СП7 Панчелеев. В.Н.

Сухая перегонка дерева

1899

185.
Г. Стокгольм
674.58
Пай

СУХАЯ ПЕРЕГОНКА ДЕРЕВА.

ПЕРЕРАБОТКА ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

на уксусную кислоту, уксуснокислыя соли, метиловый спиртъ, ацетонъ, хлороформъ и іодоформъ.

484825

Составилъ по лучшимъ заграничнымъ источникамъ
и собственнымъ наблюденіямъ

Завѣдующій учебными заводами Красноуфимскаго промышленнаго училища

Преподаватель В. П. Пантелѣевъ.

Изданіе Ф. В. ЩЕПАНСКАГО.
С.-Петербургъ, Невскій № 34.
1899.

Дозволено цензурою 8 Января 1899 г. С.-Петербургъ.

Типо-Литографія А. Э. Винекке, Екатерингофскій пр., № 15.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

Введеніе . . . . . 1—III

I. Дерево . . . . . 5—17

Строеніе и химическій составъ дерева . . . . . 5—10

клѣтчатка 6

составныя части дерева 7

древесный сокъ 8

содержаніе воды 8

содержаніе золы 9

Химическія и физическія свойства дерева . . . . . 11—17

удѣльный вѣсъ дерева 11

цвѣтъ 13

вліяніе на дерево воды и воздуха 13

вліяніе на дерево высокой температуры 14

теплотворная способность дерева 16

II. Дровяной лѣсъ . . . . . 18—20

время рубки лѣса 19

высушиваніе лѣса 19

III. Продукты сухой перегонки дерева . . . . . 21—28

газообразные продукты . . . . . 21—23

жидкіе продукты . . . . . 24—27

древесный уголь . . . . . 27—28

IV. Свойства продуктовъ сухой перегонки дерева . . . . . 29—42

Уксусная кислота . . . . . 29—35

Производныя уксусной кислоты . . . . . 35—37

ангидридъ уксусной кислоты 35

хлористый ацетилъ 36

хлороуксусныя кислоты . . . . . 37—38

Ацетонъ 38

Метацетонъ 39

Ацетальдегидъ 39

Формальдегидъ 39

Метиловый спиртъ 40

Смола 42

V. Первичная гонка . . . . . 43—72

Полученіе подсмольной воды и смолы 43

Перегонные аппараты . . . . . 44—61

печи съ постоянными ящиками . . . . . 44—48

печи съ вынимающимися цилиндрами . . . . . 49—51

печи съ невынимающимися цилиндрами . . . . . 52—54

печи съ горизонтально расположенными цилиндрами . . 54—57

перегонный аппаратъ для древесныхъ опилокъ . . . . 57—58

аппараты для разложенія дерева перегрѣт. паромъ . . . 59—61

Холодильники . . . . . 61—65

Чаны и сборники для дестиллата . . . . . 65—66

Насосы . . . . . 66—67

Выходъ продуктовъ . . . . . 67—72

VI. Вторичная переработка . . . . . 73—122

Переработка подсмольной воды на древесный спиртъ, уксусную кислоту и ея производныя . . . . . 73—122

1) *Древесный спиртъ* . . . . . 73—83

химически чистый метиловый спиртъ . . . . . 83—84

2) *Уксусная кислота* . . . . . 84—108
полученіе уксусной кислоты изъ уксуснокальц. соли . . 85—96
полученіе уксусной кислоты изъ уксуснобаріевой соли . 96—97
полученіе уксусной кислоты изъ уксуснонатр. соли . . 97—107
водная уксусная кислота . . . . . 107—108
полученіе безводной уксус. кисл. изъ уксуснокаліевой соли 108
3) *Уксуснокислыя соли* . . . . . 109—118
уксуснонатріевая соль 109
уксуснокаліевая соль 110
уксуснокальціевая соль 110
уксуснобаріевая соль 111
уксуносвинцовыя соли . . . . . 112—115
уксуноалюминіевая соль 115
уксуножелѣзная соль 116
уксуномѣдныя соли . . . . . 116—118
4) *Ацетонъ* . . . . . 118—119
5) *Хлороформъ* . . . . . 119—122
6) *Іодоформъ* 122

VII. Сырые матеріалы и опредѣленіе достоинства ихъ. . . 122
Известь 123
1) опредѣленіе свободной CaO 123
2) нерастворимыя вещества 123
3) желѣзо 123
4) магній 123
5) опредѣленіе углекислоты 123
Сода . . . . . 123—124
Соляная кислота . . . . . 124—125
Сѣрная кислота . . . . . 125—126
Сульфатъ 126
1) опредѣленіе свободной кислоты 126
2) „ хлористаго натрія 126
3) „ нерастворимаго въ водѣ остатка . . . 126
Глетъ 126
Квасцы 127
Мѣдь и свинецъ 127
Хромпикъ 127

VIII. Анализъ продуктовъ сухой перегонки дерева . . . . 129—142
Метиловый спиртъ 129
Опредѣленіе смолистыхъ веществъ въ спиртѣ . . . . 129—131
Объемное опредѣленіе ацетона въ спиртѣ . . . . . 131—132
Опредѣленіе ацетона вѣсовымъ путемъ въ спиртѣ . . 132—133
Объемное опредѣленіе ацетона въ денатур спиртѣ . . 133
Опредѣленіе метиловаго алкоголя по Krell'o 134
Опредѣленіе примѣсей въ продажн. древесномъ спиртѣ 135—136
Опредѣленіе эфировъ въ спиртѣ 136
Опредѣленіе годности спирта для денатурированія . . 137—138
Уксусная кислота . . . . . 138—140
количественное опредѣл. уксусной кислоты 139
Уксуснокислыя соли . . . . . 140—142
опредѣленіе уксусной кислоты въ соляхъ 140
опредѣленіе уксусной кисл. въ свинцов. соляхъ . . . 142
IX. Приложеніе 143

ВВЕДЕНІЕ.

Дерево въ жизни человѣка играетъ весьма видную роль. Кромѣ употребленія его какъ строительнаго матеріала и топлива, оно служитъ въ настоящее время для полученія значительнаго количества разнообразныхъ веществъ, имѣющихъ громадное значеніе въ промышленности. Такъ напримѣръ, подвергая дерево нагрѣванію въ закрытыхъ сосудахъ безъ доступа воздуха т. е. такъ называемому процессу *сухой перегонкѣ*, мы получаемъ весьма цѣнные продукты разложенія его: древесный уголь, древесный уксусъ, свѣтильный газъ, древесный спиртъ и значительное количество смолистыхъ веществъ.

Изъ полученныхъ сырыхъ продуктовъ помощью соотвѣтствующей обработки возможно получать болѣе цѣнные матеріалы, какъ-то: уксусную кислоту, метиловый спиртъ, ацетонъ, хлороформъ, іодоформъ, освѣтительныя и смазочныя масла, креозотъ, варъ и т. д.

При дѣйствіи на дерево нѣкоторыхъ химическихъ реагентовъ получается чистая клѣтчатка, имѣющая громадное примѣненіе на писчебумажныхъ фабрикахъ при изготовленіи обыкновенныхъ сортовъ бумаги.

При сплавленіи древесныхъ опилокъ съ ѣдкимъ натромъ и выщелачиваніи полученнаго плава образуется щавелевонатріевая соль, изъ которой возможно получить чистую щавелевую кислоту, играющую довольно видную роль въ красильномъ и ситценабивномъ дѣлѣ.

Дерево, будучи обработано слабой минеральной кислотой, при извѣстныхъ условіяхъ превращается въ патоку, или виноградный сахаръ; послѣдній же подъ вліяніемъ прессованныхъ дрожжей способенъ перейти въ обыкновенный винный спиртъ.

Кромѣ того, кора многихъ древесныхъ породъ служитъ дубильнымъ матеріаломъ непосредственно, или же для полученія дубильныхъ экстрактовъ.

Березовая и осиновая кора представляетъ весьма цѣнный матеріалъ для полученія дегтя.

Хвоя пихты, сосны можетъ служить матеріаломъ для приготовленія особаго эфирнаго пихтоваго и сосноваго масла.

Хвойныя деревья, при надрѣзахъ коры, выдѣляютъ особое смолистое вещество — живицу, которая при перегонкѣ даетъ всѣмъ извѣстный скипидаръ, а въ остаткѣ получается канифоль.

Окрашенная древесина нѣкоторыхъ тропическихъ деревьевъ находитъ большое примѣненіе, какъ красильный матеріалъ при окрашиваніи тканей.

Такимъ образомъ изъ этого краткаго перечня утилизаціи дерева мы видимъ насколько имѣетъ значеніе химическая обработка его съ цѣлью полученія вышеназванныхъ продуктовъ.

При сухой перегонкѣ хвойныхъ породъ продуктами разложенія дерева являются въ преобладающемъ количествѣ— смолистыя вещества; при перегонкѣ же лиственныхъ породъ—водянистыя вещества, какъ-то: древесный уксусъ, спиртъ и только незначительное количество смолы.

Въ виду сильнаго роста нефтяной и каменноугольной промышленности и громаднаго примѣненія получаемыхъ продуктовъ разложенія нефти и угля, условія сухой перегонки дерева, а также и значеніе многихъ вырабатываемыхъ ранѣе продуктовъ ея сильно измѣнились.

Такъ напримѣръ, освѣтительныя и смазочныя масла изъ дерева уже не могутъ конкурировать съ таковыми же, полученными изъ нефти, какъ по своей дешевизнѣ послѣднихъ, такъ равно и по качествамъ.

У насъ въ Россіи сухая перегонка дерева имѣетъ по большей части кустарный характеръ; ею обыкновенно занимаются крестьяне съ цѣлью полученія либо одного древеснаго угля, либо смолы и дегтя.

Самые же цѣнные продукты, какъ-то: уксусная кислота и древесный спиртъ въ большинствѣ случаевъ не утилизируются и пропадаютъ безслѣдно.

Только немногіе кустари перерабатываютъ подсмольную воду на порошокъ (уксусно кальціевую соль), который продается на химическіе заводы, вырабатывающіе изъ него уксусную кислоту.

При этомъ надо замѣтить, что порошокъ, вырабатываемый кустарями, бываетъ по большей части низкаго качества, а слѣд. и низкой цѣны.

При такой постановкѣ дѣла кустарнаго смолокуренія, безъ утилизаціи уксусной кислоты и древеснаго спирта, а также при примитивныхъ способахъ обработки и технической обстановкѣ смолокуренныхъ заводовъ, это производство должно имѣть въ настоящее время весьма незначительное экономическое значеніе.

Потребленіе же уксусной кислоты и метиловаго спирта, въ виду сильнаго развитія красильныхъ, ситценабивныхъ и другихъ фабрикъ, должно съ каждымъ годомъ возростать и тѣмъ самымъ обезпечивать цѣну и сбытъ этихъ продуктовъ.

