американскихъ Соединенныхъ Штатовъ, Австраліи и Россіи; но въ послѣднее десятилѣтіе XIX столѣтія были открыты золотыя россыпи Южной Африки (Трансвааль), доставляющія наибольшее количество золота. Въ послѣднее время къ упомянутымъ странамъ присоединились британскія владѣнія въ Америкѣ. Мировая добыча золота составляла въ

1862 году—200,000 кгр., въ 1882 г. она спустилась до 177,000 кгр., но съ тѣхъ поръ она постоянно повышалась. Со времени введенія золотой валюты въ Германіи и другихъ странахъ, а также въ виду большого спроса на золото для другихъ цѣлей, кромѣ чеканки монеты, цѣна на золото превысила цѣны на все остальные металлы.

Стоимость добытаго золота за тѣ же промежутки времени, какіе мы привели для серебра, равнялась:

1493—1850	13,105	милліоновъ	марокъ.
1851—1875	13,270	»	»
1876—1884	14,073	»	»

Въ 1898 году доставили:

Южная Африка	117,469	кгр.
Соед. Штаты Сѣв. Ам.	97,933	»
Австралія	93,732	»
Россія	37,217	»
Австро-Венгрія	3,068	»

Германія 2,847

Міровая добыча 435,076

} изъ инностран-
ныхъ рудъ и
сплавовъ.

Свойства и примѣненія. Золото обладаетъ наибольшей ковкостью изъ всехъ металловъ; оно отличается красивымъ желтымъ цвѣтомъ и совершенно не измѣняется на воздухѣ (даже если въ немъ есть H_2S), что не имѣетъ мѣста у серебра. Удѣльный вѣсъ 19,31. Точка плавленія 1075° . Въ расплавленномъ состояніи оно имѣетъ зеленый пвѣтъ, какъ и мѣдь. Кислоты не дѣйствуютъ на золото; только хлоръ (бромъ) и жидкости, выдѣляющія таковой, способны растворять золото. Рb и Bi и многіе другіе металлы, будучи примѣшаны въ самыхъ малыхъ количествахъ къ золоту, дѣлаютъ его хрупкимъ; напротивъ того Ag и Cu даютъ сплавы съ золотомъ, ковкость которыхъ почти та же, что у чистаго золота.

Большая часть всего добываемаго золота идетъ на чеканку монеть, для чего приходится употреблять сплавы золота съ мѣдью по причинамъ, аналогичнымъ тѣмъ, какія были упомянуты при серебрѣ. Германскія золотыя монеты состоятъ изъ 900 частей золота и 100 частей мѣди. Золото, идущее на изготовленіе украшеній, сплавляется съ серебромъ или съ мѣдью, или съ обоими металлами одновременно. Смотря по взаимному отношенію количествъ металловъ, сплавляемыхъ съ золотомъ, можно получать сплавы, окрашенные въ разнообразныя оттѣнки; цѣна этихъ сплавовъ понижается съ количествомъ примѣшанныхъ металловъ. Содержаніе золота раньше считалось на караты; золото въ 24 карата соответствовало чистому золоту. Золото находитъ себѣ примѣненіе также для золоченія и въ фотографіи.

Золотыя руды. Золото большей частью находится въ самородномъ видѣ, почти всегда въ сплавѣ съ Ag, иногда съ примѣсью Cu, Fe, Pt, Hg. Руды эти находятся или въ первоначальномъ мѣсторожденіи своемъ, главнымъ образомъ въ жилахъ или же въ рѣкахъ и ручьяхъ и въ росыяхъ, образовавшихся разрушеніемъ первоначальнаго мѣсторожденія водой, унесшей съ собой золото и пустую породу. Къ рудамъ въ собственномъ смыслѣ этого слова относятся рѣдкіе минералы: *письменная руда*—*сильванитъ* (Au, Ag) Te_2 , *нашпигитъ*, *петцитъ* (также соединенія золота съ теллуromъ) и *золотая амальгама*. Накопецъ, колчеданы (сѣрный, мышьяковый, мѣдный), свинцовый блескъ, цинковая обманка и антимонитъ (сурьянный блескъ) въ нѣкоторыхъ случаяхъ содержатъ количество золота, которыми нельзя пренебрегать.

Добываніе золота. Отдѣльные методы зависятъ отъ мѣстныхъ условій и, главнымъ образомъ, отъ количества золота въ данной рудѣ, а также отъ того, имѣется ли самородное или рудное золото. За исключеніемъ

метода Платтнера все остальные способы получения золота исходят из сплава золота с серебром, который подвергается разделению для получения чистого продажного золота.

1) *Способы с промывкой* особенно пригодны для самородного золота; они крайне просты и дешевы, но в виду значительных потерь золота, мало где применяются. Они основаны на том, что большая часть землястых примесей и песок, вообще легких составных частей легко уносится водой, а золото остается с небольшим количеством землястых примесей; примеси эти переводятся в шлак сплавлением с бурой, содой и селитрой; иногда первоначально извлекают магнитом весь наличный магнитный железняк. Промывка производится в ковшах, чашках, корытах или других сосудах ручным способом или механическим путем в различных промывательных машинах. Золотоносный песок Рейна с $0,00000012\%$ золота может еще подвергаться промывке ручным способом.

2) *Способы с амальгамацией* Золото, как и серебро, в высшей степени способно растворяться в ртути с образованием сортушки. Сортучивание является целесообразным, если в руде не содержится других металлов, дающих амальгамы, как то Pb, Bi, Sb. Более богатые руды подвергаются амальгамации в ступках, в которых их растирают с водой и ртутью.

Более бедные руды сначала измельчаются, иногда их приходится обогащать, после чего их обрабатывают с водой в особых мельничках (рис. 240). Мельницы эти состоят из железной чашки, сидящей на поставе *s*, в котором вращается деревянный бегун *l*, снабженный на нижней стороне своей железными гребнями; при вращении бегуна гребни размывают смесь руды с ртутью. Обыкновенно ставят две мельнички рядом, одну над другой, чтобы совершенно извлечь все золото.

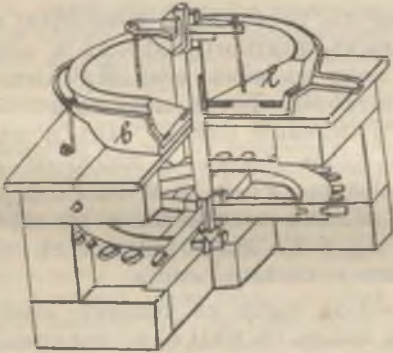


Рис. 240.

Более полное сортучивание достигается в амальгаматоре Ляшю; он отличается от старинных тирольских и трансильванских золотых мельничек лишь тем, что чашка делится концентрическими стенками на три отдела, чем обуславливается многократное поднятие и опускание руды, взвешенной в воде, и достигается более продолжительное соприкосновение руды с ртутью.

Амальгамация производится также в сковородах, бочках и других аппаратах, отчасти уже опи-

санных при получении серебра. В последнее время в Северной Америке и Южной Африке стали применять следующий способ.

Золотоносные руды измельчаются в толчею (рис. 241 изображает ковш, в котором производится толчение руды *e*-вводное отверстие, *s* выводное сито, *v*-завалеска, на которую разбрызгивают руду, вышедшую из толчеи, *k*-амальгамированные мѣдные листы, *p*-песть) с прибавлением ртути или без нее, но всегда с водой; стекающая мутная жидкость проникает через систему жолобов расположенных террасами и обитых амальгамированной мѣдью. На амальгамированной мѣдной обшивке толчеи и жолобов осаждается золотая сортушка, которую от времени до времени отделяют. Золотоносные колчеданы предварительно подвергаются окислительному или хлорирующему обжиганию, чтобы золото перешло в соединения, способные давать сортушку (металлическое или хлористое золото). Если колчеданы заключали вкрапленное золото, то их сначала амальгами-

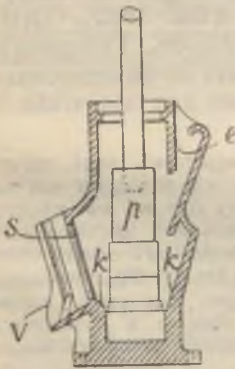


Рис. 241.

Если колчеданы заключали вкрапленное золото, то их сначала амальгами-

рують вышеописаннымъ способомъ, а остатки, взвѣшенный въ мутной водѣ, прошедшей черезъ систему жолобовъ, концентрируютъ на поду пламенной печи (въ особенности въ такъ называемомъ Frue vanner).

Амалгама, какъ и при серебрѣ, прокаливается и въ остаткѣ получается золото, содержащее серебро.

3) *Способы съ плавкой.* Эти методы едва ли примѣнимы для обработки собственно золотыхъ рудъ. Наоборотъ, при всѣхъ способахъ плавки свинца, мѣди и серебра, гдѣ имѣется въ виду извлеченіе серебра, получается золото, содержащее серебро, если только въ рудахъ заключалось золото, такъ какъ золото сопровождаетъ серебро черезъ всѣ стадіи производства. Такъ, при плавкѣ свинца и серебра можетъ получиться верблей, содержащій серебро и золото, при обработкѣ мѣдныхъ рудъ можетъ получиться купферштейнъ съ достаточнымъ содержаніемъ золота и серебра, также и черная мѣдь можетъ содержать эти металлы. Иногда остатки отъ амальгамациі серебра содержатъ еще столько золота, что его выгодно извлечь изъ нихъ.

4) *Извлеченіе золота хлоромъ* было предложено Платтнеромъ для обработки сравнительно бѣдныхъ обожженныхъ колчедановъ, въ 1000 кгр. которыхъ содержится 20 граммовъ золота; лишь въ послѣднее время на этотъ методъ было обращено достаточное вниманіе, и теперь имъ пользуются для извлеченія золота изъ пиритовъ, содержащихъ его не въ самородномъ видѣ, такъ что амальгамацией извлечь этого золота нельзя. Разсматриваемый процессъ основанъ на полученіи раствореннаго въ водѣ хлорнаго золота и послѣдующемъ осажденіи изъ него золота. Кварцы съ вкрапленнымъ золотомъ непосредственно подвергаются хлорированію. Руды, содержащія S, As, Sb должны предварительно подвергнуться тщательному обжиганію, такъ какъ иначе упомянутые элементы связали бы большое количество хлора; обжиганіе ведется такъ, чтобы обрабатываемый матеріалъ не давалъ большихъ комьевъ, изъ которыхъ было бы затруднительно извлечь золото. Хлоръ долженъ быть свободнымъ отъ паровъ соляной кислоты; въ противномъ случаѣ, если обжиганіе не было проведено достаточно тщательно, изъ сѣрнистыхъ металловъ образуется сѣководородъ, разлагающій хлорное золото; по той же причинѣ не должно имѣть мѣста образование хлористаго желѣза (изъ желѣзныхъ частей толчейныхъ пестовъ). Образовавшаяся при обжиганіи окись желѣза, будучи прокалена, мало поддается дѣйствию хлора. Соляная кислота, кромѣ того, растворяетъ и другіе металлы, которые могутъ затѣмъ осѣсть съ золотомъ и тѣмъ загрязнить его; поэтому необходимо старательно очищать вводимый въ производство хлоръ. Золото не должно быть въ крупныхъ зернахъ, такъ какъ это замедляетъ ходъ хлорированія. Большое количество серебра также вредитъ дѣлу, такъ какъ дѣйствию хлора на него образуется хлористое серебро, окутывающее зерна золота оболочкой, не поддающейся дѣйствию хлора.

Экстрагированіе золота производится слѣдующимъ образомъ: въ деревянные сосуды, покрытые изнутри слоемъ парафина, смолы или дегтя, вдѣлывается два дна; верхнее дно снабжено отверстиями и отдѣлено отъ нижняго слоемъ кварца; измельченная въ порошокъ руда, слабо смоченная водой, всыпается въ эти сосуды; затѣмъ на послѣдніе надѣваютъ плотныя крышки и пропускаютъ снизу хлоръ. Какъ только черезъ отверстие въ крышкѣ можно ясно замѣтить присутствіе хлора, такъ сейчасъ же прекращаютъ токъ газа, закрываютъ наглухо сосуды и оставляютъ ихъ стоять въ такомъ видѣ на нѣкоторое определенное время. Иногда хлорированіе производится во вращающихся желѣзныхъ цилиндрахъ, обитыхъ свинцомъ. Хлорное золото выщелачиваютъ водой и осаждаютъ золото изъ его раствора помощью желѣзнаго купороса, сѣрнистой кислоты или древеснаго угля; такимъ путемъ

получается осадокъ металлическаго золота; можно получать также сѣрнистое золото, пропуская въ растворъ сѣроводородъ. Мунктель предложилъ получать хлоръ въ самомъ экстракціонномъ сосудѣ; для этого онъ добавляетъ къ рудѣ бѣлизной извести и сѣрной кислоты; Мунктель полагаетъ, что хлоръ *in situ nascendi* лучше растворяетъ золото. Хлорированіе подъ извѣстными увеличенными давленіемъ не увеличило выхода хлорнаго золота.

Патера предложилъ способъ, которымъ одновременно можно извлечь и серебро; для этого онъ употребляетъ растворъ поваренной соли, насыщенннй хлоромъ. Рессель съ той же цѣлью подвергаетъ руды сначала хлорирующему обжиганію, а потомъ выщелачиванію гипосульфитами (см. серебро).

5) *Способъ Макъ-Артура-Форреста*. Этотъ методъ примѣняется съ 1890 года въ Трансваалѣ. Онъ основанъ на растворимости золота и сѣрнистаго золота въ цианистомъ калии. Золото должно непременно быть въ мелкихъ зернахъ, такъ какъ большіе плохо растворяются, и тогда методъ не окупается.

Трансваальскія руды (пиритъ, содержащій золото и кварцевыя конгломераты съ вкрапленіями самороднаго золота) содержатъ въ среднемъ около 20 граммовъ золота въ 1000 килограммахъ. Сначала руды поступаютъ въ толчею для амальгамированія; мутная вода, вытекающая оттуда, уноситъ съ собой пириты, изъ которыхъ потомъ хлорированіемъ извлекаютъ заключенное въ нихъ золото. Для этого осадокъ изъ этой воды подвергается специальной промывкѣ; при промывкѣ остается крайне мелкій осадокъ, такъ называемый tailings съ 0.006% Au, который и служитъ главнымъ матеріаломъ для обработки цианистымъ калиемъ и изъ котораго удается извлечь $\frac{2}{3}$ заключеннаго въ немъ золота. Выщелачиваніе производится въ большихъ деревянныхъ чанахъ съ двойнымъ дномъ (между стѣнками два находится фильтр изъ крупнаго песка). Въ бочки, емкостью въ 75—100 тоннъ мелкой руды или tailings, сначала наливается вода, а затѣмъ жидкій натръ или известь для того, чтобы обезвредить вліаніе свободной H_2SO_4 и сѣрнокислыхъ солей желѣза (кислой или основной), присутствіе которыхъ ведетъ къ потерямъ цианистаго калия. Послѣ всего этого въ бочки вводятъ растворъ цианистаго калия; первые 12 часовъ выщелачиваніе ведутъ съ болѣе крѣпкимъ растворомъ KCN (0,6—0,8%), затѣмъ выпускаютъ всю жидкость изъ бочки и вновь ведутъ выщелачиваніе такимъ же растворомъ KCN въ теченіе 6—12 часовъ, послѣ чего вводятъ болѣе слабый растворитель съ 0,2—0,4% KCN выщелачиваемый матеріалъ все время находится въ покой. Изъ полученнаго такимъ путемъ раствора осаждаютъ металлическое золото помощью цинковыхъ стружекъ; осадокъ содержитъ крошечъ золота, еще серебро, также растворенное KCN; затѣмъ въ немъ содержится большая количества цинка и примѣси послѣдняго. Очищеніе осадка достигается сплавленіемъ его съ содой, бурой и пескомъ, причѣмъ получается сплавъ, на 1000 частей котораго 650—800 приходится на Au, остальное на Ag, Zn, Pb, Cu. Сименсъ и Гальске извлекаютъ золото изъ раствора электролизомъ. анодами служатъ желѣзные листы, катодами свинцовые листы; когда золото соберется въ достаточномъ количествѣ на этихъ листахъ, то ихъ подвергаютъ тройбованію.

Раздѣленіе золота отъ серебра.

Какъ уже было упомянуто выше, почти всѣ способы ведутъ къ полученію золота, содержащаго серебро; такое золото, равно какъ и серебро, содержащее золото, подвергается раздѣленію.

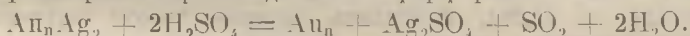
а. Раздѣленіе сухимъ путемъ дѣйствіемъ хлора по Миллеру. Способъ этотъ пригоденъ для золота съ 5—30% Ag и 1—2% другихъ металловъ (Cu, Sn и т. д.). Около 7 килограммовъ золота помѣщается въ глиняный тигель, глазурованный бурой. Этотъ тигель ставится въ другой болѣебшій, который помѣщается въ печи. Поверхъ руды насыпаютъ слой буры и затѣмъ вводятъ хлоръ черезъ глиняную трубку, доходящую почти до дна тигля. Сначала замѣчается выдѣленіе газообразныхъ хлоридовъ благородныхъ металловъ, потомъ начинаютъ выдѣляться голубоватые пары хлористаго серебра. Этотъ моментъ служитъ признакомъ того, что введеніе хлора должно прекратитъ (чтобы точно ловить это время въ тигель вводятъ бѣлую глиняную трубку, которая должна покрыться коричневатымъ налетомъ). Затѣмъ даютъ золоту остыть, а жидкое $AgCl$ сливаютъ. Золото получается въ 99,1—99,7%.

Хлористое серебро все же еще содержитъ золото; поэтому его сплавляютъ съ бурой и содой, чтобы извлечь это золото, что отчасти и удается; главная масса хлористаго серебра подвергается электролизу для полученія серебра. Остатки изъ тиглей, шлаки и т. п. размалываются и поступаютъ въ амальгамацию.

б. Раздѣленіе мокрымъ путемъ. а) Помощью азотной кислоты (квартованіе). Названіе, стоящее въ скобкахъ, объясняется тѣмъ, что раньше

предполагали, будто при разсматриваемомъ способѣ раздѣленія, коли-чества золота и серебра должны относиться другъ къ другу, какъ 1:3, но теперь доказано, что раздѣленіе удается вполне и тогда, когда это отношеніе равно 1:1,75. Сплавы богатые золотомъ, сплавляются съ серебромъ; менѣе богатые сплавы сначала должны быть обогащены (такъ какъ иначе процессъ обходился бы слишкомъ дорого) напримѣръ по способу Пфанненшмида, по которому сплавъ золота и серебра сплавляютъ съ сѣрой, взятой въ количествѣ $\frac{1}{8}$ вѣса сплава. Въ силу большаго сродства серебра къ сѣрѣ, образуется слой сѣрнистаго серебра, подъ которымъ получается болѣе богатый золотомъ сплавъ. Сѣрнистое серебро, образовавшееся такимъ путемъ, всегда содержитъ золото, поэтому на него насыпаютъ небольшой слой глета, который отчасти разлагаетъ его съ выдѣленіемъ изъ него серебра, извлекающаго все, заключенное въ сѣрнистомъ серебрянѣ, золото. Повторяя известное число разъ эти манипуляціи, получаютъ, наконецъ, достаточно богатый сплавъ золота и серебра и штейнъ, содержащій Ag_2S и PbS ; послѣдній разлагаютъ дѣйствіемъ Fe; надо, впрочемъ, замѣтить, что теперь рѣдко прибѣгаютъ къ этому методу. Если раздѣляемое серебро не особенно богато золотомъ, то выгоднѣе вмѣсто азотной кислоты употреблять сѣрную (см. дальше). Серебряный сплавъ, предназначенный для квартованія гранулируется и затѣмъ обрабатывается полуторнымъ по вѣсу количествомъ азотной кислоты 38°B . въ стеклянныхъ, фарфоровыхъ или платиновыхъ ретортахъ. Азотнокислый растворъ сливается, остающееся золото еще разъ дигерируется кислотой и послѣ многократнаго промыванія водой сплавляется съ бурой и селитрой. Квартованіе не даетъ золота вполне свободнаго отъ серебра. Азотнокислый растворъ серебра освобождается отъ избытка азотной кислоты и затѣмъ выпаривается до суха и прокаливается для полученія серебра или же осаждается мѣдью или поваренной солью. Въ первомъ случаѣ получается металлическое серебро, во второмъ — хлористое, подлежащее дальнѣйшему возстановленію. Много дешевле и проще другой способъ раздѣленія, а именно:

3. *Раздѣленіе сѣрной кислотой (аффинація)*. Этотъ методъ весьма распространенъ. Материаломъ для этого способа обработки служатъ уже рафинированные сплавы золота и серебра, содержащіе отъ 60 и до 0,3% золота: содержаніе мѣди не должно превышать 10%, иначе мѣдь, растворяясь въ крѣпкой H_2SO_4 , даетъ безводную сѣрнокислую мѣдь, облегающую плотно частички раздѣляемаго сплава, и тѣмъ препятствуетъ дѣйствію кислоты. Зернистый матеріалъ обрабатывается кипящей крѣпкой сѣрной кислотой 66°B ; въ одинъ пріемъ перерабатываютъ до 500 кгр сплава, помещая его въ закрытые чугунные котлы (при меньшихъ размѣрахъ производства въ фарфоровыхъ или платиновыхъ).



Всегда берутъ небольшой избытокъ H_2SO_4 , чтобы растворить сѣрнокислое серебро, которое иначе могло бы осѣсть на частицахъ сплава и золота, тѣмъ задержалось бы съ одной стороны раствореніе серебра, съ другой — осажденіе частичекъ золота. (Сѣрнистая кислота, развивающаяся при этомъ процессѣ, направляется въ башни, въ которыхъ вода стекаетъ сверху внизъ, проходя черезъ массу желѣзнаго лома; такимъ путемъ получается желѣзный купоросъ; есть и другіе способы употребленія этой сѣрнистой кислоты). Когда раствореніе закончится, то растворъ Ag_2SO_4 вычерпывается или выкачивается: нерастворимый остатокъ еще нѣсколько разъ кипятятъ съ кислотой, послѣ чего его промываютъ горячей водой въ фарфоровыхъ сосудахъ. Обработанное такимъ путемъ золото все еще

содержитъ 4—5% Ag и должно подвергнуться дальнейшей очисткѣ. Съ этой цѣлью его прокаливаютъ съ кислымъ сѣрнокислымъ натромъ, чѣмъ достигается переведеніе большей части серебра въ сѣрнокислую соль его. Почти полное очищеніе достигается, наконецъ, если промытое послѣ предыдущей операциі золото сплавлять съ селитрой; платина, если такая была въ сплавѣ съ золотомъ, переходитъ въ шлакъ въ видѣ соединенія съ окисью калия.

Что касается раствора сѣрнокислаго серебра, содержащаго часто и сѣрнокислую мѣдь, то изъ него можно выдѣлить серебро различными способами. Одинъ способъ состоитъ въ осажденіи мѣдью. Растворъ разбавляютъ до 20—24°B. (Ag_2SO_4 трудно растворимо) въ свинцовыхъ чашахъ и водянымъ паромъ нагреваютъ его почти до кипѣнія; при этомъ все время помѣшиваютъ растворъ и постепенно, одинъ за другимъ, вкладываютъ мѣдные листы; когда въ небольшой пробѣ найдутъ, что поваренная соль не даетъ больше осадка, то осажденіе считаютъ законченнымъ. Цементное серебро, получаемое въ видѣ тяжелаго шла, промывается, формуется гидравлическимъ прессомъ въ куски (для удаленія воды), сушится и проплавляется со стекломъ, назначеніе котораго состоитъ въ шлакованіи слѣдовъ свинца, примѣшаннаго къ серебру. Кислый растворъ мѣднаго купороса, образовавшійся при осажденіи, употребляется для разбавленія все новыхъ растворовъ сѣрнокислаго серебра, пока растворъ купороса не насытится до опредѣленной степени; тогда его увариваютъ на купоросъ. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ сѣрнокислое серебро возстановляется желѣзомъ, для чего ему сначала даютъ выкристаллизоваться изъ раствора, разбавленнаго небольшимъ количествомъ воды. Кислый маточный растворъ служитъ затѣмъ для растворенія вновь поступающихъ количествъ раздѣляемаго матеріала. Густой осадокъ выкристаллизовывается, Ag_2SO_4 разбавляется съ водой и затѣмъ къ нему прибавляютъ желѣзныхъ обрѣзковъ; при этомъ выдѣляется серебро, что сопровождается сильнымъ развитіемъ тепла. Осторожнымъ прибавленіемъ желѣза процессъ можно вести такъ точно, что все серебро возстановится, а мѣдь еще останется въ растворѣ. Желѣзный купоросъ также примѣняется для осажденія серебра: для этого кристаллы Ag_2SO_4 помещаютъ въ сосуды съ двойнымъ дномъ и обрабатываютъ ихъ горячимъ растворомъ желѣзнаго купороса; сначала идетъ голубой растворъ мѣди; его собираютъ отдѣльно, а затѣмъ показывается растворъ сѣрнокислой окиси желѣза, къ которому прибавляютъ желѣза, чтобы получить купоросъ. Осажденіе вполне закончено, когда изъ сосуда начинаетъ вытекать чистый растворъ желѣзнаго купороса.

Золото высокой пробы съ 99,98—100,00% Au получается, если растворить въ царской водкѣ золото, полученное помощью только что описаннаго метода съ H_2SO_4 и осадить хлорное золото желѣзнымъ купоросомъ или хлористымъ желѣзомъ. Неменѣе чистое золото получается электролизомъ. Съ этой цѣлью берутъ въ качествѣ положительнаго полюса золото въ видѣ листовъ и погружаютъ ихъ въ растворъ хлорнаго золота, подкисленный HCl; отрицательнымъ полюсомъ служатъ листочки вполне чистаго золота. Электролизъ ведутъ при 60—70° при большой плотности тока. Токъ растворяетъ анодъ, примѣси золота, напримѣръ платина, другіе платиновые металлы и т. д. падаютъ на дно ванны, а золото отлагается на катодъ, который по окончаніи электролиза проплавляется.

8. *Электролитическое раздѣленіе по способу Мейбуса.* Серебро, содержащее золото и непременно богатое благородными металлами—не ниже 95% (въ особенности вредитъ дѣлу большое количество мѣди, такъ какъ послѣдняя садится тогда вмѣстѣ съ серебромъ) формуется въ пластинки,

толщиной 6—10 миллиметровъ. Эти пластинки вкладываются въ мѣшки изъ кисей, которые служатъ анодами; катодами служатъ тонкіе листы серебра, а электролитомъ—растворъ азотнокислаго серебра. Серебрѣ садится въ видѣ кристалловъ на катодъ; удаленіе этихъ кристалловъ производится непрерывно особой скалкой, движущейся по катоду взадъ и впередъ; иначе можетъ образоваться соединеніе между электродами. Получаемое такимъ путемъ серебро отличается своей чистотой; по сплавленіи серебрянаго осадка получается слитокъ съ 99,9—100% Ag. Въ кисейныхъ мѣшкахъ собирается все золото, бывшее въ раздѣляемомъ сплавѣ, кромѣ того тамъ же осаждается Pt, Sb, Pb (послѣдній въ видѣ перекиси); сплавленіемъ очищаютъ золото отъ его примѣсей. Электролитъ постепенно насыщается мѣдью и потому отъ времени до времени приходится его подкислять и обновлять, чтобы не вызвать осажденія мѣди на катодъ. Въ Франкфуртѣ электролизъ ведутъ сначала при 300 амперахъ на квадратный метръ и затѣмъ, по мѣрѣ накопленія мѣди въ электролитѣ, доходятъ постепенно до 200 амперовъ. Напряженіе тока равно 100 вольтъ и его хватаетъ для 70 ваннъ.