Принимая во вниманіе громадное значеніе уксусной кислоты, ея производныхъ и метиловаго спирта, въ этомъ руководствѣ мы исключительно займемся описаніемъ способовъ и пріемовъ переработки подсмольной воды съ цѣлью полученія вышеназванныхъ цѣнныхъ продуктовъ.

При составленіи этого руководства я пользовался слѣдующими сочиненіями:

Dr. I. Bersch. Die Verwerthung des Holzes auf chemischem Wege. 1893 г.

Н. А. Бунге. Химическая технологія.

Dr. Thenius. Das Holz und seine Destillations-Producte 1880 г.

Muspratt's Theoretische, praktische und analytische Chemie 1889 г.

Ф. Бельштейнъ. Руководство къ качественному и количественному химическому анализу 1895 г.

E. Barillot. Distillation des bois 1896 г.

Beilstein. Handbuch der organischen Chemie 1890 г.

Н. Поповъ. Лѣсная технологія 1871 г.

Rud. Wagner. Handbuch der chemischen Technologie.

Ипполитовъ. Сухая перегонка дерева.

Григорьевъ. Ботаника.

Graebe. Guide pratique pour l'analyse quantitative 1893 г.

Кромѣ того, нѣкоторыя конструкціи приборовъ, данныя о выходахъ продуктовъ и пр., взяты изъ практики учебнаго смолокуреннаго завода Красноуфимскаго промышленнаго училища, а также изъ нѣкоторыхъ статей техническихъ журналовъ.

I. Дерево.

Строеніе и химическій составъ дерева.

Всякій древесный стволъ состоитъ изъ четырехъ главныхъ частей:

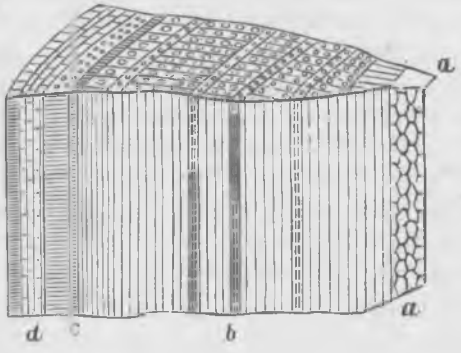
1) сердцевины (*a*), занимающей среднюю часть стебля, или ствола;

2) древесины (*b*), состоящей изъ древесинныхъ клѣточекъ и сосудовъ;

3) камбіальнаго кольца (*c*), выдѣляющаго изъ себя новыя ткани и

4) коры (*d*), состоящей изъ тканей, лежащихъ по другую сторону камбіальнаго кольца, внѣ его.

Сердцевина (*a*) (черт. 1) занимаетъ внутреннюю часть ствола дерева и состоитъ изъ различныхъ клѣтокъ, напол-



Черт. 1.

ненныхъ въ молодомъ возрастѣ сокомъ и содержащихъ, не рѣдко, хлорофилъ и крахмалъ. Съ возрастомъ же растенія сердцевинныя его клѣтки древеснѣютъ, засыхаютъ и наполняются воздухомъ.

Древесина (*b*) находится между сердцевиною и камбіальнымъ кольцомъ и состоитъ изъ сосудистыхъ пучковъ, образованныхъ древесинными клѣточками и сосудами.

Камбіальное кольцо (*c*) служитъ для образованія новыхъ слоевъ древесины. Весною, во время наибольшей своей дѣятельности, камбіальное кольцо легко отличается простымъ глазомъ по своему зеленому цвѣту, сочности и слизистому свойству; оно именно находится въ томъ мѣстѣ, въ которомъ такъ легко отдѣляется въ это время кора отъ окружающей древесины, напр., у ивы.

Кора (*d*), прикасающаяся къ наружной сторонѣ камбіальнаго кольца, состоитъ изъ особой ткани, покрытой снаружи слоемъ пробковой ткани.

Главная масса растительнаго тѣла, какъ-то: оболочки клѣточекъ, содержимое клѣточекъ, азотистая слизь, клѣточный сокъ и проч., состоитъ изъ воды, минеральныхъ и органическихъ соединеній.

Органическія вещества растенія состоятъ, главнымъ образомъ, только изъ трехъ элементовъ: — углерода, водорода и кислорода; нѣкоторыя же, какъ напр., азотистая слизь и др., содержатъ, кромѣ этихъ веществъ, еще и азотъ.

Изъ минеральныхъ веществъ чаще другихъ встрѣчаются соединенія калія, натрія, кальція, кремнія и др.

Главную составную часть дерева представляетъ клѣтчатка или целлюлоза. Въ совершенно сухомъ деревѣ ее находится почти 96 %.

Клѣтчатка представляетъ углеводъ, формулы $C^6H^{10}O^5$, бѣлаго цвѣта, нерастворяющійся ни въ одномъ изъ извѣстныхъ реактивовъ, кромѣ реактива Швейцера.

Для полученія чистой целлюлозы изъ дерева, послѣднее измельчаютъ въ тонкій порошокъ и обрабатываютъ его цѣлымъ рядомъ реактивовъ, извлекающихъ изъ дерева инкрустирующія вещества. Къ такимъ реактивамъ нужно отнести спиртъ, эфиръ, разведенныя кислоты, щелочи и воду.

Обыкновенная вата представляетъ почти чистую клѣтчатку. Чистая клѣтчатка показываетъ подъ микроскопомъ структуру того растенія, изъ котораго она была получена.

Отдѣльныя волокна клѣтчатки безцвѣтны, въ массѣ же она представляетъ вещество чисто бѣлаго цвѣта.

Изъ раствора въ Швейцеровомъ реактивѣ клѣтчатку можно выдѣлить прибавленіемъ кислотъ, нѣкоторыхъ солей и пр.

При дѣйствіи крѣпкихъ кислотъ клѣтчатка измѣняется и переходитъ въ цѣлый рядъ растворимыхъ продуктовъ, напр., декстринъ, виноградный сахаръ и проч.

При дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты получается нитроклѣтчатка — взрывчатое вещество; нитроклѣтчатка при растворенiи въ смѣси спирта и эфира даетъ всѣмъ извѣстный коллодіумъ.

При нагрѣваніи на воздухѣ клѣтчатка сгораетъ яркимъ пламенемъ съ образованіемъ углекислоты и паровъ воды; безъ доступа же воздуха, т. е. при сухой перегонкѣ, клѣтчатка разлагается на тѣ же продукты, какъ и дерево, т. е. даетъ цѣлый рядъ кислотъ, спиртовъ, смолистыхъ веществъ и уголь.

Ѣдкія щелочи при сплавленіи съ клѣтчаткой разлагаютъ послѣднюю на щавелевую и угольныя кислоты.

Составныя части дерева. Высушенное при 140° С. дерево, не принимая во вниманіе содержаніе золы, имѣетъ, по анализамъ Chevandier'а, слѣдующій средній составъ:

Порода.	Углеродъ.	Водородъ.	Кислородъ.	Азотъ.	Число анализовъ, изъ которыхъ вычисл. средн.%
Букъ	49,89	6.07	43.11	0,93	7
	50,08	6,23	41,16	1,08	8
Дубъ	50.64	6.03	42,05	1,28	5
	56,89	6,16	41,94	1,01	4
Береза	50.61	6.23	42,04	1,12	4
	51.93	6,31	40,69	1.07	3
Осина	50,31	6.32	42.39	0,98	3
	51,01	6,28	41,65	1,05	2
Ива	51,75	6,19	41.08	0,98	2
	54.02	6,56	37,39	1,48	2

Азотъ въ видѣ различныхъ соединеній съ другими элементами содержится всегда въ клѣточномъ сокѣ дерева.

Колебанія химическаго состава дерева зависятъ отъ породы, возраста, почвы и многихъ другихъ причинъ.

Различныя части одного и того же дерева имѣютъ также неодинаковый химическій составъ; такъ, по анализамъ Віолетта, тридцати-годовалое вишневое дерево дало слѣдующіе результаты:

	Углерода.	Водорода.	Кислорода и азота.	Зола.	Части дерева.
Листья.	45,015	6,971	10,910	7,118	—
Вершины вѣтвей. . .	52,496	7,312	36,637	3,454	Кора.
„ „	48,359	6,605	44,730	0,304	Древесина.
Средняя часть вѣтвей.	48,855	6,342	41,121	3,682	Кора.
„ „ „ .	49,902	6,607	43,356	0,134	Древесина.
Нижняя часть вѣтвей .	46,871	5,570	44,656	2,903	Кора.
„ „ „ .	48,003	6,472	45,170	0,354	Древесина.
Стволъ.	46,267	5,930	44,755	3,657	Кора.
„	48,925	6,460	44,319	0,296	Древесина.
Верхняя часть корня .	49,085	6,024	43,761	1,129	Кора.
„ „ „ .	49,324	6,286	44,108	0,231	Древесина.
Средняя часть корня .	50,367	6,069	41,920	1,643	Кора.
„ „ „ .	47,390	6,259	46,126	0,223	Древесина.
Нижняя часть корня .	45,063	5,036	43,503	6,007	—

Древесный сокъ, кромѣ воды и зольныхъ частей, содержитъ еще значительное количество растворенныхъ въ немъ органическихъ веществъ. Качество и количество послѣднихъ веществъ зависитъ главнымъ образомъ отъ породы и возраста дерева; такъ напр., количество дубильныхъ и красящихъ веществъ въ различныхъ породахъ подвержены значительнымъ колебаніямъ.

Сокъ дерева, кромѣ минеральныхъ частей, состоитъ изъ углеводовъ (сахара и камедей), пектиновыхъ и бѣлковыхъ веществъ. Къ этимъ главнымъ частямъ сока можно отнести еще вещества, содержащіяся въ значительномъ количествѣ въ нѣкоторыхъ породахъ деревьевъ, напр., въ дубѣ — дубильныя вещества, въ соснѣ, ели — смолистыя вещества и въ разныхъ тропическихъ деревьяхъ — красильныя вещества.

Изъ всѣхъ перечисленныхъ составныхъ частей дерева для сухой перегонки его имѣютъ значеніе клѣтчатка, о которой было упомянуто выше, смола и вода.

Содержаніе воды въ деревѣ колеблется весьма значительно и зависитъ отъ породы, возраста и времени рубки.

Молодое дерево содержитъ болѣе воды, чѣмъ старое; свѣже-срубленное, чѣмъ лежалое и, наконецъ, вліяніе времени рубки дерева видно изъ опытовъ Schübler'a:

	% воды въ концѣ января.	% воды въ началѣ апрѣля.
Ясень	28,8	38,6
Кленъ	33,6	40,3
Каштанъ	40,2	47,1
Ель.	52,7	61,0

Изъ значительнаго количества опытовъ Hartig'a среднее содержаніе воды въ деревьяхъ составляетъ: въ декабрѣ, январѣ и февралѣ—50,5%; въ мартѣ и апрѣлѣ—47,5%; въ маѣ и іюнѣ — 48,5%, въ іюлѣ опять 50% и въ сентябрѣ 48%.

Хвойныя же деревья составляютъ рѣзкое исключеніе; въ маѣ, іюнѣ и іюлѣ количество сока увеличивается и обыкновенно бываетъ больше, чѣмъ въ январѣ.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены среднія данныя содержанія воды въ нѣкоторыхъ древесныхъ породахъ:

Порода.	% содержаніе воды.	Порода.	% содержаніе воды.
Грабина	18,6	Сосна	39,7
Ива	26,0	Букъ красный . .	39.7
Кленъ	27,0	Ольха	41,6
Рябина.	28.3	Осина	43,7
Ясень	28.7	Вязъ	44,5
Береза.	30,8	Ель	45.2
Боярышникъ . .	32,3	Липа	47.1
Дубъ	34.7	Тополь пирам. . .	48,2
Пихта	37,1	Лиственница . .	48,6
Каштанъ	38,2	Тополь серебр. .	50.6

Содержаніе золы въ деревѣ зависитъ отъ породы, части дерева (стволъ, вѣтвь, корни) и также отъ минералогическихъ свойствъ почвы, на которой произростаетъ дерево.

Древесная зола состоитъ изъ углекислаго и фосфорнокислаго кальція и магнія, углекислаго калія и натрія, сѣрнокислаго калія, хлористаго натрія, кремневой кислоты, солей окиси желѣза и проч.

Содержаніе золы въ деревѣ подвержено сильному колебанію отъ 0,2—5%; въ среднемъ можно принять равнымъ 1%.

Прилагаемая таблица даетъ ясное представленіе о содержаніи золы различныхъ древесныхъ породъ и разныхъ частей одного и того же дерева:

Порода.	По Berthier'у.	По Karsten'у.		По Shevandier'у.		
		Молодое дерево.	Старое дерево.	Стволъ.	Крупныя вѣтви.	Мелк. вѣтви
Красная ель . .	0,83	0,15	0,15	—	—	—
Береза	1,00	0,25	0,30	0,57	1,00	0,48
Сосна	1,24	0,12	0,15	—	—	—
Дубъ	2,50	0,15	0,11	1,94	1,49	1,32
Липа	5,00	0,40	—	—	—	—
Бѣлая ель . . .	—	0,23	0,25	—	—	—
Букъ	—	0,32	0,35	0,73	1,54	0,72
Ольха	—	0,35	0,40	—	—	—
Букъ красный .	—	0,38	0,40	—	—	—
Осина	—	—	—	1,49	2,38	—
Ива	—	—	—	2,94	3,66	—

Химическій составъ древесной золы также весьма разнообразенъ и зависитъ отъ породы деревъ, почвы и части одного и того же дерева, что видно изъ слѣдующей таблицы:

	Б у к ъ.		Е л ь.		
	Древесина.	Кора.	Древесина.	Кора.	Хвоя.
Углекислый калій . . .	11,72	3,02	11,30	2,95	20,09
„ натрій . .	12,37		7,43		
Сѣрнокислый калій . .	3,49		—		
Углекислый кальцій . .	49,54	64,76	50,94	64,98	15,41
Магнезія	7,74	16,90	5,60	0,93	3,89
Фосфорнокисл. кальцій .	3,32	2,71	4,43	5,03	38,36
„ магній .	2,92	0,66	2,90	4,18	
„ желѣзо .	0,76	0,46	1,04	1,04	
„ аллюмин.	1,51	0,84	1,75	2,42	
„ марган. .	1,59	—	—	—	
Фосфорная кислота . .	2,46	9,04	13,37	17,28	12,36
Кремневая кислота . .					

Въ среднемъ для всѣхъ древесныхъ породъ возможно принять слѣдующее содержаніе золы:

для молодыхъ стволовъ . . 1,23 проц.
ствола . . . . . 1,34 „
вѣтвей. . . . . 1,54 „
хвороста . . . . . 2,27 „

Химическія и физическія свойства дерева.

Удѣльный вѣсъ дерева играетъ громадную роль при перевозкѣ его, постройки изъ него различныхъ сооруженій, а также при переработкѣ дерева химическимъ путемъ.

По удѣльному вѣсу дерева возможно сдѣлать довольно правильное заключеніе о твердости, крѣпости и количествѣ даваемой деревомъ теплоты.

Сильное колебаніе удѣльнаго вѣса деревьевъ зависитъ отъ возраста, почвы и климата.

Свѣже-срубленное дерево иногда тяжелѣе воды; высушенное же на воздухѣ—легче.

Слѣдующія таблицы даютъ понятіе объ удѣльномъ вѣсѣ различныхъ древесныхъ породъ и вѣсѣ 1 куб. мет. и 1 к. саж. дровъ:

Порода.	Удѣльный вѣсъ.					
	Въ сыромъ состояніи.			Въ сухомъ состояніи.		
	Наименьшій вѣсъ.	Наибольшій вѣсъ.	Средній вѣсъ.	Наименьшій вѣсъ.	Наибольшій вѣсъ.	Средній вѣсъ.
Кленъ . . .	0,843	0,944	0,893	0,612	0,750	0,681
Яблоня . . .	0,960	1,137	1,048	0,674	0,793	0,733
Береза . . .	0,851	0,987	0,919	0,591	0,738	0,664
Груша . . .	—	—	—	0,646	0,732	0,689
Букъ красный.	0,852	1,109	0,980	0,590	0,852	0,721
Тисъ	—	—	—	0,744	0,807	0,775
Дубъ	0,885	1,062	0,973	0,650	0,920	0,785
Ольха. . . .	0,809	0,994	0,901	0,423	0,680	0,551
Ясень. . . .	0,778	0,927	0,852	0,540	0,845	0,692
Ель.	0,794	0,993	0,893	0,376	0,481	0,428
Сосна. . . .	0,811	1,005	0,908	0,463	0,763	0,613
Вишня . . .	0,928	0,928	0,928	0,577	0,715	0,646
Лиственница .	0,694	0,924	0,809	0,473	0,565	0,519
Липа	0,710	0,878	0,794	0,439	0,604	0,522
Орѣхъ . . .	—	—	—	0,660	0,811	0,735
Тополь . . .	0,758	0,956	0,875	0,353	0,591	0,472
Слива. . . .	—	—	—	0,754	0,872	0,813
Каштанъ . .	—	—	—	0,551	0,610	0,580
Вязъ	0,878	0,941	0,909	0,558	0,671	0,619
Ива	0,715	0,855	0,785	0,392	0,530	0,461
Букъ бѣл. . .	0,939	1,137	1,038	0,728	0,590	0,759
Боярышникъ .	—	—	—	0,871	0,871	0,871

Порода.	Вѣсъ 1 куб. метра въ килограм.	Вѣсъ 1 куб. сажени въ пудахъ.	Порода.	Вѣсъ 1 куб. метра въ килограм.	Вѣсъ 1 куб. сажени въ пудахъ.
Дубъ лѣтн. (стволъ) [1]	380	224	Букъ бѣл. (хворостъ).	313	185
„ „ вѣтви [2] .	317	187	„ (хвор. оч. тонк.).	298	176
„ „ хворостъ .	277	163	Ольха (стволъ) . . .	293	173
Букъ красн. (стволъ).	380	224	„ (стволъ и вѣтви)	291	172
„ „ вѣтви . .	314	185	„ (хворостъ). . .	283	167
„ „ хворостъ .	304	179	Ива (хворостъ). . .	276	163
Береза (стволъ) . .	338	199	Ель (стволъ) . . .	277	164
„ стволъ и вѣтви.	332	196	„ (вѣтви)	287	169
„ хворостъ . . .	318	188	„ (хворостъ). . .	312	184
„ хвор. очень тонк.	269	159	Сосна (стволъ) . . .	256	151
Букъ бѣл. (стволъ) .	370	218	„ (вѣтви) . . .	281	166
„ стволъ и вѣтви.	361	213	„ (хворостъ) . .	283	167

Такимъ образомъ изъ приведенныхъ данныхъ мы можемъ составить ясное представленіе о колебаніи удѣльнаго вѣса даже одного и того же дерева.

Какъ сказано выше, на вѣсъ дерева вліяетъ весьма большое количество условій; такъ напр., дерево тѣмъ тяжелѣе, чѣмъ благопріятнѣе условія его роста: дубъ имѣетъ несравненно болѣе удѣльный вѣсъ, когда онъ выросъ на глубокой черноземно-глинистой почвѣ, въ болѣе тепломъ, чѣмъ холодномъ климатѣ; сосна, наоборотъ, когда она выросла на почвѣ песчаной и не въ слишкомъ тепломъ климатѣ и, наконецъ, букъ, ростущій на известковой почвѣ, имѣетъ удѣльный вѣсъ болѣе, чѣмъ выросшій на какой-либо другой почвѣ.

Дерево, произраставшее въ густомъ насажденіи, бываетъ тяжелѣе, выросшаго на открытомъ мѣстѣ.

Дерево старшаго возраста тяжелѣе молодого.

Изъ приведенной таблицы мы видимъ, что стволъ дерева всегда тяжелѣе, чѣмъ вѣтви и корни, хотя въ хвойныхъ породахъ, вслѣдствіе большаго содержанія смолы, вѣтви и корни тяжелѣе ствола.

---

[1]) Полѣнья.
[2]) Кругляки.

Дерево, срубленное зимою, тяжелѣе срубленнаго лѣтомъ. Послѣдняя разница у лиственныхъ породъ доходитъ до 8%, а у хвойныхъ до 5%.

Самое сильное вліяніе на измѣненіе въ вѣсѣ дерева имѣетъ степень его сухости. Всего сырѣе, и, слѣдовательно, тяжелѣе свѣже-срубленное дерево; просохнувъ въ лѣсу, оно теряетъ около 15% въ вѣсѣ; на открытомъ воздухѣ или въ сухомъ, защищенномъ отъ дождя, мѣстѣ, вѣсъ его уменьшается на 30%; искусственной же просушкой можно уменьшить вѣсъ на 45%.

При этомъ потеря въ вѣсѣ при сушкѣ будетъ сравнительно болѣе у мягкихъ породъ, въ деревѣ молодомъ, въ менѣе смолистомъ и срубленномъ въ соку, чѣмъ у твердыхъ породъ, въ деревѣ старомъ, смолистомъ и срубленномъ зимою.

Цвѣтъ дерева имѣетъ важное значеніе, какъ признакъ для отличія породъ и ихъ доброкачественности.

У нашихъ древесныхъ породъ встрѣчаются цвѣта всѣхъ оттѣнковъ отъ бѣлаго до бураго, окрашивая древесину болѣе или менѣе равномѣрно.