Раздѣленіе золота отъ серебра и мѣди. Какъ было упомянуто выше, раздѣляемые сплавы золота и серебра ни въ коемъ случаѣ не должны содержать болѣе 10% Cu. При болѣе высокомъ содержаніи Cu, приходится приплавлять къ сплаву новыя количества серебра, что сильно повышаетъ стоимость производства.

Ресслеръ предложилъ способъ, по которому мѣдь удаляется до раздѣленія. Для этого къ сплаву прибавляютъ столько сѣры, чтобы мѣдь и серебро перешли въ соответственные сѣрнистыя соединенія. Сплавленіе съ сѣрой производится въ графитовомъ тиглѣ. Получается купферштейнъ, содержащій золото и много сѣрнистаго серебра. Затѣмъ надъ содер. жимымъ тигля продуваютъ воздухъ; благодаря этому сѣрнистое серебро разлагается съ выдѣленіемъ сѣрнистой кислоты, которую улавливаютъ для окисленія ея и полученія сѣрной кислоты; выдѣлившееся же серебро падаетъ на дно тигля, захватывая съ собой и золото; надъ этимъ слоемъ располагается затѣмъ слой подусѣрнистой мѣди и немного сѣрнистаго серебра. Этотъ слой сѣрнистыхъ металловъ собирается отдѣльно и подвергается дальнѣйшей переработкѣ помощью продуванія воздуха. Къ серебру обыкновенно присоединяется мѣдь, но сѣрнистое серебро ее тотчасъ же переводитъ въ сѣрнистое соединеніе ея.

П л а т и н а .

Платина была открыта съ достаточной достовѣрностью въ XVIII столѣтіи въ новой Гренадѣ (platina—уменьшительное отъ plata—по испански серебро), хотя, повидимому, еще въ XVI столѣтіи впервые упоминали о ней. Французскимъ химикамъ Девилю и Дебрэ принадлежитъ заслуга перваго всесторонняго изученія платины: они же первые нашли способъ сплавлять ее въ значительныхъ количествахъ и тѣмъ сдѣлали ее примѣнимою для химической индустріи.

Въ настоящее время Россія (Ураль) доставляетъ почти всю платину, находящуюся въ обращеніи. Въ 1899 г. ея было добыто 5,953 кгр. Цѣна 1 кгр. равняется около 2,400 марокъ.

Свойства и примѣненіе. Платина обладаетъ чистымъ бѣлымъ цвѣтомъ и сильнымъ блескомъ. Уд. в. 21,5. Твердость ея довольно значительна, также и крѣпость, мало уступающая крѣпости ковкаго желѣза; по ковкости она близко подходитъ къ мѣди. Небольшія примѣси иридія и другихъ металловъ (также углеродъ) дѣлаютъ ее хрупкой. Точка плавленія лежитъ при 1775°. При бѣломъ каленіи платина способна свариваться, въ водородо-кислородномъ пламени она плавится. Будучи сильно измельченной, въ видѣ такъ называемой губчатой платины, она способна въ

высокой степени поглощать газы, особенно кислородъ, благодаря чему она употребляется, какъ сильный окислитель. Наряду съ золотомъ платина принадлежитъ къ наиболее стойкимъ металламъ по отношенію къ воздѣйствію химическихъ реактивовъ: кислоты не дѣйствуютъ на нее, она растворяется только въ царской водкѣ; при сплавленіи съ щелочами и селитрой платина окисляется. Описанныя превосходныя химическія и физическія свойства сдѣлали этотъ металлъ весьма цѣннымъ и необходимымъ для химика и химической индустріи; возможность пользоваться платиной имѣла громадное значеніе для развитія научной и технической химіи. Изъ платины дѣлаютъ для химическихъ цѣлей проволоку, листы, чашки, тигли, трубки, электроды и т. п. Чеканка монеты изъ платины производилась въ Россіи отъ 1827 до 1845 года, послѣ чего платиновая монета была изъята изъ употребленія: причиной этому служили сильныя колебанія въ цѣнѣ платины и невзрачный видъ самой монеты, несмотря на то, что свойства платины наиболее подходятъ къ требованіямъ, предъявляемымъ къ денежнымъ знакамъ. Платина употребляется также въ фотографіи, въ гончарномъ производствѣ и для изготовленія зеркалъ, замѣняя амальгаму. Изъ сплавовъ платины особенно интереснымъ является ея сплавъ съ иридиемъ, изъ котораго Девилю изготовилъ французскій нормальный эталонъ метра; сплавъ этотъ состоитъ изъ 89,44% Pt, 10,37 Jr, 0,06 Rh, 0,006, Fe; 0,3 Cu. Для частей часовыхъ механизмовъ, въ которыхъ стараются избѣжать образованія ржавчины и которыя не должны быть способными намагничиваться, рекомендуется брать сплавы платины съ Cu, Ni, Wo и другими металлами: въ послѣднее время платину сплавляютъ съ родіемъ для изготовленія электрическихъ прометровъ.

Платиновая руда. Платина встрѣчается въ природѣ почти исключительно въ самородномъ видѣ, причемъ въ большинствѣ случаевъ она образуетъ природные сплавы и смѣси съ другими платиновыми металлами: иридиемъ, палладіемъ, родіемъ, осміемъ и рутеніемъ, а также съ желѣзомъ и мѣдью; почти всегда ее находятъ въ рѣчномъ илѣ или въ россыпяхъ въ видѣ зеренъ, листочковъ, рѣже въ видѣ большихъ самородковъ. Ее сопровождаютъ обыкновенно золото, титанистый желѣзнякъ, хромистый желѣзнякъ и магнитный желѣзнякъ; мышьяковистая платина PtAs₂—спериллитъ—не имѣетъ технического значенія.

Добываніе платины. Платиновый песокъ, подобно золотому, обогащается промывкой, причемъ стараются отобрать большіе куски платины. Продуктъ, болѣе богатый Pt и Cu, амальгамируютъ для извлеченія Au; затѣмъ магнитомъ извлекаютъ магнитный желѣзнякъ, послѣ чего получается сырая платина съ 75% Pt. По Девилю образецъ сырцової платины изъ Россіи содержалъ 76,4 Pt, 4,3 Jr, 0,3 Rh, 1,4 Pd, 0,1 Au, 4,1 Cu 11,7 Fe, 0,5 осмиридия, 1,4 песку.

Дальнѣйшая обработка сырцової платины можетъ итти различно. Девилю и Дебре указали слѣдующій методъ для очищенія платины, содержащей Jr и Rh. Около 100 кгр. платиновой руды проплавляется на мергельномъ поду небольшой пламенной печи съ равнымъ по вѣсу количествомъ свинцоваго блеска; при этомъ необходимо постоянно перемѣшивать всю массу. Такимъ путемъ получается сплавъ платины со свинцомъ и блейштейнъ; осмиридий не сплавляется со свинцомъ и садится на самое дно пода. Блейштейнъ разлагаютъ глетомъ, даютъ устояться всей массѣ, снимаютъ шлакъ и счершываютъ сплавъ платины со свинцомъ, такъ чтобы отдѣлить его совершенно отъ осмиридия. Сплавъ платины со свинцомъ подвергаютъ трейбованію, не ведущему однако къ полному отдѣленію свинца. Это достигается лишь сплавленіемъ платины, содержащей Pb и другіе металлы, въ известковой печи при употребленіи пламени изъ смѣси кислорода съ свѣтлымъ газомъ. Pb, S, As, Au, Pd, Os, Ag, Cu и Fe отчасти улетучиваются при этомъ, отчасти шлакуются съ известью. Rh и Jr остаются еще въ платинѣ, удаленіе ихъ достигается мокрымъ путемъ.

Маттей сплавляетъ неочищенную рыночную платину со свинцомъ, беря его въ шесть разъ больше, чѣмъ платины; затѣмъ онъ гранулируетъ этотъ сплавъ и обрабатываетъ его разведенной азотной кислотой, причемъ получается сѣрый порошокъ, состоящій изъ Pt, Pb, Jr, Rh и небольшихъ количествъ другихъ платиновыхъ металловъ. Раствореніемъ въ царской водкѣ переводятъ Pb, Pt и Rh въ растворъ, иридій остается въ видѣ блестящихъ кри-

сталловъ. Свинецъ затѣмъ удаляютъ сѣрной кислотой, а платину и родій осаждаютъ хлористымъ аммоніемъ и поваренной солью. Аммонійный хлороплатинатъ, содержащій еще родій, прокаливаетъ съ KHSO_4 и такимъ путемъ получаютъ растворимую въ водѣ двойную сѣрно-кислую соль родія и калия и губчатую платину, вполне очищенную.

Геркусъ въ Гану растворяетъ сырую платину въ царской водкѣ при увеличенномъ давленіи, выпариваетъ растворъ и переводитъ нагреваніемъ хлористые палладій и иридій въ полторахлористые. Изъ обработаннаго такимъ образомъ остатка платину извлекаютъ HCl и затѣмъ осаждаютъ ее въ видѣ двойной соли хлорной платины и нашатыря; полученный кристаллическій осадокъ прокаливаетъ, чтобы перевести его въ губчатую платину, которую затѣмъ сплавляютъ въ известковой печи. Изъ фильтра отъ осажденія $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ выпадаетъ небольшое количество двойной соли иридія съ нашатыремъ; всѣ растворенные металлы осаждаются изъ него желѣзными стружками. Изъ полученнаго такимъ путемъ осадка можно извлечь еще нѣкоторое количество платины и иридія. Нерастворимый остатокъ, полученный отъ растворенія платины, содержитъ Pd, Rh, Ru, Os и Jt.

Золото можно отдѣлить отъ платины также электролизомъ, причѣмъ катодами служатъ золотыя листы, а электролитомъ растворъ хлорнаго золота. При нѣкоторомъ определенномъ напряженіи тока и силѣ его въ растворъ переходитъ только золото, осаждающееся затѣмъ на катодѣ, а платина и ея спутники образуютъ анодный иль.

Р т у т ь .

Ртуть упоминается впервые въ 300 году до Р. X.; полученіе и свойства ея были изучены сравнительно давно. Въ средніе вѣка алхимики особенно охотно занимались манипуляціями съ этимъ металломъ; во второй половинѣ XV^{III} столѣтія сдѣлалось извѣстнымъ, что ртуть затвердѣваетъ при низкой температурѣ. Испанія (Альмаденъ) и Австрія (Идрія) доставляли до 1848 года главную массу ртути; но въ 1842 году были открыты могучія мѣсторожденія кировари въ Калифорніи (Новый-Альмаденъ), доставлявшіе въ теченіе долгихъ лѣтъ наибольшее количество ртути; въ Италіи и Мексикѣ также добывается ртуть. Въ Россіи существуютъ залежи ртутной руды около станціи Никитовка К. Хар. Аз. жел. дороги (Общество «Ртутные дѣла» А. Азербайханъ и К^о). Пересылка ртути производится въ желѣзныхъ бутылкахъ, вмѣщающихъ около 34,5 кгр. ртути. Одинъ килограммъ ртути стоитъ около 5,60 марокъ: цѣна ртути устанавливается почти безусловно торговымъ домомъ Ротшильда (въ Лондонѣ), почти всецѣло держащимъ рынокъ въ своихъ рукахъ.

Въ 1898 году было доставлено:

Соед. Шт. Сѣверной Америки	1058	тоннъ.
Испаніей	1681	»
Австріей	494	»
Италіей	170	»
Россіей	362	»
Міровая добыча составляла	4118	»

Свойства и примѣненіе. Ртуть—единственный металлъ, жидкій при обыкновенной температурѣ: она обладаетъ бѣлымъ цвѣтомъ и сильнымъ металлическимъ блескомъ. Удѣльный вѣсъ 13,6. При 40° она дѣлается твердой и пріобрѣтаетъ ковкость; точка кипѣнія ея лежитъ при 360°, испаряется же она при обыкновенной температурѣ. Весьма цѣннымъ для металлургіи является свойство ртути растворять другіе металлы, въ особенности золото и серебро, давая съ ними амальгамы; поэтому главное примѣненіе ртути находятъ себѣ при добываніи серебра и золота. Кромѣ того она употребляется при изготовленіи разнообразныхъ физическихъ инструментовъ, при химическихъ работахъ, кромѣ того ее употребляютъ для различныхъ цѣлей въ медицинѣ.

Наряду съ амальгамой золота и серебра, имѣетъ значеніе амальгама олова (23 части Sn на 77 частей Hg), употребляемая при изготовленіи зеркалъ.

Изъ солей ртути наиболѣе важными являются искусственная киноварь, хлорная ртуть (сулема) и хлористая ртуть (каломель).

Ртутныя руды. Главной рудой для добыванія ртути, является *киноварь* (HgS) съ 86,2% ртути. Киноварь рѣдко встрѣчается въ видѣ сплошныхъ массъ, гораздо чаще она является вкрапленной въ горную породу или въ видѣ налетовъ; рѣдко она смѣшана съ горючими и землистыми веществами; въ Идріи такой киновари даютъ названіе ртутной печеночной руды, кирпичной руды или коралловой руды; къ ртутнымъ рудамъ относятся также блеклыя руды съ 17% Hg .

Полученіе ртути. Ртуть получается изъ киновари главнымъ образомъ двумя способами. Первый состоитъ въ томъ, что киноварь обжигаютъ для окисленія сѣры въ сѣрнистую кислоту; ртуть при этомъ превращается въ пары, которые садятся въ различныхъ конденсационныхъ аппаратахъ (каменные или желѣзные камеры, желѣзные трубы и т. п.): $\text{HgS} + 2\text{O} = \text{Hg} + \text{SO}_2$. Другой способъ состоитъ въ разложеніи киновари желѣзомъ или известью въ ретортахъ при нагрѣваніи и улавливаніи ртути въ особыхъ приемникахъ: $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{Hg} + \text{FeS}$ или $4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$. Первый изъ описанныхъ методовъ даетъ меньшій выходъ ртути, такъ какъ пары ртути при немъ получаютъ разбавленными SO_2 , O и N и потому неполно конденсируются; съ другой стороны второй способъ пригоденъ лишь для болѣе чистыхъ рудъ, притомъ онъ дороже и отзывается вредно на здоровьѣ рабочихъ, которые сильно страдаютъ отъ ртутныхъ паровъ при опороженіи ретортъ.

Обжиганіе производится въ шахтныхъ или пламенныхъ печахъ. Шахтные печи бываютъ приспособлены для періодическаго или для непрерывнаго производства. Къ первому типу относятся употребляемыя въ Испаніи уже около 250 лѣтъ печи съ алуделями (рис. 242).

Шахта этой печи S достигаетъ 8--10 метровъ вышины при 2 метрахъ ширины; она снабжена купольнымъ сводомъ (съ засыпнымъ отверстіемъ c), закрывающимъ его сверху, и дѣлится колосниковой рѣшеткой r на двѣ половины.

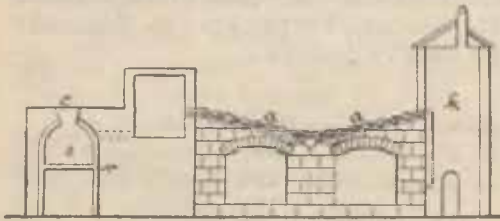


Рис. 242.

а, глиняныхъ сосудахъ въ 0,5 метра длины съ наибольшимъ поперечникомъ въ 0,25 метра (рис. 243). Алудели лежатъ на кирпичной платформѣ въ особыхъ желобахъ. Къ каждой шахтѣ примыкаетъ по шести параллельныхъ рядовъ алуделей. Въ каждомъ алуделѣ продѣлано небольшое отверстіе, черезъ которое ртуть стекаетъ въ желобы. Вся система желобовъ пересѣкается однимъ общимъ каналомъ подъ прямымъ угломъ; каналъ этотъ идетъ къ камерѣ, въ которой собирается ртуть; поэтому каналъ дѣлается съ уклономъ по направленію

къ этой камерѣ. Алудели ведутъ въ конденсационную камеру k , лежащую противъ шахты; въ этой камерѣ улавливаются тѣ пары ртути, которые прошли черезъ алудели, не сгустившись въ нихъ. Въ камерѣ пары ртути сначала опускаются внизъ, проходятъ надъ поломъ, а затѣмъ уже улетаютъ въ трубу. Работа въ этихъ печахъ ведется слѣдующимъ образомъ: сначала кладутъ черезъ засыпное отверстіе на топочную рѣшетку пустую породу или куски очень бѣдной руды; затѣмъ слѣдуетъ руда средняго достоинства съ 3--13% Hg ; ея берутъ столько, чтобы она составляла $\frac{2}{3}$ всего матеріала, обрабатываемаго въ одинъ приемъ; поверхъ этого слоя кладутъ руду съ 21--30% Hg и, наконецъ, на самый верхъ рудную мелочь и черепки отъ разбитыхъ алуделей. Общее количество матеріала одной



Рис. 243.

насадки составляетъ 11,5 тоннъ. Когда насадка сдѣлана, рабочія отверстія замуравываются, алудели обмазываются огнеупорной глиной, послѣ чего зажигаютъ топку; огонь служитъ лишь для того, чтобы вызвать первоначальную реакцію, которая затѣмъ идетъ на счетъ теплоты сгорания сѣры. Перегонка ведется непрерывно въ теченіе трехъ дней; на четвертый день печь опорожняютъ, чистятъ и заряжаютъ вновь.

Съ описанными печами сходны старинныя печи *Леопольди*, употребляемыя въ Идріи; въ ихъ шахтѣ находятся двѣ топочныя рѣшетки (для руды); онѣ снабжены большими каменными конденсаціонными камерами (по 12 для каждой печи). Эти камеры (охлаждаемыя водой) всасываютъ много ртути еще раньше, чѣмъ она начинаетъ садиться въ нихъ, такъ напримѣръ въ Альмаденѣ онѣ всасываютъ 2000 кгр.

Печи съ постояннымъ производствомъ работаютъ дешевле, чѣмъ при періодическомъ производствѣ; въ нихъ насадки непрерывно забрасываются въ печь. Сюда относятся печи *Эксели*, достигающія 4 метровъ вышины. Черезъ три боковыхъ топки вводится пламя въ шахту. Колошниковое отверстие снабжено засыпной воронкой съ водянымъ затворомъ. Чтобы ртуть не испарялась черезъ печныя стѣны, *Эксели* снабдилъ свои печи желѣзнымъ кожухомъ. Для сгущенія паровъ ртути вмѣсто камеръ, быстро нагрѣваемыхъ и потому переставшихъ функционировать, служатъ три ряда колѣчатыхъ чугунныхъ трубъ (рис. 244) шириной въ 48 сантиметровъ. Нижней частью своей онѣ погружены въ ящики съ водой; въ нихъ собирается главная масса ртути. Къ этимъ трубамъ примыкають камеры. *Чермакъ* недавно предложилъ замѣнять желѣзныя трубы узкими глазурованными трубами гончарнаго производства, поливаемыми водой. Лангеръ измѣнилъ нѣсколько печь *Эксели*, соединивъ четыре шахты однимъ общимъ кожухомъ.

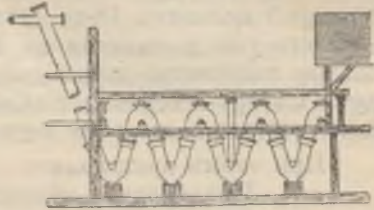


Рис. 244.

Въ Калифорніи обжигаютъ шлиховыя ртутныя руды въ печахъ Гютнера и Скотта, походящихъ на печи Герстенгефера, а также въ печахъ Ливермура, очень сходныхъ съ печами Газенклевера-Гельбига. Шахта, по которой поднимаются топочные газы, наклонена подъ угломъ въ 50°; руду засыпають сверху и задерживаютъ слишкомъ быстрое скатываніе ея, ставя на ея пути крышеобразные пороги изъ огнеупорныхъ кирпичей. Въ Идріи шлиховыя руды обжигаются въ печахъ *Чермака*. Эти печи, относящіяся къ разряду шахтныхъ пламенныхъ печей съ кожухомъ, построены по образцу печей Герстенгефера. Въ каждый изъ четырехъ печей, соединенныхъ въ одинъ массивъ, находится по пяти рядовъ крышъ, направленныхъ ребромъ кверху (въ печи Герстенгефера книзу). Къ топочнымъ газамъ прибавляютъ нагрѣтаго воздуха въ избыткѣ, чтобы разложить HgS.

Въ Идріи употребляются также обшитыя кожухомъ пламенные печи съ перегреваніемъ матеріала и съ отопленіемъ пода; пламя сначала проходитъ подъ подомъ, а затѣмъ уже проносится надъ нимъ.

Разложеніе киновари помощью веществъ, способныхъ отнять сѣру, въ сосудныхъ печахъ (ретортныхъ или трубчатыхъ) приложимо только для богатыхъ рудъ и обходится дороже обжиганія. Зато оно ведетъ къ полному сгущенію паровъ ртути, такъ какъ они не смѣшиваются съ горячими газами, получающимися при обжиганіи киновари. Для разложенія послѣдней обыкновенно пользуются обожженнымъ известнякомъ.

Изъ блеклыхъ рудъ ртуть извлекается обжиганіемъ ихъ въ кучахъ или стойлахъ; обжиганіе это производится до обработки рудъ на мѣдъ. Ртуть при этомъ собирается въ верхнихъ слояхъ кучи, охлаждаемыхъ постоянной придачей новыхъ количествъ сырого матеріала. Пропитанные ртутью слои осторожно снимаются и поступаютъ въ чаны для промывки, полученная такимъ путемъ загрязненная ртуть подвергается очисткѣ перегонкой въ желѣзныхъ ретортахъ.

Ртуть, полученная тѣмъ или инымъ способомъ, еще содержитъ примѣси, механически увлеченныя парами; для окончательной очистки ртуть прожимаютъ черезъ полотно или кожу.

На стѣнкахъ сосудовъ для сгущенія паровъ ртути садятся налеты— „ртутная сажа“, состоящiе изъ мелкихъ частичекъ ртути, окиси ртути, сѣрнокислой ртути, сѣрнистой ртути, сажи, твердыхъ углеводородовъ, кремневой кислоты и другихъ тѣлъ; общее содержанiе металлической ртути въ нихъ достигаетъ 60—90%. Изъ этой ртутной сажи удается извлечь большiя количества ртути, прессованiемъ мокрыхъ налетовъ съ известью и послѣдующей промывкой. Отбросы, получаемые при этомъ, вновь поступаютъ въ печи.

Ц и н к ъ .

Латунь была извѣстна еще въ древности; ее получали, выплавляя мѣдныя руды, содержащiя цинкъ; между тѣмъ цинкъ какъ таковой не былъ извѣстенъ древнимъ. Въ Европѣ научились добывать цинкъ лишь во второй половинѣ 18-го столѣтiя, въ то время какъ еще въ 16-мъ столѣтiи его уже доставляли въ Голландiю изъ Китая и Остъ-Индiи. Наибольшее количество цинка добывается въ Германiи и Бельгiи, затѣмъ идутъ Сѣверо-Американскiе Соединенные Штаты и Англія. Мiровая добыча цинка составила въ 1898 году 467749 тоннъ.

При этомъ доставили:

Прирейнская область и Силезія	154,642	тоннъ.
Бельгiя	132,776	»
Великобританiя	27,625	»
Соедин. Штаты	103,174	»
Россiя въ 1897 г.	5,853	»

Сто килограммовъ цинка стоитъ 38,5 марки; послѣ желѣза и свинца это наиболѣе дешевый изъ металловъ.

Свойства и примѣненiе. Цинкъ обладаетъ синевато-бѣлымъ цвѣтомъ и сильнымъ блескомъ; въ изломѣ онъ крупно кристалличенъ; онъ отличается значительной степенью хрупкости. При нагрѣванiи до 100—150° онъ дѣлается настолько тягучимъ, что способенъ къ прокаткѣ, проковкѣ и даже тянется въ проволоку: при 200° онъ вновь дѣлается хрупкимъ, такъ что его можно истолочь въ порошокъ. Чистый литой цинкъ обладаетъ удѣльнымъ вѣсомъ 6,915 (продажный цинкъ—6,86), прокатанный цинкъ имѣетъ удѣльн. вѣсъ 7.2 Плавится цинкъ при 412°, испаряется при 930° и сгораетъ при доступѣ воздуха въ окись цинка. Въ сухомъ воздухѣ цинкъ не теряетъ своего блеска; въ сырой же атмосферѣ онъ покрывается сѣроватымъ слоемъ окиси цинка въ смѣси съ углекислымъ цинкомъ; слой этотъ, никогда не достигающій значительной толщины, предохраняетъ металлъ отъ дальнѣйшихъ измѣненiй. Цинкъ растворяется въ кислотахъ и щелочахъ, онъ вытѣсняетъ многіе металлы изъ растворовъ ихъ солей. Цинкъ даетъ хорошiя отливки; хотя онъ уступаетъ мѣди, олову и свинцу въ тягучести, однако его можно прокатывать въ сравнительно тонкіе листы. Прокатка сильно повышаетъ вообще незначительную крѣпость цинка. Въ сплавахъ цинкъ рѣдко играетъ преобладающую роль, такъ какъ и безъ того незначительная тягучесть цинка понижается отъ введенiя новыхъ металловъ въ сплавъ, а для отливокъ цинкъ самъ по себѣ достаточно пригоденъ. Цинкъ служитъ для полученiя латуни (желтой мѣди), какъ матеріалъ для отливокъ, въ видѣ листового цинка для архитектурныхъ цѣлей; изъ него дѣлаютъ трубы, ванны и т. д.; онъ примѣняется также въ гальваническихъ элементахъ; изъ солей цинка примѣняются хлористый цинкъ, цинковый купоросъ и окись цинка (цинковая бѣлила).

Цинковая руда. Наиболее важной цинковой рудой является *цинковая обманка* (ZnS съ 66,9 Zn), всегда содержащая некоторое количество сѣрнистаго желѣза и другихъ металловъ. Затѣмъ идетъ *цинковый шпатъ* или *благородный галмей* ($ZnCO_3$ съ 52% Zn). Обыкновенно къ нему примѣшаны изоморфныя соли Fe, Mn, Ca, Mg, что понижаетъ содержание цинка.

Кремнистая цинковая руда, *кремнистый галмей*, каламинъ ($Zn_2SiO_4 + H_2O$ съ 53,7Zn) и виллемитъ (Zn_2SiO_4 съ 58,1% Zn). Меньшее значеніе имѣютъ *цинковый цвѣтъ* ($ZnCO_3 + 2Zn(OH)_2$ съ 57,1% Zn) и *красная цинковая руда* (ZnO). Колошниковыя настыли изъ доменныхъ печей для чугуна также перерабатываются на цинкъ. Цинковая обманка и цинковый шпатъ иногда содержатъ кадмій, такъ что изъ нихъ наряду съ цинкомъ добываютъ и кадмій.

Полученіе цинка. Добываніе металлическаго цинка основано на разложеніи окиси цинка нагрѣваніемъ съ углемъ въ закрытыхъ сосудахъ до 1200—1300°; при этомъ цинкъ получается въ видѣ паровъ, осаждающихся въ соотвѣтственныхъ конденсационныхъ аппаратахъ. Нагрѣваніе производится въ замкнутыхъ сосудахъ, такъ какъ иначе пары цинка окислялись бы въ окись цинка. Указанная выше температура нагрѣва необходима для возстановленія окиси цинка: точка испаренія цинка лежитъ ниже (930°). Галмей и цинковая обманка предварительно переводятся въ окись цинка. Кремнистый галмей вполне возстановляется углемъ при высокой температурѣ, если его предварительно сильно измельчить.