На эти отличія имѣютъ большое вліяніе, кромѣ индивидуальныхъ свойствъ, почва, климатъ, ростъ, возрастъ и здоровье дерева.

Бѣлая древесина встрѣчается преимущественно у липы, граба, тополей, ивъ и пихты.

Желтовато-буроватая и красновато-бѣлая у бука, клена, березы, ольхи, ясеня, рябины и ели.

Желтовато и краснобурая у дуба, ильма, орѣшника, черной ольхи, сосны и лиственницы.

Цвѣтъ дерева бываетъ тѣмъ опредѣленнѣе и ярче, чѣмъ лучше, благопріятнѣе была почва, чѣмъ гуще насажденіе и старше возрастъ дерева.

Съ болѣзнью дерева измѣняется его цвѣтъ, такъ что онъ можетъ даже служить въ извѣстныхъ случаяхъ признакомъ доброкачественности, или порока дерева.

Такъ напр., желтый цвѣтъ древесины дуба указываетъ на здоровое состояніе его наоборотъ же, фіолетовый оттѣнокъ можетъ служить признакомъ болѣзненнаго состоянія дуба.

Чѣмъ равномѣрнѣе цвѣтъ дуба, тѣмъ онъ доброкачественнѣе.

Синевато-сѣрый цвѣтъ древесины сосны составляетъ извѣстный признакъ ея гнилости.

Вліяніе на дерево воды и воздуха.

Дерево подъ вліяніемъ воздуха и воды подвергается значительнымъ измѣненіямъ, которыя въ окончательномъ видѣ представляютъ полное разрушеніе дерева.

Подъ вліяніемъ же одного изъ названныхъ агентовъ дерево можетъ сохраняться весьма продолжительное время, такъ напр., въ нѣкоторыхъ египетскихъ пирамидахъ найдено дерево, пролежавшее болѣе 4000 лѣтъ и вполнѣ сохранившее свои хорошія качества.

Точно также въ Вѣнѣ въ одной изъ церквей половыя балки (изъ сосны) сохранились вполнѣ впродолженіе 600 лѣтъ.

Дерево же, подвергающееся одновременному дѣйствію воздуха и влажности, разрушается весьма быстро даже при низкой температурѣ.

Подобное разрушеніе начинается обыкновенно съ азотистаго древеснаго сока, вслѣдствіе проникновенія въ него изъ воздуха различныхъ микробовъ и бактерій

Атмосферный воздухъ наполняетъ обыкновенно собою всѣ скважины, всѣ отжившіе сосуды дерева и такимъ образомъ способенъ поддерживать разложеніе дерева, даже безъ доступа внѣшняго воздуха.

Горячая вода весьма энергично дѣйствуетъ на дерево; такъ по опытамъ Либиха, дерево, нагрѣваемое въ паровомъ котлѣ при температурѣ 120—130° впродолженіе недѣли превращается въ продуктъ, похожій на бурый уголь.

Дерево, которое въ теченіи нѣкотораго времени было подвержено выщелачиванію водой, напр., при сплавленіи его по рѣкѣ, сильнѣе сопротивляется разрушительному дѣйствію воды и воздуха.

Послѣднее обстоятельство обусловливается извлеченіемъ изъ дерева легко разлагаемаго древеснаго азотистаго сока.

Однако, подобное выщелачиваніе водою, т. е. сплавленіе лѣса отчасти обезцѣниваетъ его, какъ топливо и какъ матеріалъ, употребляемый для химической переработки.

По произведеннымъ опытамъ оказывается, что при дѣйствіи воды въ теченіи недѣли, дерево теряетъ около 9% первоначальной теплотворной способности. Въ практикѣ обыкновенно принимаютъ, что 112,3 объемовъ плавленнаго лѣса равноцѣнны 100 объемамъ лѣса, доставленнаго сухимъ путемъ.

Объемъ лѣса при сплавленіи увеличивается въ среднемъ около 6-ти и болѣе процентовъ.

Въ виду изложеннаго для сохраненія дерева отъ болѣе сильнаго разложенія предложено много средствъ, такъ напр., быстрое высушиваніе лѣса, выборъ лучшаго времени для рубки лѣса, пропитываніе его различными противогнилостными составами и проч.

Вліяніе высокой температуры на дерево.

Если подвергать дерево постепенному нагрѣванію въ закрытомъ сосудѣ, безъ доступа воздуха, то получаемъ цѣлый рядъ газообразныхъ, жидкихъ и твердыхъ продуктовъ разложенія дерева.

Подобный процессъ въ техникѣ носитъ названіе сухой перегонки дерева и весьма подробно изслѣдованъ французскимъ химикомъ Віолеттомъ.

При этомъ надо замѣтить, что опыты Віолетта имѣли главною своею цѣлью изученіе условій, вліяющихъ на выходъ древеснаго угля.

Слѣдующая таблица даетъ ясное представленіе о ходѣ самаго процесса при постепенномъ повышеніи температуры нагрѣваемаго сосуда

Для этого опыта была взята крушина.

№№	Потеря въ вѣсѣ при высушиваніи дерева при 150° С.	Гемпература сухой перегонки дерева.	100 ч. безводнаго дерева выдѣляютъ жидкихъ продукт.	100 ч. безводраго дерева даютъ твердаго остатка.	
1	15.00	160	2,00	98.00	
2	17,17	170	5,45	94,55	
3	14,04	180	11,41	88,59	
4	14,36	190	18,01	81,99	
5	17,28	200	22,90	77.10	
6	15,40	210	26,86	73,14	
7	15.80	220	32.50	67,50	Поджаренное дерево.
8	12.73	230	44.63	55.37	
9	15.58	240	49.21	50,79	
10	13,16	250	51,33	49,57	
11	14.76	260	58,77	40,23	
12	12,91	270	62,86	37,14	
13	14,94	280	63.84	36.16	
14	14.43	290	65,91	34.09	
15	13.69	300	66.39	33.61	Красный уголь.
16	12,54	310	67,13	32.87	
17	12.52	320	67,77	32.23	
18	14.48	330	68.23	31,77	
19	14,38	340	68,47	31.53	
20	16,37	350	70.34	29,66	
21	12,98	432	81.13	18,87	
22	13.90	1023	81,25	18,75	
23	13.90	1100	81,60	18,40	Черный уголь.
24	13.84	1250	82,06	17,94	
25	14,60	1300	82,54	17.46	
26	14.60	1500	82,60	17,31	
27	14.60	темпер. плавенія платины.	85,00	15,00	

Изъ этихъ опытовъ видно, что при нагрѣваніи дерева при 150° С. происходитъ только высушиваніе безъ разложенія его.

При температурѣ выше 150° С. начинается уже замѣтное разложеніе дерева съ выдѣленіемъ вначалѣ воды, спирта, уксусной кислоты, ацетона, метиламина и др.

Выдѣленіе газообразныхъ и смолистыхъ продуктовъ при этомъ происходитъ въ весьма незначительномъ количествѣ.

При повышеніи температуры отъ 260° С. обугливаемое дерево выдѣляетъ, кромѣ водянистой части, газообразные продукты: углеводороды, углекислоту, окись углерода, метанъ, этиленъ, ацетиленъ и др.

Наконецъ, въ предѣлахъ температуры 330—432° С. разложеніе дерева идетъ съ выдѣленіемъ по преимуществу смолистыхъ веществъ.

Изъ этой же таблицы мы видимъ, что при температурѣ до 260° получается только слегка поджаренное дерево; отъ 260 до 330°—бурый или красный уголь и, наконецъ, при 340° и выше — черный уголь.

При температурѣ выше 432° С. выдѣляется уже незначительное количество дестиллата; такъ изъ таблицы мы видимъ, что при 1023° выдѣленіе веществъ увеличивается всего на 0,1 проц.

Поэтому температуру 432° С. принимаютъ при сухой перегонкѣ дерева предѣльной и оканчиваютъ процессъ.

Теплотворная способность дерева.

Теплотворною или теплопроизводительною способностью дровъ, или вообще топлива, называютъ то количество теплоты (въ опредѣленныхъ единицахъ), которое способно развить одна вѣсовая единица топлива при своемъ горѣніи.

Такъ напр., если говорятъ, что теплотворная способность дровъ 2820, то это значитъ, что одна вѣсовая единица дерева (килограммъ, фунтъ, граммъ) способна выдѣлить при своемъ горѣніи такое количество теплоты, которое въ состояніи нагрѣть 2820 такихъ же вѣсовыхъ единицъ воды (килограммъ, фунтъ, граммъ) на 1° С.

Для измѣренія теплотворной способности выбрали единицу, выражающую количество теплоты, способное нагрѣть одну вѣсовую часть воды на 1°, отъ 0° до 1° С.

Опредѣленіе теплотворной способности дерева важно при оцѣнкѣ дровъ, какъ горючаго матеріала.

Подобное опредѣленіе можно производить либо теоретическимъ путемъ по химическому составу дровъ, либо же путемъ опыта, основаннаго на законахъ физики.

Изъ многочисленныхъ опытовъ найдены числа, выражающія теплотворную способность различныхъ древесныхъ породъ:

Воздушно-сухое.	Теплопроизводительная способность.	Воздушно-сухое.	Теплопроизводительная способность.
Букъ бѣлый. . .	3100	Букъ красный . .	3300—3600
Дубъ	2400—3000	Лиственница . .	2800—3700
Ясень	3000—3500	Липа	3400—4000
Кленъ	3600	Тополь.	3400—3700

484825

Въ среднемъ можно принять слѣдующую теплопроизводительную способность:

для дерева твердаго, вполнѣ сухого . . .		4144
„ „ мягкаго „ „ . . .		4236
„ „ въ среднемъ „ „ . . .		4170
„ „ воздушно-сухого (съ 15% H^2O) .		3550
„ „ „ (съ 10% H^2O) .		4100
„ „ обожженнаго		4700

Кромѣ описанныхъ способовъ, имѣющихъ цѣлью опредѣлить все количество тепла, которое можетъ дать данное топливо, въ практикѣ употребляютъ другой чисто-эмпирическій способъ оцѣнки топлива, состоящій въ опредѣленіи количества воды, которое можетъ быть испарено вѣсовою единицей топлива, при сожиганіи его подъ паровикомъ опредѣленнаго устройства, такъ напр., считаютъ, что 1 килогр. воздушно-сухихъ дровъ способенъ выпарить отъ 3,4 до 4,1 килогр. воды, или 1 килограммъ сухихъ дровъ — 4,25—5,1 килогр. воды.

Brix произвелъ значительное количество опытовъ надъ испареніемъ воды при хорошо конструированныхъ топкахъ для различныхъ древесныхъ породъ.