Обжиганіе цинкового шпата ведется различно, смотря по величинѣ кусковъ руды. Крупные куски обжигаются или въ шахтовыхъ печахъ, гдѣ ихъ смѣшиваютъ съ топливомъ или въ пламенныхъ печахъ; шлиховый галмей обжигается всегда въ пламенныхъ печахъ. При обжиганіи достигается удаленіе воды и углекислоты; если-бы удаленіе этихъ тѣлъ производилось въ сосудахъ для возстановленія руды, то температура въ нихъ сильно понизилась бы, давленіе же возросло и перегонка пошла бы неправильно.

Цинковая обманка требуетъ для своего обжиганія большой внимательности; практика показала, что на каждый процентъ сѣры въ обожженномъ матеріалѣ приходится одинъ процентъ потери цинка при перегонкѣ его. Обжиганіе ведется различно, но всегда имѣютъ въ виду использование сѣрнистой кислоты для полученія изъ нея сѣрной кислоты. Крупную обманку обжигаютъ первоначально въ кильнахъ, пока содержаніе сѣры въ ней не дойдетъ до 8%; шлиховую обманку обжигаютъ въ печахъ Герстенгефера до 6% сѣры; затѣмъ уже приступаютъ къ окончательному обжиганію въ печахъ съ передвиженіемъ матеріала съ однимъ или двумя подами, пока содержаніе сѣры не дойдетъ до 1%. Особенно пригодными для этой цѣли оказались муфельныя печи Ренанія, представляющія видоизмѣненіе печей Либиха—Эйхгорна, см. стр. 46.

Полученный такимъ путемъ обожженный матеріалъ состоитъ главнымъ образомъ изъ окиси цинка. Его затѣмъ подвергаютъ перегонкѣ. Смотра по роду сосудовъ для перегонки (трубы или муфеля), различаютъ два метода полученія цинка: *силезскій* и *белыйскій*. Для цинковыхъ печей необходимымъ матеріаломъ является огнеупорная глина, такъ какъ нѣкоторыя части печей и сосуды, служащія для перегонки подвержены непосредственному дѣйствію пламени и потому должны быть изготовлены изъ очень огнеупорнаго матеріала; обыкновенно употребляютъ смѣсь глины съ шамотомъ.

Силезскій способъ. Возстановленіе окиси цинка ведется въ муффеляхъ m (Рис. 245). Муфели помѣщаются на полкахъ въ пространствѣ, покрытомъ сводомъ, причѣмъ передней конецъ муфеля слегка наклоненъ. Съ каждой стороны печи находится отъ 16 до 22 муфель (длиной въ 140—200 см.), расположенныхъ по два въ одной нишѣ; перѣдко муфели распола-

гаются въ два или три ряда, такъ что въ одной печи ихъ помѣщается до 140. У открытаго конца муфеля помѣщается крышка, достигающая половины всей высоты муфеля; на нее опирается приемникъ *v*, подбитый въ другой точкѣ подпоркой *s*. Остающаяся еще открытою часть отверстия муфеля закрывается крышкой изъ глины. Приемникъ закрывается желѣзной крышкой, обмазанной глиной, на которую насаживается аллонжъ *a*, представляющій изъ себя желѣзный цилиндръ; внизу крышки приемника имѣется отверстие для выпуска цинка. Цинковыя печи ведутся преимущественно на газовомъ отопленіи (рѣдко на прямомъ отопленіи пламенемъ); притомъ пользуются регенеративными или рекуперативными топками. Чтобы пустить такую

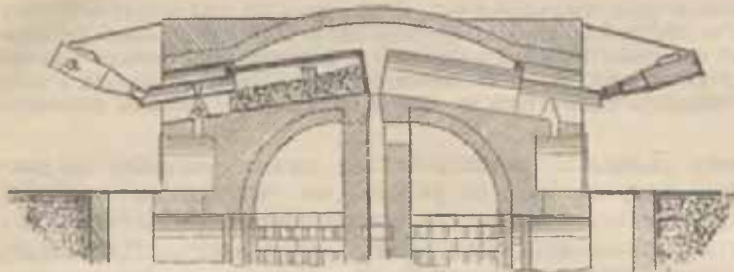


Рис. 245.

печь въ ходъ, ее сначала просушиваютъ помощью двухъ маленькихъ козосениковыхъ топковъ, въ теченіе 7—8 дней, затѣмъ въ муфели задаютъ смѣсь изъ двухъ частей обожженного матеріала и одной части угля (коковой мелочи), въ каждый муфель входитъ 50 кгр. обожженной руды и 25 кгр. угля. Нагрузка муфелей производится слѣдующимъ образомъ: въ муфель вводятъ матеріалъ въ особой ложкѣ полуцилиндрической формы съ длиною рукояткой, ложка эта проходитъ въ муфель черезъ приемникъ; отверстие муфеля должно быть предварительно уже закрыто крышкой, затѣмъ задѣлываютъ отверстие приемника и привѣшиваютъ аллонжъ. Изъ началъ перегонки приемники еще не достаточно нагрѣты и содержатъ воздухъ и влагу: поэтому въ нихъ образуется цинковая пыль, смѣсь металлическаго цинка съ окисью цинка; эта пыль собирается въ аллонжѣ. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи цинкъ садится въ жидкомъ видѣ въ приемникѣ. Черезъ 24 часа возстановленіе можно считать законченнымъ; аллонжи снимаютъ и пробиваютъ нижнее отверстие въ крышкѣ приемника; цинкъ выливается въ подставленную ложку, откуда онъ стекаетъ въ желѣзную форму. По окончаніи выпуска цинка пробиваютъ крышку муфеля, выгребаютъ остатки отъ перегонки, сбрасывая ихъ черезъ щель на низъ печи, (находящейся на одномъ уровнѣ съ поломъ) и загружаютъ муфель вновь. Если обрабатываемая обманка содержала серебро, то остатки изъ муфеля поступаютъ въ плавильную печь. Каждый муфель выдерживаетъ до 40 перегонокъ. Когда приходится замѣнять старые муфеля новыми, то ждутъ, пока число ихъ достигнетъ четырехъ; новые муфеля предварительно обогрѣваются въ калильной печи.

При работѣ *бельгийскимъ* способомъ въ печь помѣщаютъ 70—150 трубъ длиною въ 1—1,5 метра; трубы расположены съ одной или съ двухъ сторонъ печи въ 6—8 рядовъ. Онѣ вмѣщаютъ только 15 кгр. руды, почему возстановленіе въ нихъ идетъ скорѣе.

Полученіе цинка въ шахтовыхъ печахъ не удается, такъ какъ пары цинка быстро окисляются углекислотой и водянымъ паромъ колошниковыхъ газовъ.

Для *электролитическаго* полученія цинка было предложено и испытано много способовъ; помощью нѣкоторыхъ изъ нихъ удается получать хорошій, а главное плотный цинкъ. Однако эти способы на практикѣ не примѣняются, такъ какъ они обходятся дороже, чѣмъ описанные выше способы перегонки цинка. Электролитическіе способы добыванія цинка тогда лишь получаютъ право гражданства, когда анодная работа перестанетъ тратиться безъ использованія ея. Кое гдѣ примѣняется электролизъ для выдѣленія цинка изъ бѣдныхъ рудъ и заводскихъ продуктовъ, какъ напр. обожженныхъ пиритовъ, чѣмъ повышается цѣнность этихъ продуктовъ.

Электролизъ сплава свинецъ + цинкъ + серебро, получаемого при процессѣ Паркееса (см. при серебрѣ), даетъ возможность получать цинкъ хорошаго качества и нашлетъ себѣ примѣненіе въ практикѣ.

Полученный перегонкой цинкъ, сырой цинкъ никогда чистымъ не бываетъ; въ немъ всегда содержатся небольшія примѣси свинца и желѣза, мышьяка, сурьмы; кромѣ того онъ содержитъ еще механически, увлеченныя примѣси. Чтобы очистить такой цинкъ, его приходится переплавлять. Плавка въ желѣзныхъ котлахъ производится сравнительно рѣдко (цинкъ растворяетъ небольшія количества желѣза); обыкновенно же операція эта производится въ печахъ съ наклоннымъ подомъ, заканчивающимся зумпфомъ (гнѣздомъ); въ одинъ приемъ проплавляютъ при низкой температурѣ 200—300 центнеровъ цинка и поддерживаютъ металлъ въ жидкомъ видѣ въ теченіе нѣсколькихъ дней. На поверхности расплавленной массы собираются окись цинка и окислы другихъ металловъ, а также механическія примѣси: всѣ эти вещества счерпываютъ и вновь подвергаютъ перегонкѣ. Свинецъ и желѣзо опускаются на дно печи; покрывающій ихъ цинкъ осторожно вычерпываютъ и разливаютъ въ формы, нижніе слои цинка, обыкновенно богатые свинцомъ, подвергаются вторичной перегонкѣ. Если цинкъ содержалъ много свинца, то на днѣ печи собирается почти чистый свинецъ. Если цинкъ былъ перегрѣтъ, то получается «горѣлый продуктъ», т. е. содержащій окись цинка: такой цинкъ плохо лется и хуже поддается прокаткѣ.

Такъ какъ многія цинковыя руды содержатъ *кадмій*, то нерѣдко изъ нихъ добываютъ наряду съ цинкомъ также и кадмій: при нагрѣваніи съ углемъ смѣси окисей цинка и кадмія, кадмій легче восстанавливается; поэтому въ аллонжахъ сначала собирается пыль, богатая кадміемъ; подвергая ее повторной перегонкѣ, можно постепенно повѣсить въ ней содержаніе кадмія. Подъ конецъ такую обогащенную пыль восстанавливаютъ древеснымъ углемъ въ чугунныхъ ретортахъ (съ чугунными приемниками и аллонжами). Кадмій былъ открытъ въ 1817 году; онъ представляетъ изъ себя бѣлый, сравнительно тягучій металлъ съ точкой плавленія въ 320°: его примѣняютъ для полученія легкоплавкихъ сплавовъ (см. висмутъ).

О л о в о.

Время, когда олово сдѣлалось извѣстнымъ, какъ самостоятельный металлъ, нельзя опредѣлить; для изготовленія бронзы, его стали примѣнять за нѣсколько столѣтій до Рождества Христова.

Въ 1897 году міровая добыча олова равнялась 76100 тоннъ. Въ это время Бولیвія добывала наибольшее количество этого металла; за ней слѣдовали Австрія, Англія и затѣмъ значительно ниже Саксонія и Австрія. Въ настоящее время 100 кгр. олова стоитъ 275 марокъ; сравнительно съ прошлымъ годомъ цѣна на олово удвоилась.

Свойства и примѣненіе. Олово отличается мягкостью и тягучестью при незначительной крѣпости; цвѣтъ его бѣлый, серебристый съ сильнымъ блескомъ. Плавится олово при 230°; чистый металлъ обладаетъ удѣльнымъ вѣсомъ = 7,285; рыночное олово, содержащее обыкновенно различныя примѣси, обладаетъ болѣе высокимъ уд. вѣсомъ = 7,5—7,6. Изъ примѣсей олова наибаче встрѣчаются As, Sb, Bi, Pb, Fe и Cu; они измѣняютъ блескъ и цвѣтъ олова и уменьшаютъ его крѣпость. Воздухъ и влага, а также слабыя щелочныя и кислыя растворы не вліяютъ на олово. Чистое олово примѣняется для полученія солей его, употребляемыхъ для крашенія; кромѣ того оно служитъ для луженія желѣза и мѣди. Какъ литейный матеріалъ, олово употребляется въ видѣ сплавовъ со свинцомъ, повышающимъ его твердость, крѣпость и способность давать отливки, но уменьшающимъ его блескъ и красоту цвѣта. Свинецъ уменьшаетъ также способность олова сопротивляться дѣйствию химическихъ

реактивовъ; поэтому, въ Германіи законъ разрѣшаетъ сплавлять, лудить и отливать сосуды, служащіе для принятія пищи и питья, лишь изъ такихъ сплавовъ олова со свинцомъ, въ которыхъ не больше 10% свинца, такъ какъ послѣдній вреденъ для здоровья человѣка.

Блѣзны металломъ называются сплавы олова съ сурьмой, мѣдью, иногда свинцомъ; эти сплавы служатъ для изготовленія частей машинъ (подшипниковъ)—83 Sn, 11 Sb, 6 Cu. Британскій металлъ состоитъ обыкновенно изъ 90—92% Sn, 8—9% Sb, 0—3% Cu.

Руды, содержащія олово. Единственной рудой, имѣющей серьезное техническое значеніе, является *оловянный камень*. (*касситеритъ*—SnO₂) съ 76,8% Sn; эта руда отчасти находится въ россыпяхъ въ видѣ отдѣльныхъ зеренъ, отчасти же въ первичныхъ мѣсторожденіяхъ, въ сопровожденіи сѣрнаго, мѣднаго и мышьяковаго колчедановъ, цинковой обманки, вольфрамита, желѣзнаго блека, висмута и другихъ минераловъ; такое богатство примѣсей сильно затрудняетъ полученіе чистаго олова и требуетъ тщательной обработки для обогащенія руды; нерѣдко руды, необогащенные, содержатъ $\frac{1}{2}$ —2% олова; послѣ обогащенія въ нихъ содержитсяъ 50—66% олова.

Полученіе металлическаго олова основано на возстановительной плавкѣ рудъ, при которой землистыя примѣси и окислы другихъ металловъ должны быть вышлакованы. Процессъ этотъ на первый взглядъ очень простъ, но на практикѣ возникаютъ слѣдующія затрудненія:

1) олово требуетъ для своего возстановленія высокой температуры, при которой посторонніе металлы изъ примѣсей также возстановляются и соединяются съ оловомъ въ сплавы;

2) окись олова легко шлакуется, благодаря тому, что она относится къ кремневой кислотѣ, какъ основаніе, а къ закиси желѣза, какъ кислота;

3) олово легко окисляется;

4) оловянные руды необыкновенно богаты посторонними вредными примѣсями.

Передъ выплавкой оловянные руды должны быть подвергнуты предварительному механическому обогащенію для удаленія вредныхъ примѣсей и для концентрации олова. Для этого руду, иногда предварительно обожженную, измельчаютъ въ дробильныхъ машинахъ и тщательно промываютъ ее; затѣмъ слѣдуетъ обжиганіе для окисленія сѣрнистыхъ и мышьяковистыхъ металловъ (если къ рудѣ былъ примѣшанъ мышьяковый колчеданъ = FeAsS, то обжиганіе ведется съ углемъ для того, чтобы разложить образующееся вначалѣ мышьяковокислосое желѣзо). Послѣ этого обжиганія слѣдуетъ вторичная промывка, удаляющая часть окислившихся сѣрнистыхъ и мышьяковистыхъ металловъ. При обжиганіи иногда добываютъ попутно мышьяковистую кислоту, собирая ее въ особыхъ ловушкахъ (см. мышьякъ).

За вторичной промывкой, слѣдуетъ въ случаѣ надобности, обработка соляной кислотой, для удаленія мѣди и желѣза и главнымъ образомъ висмута, осаждаемаго затѣмъ изъ раствора въ видѣ основнаго хлористаго висмута. Для удаленія вольфрамита (Fe, Mn)WO₄ руды сплавляютъ съ содой; этимъ путемъ получается растворимый въ водѣ вольфрамовокислый натрій.

Пройдя всѣ стадіи предварительной обработки, руды поступаютъ въ шахтовую или пламенную печь.

Шахтовые печи, употребляемыя для полученія олова, относятся къ типу шпуровыхъ, съ одной фурмой (рис. 246, а-шахта, в-передній тигель, st-выпускное гнѣздо); онѣ достигаютъ лишь 2—3 метровъ вышины; въ болѣе высокихъ печахъ могло бы имѣть мѣсто возстанов-

леніе желѣза; послѣднее же является вредной примѣсью металлическаго олова и кромѣ того оно ведетъ къ образованію настывей, заполняющихъ печь.

Въ сутки такая печь проплавляетъ 1600—1800 кгр. шпиховой руды съ 60% Sn, къ которой прибавляютъ 25—50% шлаковъ отъ собственного производства, 6—7% оловянныхъ крецовъ и древесный уголь до 5,5—6 куб. метровъ на 100 кгр. олова; такая плавка даетъ 750 кгр. олова; восстановленное олово поступаетъ вмѣстѣ съ шлакомъ въ первое гнѣздо, а оттуда стекаетъ чистымъ въ переднее гнѣздо; шлакъ же вытекаетъ изъ перваго гнѣзда черезъ боковой стокъ въ воду. Шлакъ всегда содержитъ много олова какъ чистаго, такъ и окиси его; поэтому его переплавляютъ и получаютъ чистое, такъ называемое шлаковое олово.

Гораздо чаще, нежели шахтные печи, примѣняются *пламенные печи*. Послѣднія даютъ возможность вести производство въ большемъ масштабѣ, притомъ съ лучшимъ использованіемъ матеріала; меньше олова подвергается окисленію, въ виду отсутствія дутья; кромѣ того, благодаря высокой температурѣ, поддерживаемой въ такихъ печахъ, олово лучше отдѣляется отъ облекающаго его шлака; съ другой стороны, если въ пламенную печь приходится забрасывать нечистыя руды, то и олово получается невысокаго достоинства, такъ какъ благодаря отсутствію дутья, нѣтъ возможности удалить летучія составныя части.

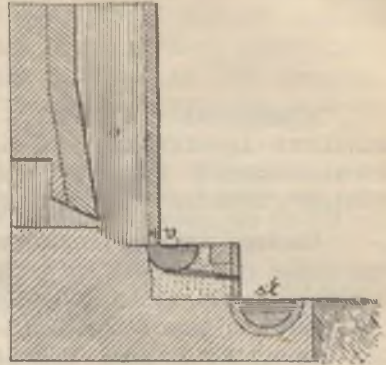


Рис. 246.

Въ печь подаютъ около 1000 кгр. шпиховой руды (66% Sn) съ 200—250 кгр. тощаго каменнаго угля; нагрѣваніе ведется при закрытыхъ дверцахъ въ теченіе 6—8 часовъ, причѣмъ температура должна возрастать постепенно до наивысшей своей точки; когда все расплавится, ванну размѣшиваютъ и вновь сильно нагрѣваютъ; затѣмъ насыпаютъ мелкаго угля и выпускаютъ шлакъ черезъ очко, лежащее противъ печного порога; выпускъ олова производится въ пріямую, примыкающую къ одной изъ боковыхъ стѣнъ печи. Шлаки изъ пламенной печи также подвергаются двукратной или даже многократной плавкѣ для выдѣленія изъ нихъ олова.

Полученное такимъ путемъ *сырое олово* должно подвергнуться очисткѣ (олово изъ росыпей обыкновенно получается лучшаго качества, чѣмъ олово, выплавляемое изъ горныхъ оловянныхъ рудъ). Въ Германіи очистку олова производятъ *зейгерованиемъ* (Pauschen des Zinns). Жидкое олово выливается съ извѣстной высоты на наклонную чугунную доску, покрытую раскаленнымъ древеснымъ углемъ. Тугоплавкіе металлы съ небольшимъ количествомъ олова остаются на доскѣ, а очищенное олово стекаетъ въ поставленный тигель.

Въ Англіи рафинируемые нечистые сорта олова зейгеруются сначала въ пламенныхъ печахъ, сходныхъ съ печами для выплавки рудъ. Затѣмъ слѣдуетъ дразненіе олова въ особыхъ котлахъ помощью свѣже срубленныхъ деревянныхъ шестовъ; легко окисляемые металлы всплываютъ на поверхность; ихъ счерпываютъ; болѣе тяжелые металлы опускаются на подъ печи. Плавающей сверху слой металла даетъ самое чистое олово (refined blocktin), средній слой является вторымъ сортомъ (common tin); нижній же слой идетъ, какъ прибавка при зейгерованіи слѣдующихъ порцій сырого олова. Зейгерные крецы и остатки отъ выдразниванія вновь поступаютъ въ печь для плавки рудъ. Англійское и нѣмецкое рыночное олово содержитъ въ наиболѣе чистомъ видѣ 98—99,9 Sn.

Электролизъ примѣняется при извлеченіи олова изъ лома бѣлой жести. Электролитомъ является рѣдкій натръ или оловянноокислый натрій,

анодомъ служить упомянутый ломъ, уложенный въ проволочныя корзины, а катодомъ — желѣзные листы. Извлеченное олово сплавляется въ куски или перерабатывается на оловянные соли; освобожденный отъ олова ломъ поступаетъ на желѣзодѣлательные заводы.

М ы ш ь я к ъ .

Аристотель и Теофрастъ называли красный и желтый сѣрнистый мышьякъ «арсеникономъ»; Геберъ первый познакомился съ существованіемъ мышьяковистой кислоты, изъ которой еще въ средніе вѣка научились добывать металлическій мышьякъ.

Вообще говоря, металлическій мышьякъ находитъ себѣ лишь незначительное примѣненіе въ технику; въ послѣдніе же годы добыча соединеній мышьяка сильно возрасла, благодаря быстрому развитію производства органическихъ красокъ: Англія, Пруссія и Саксонія доставляютъ наибольшія количества мышьяка и его соединеній. Эти три страны доставили въ 1897 году 8200 тоннъ мышьяка и мышьяковистыхъ солей на сумму въ 2,6 милліоновъ марокъ.

Свойства и примѣненіе. Мышьякъ обладаетъ сѣрымъ цвѣтомъ съ сильнымъ блескомъ, походящимъ на цвѣтъ стали; на воздухѣ цвѣтъ и блескъ его измѣняется, благодаря образованію недокиси. При 180° мышьякъ возгоняется, не плавясь; на воздухѣ онъ сгораетъ въ мышьяковистую кислоту. Мышьякъ соединяется съ большинствомъ металловъ; металлическій As примѣняется для изготовленія дроби и бенгальскаго огня. Мышьяковистая кислота служитъ возстановительнымъ средствомъ въ производствѣ органическихъ красокъ; она употребляется также для полученія Швейнфуртской зелени и другихъ красокъ для живописи, а также какъ ядъ противъ различныхъ животныхъ; помощью азотной кислоты или хлора мышьяковистая кислота переводится въ мышьяковую, служащую для набивки тканей и для полученія фуксина. Желтое и красное мышьяковое стекло, нетождественныя съ природными аурипигментомъ и реальгаромъ, служатъ какъ и послѣдніе для удаленія волосъ въ коженномъ производствѣ, первое изъ нихъ кромѣ того, какъ раскислитель въ крашеніи; а красное стекло примѣняется еще для изготовленія ракетъ съ бѣлымъ огнемъ (24 части селитры, 7 сѣры, 2 краснаго мышьяковаго стекла).

Руды, содержащія As: самородный мышьякъ, мышьяковый колчеданъ ($\text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2$), лоллингитъ (FeAs_2); кобальтовые, никелевые, оловянные, серебрянные и мѣдные руды, содержащія мышьякъ; наконецъ соединенія As добываются изъ колошниковой пыли, улетающей при выплавкѣ различныхъ рудъ, а также изъ отбросовъ анилиноваго производства.

Полученіе металлическаго мышьяка. Въ настоящее время As получается исключительно изъ мышьяковаго колчедана, нагрѣваемаго въ сосудахъ безъ доступа воздуха; раньше его получали также изъ мышьяковистой кислоты, возстановляя ее углемъ.

Во Фрейбергѣ нагрѣваніе производится въ глиняныхъ трубахъ, расположенныхъ по 13 въ одной печи (подобно тому, какъ въ рис. 243): трубы эти помѣщаются въ два ряда надъ одной топкой. Въ нихъ задаютъ 350 кгр. мышьяковаго колчедана съ 35% As. Въ эти трубы вставляютъ желѣзные листы, свернутые въ трубку такъ, чтобы они входили внутрь трубъ на 10 сантиметровъ. Затѣмъ всѣ отверстія тщательно замазываются огнеупорной глиной. Свободный конецъ вставленныхъ желѣзныхъ цилиндровъ соединяется съ приемникомъ изъ глины. Послѣ 8—12 часовъ нагрѣванія въ желѣзныхъ цилиндрахъ накапливается около 75 кгр. As и 12 кгр. сѣрнистаго мышьяка. Остатокъ, находящійся въ ретортахъ, содержитъ серебро и потому поступаетъ въ печь вмѣстѣ со свинцовыми рудами.

Мышьяковистую кислоту получают обжиганіемъ мышьяковистыхъ металловъ (мышьяковаго колчедана и т. п.), по возможности свободныхъ отъ пирита или же обжиганіемъ колошниковой пыли, уже содержащей мышьяковистую кислоту. Обжигательныя печи, служація для этой цѣли, принадлежатъ къ пламеннымъ печамъ съ генераторной топкой, идущей на коксъ во избѣжаніе коптящаго пламени. Къ каждой печи примыкаетъ ловушка, представляющая собою длинный каменный каналъ (250 метровъ), выстроенный на нѣкоторой высотѣ отъ поверхности земли; въ этой ловушкѣ осаждается мышьяковистая кислота.

Руда или колошниковая пыль вводится въ печь черезъ особое отверстіе; въ одинъ приемъ вводятъ отъ 6 до 11 центнеровъ. Во время завалки матеріала, а также при переворачиваніи и выниманіи обжигаемаго матеріала, легко могло бы случиться, что въ ловушку попадали бы частички необожженной руды; во избѣжаніе этого при всѣхъ этихъ работахъ, входъ въ ловушку закрывается и газы направляются въ ложную трубу. Обжиганіе одной задачи длится восемь часовъ; остатки отъ обжиганія поступаютъ въ обработку на свинецъ. Въ тѣхъ частяхъ ловушки, которыя непосредственно примыкаютъ къ печи, мышьяковистая кислота получается нечистой, такъ что ее приходится возгонять вторично.

Полученная описаннымъ способомъ мышьяковистая кислота представляетъ собой порошокъ, который перѣдко передѣлываютъ на стекловидную кислоту. Съ этой цѣлью мышьяковистую кислоту (150 кгр.) вводятъ въ котель (рис. 247 к), діаметръ котораго равенъ 0,59 метра, а глубина — 0,47 метра. На котель насаживается желѣзный цилиндръ *e* высотой въ 1,41 метра, суживающійся вверху въ конусъ и соединенный трубой съ камерой *c*, изъ которой газы уходятъ въ отводную трубу. Каждая камера соединена съ четырьмя котлами. Подъ котломъ разводится огонь; мышьяковистая кислота возгоняется и садится на болѣе холодныхъ стѣнкахъ цилиндра въ видѣ стекловидной кислоты. Одна возгонка требуетъ 6 часовъ; $\frac{7}{8}$ всего количества мышьяковистой кислоты переходитъ въ стекловидное соединеніе.

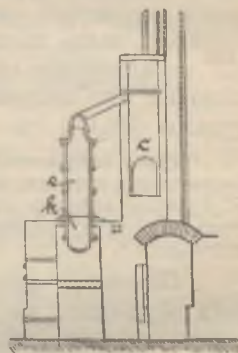


Рис. 247.

Желтый сурьистый мышьякъ представляетъ собой смѣсь мышьяковистой кислоты и сѣрнистаго мышьяка: его получаютъ въ томъ же аппаратѣ, что и стекловидную мышьяковистую кислоту. Къ 150 кгр. мышьяковистой кислоты прибавляютъ 2,5—4 кгр. сѣры.

Красный сурьистый мышьякъ является неопредѣленнымъ соединеніемъ мышьяка съ сѣрой, до нѣкоторой степени приближающимся по составу къ реальгару (70,1 мышьяка, 29,9 сѣры). Его получаютъ въ трубчатыхъ печахъ (рис. 248, *r*-трубы, *v*-приемники); въ трубы задаютъ смѣсь желѣзнаго и мышьяковистаго колчедановъ (15% As, 26—28% S) и нагреваютъ ее; въ приемникахъ собирается красный сѣрнистый мышьякъ отчасти въ видѣ плотныхъ кусковъ, отчасти въ видѣ порошка. Этотъ продуктъ некрасивъ на видъ и содержитъ избытокъ As; чтобы придать ему требуемый для рынка красивый красный цвѣтъ, а также довести его до требуемаго химическаго состава его проплавляютъ въ котлѣ, прибавивши соотвѣтственное количество сѣры.

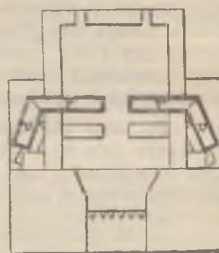


Рис. 248.

С у р ь м а.

Сѣристая сурьма примѣнялась еще въ древности, какъ цѣлебное средство и для притираній; Basilius Valentinus первый указалъ на возможность выдѣленія сурьмы изъ ея сѣристаго соединенія.

Въ продажу металлическая сурьма поступаетъ подъ названіе *Regulus*, сѣрнистая же сурьма подъ названіемъ *Antimonium crudum*. Наибольшее количество сурьмы доставляютъ Франція, Австро-Венгрія и Германія; Австро-Венгрія доставила въ 1897 году 947 тоннъ сурьмы, Франція—1033 тонны; 100 кгр. сурьмы стоить 78 марокъ.

Свойства и примѣненія. Сурьма обладаетъ бѣлымъ цвѣтомъ и сильнымъ блескомъ, она въ значительной степени хрупка; плавится она при 450°. Благодаря своей хрупкости сурьма въ чистомъ видѣ не находитъ себѣ примѣненія; ее обыкновенно прибавляютъ къ свинцу и олову для приданія имъ большей твердости; см. свинецъ и олово (типографскій металлъ, бѣлый и британскій металлы). Сѣрнистая сурьма употребляется въ пиротехникѣ для полученія бѣлыхъ огней, а въ красильномъ дѣлѣ, какъ краска. Сурьмяная киповарь $2Sb_2S_3 + Sb_2O_3$, получаемая осажденіемъ хлористой сурьмы сѣрноватистокислымъ кальціемъ, очень высоко цѣнится, какъ масляная и водяная краска; сурьмяное стекло служитъ для окрашиванія стеколъ (при изготовленіи искусственныхъ драгоценныхъ камней); его получаютъ сплавленіемъ 100 частей сурьмянокислой окиси сурьмы (Sb_2O_4) съ 5—6 частями сѣрнистой сурьмы.

Руды, содержащія сурьму. Наиболее важной рудой этого типа является *сурьмяный блескъ* (сѣрая сурьмяная руда, антимонитъ) Sb_2S_3 съ 72,8% Sb; валентинитъ и сенармонтитъ (Sb_2O_3) были найдены въ послѣднее время въ большихъ количествахъ въ Африкѣ; красная сурьмяная руда, кермезитъ $2Sb_2S_3 + Sb_2O_3$ (рѣдкая руда) и бертьеритъ (FeS, Sb_2S_3 съ 56,7% Sb).

Полученіе сурьмы. Сурьмяныя руды могутъ подвергаться двоякаго рода обработкѣ; въ однихъ случаяхъ изъ нихъ непосредственно извлекаютъ сурьму, въ другихъ—сначала вызейгеровываютъ легкоплавкую сѣрнистую сурьму, изъ которой затѣмъ получаютъ металлическую сурьму.

Для зейгерованія сѣрнистой сурьмы руду засыпаютъ въ глиняные горшки, снабженные отверстиями въ днѣ; нѣсколько горшковъ ставится рядами между двумя стѣнами, предназначенными для поддержки горячаго матеріала. Горшки ставятся на подставки, въ которыя стекаетъ отзейгерованная сѣрнистая сурьма. Подставки обкладываются золой или землей для того, чтобы достигнуть медленнаго охлажденія сѣрнистой сурьмы, принимающей тогда лучистое строеніе. Зейгерованіе ведется при возможно низкой температурѣ, чтобы избѣжать потерь отъ улетучиванія. Болѣе бѣдныя руды требуютъ болѣе сильнаго нагрѣванія; поэтому для нихъ процессъ ведутъ въ печахъ, требующихъ меньшаго расхода топлива, чѣмъ описанный выше способъ свободнаго нагрѣванія. Наиболее выгодной является работа въ непрерывно дѣйствующихъ печахъ.

Въ печи помѣщаются 4 цилиндрическихъ стоячихъ трубы въ 1 метръ вышины; пламя окружаетъ ихъ со всѣхъ сторонъ; каждые 3 часа производится наполненіе этихъ трубъ сѣрнимъ матеріаломъ; дно трубъ образуютъ глиняныя тарелки съ отверстиями посрединѣ; черезъ него сѣрнистая сурьма стекаетъ въ двигающіеся на колесахъ приемники.

При полученіи сурьмы изъ рудъ или изъ сѣрнистой сурьмы, обработываемый матеріалъ сначала подвергается осторожному обжиганію въ пламенной печи; обжиганіе ведется при постоянномъ перемѣшиваніи матеріала въ виду легкоплавкости сѣрнистой сурьмы. Существуетъ два способа веденія обжиганія: по одному способу ведется нормальное обжиганіе для полученія четырехокиси сурьмы Sb_2O_4 ; для этого температура не должна быть высокой; по второму способу, болѣе рѣдко примѣняемому, стремятся получить окисъ сурьмы Sb_2O_3 ; для этого обжиганіе ведется при незначительномъ доступѣ воздуха и сильнымъ нагрѣваніи. Продукты обжиганія, часть которыхъ улавливается въ сгустительныхъ камерахъ (въ особенности при работѣ по второму методу), содержащіе еще Sb_2S_2O поступаютъ въ пламенные или шахтные печи: здѣсь ихъ проплавляютъ на металлическую сурьму, прибавивъ необожженной руды, шлаковъ отъ прежнихъ плавковъ и угля съ содой (или глауберовой солью). Сода прибавляется для ошлакованія пустой породы; образующійся въ печи сѣр-

нистый натрій соединяется съ сѣрнистыми соединеніями другихъ металловъ и образуетъ съ ними шлакъ. Печи снабжены приспособленіями для сгущенія.

Сурьму выдѣляютъ изъ рудъ еще осажденіемъ помощью желѣза; это производится въ графитовыхъ тигляхъ въ самодувныхъ печахъ; этотъ способъ приложимъ только къ богатымъ рудамъ или къ сѣрнистой сурьмѣ. Наиболѣе цѣлесообразнымъ является такое соотношеніе между сѣрнистой сурьмой и желѣзомъ, гдѣ на 100 частей первой приходится 40 частей второго; кромѣ желѣза придаютъ къ рудѣ глауберову соль и уголь; тогда сѣрнистое желѣзо соединяется съ сѣрнистымъ натріемъ, благодаря чему королекъ сурьмы легко отдѣляется отъ остальной массы; безъ глауберовой соли получается одно лишь сѣрнистое желѣзо, которое гораздо труднѣе отдѣлится отъ королька.

Описанный способъ примѣняется также тамъ, гдѣ въ небольшихъ размѣрахъ ведется добываніе сурьмы изъ *Antimonium crudum*.

Электролитическіе методы осажденія сурьмы на практикѣ примѣненія не получили.

Раффишированіе *сурьмы-сырца* (съ 93%—97% Sb) для удаленія Fe, Cu, As, S (рѣже Pb) ведется въ тигляхъ или пламенныхъ печахъ путемъ сплавленія съ сѣрнистыми металлами (сурьмянымъ стекломъ, сѣрнистой сурьмой, глауберовой солью и углемъ) и содой, а иногда также поваренной солью. Посторонніе металлы при этомъ соединяются съ сѣрой и даютъ съ сѣрнистымъ натріемъ шлакъ; летучія хлористыя соединенія отчасти улетучиваются; свинецъ удаляется лишь съ большимъ трудомъ. Нерѣдко раффишированіе соединяютъ въ пламенной печи съ выплавкой сырца; для этого по окончаніи возстановительной плавки шлакъ выпускаютъ, придаютъ прибавки, необходимыя для раффишированія (см. выше) и продолжаютъ плавку.—Признакомъ чистоты сурьмы служитъ, лучисто-кристаллическое строеніе ея поверхности (звѣзда, *regulus antimonii stellatus*) обнаруживающееся при спокойномъ остываніи подъ шлакомъ, получаемымъ при раффишированіи. Примѣсь свинца препятствуетъ образованію «звѣзды».

В и с м у т ь.

Висмутъ извѣстенъ съ 15-го столѣтія; но добываніе его заводскимъ путемъ ведется только съ начала девятнадцатаго вѣка. Главными поставщиками этого металла являются Саксонія и Англія. 100 кгр. стоятъ около 110—120 марокъ.

Свойства и примѣненія. Висмутъ обладаетъ красновато-бѣлымъ цвѣтомъ съ сильнымъ блескомъ; онъ довольно хрупокъ. Точка плавленія его лежитъ при 260°. Благодаря низкой температурѣ плавленія висмута его употребляютъ, какъ составную часть легкоплавкихъ сплавовъ, въ которые входятъ еще олово, свинецъ и кадмій. Сплавы эти служатъ въ качествѣ припоя (1Bi, 1Pb, 1Sn), а также и для другихъ цѣлей. *Металлъ Розе* съ точкой плавленія 93,75°: 2Bi, 1Pb, 1Sn; *металлъ Вуда*—т. пл. 71°: 7—8Bi, 4Pb, 2Sn, 1—2Cd; *металлъ Липовица*—т. пл. 60°: 15Bi, 8Pb, 4Sn, 3Cd. Основная азотнокислая соль висмута примѣняется въ медицинѣ; основная хлористая соль употребляется, какъ краска и какъ туалетныя бѣлила.

Руды. *Самородный висмутъ* является наиболѣе важнымъ исходнымъ матеріаломъ для полученія металлическаго висмута; онъ встрѣчается чаще всего въ видѣ вкрапленій въ жи-

лахъ кобальтовыхъ и никкелевыхъ рудъ. *Висмутовый блескъ* (Bi_2S_3), *висмутовая охра* (Bi_2O_3) и *мьдистовисмутовый блескъ*, ($3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3$) имѣютъ лишь второстепенное значеніе. Изъ заводскихъ продуктовъ, порерабатываемыхъ на висмутъ, нѣкоторое значеніе имѣетъ висмутовый глетъ, отбираемый при требованіи свинца съ большимъ содержаніемъ висмута.

Полученіе висмута. Раньше висмутъ извлекался изъ рудъ только лишь зейгероваціемъ. Съ этой цѣлью руды нагрѣвались на зейгерномъ горнѣ или въ желѣзныхъ трубахъ. Висмутъ стекалъ изъ трубъ въ желобъ, а изъ послѣдняго въ нагрѣтый подвижной котель. Въ настоящее время на саксонскихъ шмальтовыхъ заводахъ работаютъ по другому методу: висмутовые руды всегда содержатъ мышьяковистыя соединенія никкеля и кобальта; ихъ поѣтому обжигаютъ для удаленія сѣры и части мышьяка; затѣмъ обожженный матеріалъ поступаетъ въ плавильные горшки, служащіе для изготовленія шмалты, гдѣ его проплавляютъ съ углемъ (для возстановленія), желѣзомъ (для удаленія S) и шлаками. Висмутъ при этомъ выдѣляется въ металлическомъ видѣ, Co, Ni и Fe соединяются съ мышьякомъ въ шпейзу, собирающуюся надъ висмутомъ, пустая порода переходитъ въ шлакъ. Вся расплавленная масса выливается затѣмъ въ желѣзные котлы; шпейза и шлакъ скоро застываютъ, а висмутъ по легкоплавкости своей остается жидкимъ болѣе продолжительное время, и его выпускаютъ изъ котловъ. Сѣрнистый висмутъ переводятъ въ окисъ висмута обжиганіемъ, за которымъ потомъ слѣдуетъ возстановительная плавка; иногда его разлагаютъ, сплавляя его въ необожженомъ видѣ съ желѣзомъ въ пламенныхъ печахъ. Руды, содержащія окисъ висмута, подвергаются возстановительной плавкѣ въ тигляхъ или въ пламенныхъ печахъ.

Сурьмовый висмутъ долженъ быть подвергнутъ рафинированію. Сурьму удаляютъ изъ него дразненіемъ, причемъ получается абштрихъ съ высокимъ содержаніемъ сурьмы и небольшимъ количествомъ висмута; другой способъ удаленія сурьмы состоитъ въ сплавленіи съ содой и сѣрой. Мышьякъ, особенно вредный для медицинскихъ препаратовъ, удаляется сплавленіемъ съ содой и селитрой; свинецъ извлекается сплавленіемъ съ жидкимъ натромъ и хлорокисью висмута подъ слоємъ поваренной соли.

Глетъ, содержащій 5—20% Bi (см. требованіе стр. 564) размалывается и обрабатывается соляной кислотой, разбавленной водой; обыкновенно это дѣлается въ фаянсовыхъ горшкахъ, причемъ 50 кгр. глета обрабатываются при постоянномъ перемѣшиваніи въ теченіе шести часовъ смѣсью изъ 65—70 кгр. соляной кислоты (crudum) съ 10 кгр. воды; окисъ висмута и часть окиси свинца переходятъ въ растворъ, а хлористый свинецъ и серебро остаются въ нерастворенномъ остаткѣ. Раствору даютъ отстояться, сливаютъ его въ деревянные чаны и осаждаютъ водой основной хлористый висмутъ. Чтобы совершенно освободиться отъ хлористаго свинца, основную соль висмута растворяютъ въ соляной кислотѣ и осаждаютъ вновь, затѣмъ опять растворяютъ и осаждаютъ въ третій разъ, послѣ чего осадокъ сушатъ и возстановляютъ въ желѣзныхъ тигляхъ известью и древеснымъ углемъ. Полученіе Bi изъ оловяныхъ рудъ (см. олово).

Н и к к е л ь .

Никкель сталъ извѣстнымъ въ Европѣ лишь въ срединѣ 18-го столѣтія. Въ Китаѣ сплавы изъ Ni, Cu и Zn получались еще гораздо раньше; въ 1824 впервые были получены болѣе значительныя количества этого металла. Канада и Новая Каледонія доставляютъ наибольшія количества никкелевыхъ рудъ; въ 1897 году міровая добыча металлическаго никкеля составляла 5429 тоннъ; главными поставщиками являются Германія, Франція, Англія, Сѣв.-Америк. Соед. Штаты и Канада. Въ

1874 году 1 кгр. никкеля стоилъ 3,4 марки; затѣмъ по введеніи въ обращеніе никкелевой монеты, цѣна поднялась до 24 марокъ за килограммъ и въ настоящее время она опять упала до 3,4 марки.

Свойства и примѣненіе. Никкель обладаетъ красивымъ серебристымъ цвѣтомъ съ сильнымъ блескомъ. Онъ крѣпче мѣди, одинаково съ ней тягучъ и сваривается, какъ желѣзо. Плавится Ni при 1390—1420° въ зависимости отъ количества раствореннаго углерода, попадающаго въ никкель при сухомъ способѣ полученія его. На воздухѣ никкель совсѣмъ не окисляется. Расплавленный Ni поглощаетъ большія количества газовъ, въ особенности окиси углерода; благодаря этому онъ становится пористымъ и теряетъ свою тягучесть; весьма вѣроятно, что какъ и для мѣди, содержаніе закиси никкеля въ никкелѣ вызываетъ уменьшеніе его крѣпости и ковкости. Небольшая прибавка магнія, окисляющагося насчетъ растворенныхъ окисловъ, возвращаетъ никкелю его достоинства. Сѣра и мышьякъ дѣлаютъ никкель хрупкимъ. Никкель находитъ себѣ примѣненіе главнымъ образомъ въ сплавахъ. Сплавъ Ni съ Cu служитъ въ Западной Европѣ для чеканки мелкой размѣнной монеты; нѣмецкія никкелевыя монеты содержатъ 25%Ni и 75%Cu.

Въ послѣднее время стали готовить *никкелевую сталь*, отличающуюся отъ обыкновенной стали своей большой крѣпостью. *Нейзилльбергъ* (аргентанъ, альфенидъ, китайское серебро, пакфонгъ) содержатъ, какъ единственныя составныя части—никкель, мѣдь и цинкъ, причемъ на никкель приходится 15—25 частей, на мѣдь 50—70 и на цинкъ 20—40 частей; сплавъ этотъ идетъ для отливокъ, хорошо вальцуется и тянется въ проволоку. Способность давать отливки повышается прибавленіемъ небольшихъ количествъ Pb, Sn и Cd. Никкелемъ покрываютъ предметы изъ другихъ металловъ (гальваническимъ путемъ или свариваніемъ); въ послѣднее время стали изготовлять никкелевыя тигли и чашки для лабораторныхъ цѣлей.

Никкелевыя руды: *Красный никкелевый колчеданъ* (NiAs съ 43,5%Ni), *бѣлый никкелевый колчеданъ* (NiAs₂ съ 28,2%Ni); *желтый никкелевый колчеданъ*, *волосистый колчеданъ* (NiS съ 64,5%Ni), *ульманнитъ* и *герсдорфитъ* (NiSbS и NiAsS), различные силикаты никкеля, вродѣ *тарнерита* NiMgSiO₃ + аq съ 9—20%Ni и т. п.), пириты, магнитные и мышьяковые колчеданы, содержащіе никкель. Всѣ руды никкеля содержатъ вмѣстѣ съ тѣмъ большія или меньшія количества Co, Fe и Cu. Изъ заводскихъ продуктовъ, перерабатываемыхъ на никкель, наибольшее значеніе имѣютъ шпейзы (соединенія мышьяка съ Ni, Co, Fe и Cu).

Полученіе никкеля. Руды, содержащія сѣрнистыя соединенія никкеля, проплавляются на штейнѣ для концентраціи никкеля и удаленія другихъ металловъ шлакованіемъ; мышьяковистыя руды съ той же цѣлью превращаютъ въ шпейзу. Штейны и шпейзы затѣмъ передѣлываются на никкель сухимъ или мокрымъ путемъ; никкель, полученный мокрымъ путемъ, отличается своей чистотой. Силикаты никкеля прямо переплавляются на сырой никкель. Послѣдній затѣмъ подвергается рафинированію; для этой цѣли особенно пригоденъ электролизъ.

Полученіе никкелеваго штейна. Исходнымъ матеріаломъ для этого процесса служатъ пириты и магнетопириты, содержащіе Ni; плавка на штейнѣ ведется подобно тому, какъ при добычаніи мѣднаго штейна изъ сѣрнистыхъ мѣдныхъ рудъ (см. стр. 653 и слѣд.). Сначала ведутъ неполное обжиганіе рудъ въ кучахъ или стойлахъ, рѣже въ кильнахъ и другихъ печахъ, для полученія смѣси сульфидовъ, сульфатовъ и окисловъ Fe, Ni, Co и Cu. Затѣмъ эта смѣсь подвергается растворяющей плавкѣ съ послѣдующимъ осажденіемъ въ шахтныхъ печахъ при помощи кокса и подходящихъ флюсовъ. Часть желѣза и кобальтъ переходятъ въ шлакъ, осталъная часть желѣза даетъ съ сѣрой штейнъ, вбирающій большую часть никкеля и часть мѣди изъ завалки.

Плавка рожтейна производится въ низкихъ печахъ, въ 1,5—4,5 метра вышины. такъ какъ въ высокихъ печахъ легко могли бы образоваться настыви, не плавящіяся при сравнительно низкой температурѣ этихъ печей и потому могущія заполнить собой печь. Рожтейнъ содержитъ 4—20%Ni, 4—21%Cu, 35—55%Fe; его обжигаютъ и затѣмъ сокращаютъ въ пламенныхъ или шахтныхъ печахъ съ прибавкой кварца и извести (дающими съ закисью желѣза легкоплавкій шлакъ), чѣмъ доводятъ содержаніе никкеля въ немъ до 24—45%. Обжиганіе и сокращеніе этого штейна, смотря по обстоятельствамъ, повторяется нѣсколько разъ. Послѣ сократительной плавки нерѣдко штейнъ подвергаютъ рафинированію продуваніемъ. Производится это продуваніе на небольшихъ гармахерскихъ горнахъ (рис. 220 стр. 522). Штейнъ, въ видѣ большихъ караваевъ, забрасывается въ горнъ, гдѣ онъ плавится съ коксомъ; расплавленный штейнъ затѣмъ подвергается дѣйствию вдуваемого воздуха; FeS окисляется въ закись желѣза, образующую шлакъ съ коксовой золой и футеровкой горна; содержаніе желѣза въ штейнѣ понижается до 6—10%. Сѣрнистый никкель почти не претерпѣваетъ измѣненій; образующаяся же NiO вступаетъ въ обмѣнное разложеніе съ FeS, что ведетъ къ образованию NiS и FeO. Бессемерованіе въ ретортахъ для удаленія Fe также дало удовлетворительные результаты, но металлическій никкель не получается бессемерованіемъ, такъ какъ NiS съ NiO не восстанавливается до металлическаго Ni и окисленіе NiS происходитъ съ незначительнымъ выдѣленіемъ тепла, недостаточнымъ для поддержанія содержимаго реторты въ жидкомъ видѣ. На нѣкоторыхъ заводахъ желѣзо переводятъ цѣликомъ въ шлакъ, сплавляя штейнъ въ пламенной печи съ кварцемъ и баритомъ. Кремневая кислота вытѣсняетъ сѣрную кислоту изъ барита: H₂SO₄ разлагается отъ высокой температуры на сѣрнистую кислоту и кислородъ; отъ дѣйствія послѣдняго сѣрное желѣзо переходитъ въ закись желѣза, дающую съ окисью барія и кремневой кислотой легкоплавкій шлакъ. Окислившійся NiS восстанавливается неразложившимся еще сѣрнистымъ желѣзомъ.

Если руды очень богаты мѣдью (какъ напр. въ Канадѣ), то при описанныхъ выше работахъ получается штейнъ съ высокимъ содержаніемъ мѣди, напр. въ Канадѣ 43,5%Cu, 40%Ni, 0,3%Fe, 13,5%S. Чтобы извлечь изъ него мѣдь, штейнъ сплавляютъ съ сѣрнокислымъ натріемъ и углемъ въ шахтовой печи. При этомъ образуется сѣрнистый натрій, дающій съ сѣрными мѣдью и желѣзомъ жидкій шлакъ, очень бѣдный никкелемъ между тѣмъ какъ почти весь никкель концентрируется въ богатый штейнъ; этотъ послѣдній, будучи тяжеле перваго, легко отъ него отдѣляется. Повторяя такую плавку можно получить почти чистый сѣрнистый никкель.

При не высокомъ содержаніи мѣди поступаютъ слѣдующимъ образомъ: сначала продуваніемъ по возможности удаляютъ все желѣзо, затѣмъ руду подвергаютъ хлорирующему обжиганію и выщелачиваютъ водой хлорную мѣдь. Выщелоченный матеріалъ проплавляютъ на штейнъ съ сѣрнистымъ натріемъ, пескомъ и древеснымъ углемъ.

Полученіе никкелевой шпейзы. Руды, содержащія никкель въ соединеніи съ мышьякомъ, проплавляются на шпейзу; если притомъ въ нихъ содержалась сѣра или имѣлся избытокъ мышьяка (т. е. больше, чѣмъ его нужно для образованія Ni₃As), то руды предварительно обжигаются. Обоженные руды подвергаются восстановительной плавкѣ съ шлакообразователями (кварцемъ, известью и т. п.) въ шахтовой печи. Желѣзо переходитъ въ шлакъ, никкель же нѣтъ, пока количество мышьяка доста-

точно для образования Ni, As. Чтобы не дать мѣди перейти въ шпейзу, въ печь прибавляютъ сѣрнистые флюсы, чтобы получить штейнъ, растворяющій мѣдь; штейнъ этотъ вбираетъ также немного никкеля и кобальта, послѣдняго больше, чѣмъ перваго. Шпейзы, полученныя такимъ путемъ или отъ другихъ процессовъ (см. свинець), еще слишкомъ бѣдны никкелемъ; поэтому ихъ подвергаютъ концентраціи. Это достигается повторнымъ обжиганіемъ съ послѣдующей плавкой въ пламенныхъ или шахтовыхъ печахъ (какъ и при концентраціи штейна), или же продуваніемъ (пропускаютъ струю воздуха надъ шпейзой, расплавленную въ горнѣ; желѣзо съ большими количествами кобальта и никкеля переходитъ въ шлакъ въ видѣ основной мышьяковистой соли); иногда концентрируемая шпейза сплавляется съ кварцомъ и баритомъ, благодаря чему получается штейнъ, растворяющій всю мѣдь.

Сокращенные шпейзы и штейны (содержащіе Ni, Co, Fe, Cu, Pb, Bi, As, S) затѣмъ переводятся въ закисъ никкеля (въ присутствіи мѣди, послѣдняя также переходитъ къ закиси никкеля). Это достигается сухимъ путемъ помощью сильнаго окислительнаго обжиганія. Послѣдніе слѣды сѣры и мышьяка извлекаются въ видѣ сѣрнокислаго или мышьяковокислаго натрія сплавленіемъ съ содой и селитрой. Мокрые способы сильно видоизмѣняются въ зависимости отъ различія въ составѣ обрабатываемыхъ шпейзъ и штейновъ; непосредственное раствореніе въ кислотахъ примѣняется рѣдко, обыкновенно же сначала удаляютъ обжиганіемъ большую часть As и S, а затѣмъ обрабатываютъ обожженный матеріалъ соляной или сѣрной кислотой.

Изъ полученнаго раствора осаждаютъ Cu, Pb, Bi сѣрководородомъ или сѣрнистымъ баріемъ; затѣмъ окисляютъ Fe хлоромъ или хлорной известью безъ нагреванія (избытокъ хлорной извести ведетъ къ осажденію гидрата окиси кобальта) и осаждаютъ его углекислымъ кальціемъ (мраморомъ); вмѣстѣ съ тѣмъ мышьяковая кислота осаждается въ видѣ мышьяковокислаго желѣза или, если въ растворѣ была сѣрная кислота, то садится сѣрнокислый кальцій. Осторожнымъ прибавленіемъ раствора хлорной извести къ подогрѣтому среднему раствору удается осадить изъ него кобальтъ въ видѣ окиси его и, наконецъ, содой и известью осаждается гидратъ закиси никкеля. Прокаливаніемъ послѣдній переводятъ въ трудно растворимое состояніе и освобождаютъ его отъ примѣшаннаго къ нему гипса и извести; для этого извлекаютъ известь соляной кислотой, а гипсъ переводятъ сперва въ углекислую соль кипяченіемъ съ содой и получающійся такимъ образомъ углекислый кальцій выщелачиваютъ соляной кислотой.