Результаты этихъ опытовъ приведены въ слѣд. таблицѣ:

Порода.	Содержаніе воды въ %.	Содержаніе золы въ %.	Колич. сожигаемаго дерева въ фунтахъ.	1 фунтъ воды нагрѣвается отъ:
Сосна (старая). .	16,1	2,29	4,13	0° до 110° С.
Сосна (молодая) .	19,3	2,15	3,62	0 — 110 „
Сосна (сухая) . .	15.6	0,55	3,69	0 — 110 „
Ольха	14,7	1,11	3,84	0 — 110 „
Береза	12,3	1,14	3,72	0 — 110 „
Дубъ	18,7	1,39	3,54	0 — 110 „
Букъ (красн. стар.)	22,2	1,84	3,39	0 — 110 „
„ (крас. молод.)	14.3	1,62	3,49	0 — 110 „
„ (бѣлый) . .	12,5	2,48	3,62	0 — 110 „

II. Дровяной лѣсъ.

Дровяной лѣсъ представляетъ такія деревья и части ихъ, которыя не могутъ быть обращены ни въ строевой, ни въ подѣлочный лѣсъ.

При заготовкѣ дровяного лѣса обращаютъ вниманіе на сортировку, способъ складки, мѣру и храненіе его.

Дрова обыкновенно сортируются по размѣрамъ, формѣ и по породѣ лѣса.

Деревья, предназначенныя для дровъ, по срубкѣ и очисткѣ отъ сучьевъ, распиливаютъ или перерубаютъ на полѣнья и складываютъ въ правильныя кучи опредѣленнаго объема. Объемъ этотъ зависитъ отъ мѣстныхъ обычаевъ и условій.

При заготовкѣ лиственнаго лѣса для казановъ или ретортъ необходимо обращать вниманіе на размѣры полѣньевъ и дѣлать ихъ такой длины, чтобы они умѣщались въ аппаратѣ по длинѣ или ширинѣ цѣлое число разъ. Также необходимо при этомъ заботиться о болѣе правильной формѣ дровъ для того, чтобы по возможности избѣжать неплотной загрузки казана или реторты.

Кромѣ того, такой лѣсъ полезно, весною при срубкѣ его, освобождать отъ коры и тѣмъ самымъ способствовать полученію болѣе чистыхъ продуктовъ сухой перегонки—уксусной кислоты и древеснаго спирта.

У насъ въ Россіи за нормальную мѣру дровъ принята кубическая сажень, въ которой плотной древесной массы считаютъ только 250 кубич. футовъ.

Въ разныхъ мѣстностяхъ Россіи, при различномъ назначеніи дровъ, приняты другія мѣры, отличающіяся между прочимъ, длиною полѣньевъ.

Длина полѣньевъ обыкновенно зависитъ отъ способности породъ колоться: чѣмъ дерево легче колется, тѣмъ длиннѣе можетъ быть полѣно; отъ устройства печей и аппаратовъ сухой перегонки; отъ особенностей сплавной рѣки и проч.

Длина полѣньевъ имѣетъ громадное вліяніе на содержаніе плотной древесной массы въ сажени, на что обыкновенно, у насъ мало обращаютъ вниманія.

По опытамъ König'a видно, что при прямомъ, расколотомъ лѣсѣ, содержаніе плотной древесной массы въ кубической сажени уменьшается на 1 проц. съ каждымъ футомъ удлиненія полѣньевъ.

При прямомъ круглякѣ и кривыхъ расколотыхъ дровахъ, это уменьшеніе составляетъ $1^1/_2$ проц.

При узловатомъ колотомъ лѣсѣ и кривомъ круглякѣ, уменьшеніе плотной массы доходитъ до $2^0/_0$ при удлиненіи полѣньевъ на одинъ футъ.

При храненіи дровъ, по мѣрѣ высыханія ихъ, происходитъ значительная усушка; такъ по опытамъ Frey [1]) подобное высыханіе вдоль волоконъ и поперекъ выражено въ нижеслѣдующей таблицѣ:

Породы дерева.	Усыханіе въ процентахъ.								
	Сухое дерево.			Высуш искусственно.			Обугленное.		
	Вдоль волоконъ.	Поперекъ волоконъ.	Объемное.	Вдоль волоконъ.	Поперекъ волоконъ.	Объемное.	Вдоль волоконъ.	Поперекъ волоконъ.	Объемное.
Дубъ	0,0	3.1	6,1	0.2	6,8	13.3	6	17	35,2
Ясень. . . .	0,0	4.3	8,4	0,0	8.6	16,5	7	25	47,7
Букъ	0,0	4,3	8,4	0,0	7,5	14,4	6,5	22	43,1
Сосна. . . .	0,0	3,4	6,7	0,2	6,9	13.5	9	26.5	50,8
Вязъ	0.3	3,4	7,0	0,1	5.9	11.5	9	20	41,4
Тисъ	0,0	1,1	2.1	0.5	4.3	8.9	10.5	8	19,6
Кленъ . . .	0,0	1,7	3,4	0,0	4,5	8,9	8,5	13	30,7
Осина. . . .	0,4	3,8	7,8	0,3	6,1	12.1	7	15	32,8
Лиственница .	0.2	3.4	6.9	0,4	5,2	10.5	8.5	10.5	26,7
Ель	0,0	2.3	4,6	0,4	5,7	11.4	10	11	28,7
Липа	0.0	5.7	11,1	0.1	8.8	16,9	8	25,5	48,9
Пихта . . .	0.0	3,1	6.1	0,3	5,7	11.3	9	10.5	27,1

Обыкновенно принимаютъ, что при храненіи дровъ въ кучахъ происходитъ усушка на сажень отъ 3 до 7″ въ зависимости отъ породъ дерева.

Время рубки лѣса иногда весьма сильно вліяетъ на доброкачественность лѣса, такъ напр., дерево, срубленное зимою, плотнѣе и крѣпче, чѣмъ срубленное въ другое какое нибудь время года. Хотя, конечно, нельзя отдать безусловно предпочтенія зимней рубкѣ, ибо есть факты, указывающіе противное, такъ напр., дубъ и пихта, срубленные лѣтомъ, не уступаютъ по прочности и по своимъ качествамъ зимней рубкѣ.

Высушиваніе лѣса принадлежитъ къ самымъ простымъ и полезнымъ средствамъ для сохраненія и улучшенія качествъ его.

[1]) Frey. Jahresber. chem. Techn. 1883. 1195.

Для этой цѣли пользуются или естественною сушкою его на воздухѣ, или, что рѣже, высушиваніе лѣса производятъ искусственно въ особыхъ камерахъ, нагрѣваемыхъ теплотою отработавшихъ продуктовъ заводскихъ печей.

По опытамъ Шевандье и Вейсбаха въ 100 ч. дерева заключается по вѣсу воды:

Порода.	Послѣ 6-тимѣсячной воздушной сушки % H^2O.	Послѣ одного года воздушной сушки % H^2O.	Послѣ 18-тимѣсячной воздушной сушки % H^2O.	Послѣ 2-хлѣтней воздушной сушки % H^2O.
Дубъ	29,63	23,75	20,74	19,16
Береза	25,28	18,10	15,98	17,17
Осина	31,00	21,55	15,8[illegible]	16,17
Ольха	22,37	19,17	15,2[illegible]	16,72
Ель	28,56	16,65	14,78	17,22
Сосна	29,31	18,54	15,8[illegible]	17,96

Изъ этихъ опытовъ видно, что самое сильное высыханіе бываетъ въ первые шесть мѣсяцевъ послѣ срубки дерева, при чемъ содержаніе воды въ среднемъ съ 50% понижается черезъ шесть мѣсяцевъ до 31—32 проц.

Минимальнымъ содержаніемъ воды обладаютъ дрова, высушенныя въ теченіи 18 мѣсяцевъ.

Слѣдовательно, при воздушной сушкѣ дровъ вполнѣ достаточно 18-ти мѣсяцевъ, послѣ чего дрова снова поглощаютъ влагу, что видно изъ праваго столбца выше приведенной таблицы.

Дрова съ 16 проц. влаги въ сухомъ воздухѣ продолжаютъ высыхать и влажность понижается, обыкновенно, до 7 — 10%.

Что касается высушиванія лѣса искусственной теплотою, то оно можетъ имѣть мѣсто въ самомъ ограниченномъ размѣрѣ для нѣкоторыхъ производствъ и для самаго цѣннаго лѣса.

Для заводовъ сухой перегонки дерева весьма полезно и выгодно сушить дрова, такъ какъ этой операціей повышается крѣпость подсмольной воды, а, слѣдовательно, происходитъ уменьшеніе лишняго расхода топлива при дальнѣйшей ея переработкѣ.

Подобное высушиваніе возможно производить утилизированіемъ отработавшихъ продуктовъ горѣнія ретортъ, казановъ и другихъ печей и аппаратовъ.

III. Продукты сухой перегонки дерева.

При сухой перегонкѣ дерева выдѣляется довольно значительное количество несгущающихся газовъ, а въ пріемникѣ получается жидкость, которая послѣ непродолжительнаго стоянія раздѣляется на два слоя: верхній слой представляетъ красно-бурую, сильно кислую жидкость съ специфическимъ запахомъ, удѣльный вѣсъ которой колеблется отъ 1,025—1,050 и нижній слой болѣе плотную, смолистую массу. Верхняя водянистая часть носитъ названіе подсмольной воды или древеснаго уксуса и служитъ матеріаломъ для полученія уксусной кислоты и древеснаго спирта.

Нижній же слой представляетъ древесную смолу, идущую въ дѣло непосредственно, или перерабатываемую въ болѣе цѣнные продукты, напр., варъ, колесную мазь и др.

При переработкѣ смолистыхъ породъ получаютъ при отстаиваніи дестиллата еще третій слой — скипидаръ, плавающаго въ видѣ тонкой пленки поверхъ подсмольной воды.

Имѣя въ пріемникѣ на различной высотѣ краны, возможно отдѣлить эти слои другъ отъ друга и такимъ образомъ получить болѣе или менѣе чистые продукты сухой перегонки дерева.

Для полной иллюстраціи процесса сухой перегонки дерева приведемъ условія, при которыхъ образуются различные продукты, а также и составъ полученныхъ веществъ.

Газообразные продукты при началѣ разложенія дерева, т. е. между 160—190° С. выдѣляется значительное количество углекислоты съ небольшою примѣсью окиси углерода.

При температурѣ между 200—220° С. количество выдѣляющейся углекислоты и окиси углерода становятся почти равными.

Въ предѣлахъ этой же температуры въ продуктахъ перегонки появляется незначительное количество болотнаго газа.

Когда температура въ аппаратѣ достигаетъ 320—360° С., то количество выдѣляющейся углекислоты и окиси углерода уменьшаются почти до первоначальнаго объема, а количество метана при этомъ увеличивается. Вмѣстѣ съ метаномъ въ газообразныхъ продуктахъ разложенія дерева появляется свободный водородъ и болѣе тяжелые углеводороды.