Закисъ никкеля нужно затѣмъ возстановить до металла. Никкель никогда не получается въ расплавленномъ видѣ; если закисъ никкеля смѣшать съ древесноугольнымъ порошкомъ и, плотно утрамбовавши эту смѣсь въ тигль, прокалить ее, то никкель получается въ видѣ порошка; чтобы придать никкелю видъ кубиковъ, поступаютъ такъ: закисъ никкеля замѣшиваютъ съ какимъ либо углеродистымъ веществомъ, вроде патоки, тростниковаго сахара или хлѣбнаго тѣста; затѣмъ изъ этой массы формуютъ кубики съ ребромъ въ 1—3 сантиметра длины, которые послѣ сушки подвергаются прокаливанію въ тигляхъ или трубчатыхъ печахъ, допускающихъ непрерывное производство. При высокомъ содержаніи мѣди въ закиси никкеля, мѣдь переходитъ и въ возстановленный никкель, образуя съ нимъ сплавъ. Благодаря прокаливанію съ углемъ кубиковый никкель всегда содержитъ нѣкоторое количество углерода; количество послѣдняго можетъ дойти до 2⁰/₀.

Для полученія никкеля изъ гарньерита и другихъ силикатовъ никкеля, руду плавятъ съ коксомъ, прибавляя плавиковога шпата, соды, марганцовыхъ рудъ и т. д. и вдувая воздухъ нагрѣтый до 400°. Такимъ путемъ получается сырое никкелевое желѣзо, содержащее 60—75⁰/₀Ni, 23—33⁰/₀Fe и 4⁰/₀C. Этотъ феррониккель обезуглероживаютъ въ мартеновскихъ печахъ на поду изъ закиси никкеля, причеъ Si, Fe и Mn переходятъ въ шлакъ;

подъ конецъ плавки придаютъ нѣкоторое количество никкеля съ высокимъ содержаніемъ марганца для удаленія избытка кислорода.

Интересенъ методъ полученія никкеля, предложенный Мондомъ и Мангеромъ. Никкелевыя руды обжигаются и затѣмъ восстанавливаются; черезъ подготовленную этимъ путемъ руду пропускаютъ окись углерода при нагрѣваніи не выше 100°C ; при этомъ образуется тетра-карбониль никкеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$, разлагающійся при нагрѣваніи до 180° , на чистый никкель и CO .

Электролитическимъ путемъ въ настоящее время никкель получаютъ вполне удовлетворительныхъ качествъ; производство его этимъ способомъ уже ведется на нѣкоторыхъ заводахъ. Подробности этихъ методовъ, дающихъ металлъ съ 99,0—99,5 Ni, составляютъ тайну заводовъ, его добывающихъ.

А л ю м и н і й .

Алюминій былъ впервые полученъ Велеромъ въ 1828 году, который получилъ его восстановленіемъ хлористаго алюминія натріемъ сначала въ видѣ сѣраго порошка, а въ 1845 году—въ видѣ сплавленныхъ шариковъ. Сентъ Клеръ Девилю сталъ получать алюминій въ большихъ количествахъ и выставилъ въ 1855 году въ Парижѣ первые образцы «серебра изъ глины». Наполеонъ III, сильно интересовавшійся опытами Велера, далъ Девилю средства, необходимыя для его изысканій.

Превосходныя качества алюминія сразу же предвѣщали ему широкое практическое значеніе; теперь, когда цѣна килограмма алюминія понизилась до 2,1 марокъ, ожиданія эти можно считать вполне осуществленными. Въ 1855 году 1 кгр. алюминія стоилъ 1000 марокъ, въ 1866—70 марокъ, въ настоящее время 2,1 марки, и пѣтъ ничего невѣроятнаго въ томъ, что цѣна его еще понизится.

Большая часть всего добываемаго алюминія доставляется Акціонернымъ Обществомъ производства алюминія въ Нейгаузенѣ (Швейцарія), пользующимся силой паденія воды Рейнскаго водопада; въ 1897 году это общество доставило 800,000 кгр., а въ 1890 всего лишь 40,500 кгр. Мировая добыча алюминія составляла въ 1885 году 13,300 кгр., въ 1891—333,300 кгр., въ 1897—3,394.388 кгр. и въ настоящее время она все возрастаетъ.

Свойства и примѣненіе. Алюминій обладаетъ бѣлымъ цвѣтомъ, похожимъ на цвѣтъ олова; сильнымъ блескомъ и пріятнымъ звономъ; въ обработанномъ видѣ онъ по крѣпости подходитъ близко къ цинку; твердость его лежитъ посрединѣ между твердостью Zn и Sn. Плавится алюминій при 700° ; по тягучести онъ близокъ къ серебру. Замѣчательнымъ свойствомъ алюминія является его удѣльный вѣсъ, равный лишь 2,6—2,7, т. е. вдвое меньшій, чѣмъ удѣльный вѣсъ желѣза. Онъ очень мало измѣняется при обыкновенной температурѣ какъ въ сухомъ, такъ и въ сыромъ воздухѣ; но особенное значеніе имѣетъ отношеніе алюминія къ окисламъ тяжелыхъ металловъ при температурахъ, лежащихъ выше краснаго каленія; при этихъ температурахъ алюминій энергично отнимаетъ кислородъ у указанныхъ окисловъ. Поэтому онъ оказался въ высшей степени пригоднымъ для рафинированія тяжелыхъ металловъ. Значительная часть добываемаго алюминія идетъ для нуждъ сталелитейныхъ заводовъ. Обширное примѣненіе нашель алюминій также и для изготовленія научныхъ приборовъ и, вообще, разныхъ издѣлій для обиходной жизни; онъ является также матеріаломъ для производства изящныхъ издѣлій и, въ будущемъ, навѣрное, найдетъ себѣ еще новыя примѣненія. Для построекъ тяжеловѣсныхъ, массивныхъ алюминій наврядъ ли оправдаетъ

надежды, возлагавшіяся на него, и едва-ли когда окажется столь же пригоднымъ, какъ другіе металлы, въ особенности желѣзо, такъ какъ послѣднее всегда будетъ несравненно дешевле алюминія.

Не меньшими, если не высшими, достоинствами обладаютъ и сплавы алюминія—алюминіевая бронза и алюминіевая латунь. Алюминіевая бронза съ 5—8%Al обладаетъ красивымъ золотистымъ цвѣтомъ, значительнымъ блескомъ и звонкостью и отличается своими выдающимися механическими свойствами.

Исходнымъ матеріаломъ для получения алюминія служатъ: *бокситъ* (гидратъ окиси алюминія съ 60%Al₂O₃, 25%Fe₂O₃, 3%SiO₂, 12%Н₂O); *криолитъ*—Na₃AlF₆; *корундъ*—Al₂O₃ и чистыя *глины*. Бокситъ подвергается прокаливанию съ содой въ пламенныхъ печахъ; при этомъ образуется растворимый въ водѣ алюминатъ натрія, изъ котораго пропусканіемъ СО₂ получаютъ гидратъ окиси алюминія; послѣдній переводятъ въ глиноземъ прокаливаніемъ ср. стр. 133.

Еще недавно весь алюминій получали возстановленіемъ помощью натрія двойной соли хлористаго алюминія съ хлористымъ натріемъ, или криолита въ смѣси съ поваренной солью; этотъ способъ долженъ былъ уступить мѣсто методу Геру, помощью котораго получение алюминія сдѣлалось гораздо болѣе дешевымъ. Методъ Геру основанъ на томъ фактѣ, что электрическій токъ сначала плавить глиноземъ, а затѣмъ разлагаетъ его на алюминій и кислородъ: кислородъ сжигаетъ угольный анодъ въ окись углерода, алюминій даетъ сплавъ съ мѣднымъ катодомъ. Плавленіе и разложеніе глинозема происходитъ въ особомъ приемникѣ рис. 249.

Ящикъ *E*, лежащій на изолирующей подставкѣ сдѣланъ изъ желѣза (хорошо проводящаго токъ) или изъ другого металла; онъ обложенъ изнутри толстыми угольными пластинами *K*; многочисленные мѣдные штифты *N*, вдѣланные въ ящикъ, соединены съ отрицательнымъ полюсомъ. Въ одной стѣнкѣ ящика находится выпускное отверстіе *A*, закрытое угольнымъ штифтомъ. Анодъ *P* состоитъ изъ пучка угольныхъ пластинъ, связанныхъ сверху и по срединѣ рамой; верхняя переკладина рамы снабжена ушкомъ для цѣпи, помощью которой возможно опускать и поднимать по желанію весь анодъ, средняя переკладина рамы соединена съ положительнымъ полюсомъ. Ящикъ сверху закрывается графитовыми дощечками *G*, снабженными отверстіями *L* для загрузки матеріала и для выхода газовъ, развивающихся при процессѣ. Щель между графитовой крышкой и краемъ ящика *E* заполняется тщательно древесноугольнымъ порошкомъ *H*.

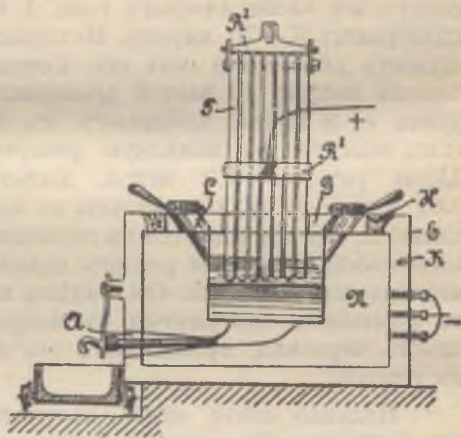


Рис. 249.

Электролизъ глинозема производится слѣдующимъ образомъ. Сначала въ ящикахъ плавятъ электрическимъ токомъ мѣдь, служащую отрицательнымъ полюсомъ; затѣмъ уже вводятъ глиноземъ, который также плавится отъ дѣйствія тока и въ жидкомъ видѣ начинаетъ проводить токъ. Анодъ затѣмъ устанавливаютъ нѣсколько выше, токъ проходитъ только черезъ глиноземъ и разлагаетъ его. Алюминій сплавляется съ мѣдью,

а свободный кислородъ сжигаетъ уголь въ окись углерода, улетающую черезъ свободныя отдушины. Полученная такимъ путемъ алюминіевая бронза выпускается въ форму черезъ отверстіе А. По мѣрѣ израсходования мѣди и глинозема, въ ящики вводятся новыя количества этихъ веществъ. Работа эта ведется съ плотностью тока въ 7000 амперъ на 1 квадратный метръ поверхности катода.

Полученіе металлическаго алюминія производится въ подобныхъ же аппаратахъ. Электролизу подвергаютъ расплавленные токомъ растворы глинозема въ криолитѣ или въ галоидныхъ соляхъ щелочей и щелочныхъ земель; соответственно съ этимъ мѣняется матеріалъ для катода и пускаютъ болѣе сильный токъ.

Старый методъ полученія сплавовъ алюминія съ мѣдью, предложенный братьями Коуельсъ (Cowles), теперь совершенно оставленъ, онъ сильно отличается отъ описаннаго выше. Въ процессѣ Геру расплавленный глиноземъ разлагается токомъ; въ процессѣ же Коуельсъ мы имѣемъ дѣло съ химическимъ возстановленіемъ глинозема углемъ и мѣдью, благодаря высокой температурѣ, развиваемой токомъ.

Натрій и калий.

Дэви первый выдѣлилъ эти металлы изъ гидратовъ окисей ихъ, дѣйствіемъ электрическаго тока. 1 килограммъ Na стоитъ 4 марки, а 1 килограммъ K—70 марокъ. Исходнымъ матеріаломъ для полученія натрія служитъ углекислая соль его. Готовятъ тѣсную смѣсь изъ 30 частей углекислаго натрія, 13 частей древеснаго угля и 5 частей мѣла, кальцинируютъ ее и плотно набиваютъ въ бумажные патроны; патроны эти затѣмъ вносятся въ желѣзную реторту, раскаленную въ пламенной печи. Длина реторты—1,2 метра, діаметръ ея 0,14 метра, толщина стѣнокъ 0,01 метра. Желѣзныя реторты не подвержены непосредственному дѣйствію пламени: онѣ помѣщаются въ глиняныхъ трубахъ и промежутки заполняются шамотомъ. Закрытыя реторты накаливаются до бѣла; при этомъ сначала наблюдается выдѣленіе CO, затѣмъ появляются пары натрія, улавливаемые въ приемникъ, завернутый въ мокрыя тряпки. Натрій сплавляютъ подъ слоемъ керосина, прожимаютъ его въ полотняныхъ мѣшкахъ и отливаютъ въ слитки.

Недавно стали опять получать натрій электролизомъ сплавленной ѣдкой щелочи (по способу Дэви).

Катнеръ возстановляетъ гидратъ окиси натрія карбидомъ желѣза FeC₂; возстановленіе ведется въ большихъ стальныхъ сосудахъ, стоящихъ по 20 въ одной печи съ генераторной топкой. Карбидъ получается нагрѣваніемъ смолы со стальными опилками $6\text{NaOH} + \text{FeC}_2 = 2\text{Na} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H} + \text{Fe}$. Нетто также возстановляетъ гидратъ окиси натрія углемъ; реакцію въ этомъ случаѣ можно изобразить такъ: $4\text{NaOH} + 2\text{C} = 2\text{Na} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H} + \text{CO}$. Самый методъ состоитъ въ томъ, что возстановляемый ѣдкій натръ непрерывно втекаетъ въ разогрѣтую реторту, наполненную кусками угля.

Калий получается изъ углекислаго калия аналогично натрію. При этомъ всегда образуется крайне взрывчатый K₆C₆O₆, что уменьшаетъ сильно выходъ металлическаго калия и дѣлаетъ послѣдній дорогимъ.

Магній.

Бунзенъ получилъ магній въ 1852 году электролизомъ сплавленнаго хлористаго магнія. Одинъ килограммъ магнія стоитъ 25 марокъ; примѣненіе себѣ онъ нашелъ въ technikѣ освѣщенія. Магній получается изъ двойной

соли, карналлита ($\text{KMgCl}_3 + 6\text{H}^2\text{O}$) по тому же способу, какимъ раньше получали алюминій; къ 10 вѣсовымъ частямъ расплавленнаго карналлита прибавляютъ 1 вѣсовую часть натрія и 1 вѣсовую часть толченаго плавиковога шпата. Возстановленіе ведется въ раскаленныхъ до красна тигляхъ при постоянномъ размѣшиваніи всей массы. Выходъ металла равенъ 75—80% теоретическаго количества; изъ шлака получаютъ магнезійный порошокъ. Полученный такимъ путемъ магнезій перегоняютъ въ струѣ индифферентнаго газа (Н, свѣтільнаго газа); другой способъ рафинированія состоитъ въ сплавленіи съ MgCl_2 и NaCl .

Недавно былъ предложенъ Гретцелемъ способъ разложенія карналлита электролизомъ; для этого карналлитъ сплавляется въ желѣзномъ тиглѣ, служащемъ катодомъ; анодомъ служитъ угольная пыль, заключенная въ фарфоровую трубку. Кромѣ того необходимо отводить въ сторону выдѣляющійся хлоръ и съ другой стороны дать притокъ индифферентныхъ газовъ (свѣтільнаго газа, азота), такъ какъ иначе образующійся магнезій можетъ воспламениться.



Указатель.

- А.**
- Абиетиновая кислота 291.
Абсорберъ 84, 85.
Абсорбционная машина холо-
дильная 34.
Абштрихъ 548—550.
Авантуринъ 210.
Авиньонскія зерна 334.
Автоматъ газовый 246.
Агар-агаръ 402.
Адгезія 369.
Адсорбція 369.
Азобензолъ 346.
Азопигменты 336, 337, 345—
351, 381, 387.
Азотная кислота 48, 105—108,
511.
Азотъ 139, 146, 264.
Азуригъ 551.
Акажинъ 252.
Аккумуляторъ 320.
Аконитовая кислота 414.
Акридинъ 258.
Алебастръ 184.
Ализариновое масло 377.
Ализаринъ 333, 336, 353,
354, 375.
" бордо 355, 375.
" голубой 355, 375.
" гранатовый 355.
" индиговосиній 355,
375.
" оранжевый 355, 375.
" ціанинъ 355, 375,
378.
Ализарины кислотные 355.
Алкалоиды трупные 474.
Алколометрия 499.
Алкоголь 470, 496—513.
Алмазь искусственный 204.
Алудели 581.
Алюминаты натрія 133, 134.
Алюминій 540, 596, 598.
" азотнокислый 134.
" для рафинирования
596.
- Алюминій окисъ 131.
" полученіе 597, 598.
" роданистый 134, 376.
" сплавы 597.
" сѣрнокислый 130,
132, 369, 375.
" уксуснокислый 133,
369, 375.
" хлористый 134, 597.
Алюнитъ 131.
Алый 350.
" бибрихскій 350.
" кроцеиновый 350, 373.
Альбуминъ 304, 468.
" кровяной 387.
Альбумозы 468.
Альдегидоспирты 403.
Альдегидъ 291, 512.
" бензойный 342.
Альдозы 403.
Альканна 334.
Альканнинъ 334.
Алькаразасъ 231.
Альпага 364.
Альфа 460.
Альфенидъ 593.
Аяфрейныя работы 186.
Амальгама 566—568, 579.
" золотая 571.
" олова 579.
" перегонка ея 568.
" серебряная 560, 565
—568.
Амальгамация 522, 565—568.
" въ бочкахъ 568.
" въ горячихъ ко-
тлахъ 566.
" въ кучахъ 566.
" въ мельницахъ
566.
" въ сквородахъ
567.
" улучшенная ти-
на 568.
Аметистъ искусственный 209.
Амидазобензолъ 346, 347.
- Амидоализаринъ 355.
Амидобензойная кислота 358.
Амидобензолъ 337.
Амидоафтолсульфоокислота G
352.
Амидоафтолдисульфокислота
H 352.
Амидофенетолъ 517.
Амидофеноль 345.
Амило (способъ винокуренія)
505.
Амилодекстринъ 487.
Амиоmyses Rouxii 475.
Аминовыя основанія 480.
Амины 346.
Амміакъ 31, 83, 87, 139, 239,
243, 258, 264—268.
" ѣдкій 267.
Амміачная машина 33.
Аммоній роданистый 268.
" , соли 265, 267.
" сѣрнокислый 88, 146,
265, 267.
" углекислый 82, 87,
267.
" фосфорнокислый 267.
" хлористый 267.
Амперъ 123.
Анализъ глины рациональный
216.
Англезитъ 545.
Ангобажъ 231.
Андалузитъ 215.
Анизидинъ 381.
Анилиновое масло „красное“
338.
Анилиновое масло „синее“
342.
Анилинфіолетъ 340.
Анилинъ 258, 335, 337, 338,
350.
Анилинъ черный 337, 361.
Антимонитъ 590.
Антисептины 262.
Антитоксины 474.
Антихлоръ 47, 81.

- Антрагаллоль 354, 375.
 Антраниловая кислота 358.
 Антрапурпуринъ 354, 374.
 Антрахинонъ 345, 353.
 Антраценъ 258, 336, 353.
 Антрацитовый уголь 12, 14.
 Апатитъ 142.
 Аппаратъ выпарной многокорпусный 126, 430.
 „ „ перегонный 260, 508—511.
 „ „ Грюнеберга Блума 266.
 „ „ Лоренца 142.
 „ „ перегонный Ильгеса 511, 513.
 „ „ Подевила 148.
 „ „ Фельдманна 266.
 Аппретура тканей 388.
 Арабиновая кислота 414.
 Арабиноза 406.
 Арахидоновая кислота 301.
 Аргентанъ 593.
 Аргентитъ 560.
 Ареометръ Боме 43.
 „ „ Траллеса 499.
 Арракъ 498, 505.
 Аррастра 566.
 Арсорутъ 454.
 Аскоспоры 470.
 Аспарагиновая кислота 468.
 Аспаргинъ 414, 419, 439.
 Aspergillus glaucus 475.
 „ niger 475.
 „ Oryzae 475, 495, 505.
 Ассимиляция 139.
 Асфальтъ 258, 284.
 Атакамитъ 551.
 Аттенуация 493.
 Аураминъ 343, 371, 372.
 Ауриптикарбоновая кислота 343.
 Ауринъ 343.
 Аурипигментъ 588.
 Аффинация 575.
 Ахродекстринъ 449, 455.
 Ахроматизмъ 205.
 Ацеталь 480.
 Ацетилень 149, 239, 252, 253, 498.
 Ацетонъ 162, 290.
- Б.**
- Бактериальные нити 474.
 Бактерии 468, 473.
 „ „ клубеньковыя 475.
 „ „ маслянокислаго брожения 503.
 „ „ молочного брожения 474, 503.
 „ „ нитрифицирующія 475.
 „ „ почвенныя 474.
 „ „ укусыя 473, 474.
 Bacterium aceti 473, 474.
 „ „ clostridium butyricum 405.
 Bacterium lactici 405.
 „ „ Pasteriani 474.
 Баллингъ 502.
 Баллиститъ 150, 152, 163.
 Ваночка 200.
 Варбанъ моченный 501.
 Варбарисовый корень 335.
 Варботинъ 225.
 Барда 497, 510, 513.
 Барилья 63.
 Баритъ ѳдкій 112.
 Барий азотнокислый 112.
 „ „ перекись 31, 112, 366.
 „ „ сѣрноокислый 112.
 „ „ углекислый 112.
 „ „ хлористый 111.
 „ „ щавиственный 265.
 Барка гарансинная 377.
 Барка красильная 370.
 Баррель 273.
 Бастоза 364.
 Бататъ 498.
 Bacillus acidi lactici 473, 474.
 „ „ amylobacter 474.
 „ „ butyricus 474.
 „ „ cyanogenus 475.
 „ „ prodigiosus 475.
 Бациллы 473.
 Башня Гей-Люссака 49, 50.
 „ „ Гловера 49.
 „ „ плитчатая 50, 70.
 Бездымный порохъ 162.
 „ „ „ зернистый 164.
 Безопасныя взрывчатые вещества 166.
 „ „ спички 167.
 Бенгальскій розовый 344.
 Бензалхлоридъ 342.
 Бензидинъ 351, 352.
 Бензилѳioletъ 341.
 Бензинъ 260, 274, 276, 296.
 Бензойная кислота 342.
 Бензойный альдегидъ 342.
 Бензолъ 239, 256, 258, 260, 335.
 Бензопурпуринъ 352, 373.
 Верберинъ 335.
 Береза 460.
 Берлинская лазурь 245, 268, 270, 381, 382.
 Вертоллетова соль 120.
 Вертьеритъ 590.
 Вессемерованіе 540—542.
 „ „ мѣди 554.
 „ „ никелеваго рoштейна 594.
 „ „ основной спoсобъ 542.
 Бетаинъ 414, 439.
 Бетонъ 181.
 Бикарбонаты щел. земель 370.
 Бикарбонатъ 78, 89.
 Биксинъ 335.
 Биротация 404, 455.
 Бисквитъ 222, 227.
 Бистръ кассельскій 332.
 „ „ кельнскій 333.
 Бистръ марганцовый 381.
 Бланжа 381, 387.
 Влейштейнъ 547—549, 578.
 Блескъ висмутовый 592.
 „ „ желѣзный 531.
 „ „ мѣдистовисмутовый 592.
 „ „ мѣдный 551.
 „ „ свинцовый 519, 545, 546.
 „ „ серебряный черный 560.
 „ „ сурьмяный 590.
 Бликованіе серебра 564.
 Бобовая руда 531.
 Бобовыя растенія 139, 140.
 Бодуена реакція 300.
 Воксигъ 132, 215, 597.
 Волванки чугуна 534.
 Волюсъ 330.
 Бомба калориметрическая 8.
 Боме 43.
 Борацитъ 91, 111.
 Бордо 350.
 Борная кислота 204, 470, 479.
 Борокальцитъ 111.
 Боронатрокальцитъ 111.
 Bottom 554.
 Бражка 508, 510.
 Бразилеинъ 333.
 Бразилинъ 333.
 Бразильское дерево 333.
 Бразильское дерево желтое 334, 374, 378.
 Брассидиновая кислота 293.
 Бризантность 131.
 Брикеты 15, 264.
 Бриксы 502.
 Броженіе 405, 466—517.
 „ „ вина 476.
 „ „ второе 492.
 „ „ главное 477, 492.
 „ „ затора 502.
 „ „ маслянокислое 474.
 „ „ молочнокислое 405, 474.
 „ „ пива верховое 492, 494.
 „ „ „ низовое 492.
 „ „ слизистое 405, 474.
 „ „ спиртовое 403, 468.
 „ „ , теорія 469.
 „ „ , теорія энзиматическая 469.
 „ „ тихое 477.
 „ „ укусноокислое 474.
 Бромаргиритъ 560.
 Бромъ 98, 129.
 Бронза 551.
 „ „ алюминіевая 461, 551, 597.
 „ „ для художеств. литья 551.
 „ „ колокольная 551.
 „ „ марганцовая 551.
 „ „ машинная 551.
 „ „ монетная 551.
 „ „ пушечная 551.