Эти газообразные продукты представляютъ весьма цѣнный горючій матеріалъ; поэтому на раціонально устроенныхъ заводахъ сухой перегонки несгущаемые газы проводятъ подъ топку аппарата и сжигаютъ ихъ вмѣстѣ съ употребляемымъ топливомъ.

Вначалѣ процесса сухой перегонки выдѣляющіеся газы, вслѣдствіе значительнаго содержанія въ нихъ углекислоты, не воспламеняются; спустя нѣкоторое время, когда въ продуктахъ перегонки появляется въ значительномъ количествѣ окись углерода, выдѣляющіеся газы воспламеняются и сгораютъ въ топкѣ перегоннаго аппарата синевато-безцвѣтнымъ пламенемъ.

По мѣрѣ возрастанія температуры гонки свѣтимость горящихъ газовъ начинаетъ мало-по-малу увеличиваться и подъ конецъ процесса выдѣляющіеся газы сгораютъ яркимъ свѣтящимся пламенемъ, вслѣдствіе присутствія въ газахъ болѣе тяжелыхъ углеводородовъ.

Слѣдующая таблица даетъ ясное представленіе о составѣ выдѣляющихся газообразныхъ, жидкихъ и твердыхъ продуктовъ сухой перегонки дерева:

Температура.	Соединенія.		Примѣчанія.
	Названіе.	Составъ.	
При 160—360° С.	углекислота. .	CO^2	
	окись углерода.	CO	
	метанъ. . . .	CH^4	
	водородъ. . .	H	При обыкновенной температурѣ газообразны.
	ацетиленъ . .	C^2H^2	
	этиленъ . . .	C^2H^4	
От 360 – 432° С.	пропиленъ . .	C^3H^6	
При высшей температурѣ выдѣляется только незначительное количество газовъ.	бутиленъ. . .	C^4H^8	
	бензолъ . . .	C^6H^6	
	толуолъ . . .	C^7H^8	При обыкновенной температурѣ жидки.
	ксилолъ . . .	C^8H^{10}	
	кумолъ. . . .	C^9H^{12}	
	нафталинъ . .	$C^{10}H^8$	При обыкновен. температ. твердъ.

По анализамъ Pettenkofer'a, составъ выдѣляющихся газовъ при сухой перегонкѣ дерева выражается слѣдующими цифрами:

Температура.	Воздуха.	Углекислоты.	Окиси углерода	Метана.	Водорода	Тяж. углеводор.
При нагрѣваніи до 360°.	5	54,5	38,8	6,6	—	—
При нагрѣван. выше 360° .	0	18—25	40—50	8—12	14—17	6—7

Выдѣленіе такого громаднаго количества соединеній при сухой перегонкѣ дерева возможно объяснить тѣми реакціями, которыя могутъ происходить при извѣстныхъ условіяхъ въ аппаратѣ, (ретортѣ или казанѣ), такъ напр., образующаяся изъ углерода клѣтчатки углекислота въ соприкосновеніи съ накаленнымъ углемъ даетъ окись углерода:

$$CO^2 + C = 2\,CO$$

Выдѣляющійся метанъ при высокой температурѣ разлагается на ацетиленъ и свободный водородъ:

$$2\,CH^4 = C^2H^2 + H^6$$

Получающійся при этихъ условіяхъ этиленъ можетъ разложиться на ацетиленъ и метанъ:

$$3\,C^2H^4 = 2C^2H^2 + 2\,CH^4$$

Взаимодѣйствіемъ болотнаго газа и окиси углерода возможно полученіе пропилена и воды:

$$2\,CH^4 + CO = C^3H^6 + H^2O$$

Образовавшійся болотный газъ и этиленъ при сильномъ перегрѣваніи даютъ нафталинъ и водородъ:

$$10\,CH^4 = C^{10}\,H^8 + H^{32}$$
$$8\,C_2H_4 = C_{10}\,H_8 + 6CH_4$$

Кромѣ того дерево, какъ извѣстно, содержитъ азотистый сокъ, который при нагрѣваніи разлагается съ выдѣленіемъ амміака, реагирующаго со спиртами съ образованіемъ различныхъ аминовъ, такъ напр.:

$$CH^3\,OH + NH^3 = CH^3\,NH^2 + H^2O$$

Такимъ образомъ, изъ этого краткаго перечня реакцій мы видимъ, что процессъ сухой перегонки дерева представляетъ цѣлый рядъ химическихъ реакцій, совершающихся послѣдовательно при нагрѣваніи дерева безъ доступа воздуха.

Слѣдующая таблица даетъ данныя о количествѣ выдѣляющихся газовъ изъ 1 кубич. метра дровъ:

Порода.	Вѣсъ 1 куб. метра дровъ въ килограм.	Выдѣляетъ куб. метровъ газа.	100 килограммъ дерева даютъ газа въ килограммахъ.
Береза	338	73	13,2
Букъ красн. . .	380	85	13,3
Букъ бѣлый. . .	370	94	14,9
Дубъ	380	86	14,1
Сосна	256	80	20,0

Въ среднемъ изъ одного кубич. метра дровъ, вѣсомъ въ 344,8 килогр., получается 83,6 куб. метра газа, или изъ 100 килограм. дерева выдѣляется 15,1 килограмма газа.

Количество получающагося газа находится въ прямой зависимости отъ продолжительности веденія самаго процесса сухой перегонки. Такъ, при быстро возрастающей температурѣ аппарата, количество газа доходитъ до 50 и болѣе процентовъ, т. е. изъ 1 кубич. метра дровъ получается около 110—120 куб. метр. газа.

По опытамъ Fischer'a 100 килогр. буковаго дерева выдѣляютъ 28 килограммъ газа, содержащаго:

углекислоты	20,0 килогр.
окиси углерода.	7,00 „
метана	0,50 „
водорода	0,05 „
воды.	0,45 „

Такой газъ при своемъ сгораніи выдѣляетъ около 24,000 калорій и по цѣнности равенъ 3 килогр. каменнаго угля.

Жидкіе продукты сухой перегонки дерева, проходя черезъ холодильникъ въ пріемникъ, послѣ отстаиванія въ послѣднемъ, раздѣляются обыкновенно на два слоя: водянистый — *подсмольная вода* и маслянистый — *смола.* Качество и количество этихъ продуктовъ зависятъ отъ породы перегоняемаго дерева, устройства перегоннаго аппарата, температуры и продолжительности самой гонки.

Подсмольная вода. Разложеніе дерева съ образованіемъ кислотъ жирнаго ряда начинается уже при умѣренной температурѣ, такъ по Gillot образованіе уксусной кислоты начинается при 124° С. и достигаетъ maximum'a при 225° С.

По мѣрѣ возвышенія температуры перегонки образуются высшія жирныя кислоты и, наконецъ, продукты ихъ разложенія.

Подсмольная вода содержитъ слѣдующія кислоты:

муравьиную	кислоту	HCO^2H
уксусную	„	$CH^3.CO^2H$
пропіоновую	„	$C^2H^5.CO^2H$
масляную	„	$CH^3.CH^2.CH^2.CO^2H$
валеріановую	„	$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CO^2H$
капроновую	„	$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CO^2H$

Муравьиная кислота кипитъ около 100° С.; каждый же слѣдующій членъ этого гомологическаго ряда имѣетъ температуру кипѣнія примѣрно на 20° выше предыдущаго.

Одновременно съ выдѣленіемъ кислотъ происходитъ такъ же образованіе углекислоты, окиси углерода и метана.

Выдѣляющіяся кислоты, а также продукты взаимодѣйствія перечисленныхъ веществъ, подвергаются при высокой температурѣ значительнымъ измѣненіямъ, состоящимъ въ образованіи новыхъ болѣе прочныхъ соединеній.

Такъ, напримѣръ, метанъ съ углекислотою даетъ метиловый спиртъ и окись углерода:

$$CH^4 + CO^2 = CH^3.OH + CO.$$

Выдѣляющаяся уксусная кислота при нагрѣваніи отчасти разлагается съ выдѣленіемъ ацетона:

$$2\,(CH^3.CO^2H) = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CO + CO^2 + H^2O.$$

Взаимодѣйствіемъ метиловаго спирта, уксусной и другихъ кислотъ возможно объяснить образованіе сложныхъ эфировъ, напр., уксусно-метиловаго и др.

Подобными же реакціями объясняется образованіе аллиловаго спирта, фурфурола, аминовъ и проч.

Количество жидкихъ водянистыхъ дестиллатовъ и качественный составъ ихъ зависитъ, какъ сказано выше, отъ продолжительности гонки: тѣмъ медленнѣе идетъ гонка, тѣмъ болѣе получается жидкихъ продуктовъ, и наоборотъ.

При быстрой гонкѣ едва получается $^1/_{10}$ часть тѣхъ жидкихъ продуктовъ, которые могли бы получиться при медленномъ разложеніи дерева.

Въ среднемъ изъ воздушно-сухихъ дровъ получается отъ 30 до 53% подсмольной воды, что, конечно, также зависитъ отъ степени сухости дровъ и породы лѣса. Лиственныя породы даютъ болѣе подсмольной воды, чѣмъ хвойныя.

Плотность подсмольной воды колеблется отъ 1,018—1,030 съ содержаніемъ чистой уксусной кислоты отъ 2,5 до 8,5%; при этомъ хвойныя породы даютъ менѣе уксусной кислоты, чѣмъ лиственныя.

С м о л а состоитъ изъ соединеній, въ большинствѣ случаевъ состоящихъ изъ углерода и водорода и рѣдко изъ кислорода, т. е., другими словами, смолистыя вещества представляютъ цѣлый рядъ углеводородовъ.

Сложные углеводороды образуются изъ болѣе простыхъ и менѣе постоянныхъ соединеній, такъ напр., этиленъ при нагрѣваніи можетъ перейти въ нафталинъ:

$$8\,(C^2H^4) = C^{10}H^8 + 6\,CH^4$$

ацетиленъ при этихъ условіяхъ даетъ бензолъ и т. д.

$$3\,C^2H^2 = C^6H^6.$$

Изъ болѣе извѣстныхъ и точно опредѣленныхъ углеводородовъ древесная смола содержитъ слѣдующія соединенія:

бензолъ — C^6H^6	кумолъ — $C^6H^3(CH^3)^3$
толуолъ — $C^6H^5(CH^3)$	нафталинъ — $C_{10}H_8$
ксилолъ — $C^6H^4(CH^3)^2$	параффинъ — $C_{20}H_{42}$

Кромѣ перечисленныхъ соединеній, всякая смола заключаетъ въ себѣ незначительное количество уксусной кислоты и мало изслѣдованныхъ продуктовъ, такъ напр., иридоль, цитріоль, рубидоль, бензидоль, креозотъ и много другихъ.

Послѣдніе углеводороды имѣютъ незначительный удѣльный вѣсъ и низкую точку кипѣнія, такъ

иридоль	кипитъ	при	47°	С.	и имѣетъ	удѣльн.	вѣса 0,660
цитріоль	„	„	52	„	„	„	„ 0,700
рубидоль	„	„	57	„	„	„	„ 0,750
коридоль	„	„	60	„	„	„	„ 0,800
бензидоль	„	„	70	„	„	„	„ 0,850

Выходъ смолы при сухой перегонкѣ зависитъ отъ температуры самой гонки, конструкціи аппаратовъ и породы перегоняемаго дерева.

Смолистыя деревья даютъ болѣе значительное количество смолы, чѣмъ лиственныя породы; первыя при медленной гонкѣ выдѣляютъ отъ 9—14 %, послѣднія отъ 5—11% смолы.

Чѣмъ скорѣе идетъ гонка, тѣмъ менѣе получается смолистыхъ веществъ.

Послѣ краткаго обзора газообразныхъ и жидкихъ продуктовъ весьма полезно привести полную таблицу наиболѣе важныхъ соединеній, получающихся при сухой перегонкѣ дерева.

Газы:		Подсмольная вода:		Смола:	
углекислота	100—360°С.	муравьиная кисл.	180—300°С.	бензолъ	отъ 360° С.
окись углерода		уксусная „		голуолъ	
метанъ		пропіоновая „	200—260°С.	ксилолъ	
водородъ	360—442°С.	масляная „		кумолъ	
ацетиленъ		валеріановая „		нафталинъ	
этиленъ		капроновая „		параффинъ	
пропиленъ		ацетонъ	250—360°С.	фенолъ	
бутиленъ		метацетонъ		крезолъ	
		уксусномет. эфиръ		флороль	
		диметилацетонъ			
		альдегидъ			
		уксуснокисл. метиламинъ.			

Изъ перечисленныхъ продуктовъ сухой перегонки дерева наиболѣе техническую цѣнность имѣютъ уксусная кислота и метиловый спиртъ. Остальные же цѣнные продукты, какъ бензолъ, толуолъ и др. по незначительному ихъ содержанію въ смолѣ не выдерживаютъ расходовъ по очисткѣ и отдѣленію ихъ отъ постороннихъ смолистыхъ веществъ.

Кромѣ разсмотрѣнныхъ продуктовъ сухой перегонки, въ ретортахъ остается довольно цѣнный продуктъ—древесный уголь.

Древесный уголь. Качество и количество, получаемое при разложеніи дерева угля, зависитъ отъ свойствъ породы, продолжительности процесса сухой перегонки, температуры и конструкціи аппарата.

Изъ опытовъ Віолетта, произведенныхъ ранѣе, мы видимъ, что при повышеніи температуры процесса сухой перегонки дерева, выходъ угля уменьшается; точно также измѣняются къ лучшему и его качества, такъ напр., дерево, обугливаемое продолжительное время при 300° С., даетъ совершенно черный уголь, содержащій уже около 73% углерода. Вліяніе же на выходъ угля медленной и быстрой перегонки видно изъ нижеслѣдующей таблицы:

Порода.	При быстромъ нагрѣваніи.	При медленномъ нагрѣваніи.	При медленномъ нагрѣв.		
	По Karsten'у.		По Stolz'у.	По Winkler'у.	По Nau.
Дубъ молодой	16,54%	25,60%	26,1%	22,8%	—
„ старый	15,91	25,71			
Букъ красн. молодой .	14,87	25,87	24,6	17,8	—
„ „ старый .	14,15	26,15			
Букъ бѣлый молодой .	13,11	25,22	23,8	—	—
„ „ старый .	13,65	26,45			
Ольха молодая. . . .	14,45	25,65	—	—	—
„ старая	15,30	25,65			
Тополь.	—	—	—	—	17,94
Береза молодая . . .	13,05	25,05	24,4	17,6	16,66
„ старая	12,20	24,70	—	—	

Порода.	При быстромъ нагрѣваніи.	При медленномъ нагрѣваніи.	При медленномъ нагрѣв.		
	По Karsten'y.		По Stolz'y.	По Winkler'y.	По Nau.
Береза столѣтняя. . .	12,5%	25,10%	—	—	16,66%
Лиственница молодая.	14.25	25,25	23,4%	20,6%	17,39
„ старая. .	14,05	25,00			
Ель молодая.	16,22	27.72	21,5	20,1	25,93
„ старая	15,35	24,75			
Сосна молодая. . . .	15,52	26.07	23.7	—	21,19
„ старая	13,75	25.95			
Липа	13,30	24.60	22.8	16,2	—
Ясень	—	—	21,1	19,4	—
Ива	—	—	22,2	15,0	15,32
Осина	—	—	—	—	19,35

Въ среднемъ высушенное при 150° С. дерево и обугливаніи его при 300° С. даетъ слѣдующее количество угля:

Порода.	Количество угля въ %	Порода.	Количество угля въ %.
Дубъ	46,09	Ива	33,74
Букъ бѣлый . .	34,44	Липа	31,85
Береза.	34,17	Крушина	33,61
Кленъ	33,75	Боярышникъ . .	34,70
Тополь.	31,12	Орѣшина	32,79
Ольха	34,40	Акація.	33,61
Осина	34,87	Вишня	32,70
Вязъ.	34,59	Груша	31,88
Ясень	33,28	Яблоня.	34,69

При прокаливаніи дерева въ совершенно закрытыхъ сосудахъ получается угля несравненно болѣе, чѣмъ въ аппаратахъ сухой перегонки дерева, такъ напр., при 300° С. выходъ угля достигаетъ 80%. При нагрѣваніи же дерева отъ 300 до 400° С. получается уголь, весьма похожій на каменный.

IV. Свойства продуктовъ сухой перегонки дерева.

Уксусная кислота.

$CH^3.COOH$. Частичный вѣсъ равенъ 60.

Уксусная кислота—извѣстный представитель цѣлаго ряда органическихъ кислотъ, которыя образуются окисленіемъ первичныхъ спиртовъ, характеризующихся группою $CH^2.OH$.

При подобномъ окисленіи вмѣсто двухъ водородовъ становится одинъ атомъ кислорода, образуя при этомъ, такъ называемую, карбоксильную группу COOH.

$$CH^3 . OH + 2O = H . COOH + H^2O.$$

метиловый спиртъ. муравьиная кисл.

$$CH^3 . CH^2 . OH + 2O = CH^3 . CO^2H + H^2O.$$

этиловый спиртъ. уксусная кислота.

Уксусная кислота въ формѣ главной составной части уксуса извѣстна съ глубокой древности. Уксусъ упоминается уже въ Ветхомъ Завѣтѣ. Многіе старѣйшіе народы подвергали дѣйствію воздуха плодовый сокъ, по преимуществу виноградный, и получали кислую жидкость, которая служила растворителемъ нѣкоторыхъ камней и металловъ.

Многіе алхимики часто производили опыты съ уксусомъ, такъ Geber уже въ 8-мъ столѣтіи училъ очищать его перегонкой. Basilius Valentinus въ 15-мъ столѣтіи сконцентрировалъ его дробной перегонкой и приготовилъ ярь-мѣдянку.

Stahl въ 1723 году сконцентрировалъ уксусъ настолько, что получилъ кислоту, застывающую въ ледяную массу. Для послѣдней цѣли онъ жидкую кислоту нейтрализовалъ поташемъ, выпаривалъ полученный растворъ и перегонялъ съ сѣрной кислотой. Этотъ способъ и по настоящее время служитъ для полученія кристаллической уксусной кислоты.

Lowitz впервые получилъ чистую кристаллическую уксусную кислоту, многократной перегонкой и вымораживаніемъ.

Полученіе уксусной кислоты при сухой перегонкѣ дерева и другихъ органическихъ веществъ было также извѣстно старѣйшимъ алхимикамъ.

Уксусная кислота находится въ природѣ рѣдко въ свободномъ состояніи, чаще же въ видѣ известковыхъ или щелочныхъ солей въ сокѣ различныхъ растеній.

Встрѣчается въ минеральныхъ водахъ и представляетъ главную составную часть мясного сока млекопитающихъ и пота.

Кромѣ того, встрѣчается почти всегда въ бродящихъ и гніющихъ органическихъ веществахъ.

Техническій способъ полученія уксусной кислоты состоитъ главнымъ образомъ:

a) въ окисленіи этиловаго спирта;

b) въ разложеніи органическихъ веществъ, главнымъ образомъ дерева, при высокой температурѣ безъ доступа воздуха.

Для окисленія этиловаго алкоголя можно пользоваться кислородомъ, сгущающимся въ платиновой черни, либо же какими-нибудь другими окислителями, напр., хромовой кислотой и проч.

Этотъ способъ въ техникѣ не примѣняется.

Обыкновенно же въ техникѣ пользуются кислородомъ воздуха при содѣйствіи аеробическаго фермента, который съ легкостью переводитъ разбавленый спиртъ въ уксусную кислоту.

Подобная же разбавленная кислота получается при сухой перегонкѣ дерева совмѣстно съ большимъ количествомъ постороннихъ водянистыхъ и смолистыхъ веществъ, отъ которыхъ помощью извѣстныхъ техническихъ пріемовъ и отдѣляется въ совершенно чистомъ видѣ.

Обыкновенно слабую уксусную кислоту называютъ просто уксусомъ, причемъ въ зависимости отъ сырого матеріала, изъ котораго получается уксусъ, послѣдній называется виннымъ, пивнымъ, солодовымъ, спиртовымъ и древеснымъ.

Чистая уксусная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, которая при + 16,7° С. застываетъ въ кристаллическую массу.

Иногда можно охладить уксусную кислоту ниже температуры затвердѣванія въ закрытыхъ склянкахъ и она не будетъ кристаллизоваться; но стоитъ только открыть пробку и слегка встряхнуть, чтобы вся масса моментально затвердѣла, при этомъ выдѣляетъ столько теплоты, что опущенный въ жидкость термометръ уже будетъ показывать температуру кристаллизаціи уксусной кислоты.

По свойству при низкой температурѣ становиться твердой, чистая уксусная кислота получила названіе *„ледяной“* или *„кристаллической“*—acidum aceticum glaciale.

Изъ водной уксусной кислоты выдѣляется кристаллическая въ томъ случаѣ, если содержаніе воды не перешло извѣстныхъ границъ, причемъ температура кристаллизаціи будетъ всегда ниже 16,7° С.

Rüdorff даетъ слѣдующія числа температуръ отвердѣванія уксусной кислоты при различномъ содержаніи воды:

Содержаніе воды въ %.	Температ. отвердѣванія въ град. С.	Содержаніе воды въ %.	Температ. отвердѣванія въ град. С.
—	+ 16,7	7,407	6,21
0,479	15,65	8,257	5,3
0,990	14,8	9,09	4,3
1,477	14,0	9,910	3,6
1,961	13,25	10,714	2,7
2,912	11,95	13,047	— 0,2
3,845	10,5	15,324	2,6
4,761	9,4	17,355	5,1
5,660	8,2	19,354	7,4
6,542	7,1		

Уксусная кислота, содержащая 21% воды, выдѣляетъ при охлажденіи ниже 0° гидратъ уксусной кислоты.