- Бронза фосфорная 461, 551.
 Букетъ вина 476, 477.
 Букъ 460.
 Бумага газетная 459.
 „ пергаментная 464.
 „ писчая 463.
 Бура 111.
 Бурая стеклянная голова 531.
 Бурнонитъ 551.
 Бурты 103.
 Бурый желѣзнякъ 519, 531.
 „ уголь 12.
 Бусы стекляныя 212.
 Бутиленгликоль 469.
 Бутылка винная 200.
 Бученіе 366.
 Бучильныя жидкости 474.
 Бѣгуны 77, 154.
 Бѣленіе луговое 365.
 „ перекисью водорода 366.
 „ сѣрнистой кислотой 366.
 „ тканей 365.
 „ хлопка 366.
 „ хлорной известью 365.
 „ шелка 365, 366.
 „ шерсти 366.
 „ электролитическое 129
 Бѣлила баритовыя 329.
 „ вѣнскія 328.
 „ кельнскія 328.
 „ литопонъ 112.
 „ магдебургскія 328.
 „ свинцовыя 129, 302, 328.
 „ цинковыя 329, 387.
 Бѣлильныя растворы путемъ электролиза 128.
 Бѣлковыя вещества 304.
 Бѣлокъ 477.
 „ яичный 387.
- В.**
- Вагранки 534.
 Вазелинъ 278.
 Вайда 356.
 Валентинитъ 590.
 Ванилинъ 313.
 Вакуа 264.
 Вакуумаппараты 431, 481.
 Валонія 394.
 Вальволинъ 278.
 Ванадій хлористый 381.
 Варекъ 109.
 Варка пивнаго сусла 490.
 „ стекла 196.
 Варочный котель (пиво) 490.
 Вата 159.
 Вау 335.
 Веретено 177.
 Веркблей 546, 549, 561, 562.
 „ рафинированный 550.
 Верхнякъ 177.
 Вестфалитъ 166.
- Вещества взрывчатыя 149.
 „ „ безопасныя 166.
 „ „ бризантныя 151.
 „ „ волокнистыя 361—365.
 „ „ горючія 11—30.
 „ „ дубильныя 393, 394.
 „ „ красящія 325—361.
 „ „ смазочныя 277, 278.
 Взрывъ, температура 150.
 Виллемитъ 583.
 Вина крѣпкія 476.
 Винная кислота 414, 471, 480, 481.
 Винный камень 375, 480, 481.
 Вино 475—481.
 „ „ болѣзни—а 477.
 „ „ букетъ его 476, 477.
 „ бѣлое 476.
 „ „ выдержка—а 477.
 „ „ галлизированное 478, 481.
 „ „ десертное 479.
 „ „ изюмное 479.
 „ „ красное 476.
 „ „ ликерное 479.
 „ „ мальтонное 481.
 „ „ медицинское 479.
 „ „ ожиреніе—а 477.
 „ „ освѣтленіе—а 477.
 „ „ пальмовое 481.
 „ „ , переливаніе 477.
 „ „ петіотизированное 478.
 „ „ плодое 481.
 „ „ прогорклость—а 477.
 „ „ , скисаніе—а 477.
 „ „ , созрваніе—а 477.
 „ „ , составъ—а 479.
 „ „ токайское 479.
 „ „ , тягучесть—а 477.
 „ „ , улучшеніе—а 477, 478.
 „ „ шампанское 479, 497.
 „ „ шипучее 479.
 „ „ яблочное 481.
 „ „ ягодное 481.
- Виноградная лоза 475.
 „ „ тля 476.
 Виноградный сахаръ твердый 456.
 „ „ сокъ 475, 476.
 Виноградныя выжимки 476, 480.
 Винодѣліе 476.
 Винокуреніе 500—514.
 „ „ изъ картофеля 500—505.
 „ „ паточное 505.
 „ „ плѣсенями 505.
 Винокурни 497.
 Виски 498.
 Вискоза 366, 465.
 Висмутъ 550, 591, 592.
 „ „ зейгерованіе 592.
 „ „ окись 592.
 „ „ полученіе 592.
 „ „ рафинированіе 592.
- Висмутъ самородный 591.
 „ „ сырцовый 592.
 Витеритъ 112.
 Вишни 498.
 Вода амміачная 265, 430.
 „ „ газовая 242, 265.
 „ „ въ крашеніи 370.
 „ „ для паровыхъ котловъ 37.
 „ „ для питья 35.
 „ „ для техническихъ цѣлей 39.
 „ „ изъ конденсатора 429.
 „ „ мягкая 35.
 „ „ осмозная 439.
 „ „ жесткая 35, 370.
 „ „ сточная 40.
 Водка 496.
 „ „ вишневая 498.
 „ „ генціановая 498.
 Водородное огниво 166.
 Водородъ 239.
 Воды цементныя 557.
 Возгонка 521.
 Воздухоагрѣватели 525.
 Воздухъ первичный 23.
 „ „ вторичный 23.
 Воздушные цементы 172.
 Волокнистыя вещества 361—365.
 Волось, удаленіе—а 394.
 Вольтамперъ 123.
 Вольфрамитъ 586.
 Вольфрамъ 531.
 Ворвань 299, 314.
 Воскъ земляной 280, 283.
 „ „ карнаубскій 302.
 „ „ китайскій 302.
 „ „ пчелиный 294, 301.
 „ „ японскій 301.
- Вращеніе плоскости поляризаціи 413.
 Вспучиваніе мѣди при литъѣ 550.
 Вскожестъ сѣмянъ 483.
 Vulcanfiber 464.
 Вывѣтры 232.
 Выдразниваніе 549, 555.
 Выпариваніе сах. сока 427.
 Выпарные аппараты 126, 428—430.
 Выпускъ чугуна 533.
 Вытравка 384, 385.
 Выщелачиваніе плава 74—75.
 Вѣсы картофельныя 450.
 „ „ Lux 247.
 Вѣшала 376.
- Г.**
- Газгольдеръ 246.
 Газгольдеры, телескопическіе 246.
 Газолинъ 276.
 Газомоторъ 30.
 Газомѣръ 246.

- Газъ водяной 26.
 „ генераторный 22.
 „ „ изъ кокса 24.
 „ „ изъ кам. угля 24.
 „ Доусоновскій 28.
 „ естественный 30.
 „ колошниковый 26.
 „ масляный 251.
 „ свѣтильный 30, 237—253.
 „ смѣшанный 28.
 Газы въ желѣзѣ 540.
 Гайинъ 134, 136.
 Галактоза 403, 405, 407, 468.
 Галенить 545.
 Галерныя печи 167.
 Галлацетофенонъ 356.
 Галлеинъ 345, 375.
 Галлизація 478.
 Галловая кислота 360.
 Галлофлавинъ 356, 375.
 Галлоціанинъ 360, 375.
 Галмей 583.
 „ кремнистый 583.
 Гарансинъ 333.
 Гарньеритъ 593.
 Garouille 393.
 Гваяколь 291.
 Гексаметиленъ 283.
 Гексаметилпарарозанилинъ 341
 Гексанитроклѣтчатка 159, 162.
 Гексаоксидантрахинонъ 355.
 Гексозаны 407.
 Гексозы 403.
 Гелиантинъ 347.
 Гематеинъ 333.
 Гематоксилинъ 333, 389.
 Гемлокъ 393.
 Генераторы 23, 241.
 Генераторъ, горячій ходъ 23.
 Генціана 498.
 Гептанафтенъ 273.
 Гептоза 403.
 Герсдорфитъ 593.
 Гидравлика 242.
 Гидравлическая известь 182.
 Гидравлическіе цементы 174.
 Гидравлическій растворъ 180.
 Гидразобензолъ 351.
 Гидразонъ глюкозы 405, 406.
 Гидратъ магнези 98.
 Гидроксиламинъ 404.
 Гидролизъ крахмала 408, 449, 455.
 Гидроцеллюлоза 464.
 Гипогеевая кислота 293.
 Гипосульфитъ 81.
 Гипсъ 140, 184, 370, 477.
 „ жженный 184.
 Глазокъ 524.
 Глазуровка 225.
 Глазурь 224.
 „ землистая 224.
 „ борная 230.
 „ свинцовая 228, 230.
 Глауберова соль 66, 97.
 Глетъ 302, 329, 545, 549, 564, 592.
 „ висмутовый 592.
 Гликогенъ 467.
 Гликозонъ 406.
 Гликолевая кислота 404.
 Глина 214, 215, 385, 597.
 „ , гніеніе—ы 217.
 „ для валянія 219.
 „ , зимованіе—ы 217.
 „ квасцовая 219.
 „ суковальная 219.
 Глиноземъ 193, 369, 375.
 Глиняныя издѣлія 214.
 „ „ , классификація ихъ 222.
 „ „ съ неспекшимся черепкомъ 222.
 „ „ съ остеклован. черепкомъ 222.
 Глины горшечныя 219.
 „ жирныя 217, 233.
 „ кирпичныя 219.
 „ , классификація ихъ 218.
 „ пластичныя 217, 219.
 „ тошія 217, 233.
 Глицеринъ 322—324, 382, 469, 479, 480, 504.
 Глутинъ 399.
 Глюказа 468, 469, 492.
 d—Глюкоза 403, 404, 455, 468.
 Глюкозозонъ 455.
 Глюкозиды 405.
 Глюкозинъ 455.
 Глюкозоксимъ 404.
 Глюконовая кислота 404, 405.
 Глютаминъ 414, 419, 439.
 Гніеніе 468.
 Голландеръ 160, 462.
 Головка 504.
 Голубая запарная 387.
 Голубой ацетиновый R 361.
 „ діаминный 352, 374.
 „ Мельдола 360.
 „ метиленовый 360, 371, 373.
 „ нильскій 360.
 „ новый 360.
 „ парафениленовый 361, 371, 372.
 „ прочный 361.
 Горны 522, 523.
 Горнь верхній 523.
 „ гармахерскій 555.
 „ кричный 538.
 „ нижній 523.
 Горшечная посуда 231.
 Горшки для стекла 197.
 Горьлки Арганда 247.
 „ Ауера 237, 239, 249.
 „ газовыя 246, 247.
 Горючесть 11.
 Гравированіе стекла 204.
 Градирня 60.
 Градирный камень 60.
 Градированіе 131.
 Гранаты разрывныя 165.
 Граненіе стекла 203.
 Графитъ 6, 12, 279, 332, 530.
 Гребенная пряжа 364.
 Гребни виноградныхъ кистей 476.
 Гремучая вата 156.
 „ кислота 153.
 Грибокъ Који 495.
 „ Moto 495.
 Грибы дрожжевыя 468.
 „ мицелевыя 468.
 „ плѣсневныя 468, 472, 475.
 Грушка 334, 374, 378.
 Гуано 142, 148.
 „ мясное 148.
 „ Перуанское 148.
 „ фекальное 148.
 „ фосфаты 142.
 Гулоза 403.
 Гумми-арабикъ 382.
 Гумми кристаллическое 459.
 Гуммилакъ 334.
 Гумусъ 140, 141.
 Гуша винная 479.
 „ заторная 488, 489.
- ## Д.
- Давленіе газа 165.
 Двигатель газовый 30.
 Даменитъ 166.
 Дегоржированіе 479.
 Деготь березовый 291.
 „ древесный 291.
 Дегра 300, 396.
 Дезинтеграторъ 135, 143.
 Декоктонный способъ (пиво) 488.
 Декстринъ 382, 408, 414, 479.
 „ кислотный 455, 459.
 „ красный 459.
 „ поджаренный 459.
 Декстрины 449, 458, 487.
 Декстроза 449, 456.
 Денатурированіе 62.
 Депрессія стекла 206.
 Дерево кампешевое 332, 374.
 „ , обугливаніе—а 286, 287.
 „ , составъ его 11.
 „ , спиртъ изъ—а 498.
 „ , сухая перегонка 285.
 „ , пропитываніе 262.
 Деревья красильныя 332—335.
 п лиственныя 460.
 Дерма 391.
 Дерненіе 394.
 Дерновая руда 531, 541.
 Дестилляція 507.
 Дефекціонные котлы 445.
 Дефекція 419.
 Дефлегматоръ 510.
 Дефлегмація 508.
 Дефосфоризація 542.

- Джинь 498.
 Джузь 364.
 Дибромантрахинонъ 353.
 Дивидиви 372, 394.
 Дигалловая кислота 372.
 Диметиламидоазобензолъ 347.
 Диметиланилинъ 341—343.
 Диметилкетонъ 290.
 Диметилпарафенилендиаминъ 360.
 Динамитъ желатиновый 158.
 „ кизельгурный 150, 157, 158.
 „ рудничный 166.
 „ целлюлозный 158.
 Динафтиламинъ 348.
 Динитро- α -нафтолъ 359.
 Динитронафталинъ 356.
 Дипараамидодифенилъ 351.
 Дисазопигменты 350.
 Дискразитъ 560.
 Диссоциационное давление 168, 169.
 Диссоциация 9.
 Дистень 215.
 Дифениламиноранжъ 347.
 Дифениламинъ 347.
 Дифенилметанъ 340.
 Дифенилъ 258.
 Диффузионная батарея 417.
 Диффузионный сокъ, очистка 419.
 „ способъ извлеченія сахара 415.
 Диффузоры 416, 417.
 Диффузия 415.
 Диазобензолъ 346.
 Диазосоединенія 152, 346.
 Диазосульфаниловая кислота 347.
 Диазотированіе на ткани 352, 374, 381.
 Діамантъ-фуксинъ 339.
 Діамидоазобензолъ 347.
 Діамидостильбенъ 351.
 Діаминовые пигменты 351.
 Діанизидинъ 351, 352.
 Діастазъ 408, 466, 467, 483, 500.
 Діафрагмы 125, 126.
 Діоксибензолъ 344.
 Діоксивинная кислота 347.
 Діоксикарбоксилтрифенилкарбинолъ 344.
 Діоксинафталинъ 351.
 Діоксинафтохинонъ 356.
 Діоксифлюоранъ 344.
 Діоксизализаринъ 355.
 Діэтиланилинъ 345.
 Діэтилметаамидофенолъ 345.
 Дображиваніе 504.
 Доброкачественность сока 414.
 Долокъ 200.
 Доменное производство 532.
 Домница 537.
 Домны 523, 533.
- Драгоценные камни искусственные 204.
 Древесный уголь 135.
 Дробина 487, 495.
 Дробь 546, 589.
 Дробянки 468, 473.
 Дрожжи 466, 470, 492, 496, 502, 503, 506.
 „ верхового броженія 471.
 „ воздушныя 506, 507.
 „ дикія 471, 476.
 „ для винодѣлія 476.
 „ Saatz 471.
 „ зрѣлыя 504.
 „ культурныя 471.
 „ молодыя 472.
 „ низового броженія 471.
 „ пивныя 471.
 „ прессованныя 506.
 „ старыя 472.
 „ Frohberg 471.
 „ чистая культура 493, 503.
 „ шаровыя 472, 505.
 Друммондовъ свѣтъ 237.
 Дубильная кислота 370—371, 414, 462.
 „ хмѣлевая кислота 490.
 Дубильныя вещества 393.
 Дубленіе 391—399.
 „ дубильными кислотами 392—396.
 „ жирами 396, 397.
 „ минеральными солями 397.
 „ мѣховъ 398.
 „ пересыпчное 395.
 „ хромомъ 398.
 Дубло жидкое 395.
 Дубовая кора 393.
 Дубодубильная кислота 393.
 Дульцинъ 517.
 Дульцитъ 405.
 Дюлонгъ, формула—а 7.
- Е.**
- Ель 460.
- Ж.**
- Жавелевая вода 117.
 Жасперъ 229.
 Желатина 401, 477.
 Желатина взрывчатая 150, 158.
 Желатинированіе 162.
 Желтая запарная 387.
 Желтая кровяная соль 100, 109, 269.
 Желтянка 335.
 Желть анилиновая 346.
 „ кадміевая 330.
- Желть кислотная 347.
 „ масляная 347.
 „ метаниловая 347, 373.
 „ прочная 347, 373.
 „ хромовая 303, 330, 382.
 Желтыя ягоды 334.
 Желтый ализариновый GG 351, 373.
 „ ализаринъ 356, 375.
 „ хинолиновый 359, 373.
 Желчь бычачья 314.
 Желѣзная руда болотная 244, 531.
 Желѣзо 139, 527—547, 549, 558, 567.
 „ бессемеровское 543.
 „ для окраски стекла 208, 209, 227.
 „ древесноокисное 289.
 „ закъсь его 554.
 „ ковкое 529, 536.
 „ литое 529, 540.
 „ маргеновское 544.
 „ окисъ его 545.
 „ правильное 201.
 „ сварочное 529, 536.
 „ сыропрокатное 539.
 „ уксуснокисное 375.
 Жемчугъ искусственный 212.
 Жернова 135, 177.
 Живица 291.
 Живопись по стеклу 208.
 „ по фарфору 226.
 Жирныя кислоты, перегонна 316.
 Жированіе кожъ 396.
 Жиръ кожевенный 300.
 „ костяной 147, 298.
 „ рыбій 299.
 „ тресковый 299, 309, 310.
 „ тюлений 299.
 „ шерстяной 299.
 Жиры 293—310.
 „ , обмыливаніе—овъ 294, 311, 316, 317.
 „ , точка застыванія—овъ 309.
 „ , „ плавленія—овъ 309.
 „ , удѣльный вѣсъ—овъ
 Жмыха 296.
 Жомъ 418.
- З.**
- Загустки 382.
 Закалка стали 537.
 Законъ Фарадея 124.
 Замазка 186.
 „ масляная 304.
 „ оконная 304.
 Замша 396.
 Запаль 152.
 Запариваніе картофеля 501.
 Запарка 384.

Запарникъ Генце 501.
 Заплички 524, 525.
 Зарождение произвольное 469.
 Заруханіе 194.
 Затвердѣваніе раствора 173.
 Затворъ Мортонa 241.
 Затираніе солода 487, 490, 500.
 Заторъ главный 504.
 „ густой 503.
 „ дрожжевой 503.
 „ маточный 503.
 Зейгерованіе 549, 562, 587, 590.
 Зеленъ антраценовая 345.
 „ Брауншвейгская 331.
 „ Бременская 331.
 „ брилліантовая 343, 371.
 „ Веронская 332.
 „ горькоминдальная 342.
 „ Гюинетова 332, 387.
 „ кислотная 373.
 „ лейкомалахитовая 342.
 „ малахитовая 336, 342, 371, 372.
 „ хромовая 331.
 „ Швейнфуртская 331, 588.
 Зеленый ализаринъ 355, 375.
 „ діаминовый 352, 374.
 Земля инфузорная 157, 185.
 Зеркала амальгамированные 212.
 „ платинированныя 213.
 „ посеребренные 212.
 „ серебряныя 212.
 „ стекляныя 212.
 Зерна Авиньонскія 334.
 Зерновые хлѣба 140.
 Зимазы 466, 469.
 Зола древесная 101, 139.
 „ оловянная 207.
 Золка кожъ 394.
 Золото 204, 227, 570—577.
 „ аффинація 575.
 „ выплавка 573.
 „ высокопробное 576.
 „ , добываніе его 571—574.
 „ квартованіе 574.
 „ отдѣленіе отъ Ag и Cu 577.
 „ отдѣленіе отъ серебра 574—577.
 „ самородное 571.
 „ сплавы 571.
 „ сусальное 330.
 „ , электролитическое раздѣленіе—а 576.
 Золоченіе фарфора 227.
 Зольники 394.
 Зольникъ 16.
 Зоогля 474.
 Зрѣлыя 376, 380.
 „ Мазера-Платта 384.
 Зумпфогенъ 524, 555.
 Зумпфъ 524.

И.

Идоза 403.
 Изатинъ 357.
 Известковый растворъ 168, 173.
 Известнякъ 175.
 Известь 139, 140, 145, 168, 195, 419.
 „ бѣлильная 115.
 „ гашеная 244.
 „ гидравлическая 182.
 „ жженная 168.
 „ жирная 168.
 „ жирнокислая 370.
 „ тощая 168.
 „ хлорная 115.
 „ углекислая 168.
 Изобутиленгликоль 480.
 Изодульцитъ 334.
 Изоиноленовая кислота 302.
 Изомальтоза 455, 456.
 Изомальтозозонъ 456.
 Изоолеиновая кислота 317.
 Изопарафины 278.
 Изопурпуринъ 354.
 Изохолестеринъ 299.
 Инверсія 406, 413, 457, 458.
 Инвертинъ 467, 469.
 Инвертный сахаръ 406, 413, 457, 458.
 Индиго бѣлое 356, 357.
 Индиговая соль 358.
 Индиговый клей 356.
 Индигокарминъ 357, 373.
 Индиго красное 356.
 „ синее 335—337, 356—359, 379, 385.
 Индигосульфокислоты 357, 389.
 Индиканъ 356.
 Индирубинъ 356, 359.
 Индоксилловая кислота 358.
 Индоксиль 356, 358.
 Индофеноль 360.
 Индулинъ 337, 339, 361, 371, 373.
 Инжекторъ паровой 29.
 Инулинъ 458.
 Инфузионный способъ (пиво) 488, 489.
 Инфузорная земля 157, 185.
 Иридий 578, 579.
 Иронъ 313.

I.

Иодаргирить 560.
 Иодоформъ 129.
 Иодъ 108.
 Иононъ 313.
 Ионы, переносъ—овъ 122.

K.

Каadmій 585.
 „ сѣрнистый 209.

Казеинъ 304, 387.
 Каламинъ 583.
 Каландреніе 388.
 Каленицы 202.
 Кали ѣдкое 101, 126, 127.
 Калише 104.
 Калий 139, 146, 598.
 „ азотнокислый 103—105.
 „ виннокислый 476, 480, 481.
 „ двухромовокислый 110.
 „ желѣзистосинеродистый 100, 109, 269.
 „ желѣзосинеродистый 270.
 „ марганцовокислый 110.
 „ , полученіе—ія 598.
 „ , соли—ія 82.
 „ сѣрнистый 94.
 „ углекислый 99—103.
 „ , фосфатъ—ія 144.
 „ хлористый 92.
 „ хлорноватокислый 120, 121, 128.
 „ цианистый 109, 269.
 Калориметрическая бомба 8.
 Калоризаторъ 417.
 Калорія 6.
 Кальцинированіе рудъ 520.
 Кальцій виннокислый 481.
 „ желѣзистосинеродистый 269.
 „ кислый сѣрнитоокислый 460, 461.
 „ , окись—я 168.
 „ , преципитатъ—я 147, 401.
 „ сѣрнистый 184, 185.
 „ сѣрнистый 75, 79, 80.
 „ фосфорнокислый 141—147, 401.
 „ фтористый 206.
 „ хлористый 87, 121.
 Камедь 382.
 „ аравійская 407.
 „ индійская 382.
 „ сенегальская 382.
 „ трагантовая 382.
 Каменноугольная смола 335.
 Каменный товаръ 215, 222, 229.
 Каменный уголь 12.
 Камень винный 481.
 „ квасцовый 131.
 „ лазоревый 134.
 „ оловянный 586.
 „ рвотный 372, 480.
 Камерная кислота 53, 54.
 Камерный процессъ 44, 47.
 Кампешевое дерево 389.
 Канифоль 135, 291, 303, 311.
 Каолины, составъ 216.
 Каолинъ 132, 135, 215—218, 223.
 Каприловая кислота 294.
 Каприновая кислота 293.
 Капсели для обжига 225.

- Капсули 153.
Капуста, скисаніе 474.
Карамель 485.
Карбазоль 258, 262, 353.
Карбидъ 129, 530.
„ кальція 252.
Карболинеумъ 264.
Карболовая кислота 261, 262, 470.
Карбонизація 364.
„ шерсти 134.
Карбонилосимъ 153.
Карбонитъ 166.
Карборитъ 158.
Карборундъ 129.
Карбурирование газа 248, 250.
Кардная пряжа 364.
Карминная червль 334.
Карминовая кислота 334.
Карминъ 334, 387.
Карналлитъ 91, 92, 146, 599.
„ электролизъ—а 599.
Каротинъ 334.
Картаминъ 334.
Картонь 464.
Картофель 450, 498.
Касситеритъ 586.
Кассіевъ пурпуръ 209, 210, 227.
Катеховая кислота 335.
Катехинъ 335.
Катеху 335, 372, 380, 394.
Катехудубильная кислота 335.
Кафли печныя 231.
Кашемиръ 364.
Кашу 335, 380, 394.
Кайнитъ 91, 94, 146.
Квартованіе 574.
Кварцъ 135, 223.
Квасцевальная жидкость 397.
Квасцеваніе кожъ 397.
Квасцовая земля 131.
Квасцовка 377.
Квасцовый камень 131.
Квасцовый сланецъ 131.
Квасцы 130.
„ жженныя 130.
„ кубическія 130, 131.
Квасы бучильныя 394.
Кверцетинъ 334.
Кверцитронъ 334, 374, 378.
Кегли Зегера 218.
Кельпъ 109.
Кератинъ 364.
Кермеситъ 590.
Керосинъ 274, 275.
„ очистка—а 275.
„ температура вспышки 275.
„ изслѣдованіе — а 275.
Кетозы 403.
Кетонспирты 403.
Кефиръ 481.
Кизеритъ 91, 97.
Килоуаттъ 123.
Кильнъ 523.
Кино 394.
Киноваръ 329, 387, 580.
Кирпичи 231, 232.
„ диасовые 233.
„ доломитовые 234, 264.
„ кислые 233.
„ основныя 234.
„ плавучіе 183.
„ полые 232.
„ черныя 232.
Киришъ 426.
Кисловка 366.
Кислородъ 31.
Кислота Броннера 352.
F—Кислота Вейнберга 352.
Кислота Шеффера 348.
Кислоты въ винѣ 480.
Клапо 366.
Клеверъ 140.
Клеенка 304.
Клекъ 474.
Клерсъ 434, 437.
Клейковина 453, 454.
Клей 399.
„ бѣлковый 402.
„ вишневыи 407.
„ жидкій 401.
„ казеиновый 402.
„ клейковинный 402.
Клейковина 387.
Клей кожный 399, 400.
„ костяной 147, 399, 400.
„ морской 402.
„ растительный 131.
„ рыбій 402.
„ шелковичный 371, 373.
„ шубный 400.
Клейстеръ 408, 467, 500.
„ крахмальный 382.
Клинкера 176, 230, 232.
Клинкерованныя издѣлія 229.
Cloisons 211.
Клѣтчатка 408, 459—465, 498.
Кнопперсы 393.
Кнопка 393.
Кобальтъ 209.
Ковкость желѣза 536.
Ковкое литье 544.
Кожі, двоеніе 396.
„ дубленыя 391.
„ продубленыя 396.
„ сыромятныя 397.
„ шагреньевыя 396.
Кожная мазь 396.
Кожухъ печи 522.
Коконы 364.
Коксъ 253—256.
Коллекторъ 542.
Коллоидъ 465.
Колонна брагоперегонная 510.
„ ректификаціонная 508, 509, 513.
„ Фельдмана 266.
Колосники 16.
Колофоній 291.
Колоша 520.
Колошниковая пыль 525, 528, 588, 589.
Колошниковыя газы 525, 536.
Колошникъ 523, 524.
Колпачки (въ колоннахъ) 510.
Колчеданъ волосистый 593.
„ мышьяковъи 588.
„ никкелевыи 593.
„ мѣдный 320.
„ сѣрный 44.
Компрессоръ 32.
Конверторъ 542.
Конденсаторъ 32, 242, 429.
Кондиціонированіе 365.
Конидіи 475.
Конопля 364.
Контактный способъ 56.
Коньякъ 480, 496, 497.
Копра 301.
Копролиты 142.
Кора дуба кермесоносная 393.
Кораллинъ 343.
Кордитъ 150, 163.
Коричная кислота 357.
Коричневый ализариновый 354.
„ Бисмарка 347, 371.
Коринъ 392.
Кориумъ 369, 391.
Корништонъ 228, 229.
Корундъ 597.
Корь 393.
Кости, извлеченіе жира изъ— ей 298.
„ обработка 147.
Котель двухтопочный 18.
„ паровой 17.
Котлы для варки дерева 461, 462.
Кошениль 334, 374, 378.
Кракингъ-процессъ 274.
Крантъ 197.
Кранъ масляный 430.
Крапплакъ 303.
Краппъ 333.
Краски бронзовыя 331.
„ естественныя 327.
„ заварныя 384.
„ запарныя 384, 387.
„ искусственныя 327.
„ ледяныя 381.
„ литографскія 264.
„ минеральныя 326, 328—332, 381.
„ муфельныя 226.
„ органическія 327, 332—361,
„ подглазурныя 226.
„ типографскія 303.
„ эмалевыя 226.
Красномолкость 531, 536, 551.
Красный Адрианопольскій 376.
„ азофорный 381.
„ діаминовый 352, 373.
„ желѣзнякъ 519, 531.
„ конго 352.
„ магдала 360.

Красный паранитранилиновый 381.
 " прочный диаминовый 352, 373.
 Красящая вещества 325—361.
 Крахмальные зерна 448.
 Крахмалъ 408, 447—455, 467.
 " зеленый 456, 459.
 " картофельный 450, 456, 506.
 " кислый 454.
 " маисовый 454, 456.
 " , манюковъ 454.
 " , осахариване-а 456.
 " , получение кислотъ способом—а 453.
 " пшеничный 452, 456.
 " растворимый 408.
 " рисовый 454.
 " саговыи 454.
 " тапиоковый 454.
 " щелочной 454.
 Крашение тканей 362—387.
 Крезолы 258, 262, 291.
 Кремзервейс 328.
 Кремнекислота 139, 194.
 Кремни въ желѣзѣ 531.
 Крeмометръ 305.
 Креозотъ 291.
 Креолинъ 262.
 Крeцъ зейгерный 549.
 Кристаллфиолетъ 341, 371.
 Крица 536—537.
 КрЮлитъ 133, 519, 597.
 Кронгласъ 205, 206.
 Кронъ 110, 330.
 " желтый 387.
 " оранжевый 387.
 Кроцеиновая кислота 348, 350.
 Крупка 142, 425.
 Ксилидины 346, 350.
 Ксилоза 406, 462.
 Кубленіе 356.
 " континю 373.
 Кубовое крашеніе 356, 379.
 Кубъ вайдовый 379.
 " гидрасульфутный 380.
 " индиговый 379.
 " купоросный 379.
 " перегонный 507.
 Кулерь сахарный 457.
 Кумачъ 377.
 Кумысь 401, 481.
 Купажъ вина 477.
 Купоросъ желѣзный 379, 381, 387, 388, 558, 576.
 " мѣдный 508, 556, 566, 570.
 " цинковый 582.
 Куприть 552.
 Купферштейнъ 549, 552, 558, 568—571.
 Куркума 335.
 Куркуминъ 335.
 Кутикула 363.

Л.

Лабарракова жидкость 117.
 Лабъ 468.
 Лавриновая кислота 293, 301.
 Лавы 197.
 Лазоревый камень 134.
 Лазурь мѣдная 552.
 Лайка 398.
 Лаки 302.
 " вагонные 303.
 " для грунтованія 303.
 " жирные 303.
 " копаловые 303.
 " красильные 370.
 " летучіе 304.
 " половые 303.
 " скипидарные 304.
 " спиртовые 304.
 Лакмусъ 334.
 Лактоденсиметръ 305.
 Лактоза 468.
 Лактоны 317.
 Лакъ-дей 334, 374.
 " желѣзный 264.
 " сурмянодубильный 371.
 " целлюлоидный 304.
 " зоиновый 303.
 Lambic 495.
 Ламингова масса 244.
 Лампочки накаливанія 237.
 Лампы дуговья 237.
 " регенеративныя 238, 247.
 Ланолинъ 299.
 Ланугиновая кислота 367, 369.
 Латунь 583.
 Латунь алюминіевая 597.
 Левулеза 405.
 Ледъ 33.
 Ледеяная машина 33.
 Леиканилинъ 339.
 Leuconostoc mesenterioides 474.
 Лейцинъ 414, 439, 468.
 Ленъ 363.
 " , мочка—а 474.
 Лехъ 528.
 Лещадъ 525.
 Лигнинъ 459, 460, 462.
 Лигнить 12.
 Лигроинъ 276.
 Лиддитъ 166.
 Лизоль 262.
 Ликеръ 472.
 Ликсоза 406.
 Лимонная кислота 385, 414.
 Линза кронгласовая 205.
 " флинтгласовая 205.
 Линзы 205.
 " ахроматическія 205.
 Линоксинъ 302.
 Лиоленовая кислота 294, 302.
 Лиолеумъ 304.
 Литопонъ 329.
 Литофакторъ 158.
 Лишай красильные 333.
 Ловушка для брызгъ 428.

Ломъ желѣзный 543.
 Луговая руда 531.
 Луженіе 585.
 Лупулиновая кислота 490.
 Лупулинъ 490.
 Лутеолинъ 335.
 Люминисценція 249.
 Люстръ 211.
 Ляпись лазули 134.
 Льянная кислота 294, 302.

М.

Магистраль 566.
 Магнитный желѣзнякъ 519, 531.
 Мадера 478.
 Магнезіальный цементъ 183.
 Магнезія 139, 192.
 " бѣлильная 117.
 Магній 598.
 " , полученіе 598, 599.
 " хлористый 98, 121.
 " хлорокись 121.
 Мазуть 22, 274.
 Маисъ 453, 454, 498.
 Маюлика 231.
 Маклуринъ 334.
 Малага 479.
 Малахитъ 331, 551.
 Малоновая кислота 414.
 Мальпигіевый слой 392.
 Мальтодекстринъ 487.
 Мальтоза 407, 408, 449, 455, 468, 487, 492, 500.
 Мальтозозонъ 456.
 Манеры 382.
 Маннитъ 406, 474.
 Манноза 403, 405.
 Манноновая кислота 405.
 Марганецъ 204, 532, 586, 543.
 " перекись 114.
 Марганцовокаліевая соль 110.
 Маргаринъ 307, 308.
 Марена 333.
 Марокенъ 396.
 Марронъ 339, 371.
 Mars 495.
 Мартеновскій процессъ получ. желѣза 544.
 Марцусовъ желтый 359.
 Масла эфирныя 312.
 Масло ализариновое 377.
 " анилиновое 338.
 " антраценовое 260, 262.
 " ацетоновое 291.
 " буковое 301.
 " вагонное 278.
 " веретенное 278.
 " винное 480.
 Масловка 377.
 Масло высыхающее 302.
 " гераніевое 313.
 " горько-миндальное 342.
 " Диппеля 147.
 " земляныхъ орѣховъ 301.

- Мѣдь, обжиганіе хлорирующее 557.
 „ получение мокрымъ пу-темъ 356.
 „ рафинированная 555, 556.
 „ розетная 555.
 „ самородная 551.
 „ сѣрнистая 387, 551—554, 556—558.
 „ хлористая 557.
 „ цементная 558.
 „ черная 552—556, 558, 570.
 „ электролитическая 556.
 Мѣловка 377.
 Мѣлъ 328, 369.
 Мякоть пороховая 153.
- Н.**
- Набивка 382.
 Нагіагитъ 571.
 Нагрѣвательная поверхность 18.
 Напряженіе разложенія 124.
 Насось мембранный 70.
 „ мокрый 429.
 „ сухой 429.
 Насѣчка жернова 177.
 Натрій 598.
 „ азотистокислый 105.
 „ азотнокислый 104.
 „ двухромовокислый 110.
 „ двууглекислый 78, 85, 86.
 „ желѣзистосинеродистый 269.
 „ жирнокислый 316.
 „ металлическій 598.
 „ сѣрнистый 463.
 „ сѣрноватистокислый 81.
 „ сѣрнокислый 66, 194.
 „ углекислый 77, 78, 194.
 „ хлористый 58—62.
 „ хлорноватокислый 121.
 Натръ ѣдкій 78, 89, 460, 463.
 Нафтазаринъ 356.
 Нафталинъ 239, 242, 258, 261, 262, 347, 358.
 „ сульфокислоты 347, 358.
 Нафтенъ 273.
 Нафтиламинъ 262, 346, 348, 350, 381.
 „ сульфокислоты 348, 351.
 Нафтіоновая кислота 348.
 Нафтоловый желтый 359, 373.
 Нафтolorанжъ 350, 373.
 Нафтолсульфокислоты 347, 348.
 Нафтолъ 258, 262, 346—348, 350, 381.
 Несахаръ 414.
 Неозоть 254.
- Нефть 236, 270—279.
 „ перегонка 274.
 „ , происхождение ея 271, 272.
 „ составъ 273.
 Нефтяное сало 278.
 Нефтяной эфиръ 276.
 Нефтяные остатки 277.
 Нейзильберъ 593.
 Нигрозинъ 361, 371.
 Нижнякъ 177.
 Никкелинъ 519.
 Никкель 531, 592—596.
 „ закись 595.
 „ карбонилъ 596.
 „ кубиковый 595.
 „ получение 593.
 „ сплавы 593.
 Нитражинъ 146.
 Нитразоль 381.
 Нитрализарины 355.
 Нитробензолъ 313, 337, 351.
 „ бензойный альдегидъ 357.
 „ глицеринъ 149, 152, 156, 157.
 Нитроза 48, 51.
 Нитрозилсѣрная кислота 51.
 Нитрозодиметиланилинъ 360.
 Нитро - клѣтчатка 365.
 „ коричная кислота 357.
 „ маннитъ 156.
 „ нафталинъ 348.
 „ пигменты 337, 359.
 „ соединенія 359.
 „ толуоль 338.
 „ эритритъ 156.
 Ноноза 403.
 Нутроза 307.
- О.**
- Обжиганіе возстановительное 520.
 „ окислительное 520.
 „ рудъ 520, 532.
 „ хлорирующее 521.
 Обжигъ фарфора 225.
 „ фаянса 230.
 Обманка цинковая 519, 583.
 Обмыливаніе 316, 317.
 Обогащеніе рудъ 519.
 Огарки 45.
 Огневая линія 18.
 Огнеупорность глины 217, 218, 232, 233.
 Огнеупорная издѣлія 232.
 Огнеупорный цементъ 184.
 Огниво водородное 166.
 Огурцы кислые 474.
 Oidium Tuckeri 476.
 Оживленіе 377.
 „ окраски 371.
 „ угля 426.
 Оазонъ 405, 406.
 Озокеритъ 280, 283.
- Окалина мѣды 552.
 Окислы металловъ 519.
 Окись алюминія 131.
 „ барія 192.
 „ желѣза 330.
 „ кальція 168.
 „ кобальта 209, 227.
 „ мѣды 209, 210, 227.
 „ олова 192.
 „ свинца 546, 547.
 „ стронція 442.
 „ торія 249.
 „ углерода 23—28, 239, 248, 534.
 „ хрома 208, 227.
 „ церія 210.
 „ цинка 192.
 Оксазины 360.
 Оксидазы 468.
 Оксистериновая кислота 317.
 Оксіантрахиноны 353.
 Оксіолеиновая кислота 347.
 Октоза 403.
 Окуриваніе сѣрой 477.
 Олеиновая кислота 293, 321.
 Олеинъ 311, 316, 321.
 Олеомаргаринъ 308.
 Олеонафтъ 278.
 Олифа 302.
 Олово 585—588.
 „ , дразненіе 587.
 „ , зейгерованіе 587.
 „ , очистка сырого 587,
 „ , полученіе его 586.
 „ , полученіе электроли-зомъ 587.
 „ , сплавы его 585, 586.
 Оловянная фольга 212.
 Оловянный камень 519, 586.
 Омыленіе 311, 316, 317.
 Опаливаніе 366.
 Оперментъ 394.
 Опоекъ 398.
 Оранжъ 350.
 Оранжъ IV 347.
 Оршеніе, поля—я 41.
 Орлеанъ 335.
 Орсеинъ 333.
 Орсейлъ 333, 373.
 Орселлевая кислота 333.
 Орсинъ 333.
 Ортоамидобензоилкарбонная кислота 357.
 Ортоклазъ 189.
 Осахариваніе крахмала 456, 502.
 Орѣшки чернильные 393.
 Осахариваніе 456.
 Освинцованіе 560.
 Освѣщеніе 237.
 Осмій 578.
 Осможень 440.
 Осмозъ 416.
 „ для выдѣл. сахара 439.
 Отварка тканей 366.
 „ шелка 366.
 Отливка съ прибылью 540.

- Отопление газовое 22, 172, 198, 221, 241.
 „ нефтяное 22.
 Отпускъ стали 537.
 Отсаливание мыла 312.
 Отстой тарелочный 491.
 Оттеки съ центрофуги 435.
 Отяжение тканей 388.
 Охлаждение фракционированное 323.
 Охра 219, 303, 330.
 „ висмутювая 592.
 Очистители газа 244.
 Очистительная масса 268, 269.
 „ „ „ регенерация 245.
 Очистка воды 37.
 „ газа сухая 244.
 „ газа аммиакомъ 245.
- п.**
- Пакфонгъ 593.
 Палилка 366.
 Палисандровая краска 330.
 Пальминъ 308.
 Пальмитиновая кислота 293, 318.
 Панкреатическая железа 418.
 Папка бумажная 463.
 Паралейканилинъ 339.
 Парарозанилинъ 339.
 Пара-синь 342, 371.
 Парафенилендиаминъ 351.
 Парафуксинъ 340.
 Парафинъ 233, 279 — 283, 315, 321.
 Парюнь 228.
 Паркезирование 562, 563.
 Парь (агрон.) 140.
 „ водяной перегрѣтый 278, 316, 322.
 Пассирь 370.
 Паста ализариновая 354.
 Пастеризация 477.
 „ пива 494.
 Патинсонирование 561.
 Патока 415.
 „ , извлечение изъ нея сахара 438—444.
 „ изъ сахарнаго тростника 498.
 „ крахмальная 456, 457.
 „ свекловичная 497.
 „ черная 438.
 Паточный уголь 102.
 Пахтање 306.
 Пачули 313.
 Пегамоидъ 465.
 Пектиновые вещества 408.
 Пектины 419.
 Пекъ 259, 264.
 Пентаметилень 273.
 Пентаметилпарарозанилинъ 341.
 Пентозаны 407.
- Пентозы 403.
 Penicillium glaucum 475.
 Пепсинъ 468.
 Пептоны 468.
 Пергаментъ 398.
 „ растительный 464.
 Перегонка 522.
 „ сухая 235.
 Перекись барія 31, 112, 366.
 „ водорода 366.
 „ марганца 114, 195, 208, 209.
 „ „ , регенерирование по Вельдону 117.
 „ натрія 366.
 Переносители кислорода 48, 119, 302, 341, 380, 381.
 Perenospora viticola 476.
 Перлвейсъ 328.
 Перротина 383.
 Персю 334.
 Песокъ 135.
 Петотизация 478.
 Петролейный эфиръ 276.
 Петцитъ 571.
 Печатание тканей 362, 382.
 Печатные машины 383.
 Печи 15, 16, 67, 169, 197, 219, 241, 522.
 „ бессемеровскія 541.
 „ ваграночныя 534.
 „ Water-Jacket 523.
 „ волчья 537.
 „ Газенклевера 523.
 „ газовыя камерныя 220.
 „ галерныя 167.
 „ Гассе-Дидье 241.
 „ генераторныя 24, 198, 241.
 „ Герстенгефера 45, 523, 553, 581, 583.
 „ гнѣздовыя 524.
 „ горшечныя 198.
 „ Гофманна Отто 255, 256.
 „ Джонса и Уельша 68.
 „ Дитша 172.
 „ для обжиг. галмея 583.
 „ для обжиг. глин. издѣлий 219—222.
 „ для обж. кирпичей 171.
 „ доменные 523.
 „ известьеобжигательныя 169, 421.
 „ калильныя 544.
 „ канальныя Бока 222.
 „ Кассельскія 219.
 „ Клауса 80.
 „ коксвальныя 255—256.
 „ кольцевыя Гофманна 170—172.
 „ костровыя 286.
 „ Мактира 68.
 „ Малетра 45, 553.
 „ Мартеновскія 543.
 „ Мендгейма 220.
- Печи муфельныя 46, 67, 136.
 „ Мюнхенскія 241.
 „ очковыя 524.
 „ перекатныя 547.
 „ пиритныя 45.
 „ пламенные 16, 521, 526.
 „ полевыя 169, 219.
 „ правильныя 201.
 „ пудлинговыя 539.
 „ револьверныя 73.
 „ Рюдерсдорфскія 170.
 „ содовыя ручныя 73.
 „ сосудныя 522, 526.
 „ стекловарныя 197.
 „ сульфатныя 67, 68.
 „ съ ваннами 198.
 „ съ колосн. рѣшеткой 16.
 „ тигельныя 524.
 „ ульеобразныя 255.
 „ цилиндрическія 170.
 „ шахтныя 15, 170, 523, 533, 548.
 „ Шиллинга и Бунте 241.
 „ шпуровыя 524.
 „ Эксели 581.
 „ электрическія 597.
 „ этажная Дитша 172, 220.
 „ Эшериха 220.
 Пиво 482—496.
 „ Баварское 485, 494.
 „ Богемское 490, 494.
 „ Вок 494.
 „ , болѣзни—а 494.
 „ Broyhan 495.
 „ бѣлое Берлинское 494.
 „ выдерживание—а 494.
 „ вѣнское 494.
 „ Gose 494.
 „ двойное 494.
 „ зеленое 494.
 „ Lambic 495.
 „ Лейпцигское 494.
 „ Mars 495.
 „ Мартовское 494.
 „ Mumme 495.
 „ Помбе 495.
 „ пшеничное 495.
 „ рисовое 495, 505.
 „ Salvator 494.
 „ сладкое 491.
 „ , составъ—а 494, 495.
 „ Faro 495.
 „ экспортное 494.
 Пивоварение 482, 495.
 Пивоваренные заводы 482.
 Пигменты адъективные 367.
 „ альбуминныя 382, 387.
 „ антраценовыя 337, 353.
 „ бензидиновые 369.
 „ кислотныя 367, 373, 386.
 „ моногенетическія 367.
 „ основныя 367, 371, 385.

- Пигменты полигенетические 367.
 „ протравные 367, 374, 386.
 „ розанилиновые 337.
 „ смоляные 335—361, 479.
 „ соляные 374.
 „ субстантивные 367, 369, 373.
 „ хинолиновые 337, 359.
 „ хлопчатобумажные 367, 386.
 Пикратный порошок 165.
 Пикриновая кислота 165, 261, 359, 373.
 Пинень 291.
 Пираргирит 561.
 Пиридинъ 239, 258, 353.
 Пиритъ 45, 551, 593.
 Пирогаллолфталенинъ 345.
 Пирогаллолъ 291, 389.
 Пироксилиновый порошок 162.
 Пироксилитъ 150, 151, 156, 159, 160, 408.
 Пиролозитъ 114.
 Пирометрія 10.
 Пирометры 10.
 Пироморфитъ 545.
 Пирописситъ 279.
 Пироскопы Зегера 10.
 Пирролъ 258.
 Плавка восстановительная 521
 „ восстановительнорастворяющая 548.
 „ окислительная 521.
 „ осадительная 521, 549.
 „ растворяющая 521.
 „ шлакующая 521.
 Плавни 217.
 Пламенность 10.
 Пламя, обезвѣчиваніе—и 238.
 „ „ свѣченіе—и 237, 238.
 Пластичность глины 217.
 Пластоменитъ 164.
 Пластырь 401.
 Платина 577—579.
 „ губчатая 577.
 „ очищеніе 578.
 „ самородная 578.
 „ сплавы ея 578.
 „ сырцовая 578.
 Плита для закатыванія стекла 200.
 Плитки для стѣнъ 231.
 Пломбина 383.
 Площадь прозоровъ 16.
 Плюсованіе 372.
 Плюсовка 372.
 Подцвѣтка 384.
 Подъ печной 17.
 Полевой шпатъ 223.
 Полибазитъ 560.
 Полигалитъ 91.
 Полированіе стекла 203.
 Полировня 203.
 Полисахариды 403, 407.
 Политура 304.
 Полукрица 538.
 Полуфарфоръ 231.
 Полухрусталь 204.
 Поляризація 123.
 Помбе 495.
 Пометь коровій 370, 376, 377.
 Понсо 350, 373.
 Понтія 201.
 Порохъ бездымный 153, 156, 162.
 „ бездымный зернистый 164.
 „ зернистый 155.
 „ изъ бертоллетовой соли 151, 155.
 „ нитроглицериновый 150.
 „ „ Нобелевскій 163.
 „ обыкновенный 150, 151, 153.
 „ пикратный 165.
 „ пироксилиновый 150, 162.
 „ призматическій 158.
 Порошки шипучіе 78.
 Портвейнъ 478, 479.
 Портеръ 485, 490.
 Портландскій цементъ 174.
 Порхлица 177.
 Постлѣброженіе 477, 492, 494.
 Поставь вальцевый 295.
 „ мельничный 176.
 Поташъ изъ древ. золы 101.
 „ изъ овеч. пота 103.
 „ изъ паточ. угля 102.
 „ изъ хлор. каля 99.
 Потѣніе кожъ 394.
 Почкиваніе 470, 472.
 Правило Томсона 124.
 Прессованіе свек. стружки 415.
 „ стекла 201.
 Прессъ 383.
 „ маслябойный 295.
 Прессы для выжимки винограда 476.
 Преципитатъ 147, 401.
 Призмы 205.
 Примрозъ 344.
 Припой 591.
 Пробѣлка сахара 434.
 „ хлор. каля 93.
 Продукты металлургическіе 527.
 Производство клееваренное 399.
 Проклейка бумаги 291.
 „ вина 477.
 Промывка золота 572.
 Пропіоновая кислота 287.
 Пространственные изомеры 405.
 Протокатеховая кислота 334, 335.
 Протравы 367, 369.
 Процессы металлургическіе мокрые 521.
 „ металлургическіе сухіе 520.
 „ электрометаллургическіе 522.
 Прочный красный 350, 373.
 Проявители 374.
 Пруститъ 519, 560.
 Птіалинъ 408, 468.
 Птомаины 474.
 Пудлингованіе 538.
 Пудра рисовая 455.
 Пудретъ 148.
 Пульверизаторъ Кертинга 143.
 Пулька 200.
 Пунсовый 350, 373.
 „ ализариновый 370.
 „ бриллантовый 350.
 „ кристаллическій 350.
 Пуратилень 252.
 Пурпуринъ 333, 354.
 Пурпуръ 334.
 Пустая порода 519.
 Пуццоланы 182, 183.
 Пшеница 452, 453, 498.
 Пьяльчина 202.
P.
 Разсолы соляные 60.
 Разстекловываніе 194.
 Ракля 383.
 Рамнетинъ 334.
 Распаръ 524, 525.
 Растворимое стекло 185.
 Растворъ гидравлическій 180.
 „ известковый 118, 173.
 Растравка 381.
 Рафинадъ 436.
 Рафинированіе мѣди электролизомъ 556.
 „ сахара 436.
 „ серебра 565.
 „ черной мѣди 555.
 Раффиноза 403, 407, 413.
 Рвотный камень 372, 480.
 Реактивъ Швейцера 408.
 Реальгаръ 394, 588.
 Реверсія 455.
 Регенераторы 23, 25.
 Регуляторъ давленія газа 246.
 „ пара 511.
 „ стока бражки 510.
 Резервь 384, 385.
 Резорсинъ 344.
 Резорсинфталенинъ 344.
 Ректификація 507, 512, 513.
 Рекуператоры 25.
 Рельсы 540.
 Реторты газовыя 241.
 „ „ наклонныя Коце 242.
 Рефригераторъ 32.

Решоферъ 420.
 Рейхблей 562, 563.
 Рибоза 406.
 Рись 454, 498.
 Рициноловая кислота 294, 301, 377.
 Робурить 166.
 Родамины 345, 371.
 „ янтарной к-ты 345.
 Роданистый водородъ 240, 243.
 Родій 578.
 Рожь 498.
 Розовый нафталиновый 360.
 Розоловая кислота 343.
 Розанилинъ 336, 339.
 Романский цементъ 181.
 Ромъ 496, 498.
 Ростки солодовые 486, 496.
 Роцеллинъ 350.
 Роштейнъ 552—554, 594.
 Руть 212, 566, 579—582.
 „ гремучая 150, 153.
 „ , очищеніе перегонкой 581.
 „ , полученіе ея 580, 581.
 „ сѣрнистая 579.
 Ртутныя соли 470.
 Руберитриновая кислота 333.
 Рубинъ золотой 210.
 „ мѣдный 210.
 Рубиановая кислота 333.
 Рубианъ 333.
 Руда блеклая 580.
 „ кирпичная 580.
 „ коралловая 580.
 „ мѣдная блеклая 551.
 „ мѣдная красная 551.
 „ письменная 571.
 „ ртутная печеночная 580.
 „ свинцовая бѣлая 545.
 „ серебряная блеклая 560.
 „ серебряная красная 560.
 „ стеклянная 560.
 „ сурьмяная красная 590.
 „ сурьмяная сѣрая 590.
 „ цинковая красная 583.
 „ цинковая кремнистая 583.
 Рудничный газъ 152.
 Руды 519.
 „ висмутъовыя 592.
 „ желѣзныя 531.
 „ золота 571.
 „ мышьяковыя 588.
 „ мѣдныя 551.
 „ никкелевыя 593.
 „ оловянные 586.
 „ платиновыя 578.
 „ ртутныя 580.
 „ свинцовыя 545.
 „ серебра 560.
 „ сурьмяныя 590.
 „ цинковыя 583.
 „ шлиховыя 519.
 „ ситуповыя 519.
 Румса 394.

Рыбій клей 477.
 Рѣзальные машины для свек-
 лы 416.
 Рѣшетка ступенчатая 19.

С.

Саго перловое 454.
 Сажа 264, 303, 332, 387.
 Саке 495, 505.
 Салициловая кислота 261, 352, 470, 479.
 Сало бычачье 299, 307, 309—311.
 „ гусиное 299.
 „ китайское 301.
 „ свиное 299, 309, 310.
 Самоочищеніе рѣкъ 41.
 Санатогенъ 307.
 Сандальное дерево 333.
 Сандаль синій 332, 378.
 Сандаракъ 304.
 Саноза 307.
 Санториновая земля 182.
 Сапокарболъ 262.
 Сатинированіе 388.
 Сатурационная грязь 424.
 Сатурационный котель 420.
 Сатурація 419—421.
 Сахаратъ известковый 441, 442.
 „ стронціановый 442, 443.
 Сахараты 407, 413.
 Сахаринъ 479, 516, 517.
 Сахарная свекла 412.
 Сахарное сорго 445.
 Сахарныя головы 437.
 Сахарный клень 446.
 „ песокъ 415, 435.
 Сахаробіоза 407.
 Сахароза 468.
 Сахарозы 403, 406, 413.
 Сахарокolloиды 403, 407.
 Сахарометръ Баллинга 502.
 „ Брикса 502.
 Сахаромицеты 468, 470.
 Saccharomyces anomalus 472.
 „ apiculatus 471.
 „ cerevisiae 471, 492.
 „ ellipsoideus I 471, 476.
 „ elipsoideus II 471.
 „ exiguus 471.
 „ Kephir 471.
 „ Marxianus 471.
 „ membranaefaciens 472.
 „ Mycoderma 471.
 „ Pastorianus I 471.
 „ Pastorianus II 471.

Saccharomyces Pastorianus III 471.
 „ Pombe 472, 495.
 Сахаротріоза 407.
 Сахаръ виноградный, 403, 455—457.
 „ въ винѣ 479.
 „ изъ сахарнаго тростника 414.
 „ инвертный 406, 413, 457, 458.
 „ кленовый 446.
 „ крахмальный 456.
 „ молочный 304, 407, 469.
 „ пальмовый 445.
 „ , прибавка къ вину 478.
 „ свекловичный 410—413.
 „ тростниковый 406, 410—413.
 „ солодовый 455.
 „ фруктовый 405.
 Сафлоръ 334.
 Сафранинъ 359, 371.
 Сафранины 337.
 Сафрозинъ 344.
 Сафьянъ 396.
 Свариваемость желѣза 536.
 Свекла сахарная 412.
 Свиль въ стеклѣ 197.
 Свинецъ 545—550, 578.
 „ , способъ добыв. англійскій 546.
 „ „ „ „ каринтійскій 546.
 „ „ „ „ тарновицкій 547.
 „ въ водѣ 37.
 „ сурьмянокислый 209, 227.
 „ сѣрнистый 548, 549.
 „ сѣрнокислый 546, 547.
 „ углекислый 328.
 Свинцовый сахаръ 289.
 „ уксусъ 289.
 Свинцовыя бѣлила 129.
 „ камеры 49.
 „ соли 470.
 Свѣтильный газъ древесный 239.
 „ „ каменноугольный 239.
 „ „ , составъ 239, 240.
 „ „ торфяной 239.
 Свѣтильня 320.
 Свѣтъ калильный Ауеровскій 249.
 Свѣча нормальная 247.
 „ „ „ Гефнера 247.
 Свѣчи 320, 321.
 „ восковыя 321.
 „ параффиновыя 321.

- Свѣчи стеариновыя 321.
 „ церезиновыя 321.
 Связываніе раствора 173.
 Сгуститель смолы 242.
 Сгушеніе сахарнаго сока 427
 Себонафтъ 278.
 Селенитовый цементъ 185.
 Селитра 196.
 „ амміачная 105.
 „ баритовая 112.
 „ калиевая 103.
 „ конверсионная 104.
 „ кубическая 104.
 „ натріевая 103.
 „ призматическая 104.
 „ рафинированіе 104.
 „ чилиская 104, 141, 146.
 Селитряная мука 105.
 Сенармонтитъ 590.
 Сепараторы 306.
 Сепарация 441.
 Серебрение фарфора 227.
 Серебро 210, 227, 558—570.
 „ бромистое 560.
 „ галоидное 565.
 „ іодистое 560.
 „ китайское 593.
 „ , получение мокрымъ путемъ 565.
 „ , продувка его 565.
 „ рафинированіе 565.
 „ роговое 519.
 „ самородное 560, 566.
 „ сплавы 559.
 „ сурьмянистое 560.
 „ сѣрнистое 560.
 „ сѣрнокислое 570, 575.
 „ теллуристое 560.
 „ хлористое 560.
 Серебряная пѣна 563.
 Серебряныя соли 470.
 Серизъ 339, 371.
 Серицинъ 364.
 Сидръ 481.
 Сиккативъ 302.
 Сила свѣта, опредѣленіе 247.
 Силикатъ свинца 546, 547.
 Силикаты 189, 369.
 Силлиманитъ 215.
 Сильванитъ 571.
 Сильвинитъ 91, 92.
 Синій растравочный 381.
 Синь анилиновая 336, 342, 371.
 „ антраценовая 355, 375, 377.
 „ Бременская 331.
 „ Виктория 342.
 „ водная 342, 373.
 „ метиленовая 337, 360.
 „ патентованная 343, 371, 373.
 „ помпейская 332.
 „ прочная 386.
 „ фаянсовая 386.
 „ щелочная 342, 373.
 Сиропъ крахмальныи 456, 457.
 Сита цилиндрическія 137, 451.
 Ситцы бѣлоземельныя 382.
 „ заварныя 384.
 „ запарныя 384.
 „ съ цвѣтвымъ грунтомъ 382.
 Скипидаръ 291.
 Скруббера 243.
 Сланцы мѣдистыя 552.
 „ смолистыя 265, 283.
 Сливы 498.
 Слоновая кость искусственная 184.
 Смазочныя масла 277—279.
 Смола буроугольная 135, 280.
 „ горная 284.
 „ древесная 135.
 „ земляная 284.
 „ іудейская 284.
 „ каменноугольная 135, 257—264.
 „ „ перегонка 259.
 „ „ составъ 258.
 „ копаловая 303.
 „ хмѣлевая 490.
 Сода 135, 369, 373.
 „ амміачная 64, 82.
 „ , выщелачиваніе—ы 74.
 „ кальцинированная 76.
 „ каустическая 78, 89.
 „ кристаллическая 78, 89.
 „ Леблонская 64, 72.
 „ природная 63.
 „ сырая 72.
 Содовая печь пламенная 73.
 „ „ револьверная 73.
 Содовыя остатки 79.
 Содовый камень 74.
 „ плавъ 72
 „ „ , выщелачиваніе 74.
 „ „ щелокъ 77.
 Соединеніе элементовъ параллельное 123.
 „ „ послѣдовательное 123.
 Соковая вода крахмала 451.
 Соковой паръ 430, 431.
 Сокъ свекловичный 413, 414, 415, 497.
 Солеварни 60.
 Солидифолеть 360.
 Соли калия 82.
 „ питательныя для растеній 139.
 „ фосфорнокислыя 369.
 Солодовня пневматическая 484, 485.
 Солодъ 485, 500, 503.
 „ воздушно-сухой 485.
 „ затираніе—а 487.
 „ зеленый 500, 503.
 „ ячменный 500, 503.
 „ поджаренный 485.
 „ , приготовленіе—а 482.
 Солома 459, 460.
 „ ржаная 460, 463.
 „ эспарто 460.
 Соль Бертолетова 120.
 „ Глауберова 68, 97.
 „ желтая кровяная 269.
 „ красная кровяная 270.
 „ поваренная 58.
 „ „ денатурированіе ея 62.
 „ „ добываніе изъ морской воды 59.
 „ Стассфуртская 90.
 Соляная кислота 68.
 „ „ , очистка 71.
 Сопротивленіе разрыву 537.
 Сорбитъ 404.
 Сорго 445, 497.
 Сортировка рудъ 519.
 Сосна 460.
 Сосновая кора 393.
 Спермацетъ 300.
 Спиртованіе вина 478.
 „ тканей 366.
 Спиртъ 496.
 „ абсолютный 496.
 „ аллиловый 287, 290,
 „ амиловый 480.
 „ , выходъ—а 504, 506.
 „ гексильовый 480.
 „ гептиловый 480.
 „ , дистилляция—а 507.
 „ древесный 290.
 „ изобутиловый 480.
 „ , концентрированіе—а 511.
 „ метиловый 235, 290.
 „ мирициловый 294, 301.
 „ нашатырный 267.
 „ , отгонка—а 507.
 „ , очистка—а 511, 512.
 „ пропиловый 480.
 „ , смѣси—а съ водою 499.
 „ сырой 512.
 „ цериловый 299.
 „ цетиловый 294.
 Спиртованіе винъ 478.
 Спирты сивушныя 469.
 Спички 166.
 „ безопасныя 167.
 „ фосфорныя 167.
 „ шведскія 167.
 Сплавъ для подшипниковъ 545.
 „ типографскій 545.
 Сплавы металловъ 527.
 Споры 470, 473.
 Способъ Августина 568.
 „ англійскій 546, 555.
 „ аррастра 566.
 „ Бессемера 540.
 „ бѣленія Гермита 129.
 „ Валентинера 106.
 „ Waschoe 567.
 „ Вельдона 114.
 „ Газенклевера 118.

- Способъ Гаргривса 68.
 „ Гента Дугласа 557.
 „ Геру 597.
 „ Гилькриста 541.
 „ Гёпфнера 558.
 „ Дельвикъ-Флейшера 28.
 „ Дикона 118.
 „ Дётша 558.
 „ Кастнеръ - Кельнера 127.
 „ кацо 566.
 „ Кельнера 127.
 „ Кисса 569.
 „ Кордюрье-Шнабеля 563.
 „ Коуельса 598.
 „ кракингъ 274.
 „ Кренке 566.
 „ Леблана 72, 99.
 „ Левига 79, 89.
 „ лимоннокислый 144.
 „ Макъ-Артура Фореста 574.
 „ Мичерлиха 461.
 „ основной 542.
 „ Паркеса 562.
 „ Патера 569.
 „ патю 566.
 „ Паттинсона 561.
 „ Пехиня 122.
 „ Платтнера 573.
 „ Прехта 94.
 „ Reisse-River 567.
 „ Риттера - Кельнера 561.
 „ Томаса 541, 542.
 „ Флака 563.
 „ Франка 568.
 „ Фраша 275.
 „ Цирфогеля 569.
 „ Шаффнера 80.
 „ Энгеля-Прехта 100.
- Спритэозинъ 344.
 Сталь Бессемеровская 544.
 „ Вольфрамовая 544.
 „ дамасская 543.
 „ закаленная 537.
 „ кричная 538.
 „ литая 529, 540—544.
 „ мартеновская 243, 544.
 „ никкелевая 593.
 „ пудлинговая 539.
 „ сварочная 529.
 „ тигельная 544.
 „ томленая 544.
 „ хромовая 544.
 „ цементная 544.
- Станокъ вальцовый 163, 164.
 Станъ Мильбарсовый 539.
 Стассфуртскія соли 82.
 Стеариновая кислота 293, 315, 318, 321.
 Стеаринъ 315—320.
 Стеароптень 313.
 Стекло 188.
 „ авантуриновое 210.
- Стекло алебастровое 207.
 „ ахроматическое 205.
 „ бой 195.
 „ борносиликатное 206.
 „ бурое 208.
 „ бутылочное 208.
 „ венецанское 203.
 „ волнистое 201.
 „ глухое 206.
 „ галитовое 209.
 „ для дублирования 194.
 „ дублированное 208.
 „ желтое 209, 210.
 „ закаленное 193.
 „ зеленое 208.
 „ зеркальное 202, 212.
 „ известковое 190.
 „ иризирующее 211.
 „ йенское 205.
 „ калевое 192.
 „ кобальтовое 209.
 „ кролитовое 206.
 „ листовое 201.
 „ литое 202.
 „ лунное 202.
 „ люстрованное 211.
 „ материалы для—а 194.
 „ матовое 207.
 „ миллефиорное 212.
 „ молочное 206.
 „ мусселиновое 207.
 „ мышьяковистое 589.
 „ натриевое 192.
 „ обезцвѣчивание—а 195.
 „ опаловое 207.
 „ оптическое 205.
 „ покрывочное 194.
 „ полое 200.
 „ прессованное 201.
 „ проволочное 201.
 „ растворимое 185.
 „ ретикулированное 212.
 „ рифленое 201.
 „ свинцовое 190.
 „ синее 209.
 „ сурьмяное 590, 591.
 „ темнорозовое 210.
 „ термометрическое 206.
 „ травление—а 207.
 „ урановое 209.
 „ фиолетовое 209.
 „ филигранное 212.
 „ фосфатное 206.
 „ хромовое авантуриновое 208.
 „ цвѣтное 08.
 „ цинковое 06.
 „ черное 20.
 „ шпатовое 06.
- Стекло вата 200.
 Стекляная бой 195.
 Степень сбраживания 493.
 Стеопсинъ 468.
 Стереохромия 186.
 Стефанитъ 560.
 Стироль 239, 258.
 Стразъ 203.
- Стригальная машина 366.
 Стронцианитъ 442.
 Стронцій сѣрникоислый 442.
 „ углекислый 442.
 Сукроль 517.
 Сулема 262.
 Сульфаминобензойная кислота 516.
 Сульфатная муффельная печь 67.
 Сульфатъ 66.
 „ калиино-магнезильный 146.
 „ калийный 146.
 „ по способу Гаргривса 68.
 „ по способу Леблана 67.
 Сумахъ 372, 394.
 Суперфосфатъ 140, 142—144.
 „ аммиачный 148.
 „ двойной 143.
 Сурикъ 302, 329.
 Сурикъ желѣзный 330.
 Сурьма 589—591.
 „ , выдѣленіе желѣзомъ 591.
 „ , зейгерование—ы 590.
 „ , окисъ—ы 590.
 „ , получение—ы 590.
 „ , пятисѣрнистая 330.
 „ , рафинирование 591.
 „ , сѣрнистая 589, 591.
 „ , сырецъ 591.
 „ , четырехокись 590.
 Сурьмяная киноваръ 590.
 Сусло виноградное 476.
 „ пивное, брожение 492.
 „ „ , охлаждение 491.
 „ „ , приготовление 487.
 „ „ , составъ—а 491, 492.
 Сушеніе жома 418.
 Сушильня для солода дымовая 485.
 „ „ „ воздушная 483.
 Сушка крахмала 452.
 Сферосидеритъ 531.
 Схватываніе раствора 173.
 Схизомицеты 468.
 Сѣра 42, 135, 268, 461.
 „ въ желѣзѣ 530.
 Сѣрная кислота 43, 139, 570, 575.
 „ „ , очистка 53.
 „ „ , сгущеніе 54.
 Сѣрнистая кислота 470.
 „ „ „ , производство 44.
 Сѣрнистый газъ 422.
 „ калцій 244.
 „ мышьякъ 394.
 Сѣрнистыя щелочи 209.
 Сѣрниоциоловая кислота 377.
 Сѣрный ангидридъ 55.

Сѣководородъ 240, 243, 258, 557.
Сѣроуглеродъ 245, 258, 296, 470, 476.
Сыворотка 307.
Сыръ 307, 308.
Сычугъ 305.

Т.

Талоза 403.
Таннинъ 372, 377.
Танолинъ 398.
Тарелки холодильныя 491.
Тартразинъ 347, 373.
Тартроновая кислота 404.
Твердость 537.
Темпелный камень 524.
Температура 8.
Теорія дубления 394.
" камернаго процесса 48.
" крашения 368, 369.
Тепловой эффектъ взрыва 149.
Теплоемкость газовъ 8.
Теплопроизводительная способность 6.
Теплота 5.
" горѣнія 5.
" горѣнія алюминія 10.
Терка картофельная 451.
Терпентинъ 291.
Терпены 480.
Терра-де-Сиенна 330.
Терракота 231.
Тетраметилдіамидобензофенонъ 341, 342.
Тетраметилдіамидотрифенилкарбинолъ 342.
Тетраметилдіамидотрифенилметанъ 342.
Тетраметилпарарозанилинъ 341.
Тетранитроклѣтчатка 154.
Тетрахлорметанъ 335.
Тетраздрить 561.
Тетроза 403.
Техническое достоинство свеклы 414.
Тіодифениламинъ 360.
Тіофень 258.
Тигли Гессенскіе 233.
" графитовые 233.
Тирозинъ 414, 439, 468.
Титановая кислота 231.
Ткани водонепроницаемыя 131.
Тлѣніе 468.
Токайское мальтонное 481.
Токъ солодовенный 484.
Толидинъ 351, 352.
Толуидинъ 337, 338, 346, 350.
Толуилендіаминъ 359.
Томасовскіе шлаки 114.
Топки паровыхъ котловъ 17.
Топливо 5.
" газообразное 22.
" забрасываніе 19.
" жидкое 21.

Топливо твердое 11.
Торфъ 265, 498.
" , составъ его 11.
Травка 289.
Транспортеръ 415.
Трассъ 182.
Трейбованіе 560, 564.
Трейбофень 550, 560, 565.
Триамидоазобензолъ 347.
Трикарбаллиловая кислота 414
Триметилгликоколь 414.
Тринитрокрезолъ, амміачная соль—а 166.
Тринитротолуолъ 166.
Тринитрофенолъ 165.
Тринка 202.
Триоза 403.
Тріолеинъ 293, 299—301, 307.
Триоксіантрахиноны 357.
Трипальмитинъ 293, 299, 300, 301, 307.
Трипсинъ 468.
Тристеаринъ 293, 299, 300, 307.
Трифенилметанъ 337, 339.
Трифенилрозанилинъ 341.
Трона 63.
Тролеолинъ 347.
Тролеолинъ С 347.
Трубка водомѣрная 18.
" кипяtilьная 19.
" стеклодува 200.
Трубы, дымовыя 17.
Трупы, утилизація 148.
Тряпье 459, 464.
Турнбулева лазурь 270.
Туфъ 182.
Тушь 264.

У.

Уаттъ 123.
Увариваніе на кристаллъ 432.
" сиропа 428, 431.
Угледороды 258.
" циклическіе 273.
Углеводы 403—409.
Углекислота 419.
Углеродъ закала 530.
" карбидный 530.
" отжига 530.
" связанный 530.
Уголь бурый 236, 265.
" газовый 14.
" дегтярный 12.
" древесный 235.
" жирный 14.
" каменный 236.
" " , классификація 14.
" " , мѣсторожденіе 13.
" Кеннельскій 239.
" костяной 147, 425.
" красной 153.
" паточный 102, 506.

Уголь пламенный 14.
" смолистый 12.
" тошій 14.
Угольная кислота 139.
Удаленіе волоса 394.
Удобренія искусственныя 139.
" минеральныя 141.
" фосфорнокислыя 141.
Узлы въ стеклѣ 197.
Уксусная кислота 235, 287, 289, 462, 471, 480, 504, 515.
" древесная 287.
" кристаллическая 515.
" ледяная 289, 515.
Уксусное гнѣздо 474.
Уксусно-метиловый эфиръ 287.
Уксусно-этиловый эфиръ 480.
Уксусный эфиръ 163, 290.
Уксусъ 515.
" древесный 287.
" винный 515, 516.
" ускорен. фабрикаціи—а 515.
Ульманнитъ 593.
Ультрамаринъ 134—138, 387, 454.
Умбра 387.
Умбра кельнская 332.
Усадка глины 217.
Уфель 428.

Ф.

Фалерць 551.
Фаматинитъ 551.
Fago 495.
Фарфоровая масса 224, 225.
" Пукаля 227.
Фарфоровый бой 223.
Фафоровыя издѣлія Веджвуда 229.
Фарфоръ 214, 215, 222—229.
" Берлинскій 224.
" Гехтовскій 229.
" живопись по—у 226.
" Зегеровскій 228.
" золоченіе—а 227.
" китайскій 228.
" литой 225.
" мягкій англійскій 228.
" мягкій (фриттовый) 215, 228.
" Реомюра 194.
" Севрскій 228.
" твердый 215, 223—227.
" фриттовый 228.
" японскій 228.
Фаянсъ 214, 215, 222, 230, 231.
" Дельфтскій 231.
Фелингова жидкость 407.
Фениламинъ 337.
Фенил-а-нафтиламинъ 342.

- Фенилгидразинсульфокислота 347.
 Фенилгидразинъ 404, 455.
 Фенилендіамини 346, 347.
 Феноловые пигменты 337, 343.
 Фенолфталеинъ 344.
 Фенолы 346.
 Феноль 258, 261, 262, 335, 341.
 Фенантрень 258, 262, 353.
 Феносафранинъ 360.
 Ферментъ панкреатическій 304
 Ферменты 466.
 Фернамбуковое дерево 333.
 Ферровольфрамъ 544.
 Ферроманганъ 529, 532, 541, 543.
 Феррохромъ 544.
 Фибринъ 387, 468.
 Фиброинъ 365.
 Физетоловая кислота 293, 299.
 Филлоксера 476.
 Фильтрація воды 36.
 „ сахар. сока 422.
 Фильтрпрессная грязь 424.
 Фильтрпрессы 422, 423.
 Фильтры для воды 36.
 „ механические 425.
 „ песочные 425.
 „ полотняные 425.
 „ съ костянымъ углемъ 425, 426, 436.
 Фиолетовый Лаута 360.
 Фиолетъ анилиновый 336.
 Флавинъ 334.
 Флавопуринъ 354, 374.
 Флегма 508, 510.
 Флинтгласъ 205, 206.
 Флобафень 393.
 Флоксинъ 344.
 Флороглюцинъ 335, 466, 464.
 Флюоренъ 258.
 Флюоресцеинъ 344.
 Флюсы 519, 533.
 Флюсь для глазури 226.
 Форзумпфъ 524.
 Формальдегидъ 340.
 Форсунка 22.
 Фосгенъ 341.
 Фосфатъ однокальціевый 142.
 „ трехкальціевый 142.
 „ четырехкальціевый 145.
 Фосфинъ 339, 371.
 Фосфориты 142.
 Фосфорная кислота 139, 144, 145.
 Фосфорная спички 167.
 Фосфоръ 129, 166.
 „ въ желѣзѣ 530.
 Фотометръ 247.
 Фритта 228.
 Фришеваніе желѣза 540.
 Фруктоза 403, 405, 458, 468.
 Фталевая кислота 262.
 Фталевый ангидридъ 344.
 Фталейны 336, 344.
 Фталимидъ 358.
 Фулязка 200.
 Фуксинъ 335, 336, 338, 339, 369, 371.
 „ кислотный 340, 373.
 „ новый 340, 371.
 „ S 340, 373.
 фурмы 522, 524, 525, 533.
 фурфуrolъ 287.
 фустикъ 334.
 футеровка 522.
- Х.**
- Халькозинъ 551.
 Халькопиритъ 551.
 Хальмозъ 197.
 Хватокъ 200.
 Хересь 478.
 Хересь мальтонный 481.
 Хиналдинъ 359.
 Хинолинъ 258.
 Хинонимидъ 339.
 Хинонъ 361.
 Хинофталонъ 359.
 Хладноломкость 530, 551.
 Хлопокъ 363, 371, 376.
 „ коллодонный 158, 162.
 Хлораргиритъ 519, 561.
 Хлористый азотъ 149.
 Хлорная известь 115.
 Хлорноватокаліевая соль 120.
 Хлорноватокислая соли 128.
 Хлорноватонатріевая соль 121.
 Хлорное олово 335.
 Хлоровыдѣлители 114.
 Хлорокись магнія 121.
 Хлорокись углерода 341.
 Хлорофиллъ 139, 468.
 Хлороформъ 470.
 Хлоръ 113, 575.
 „ изъ соляной к. 113.
 „ жидкій 115.
 „ , новые способы получе-
 нія 121.
 „ по способу Вельдона
 114.
 „ по способу Дикона 118.
 Хлѣбпеченіе 78, 506.
 Хлѣбъ 498.
 Хмѣль 490.
 Хмѣлевая горькая кислота 490.
 Холестеринъ 294, 299.
 Холинъ 490.
 Холодильники (для свѣт. газа)
 242.
 „ для сула 491.
 Холодильный зѣвевикъ 504.
 Холодильныя машины 31.
 Холява стеклнная 201.
 Хондринъ 400.
 Хризанилинъ 339.
 Хрнзаминъ 352, 373.
 Хризенъ 258, 262.
 Хризоидинъ 347, 371.
 Хромовая киноваръ 330.
 Хромовые квасцы 375.
 Хромовая красная краска 330.
 Хромотроповая кислота 351.
 Хромотропы 351, 373, 375, 378.
 Хромпикъ 110, 375.
 Хромъ-фіолетъ 343.
 Хромъ 204, 531.
 „ роданистый 376.
 „ уксуснокислый 376.
 „ фтористый 375.
 Хрусталь 203.
 „ англійскій 203.
 „ богемскій 203.
 „ рейнскій 203.
 „ свинцовый 190, 203,
 204.
 Хрящъ костыни 147.
- Ц.**
- Цвѣтъ куба 379.
 „ сѣрный 42.
 „ цинковый 584.
 Целестинъ 442.
 Cellulith 464.
 Целлюлоза 459—465.
 „ натронная 460, 463.
 „ сульфатная 463.
 „ сульфитная 460.
 Целлюлоидъ 162, 465.
 Цементная воды 557.
 Цементъ магнезіальный 183.
 „ огнеупорный 184.
 „ порландскій 174.
 „ пуццоланскій 192,
 184.
 „ романскій 181.
 „ селенитовый 185.
 Цементы воздушные 172.
 „ гидравлическіе 174.
 Центрофуги 137.
 „ для нитрования
 159.
 „ для утфеля 433,
 434.
 Церва 335.
 Церезинъ 283, 284, 301.
 Церотиновая кислота 293, 301,
 Церулеинъ 345, 375.
 Церулеинъ S 345.
 Церусситъ 545.
 Цинковая сѣрая краска 332.
 Цинковая бѣлила 329, 387.
 „ стружки 574.
 Цинкъ 562—564.
 „ , очистка сырого 585.
 „ , полученіе его 584.
 „ , соли его 583.
 „ хлористый 262.
 „ „ электроли-
 тическ. 585.
 Цитраль 313.
 Citromyces 475.
 Цианистый водородъ 239, 243.

Ціанистый калій 109.
Ціанистыя соединенія 265.

Ч.

Чанъ бродильный 493.
" заторный 496, 502.
" мочильный 484.
" освѣтительный 490.
" фильтраціонный 490.
Часы газовые 246.
Черепицы 232,
Чернила 388—390.
" ализариновыя 389.
" индиулиновыя 389.
" копировальныя 390.
" красныя 390.
" нигрозиновыя 389.
" танниновыя 388.
" типографскія 264.
Чернильные орѣшки 393.
Черный азофорный 381.
" ализаринъ 356.
" ализариновый 375.
" анилинъ 361, 380, 386.
" діаминовый 352, 374.
" діамантовый 351, 373,
375, 378.
" нафтоловый В 351,
373.
" нафтиламиновый 373.
" патентованный Биб-
рихскій 351, 375, 378.
Число ацетильное 310.
" Генера 309.
" іодное Гюбля 310.
" Рейхерта-Мейселя 309.
" кислотное 310.
" обмыливанія 309.
Чистая культура дрожжей 476
477.
Чугунъ 529.
" бѣлый 529, 532.
" зеркальный 532.
" ковкій 543.
" литейный 529.
" передѣлка его 539.
" половинчатый 529, 532.
" сѣрый 529, 531.

Ш.

Шамоттъ 197, 217, 232.
Шамуа 381, 387.
Шакша 394.
Шаптализація вина 478.
Шарлахъ 350, 373.
Шасси 382.
Шафранъ 334.
Швицкамеры 394.
Шелковичный клей 395.
" червь 364.

Шеллак 334

Шелкъ 364, 369, 378.
" выварка—а 365.
" коллодіонный 365.
" кондиціонированіе 365.
" сырецъ 364.
" флоретовый 364.
Шѣнить 91, 96.
Шерсть 364, 369, 371, 374, 375,
378.
" ангорская 364.
" верблюжья 364.
" въ рунѣ 370.
" искусственная 364.
" , карбонизація 364.
" кашмирская 364.
" овечья 364.
" шелковистая 366.
Ширильная машина 388.
Шифервейсъ 328.
Шиферная сѣрая краска 332.
Шихта 520.
Шкала огнеупорности глинь
218.
Шквара 235.
Шкуры 391.
Шлаки 527, 536.
" бисиликатные 528.
" доменные 536.
" свинцовые 547, 548.
" сесквисиликатные 528.
" сингулосиликатные 528.
" спѣлые 528.
" субсиликатные 528.
" сырые 528.
" Томаса 144.
" трисиликатные 528.

Шлаковая доска 524.
Шлаковыя отверстія 524.
Шлирь 197, 205.
Шлифованіе стекла 203, 204.
Шмаковка 377.
Шмакъ 377, 394.
Шмальта 134, 204, 209.
Шодди 364.
Шпалы 262.
Шпатовый желѣзнякъ 531.
Шпатъ известковый 223.
" цинковый 519, 583.
Шпейза 527, 548, 594—596.
Шплейзофенъ 555.
Шпуръ 524.
Штейнъ 527, 547, 548, 594—
596.
" , концентрація—а 596.
" , пузыристый 554.
" синій 554.
" сокращенный 553.
" , электролизъ его 556.
Штукофенъ 537.
Штукъ 184.
Штыки чугуна 534.

Щ.

Щавелевая кислота 291, 404,
414.

Щелоки, регенерированіе 463.
Щелокъ натровый 311, 463.
Щелочи 194.

Ъ.

Ъдкій барить 112.
Ъдкій натръ 78, 89, 460, 463.
Ъдкое кали 101.
" " , путемъ электро-
лиза 127.

Э.

Эйказинъ 307.
Экзотермическія соединенія
149.
Экразитъ 166.
Экстракты дубильные 395.
" красильные 383.
Эксгаусторъ 243.
Экстрактъ въ винѣ 479.
" въ пивѣ 487.
Экстракціонный аппаратъ 297.
Экстракція жировъ 296.
Электролизъ 122.
" хлор. щелочей
125.
Элеми 304.
Эль 490.
Элюція 440.
Эмали 211.
" цвѣтныя 227.
Эмеральдинъ 361.
Эметикъ 372.
Эмульсинъ 468.
Эндотермическія соединенія
149.
Энзимы 466.
Эноглюкоза 457.
Эноціанинъ 480.
Эозинъ 344, 369, 378.
Эпаргитъ 552.
Эпидемія 36.
Эпидерма 391.
Эритриновая кислота 333.
Эритритъ 333.
Эритро-декстринъ 449, 455.
Эритрозинъ 344.
Эссенція горькоминдальная
313, 342.
" ромовая 498.
Этанъ 239.
Этиленъ 239, 498.
Этоксibenзидинъ 351.
Эфиръ 470.
" азотно-гликолевый 156.
" азотно-метиловый 156.
" нефтяной 276.
" уксусный 162, 163.
Эфиры кислотъ 480.

Ю.

Юхта 396.

Я.

Яблочная кислота 414.
Янтарная кислота 469, 480,
504.

Янтарь 303.
Янусь-пигменты 374.
Ярь-мѣдянка 289, 331.
Ячмень 482, 498.