Grimaux даетъ слѣдующія температуры отвердѣванія водной уксусной кислоты:

Содержаніе въ уксусной кисл. воды въ %.	Процентное содержаніе уксусной кислоты.	Темпер. затвердѣванія въ град. С.
23,52	76,48	— 11,7
31,18	68,82	19
33,56	66,44	20,5
38,14	61,86	24,0
44,50	55,50	22,3
49,38	50,62	19,8
56,54	43,46	16,4
61,68	38,22	14,5
69,23	30,77	10,7
76,23	23,77	8,2
79,22	20,78	7,2
81,89	18,11	6,3
83,79	16,21	5,4

Изъ уксусной кислоты съ большимъ содержаніемъ воды при вымораживаніи получается ледъ, а оставшаяся жидкость становится богаче кислотой.

Такимъ образомъ изъ концентрированной уксусной кислоты въ зимнее время возможно помощью методическаго вымораживанія получить чистую безводную кислоту.

Уксусная кислота, подобно купоросному маслу, разрушаетъ ткани кожи и производитъ болѣзненные обжоги.

Крѣпкая уксусная кислота обладаетъ рѣзкимъ пронзительнымъ запахомъ, вызывающимъ слезы.

При нормальномъ давленіи кипитъ при 118,1° С. и испаряется довольно значительно при обыкновенной температурѣ.

Пары ея безцвѣтны и горючи.

Удѣльный вѣсъ паровъ при 250—340° постояненъ и равенъ 2,8. При низшихъ температурахъ плотность паровъ уксусной кислоты повышается, такъ при 125° = 3,180; при 130° = 3,105; при 200° = 2,248 и т. д.

При температурахъ ниже точки кипѣнія уксусной кислоты, удѣльный вѣсъ ея паровъ еще выше.

Чистая уксусная кислота смѣшивается съ водой, спиртомъ и эфиромъ во всѣхъ пропорціяхъ и растворяетъ многія эфирныя масла. Кромѣ того, уксусная кислота растворяетъ камфору, хлопчатобумажный порохъ, ксилоидинъ и фибринъ.

Чистая безводная уксусная кислота сухую лакмусовую бумажку не окрашиваетъ; для появленія красной окраски необходимо лакмусовую бумагу смочить предварительно водою.

Удѣльный вѣсъ жидкой уксусной кислоты по Dudemans'у при 15° С. равенъ 1,05533. Прибавленіе воды повышаетъ удѣльный вѣсъ и при содержаніи уксусной кислоты 77—80% удѣльный вѣсъ достигаетъ maximum'а 1,0748.

При дальнѣйшемъ же увеличеніи содержанія воды плотность уксусной кислоты постепенно убываетъ, такъ что 43% кислоты по удѣльному вѣсу одинакова съ химически чистой безводной кислотой.

Слѣдующая таблица Dudemans'а даетъ плотности уксусной кислоты съ различнымъ содержаніемъ воды.

Процентное содержаніе уксус. кисл.	Удѣльный вѣсъ при 15° С.	Процентное содержаніе уксус. кисл.	Удѣльный вѣсъ при 15° С.	Процентное содержаніе уксус. кисл.	Удѣльный вѣсъ при 15° С.
1	1,0007	6	1,0083	11	0,0157
2	1,0022	7	1,0098	12	1,0171
3	1,0037	8	1,0113	13	1,0185
4	1,0052	9	1,0127	14	1,0200
5	1,0067	10	1,0142	15	1,0214

Процентное содержание уксус. кисл.	Удѣльный вѣсъ при 15° С.	Процентное содержание уксус. кисл.	Удѣльный вѣсъ при 15° С.	Процентное содержание уксус. кисл.	Удѣльный вѣсъ при 15° С.
16	1,0228	45	1,0571	73	1,0742
17	1,0242	46	1,0580	74	1,0744
18	1,0256	47	1,0589	75	1,0746
19	1,0270	48	1,0598	76	1,0747
20	1,0284	49	1,0607	77	1,0748
21	1,0298	50	1,0615	78	1,0748
22	1,0311	51	1,0623	79	1,0748
23	1,0324	52	1,0631	80	1,0748
24	1,0337	53	1,0638	81	1,0747
25	1,0350	54	1,0646	82	1,0746
26	1,0363	55	1,0653	83	1,0744
27	1,0375	56	1,0660	84	1,0742
28	1,0388	57	1,0666	85	1,0739
29	1,0400	58	1,0673	86	1,0736
30	1,0412	59	1,0679	87	1,0731
31	1,0424	60	1,0685	88	1,0726
32	1,0436	61	1,0691	89	1,0720
33	1,0447	62	1,0697	90	1,0713
34	1,0459	63	1,0702	91	1,0705
35	1,0470	64	1,0707	92	1,0696
36	1,0481	65	1,0712	93	1,0686
37	1,0492	66	1,0717	94	1,0674
38	1,0502	67	1,0721	95	1,0660
39	1,0513	68	1,0725	96	1,0644
40	1,0523	69	1,0729	97	1,0625
41	1,0533	70	1,0733	98	1,0604
42	1,0543	71	1,0737	99	1,0580
43	1,0552	72	1,0740	100	1,0553
44	1,0562				

Въ Германіи принимаютъ чистую уксусную кислоту съ содержаніемъ 96% кислоты, т. е. удѣльнаго вѣса 1,0644.

Кромѣ того, въ продажѣ находится 30% уксусная кислота, удѣльнаго вѣса 1,0412.

Уксусная кислота, подобно всѣмъ членамъ ряда жирныхъ кислотъ, принадлежитъ къ одноосновнымъ кислотамъ. Съ основаніями образуетъ соли, при этомъ водородъ карбоксильной группы замѣщается металломъ.

Съ многоатомными металлами уксусная кислота можетъ давать основныя соли.

Такъ называемыя кислыя уксуснокислыя соли разсматриваются какъ соединеніе одной молекулы средней соли съ одной или двумя частицами уксусной кислоты.

При нагрѣваніи уксусная кислота разлагается съ трудомъ; такъ пары ея, будучи нагрѣты до 360° С., даютъ весьма незначительное количество продуктовъ разложенія.

При пропусканіи паровъ уксусной кислоты черезъ раскаленную желѣзную или фарфоровую трубку, наполненную углемъ, получаемъ въ продуктахъ разложенія метанъ, окись углерода и углекислоту.

Кромѣ того, при охлажденіи полученныхъ продуктовъ разложенія, въ пріемникѣ собирается водянистая жидкость, изъ которой, по насыщеніи ея хлористымъ кальціемъ, выдѣляется ацетонъ.

При болѣе сильномъ перегрѣваніи паровъ уксусной кислоты получаются исключительно горючіе газы.

При нагрѣваніи солей уксусной кислоты происходитъ выдѣленіе свободной кислоты; такъ уксусноалюминіевая и желѣзная соли уже при кипяченіи выдѣляютъ уксусную кислоту, переходящую въ водный растворъ.

Уксусно-мѣдная соль при нагрѣваніи разлагается съ выдѣленіемъ уксусной кислоты, пригорѣлаго масла и ацетона; въ остаткѣ же получается металлическая мѣдь съ небольшимъ количествомъ закиси мѣди.

Уксуснокислый свинецъ и кальцій при подобномъ нагрѣваніи выдѣляютъ ацетонъ; при этомъ первая соль, кромѣ ацетона, даетъ еще свободную угольную кислоту.

При разложеніи уксуснокальціевой соли, при невысокой температурѣ, угольная кислота остается связанной съ кальціемъ въ видѣ углекальціевой соли.

Уксуснокислый натрій и калій при разложеніи даютъ небольшое количество ацетона и значительное количество пригорѣлыхъ веществъ, остающихся вмѣстѣ съ углекислыми солями.

Сухой уксуснокислый натрій съ натристой известью при нагрѣваніи выдѣляетъ почти чистый метанъ.

При дѣйствіи сухого хлора на уксусную кислоту (безводную) подъ вліяніемъ свѣта или нагрѣванія, происходятъ продукты замѣщенія ея: монохлороуксусная кислота $CH_2Cl\,CO_2H$; дихлороуксусная кислота $CHCl_2.CO_2H$ и трихлороуксусная кислота $CCl_3.CO_2H$.

Іодъ на уксусную кислоту не дѣйствуетъ.

Бромъ реагируетъ съ уксусной кислотой, подобно хлору, но требуетъ для этого болѣе высокой температуры, до 120°C.

Концентрированной сѣрной кислотой уксусная кислота не разлагается.

Подъ дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида образуется двухосновная сульфоуксусная кислота:

$$CH_3 . CO_2H + SO_3 = CH_2 . SO_3H . CO_2H$$

Производныя уксусной кислоты.

Ангидридъ уксусной кислоты $C_4H_6O_3$, или $\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!O$, получается отнятіемъ элементовъ воды отъ двухъ частицъ уксусной кислоты. Этотъ ангидридъ получается при взаимодѣйствіи кристаллической уксусной кислоты и фосфорнаго ангидрида.

Болѣе легкій способъ полученія ангидрида уксусной кислоты состоитъ въ дѣйствіи на крѣпкую уксусную кислоту хлористымъ ацетиломъ:

$$CH_3.CO_2H + CH_3COCl = (C_2H_3O)_2O + HCl$$

Для послѣдней цѣли смѣшиваютъ въ частичномъ отношеніи хлористый ацетилъ, безводную уксусную кислоту и производятъ нагрѣваніе съ обратнымъ холодильникомъ до тѣхъ поръ, пока перестанетъ выдѣляться солянокислый газъ. Послѣ чего продуктъ реакціи смѣшиваютъ съ безводнымъ уксуснокислымъ натріемъ и смѣсь подвергаютъ ректификаціи.

Можно также, вмѣсто уксусной кислоты, употреблять безводную уксуснонатріевую соль, которая реагируетъ съ хлористымъ ацетиломъ по слѣдующему уравненію:

$$CH_3 . CO_2Na + CH_3 . COCl = (C_2H_3O)_2O + NaCl.$$

По Gerhardt'у для полученія уксуснаго ангидрида дѣйствуютъ на безводную уксуснокаліевую соль трех-хлористымъ фосфоромъ. При этой реакціи образуется хлористый ацетилъ, который вмѣстѣ съ избыткомъ трех-хлористаго фосфора отгоняется и собирается въ пріемникѣ.

При дальнѣйшемъ же нагрѣваніи образуется уксусный ангидридъ, который для очищенія послѣ подвергается снова перегонкѣ съ уксуснокаліевой солью.

Можно также трехлористый фосфоръ замѣнить хлорокисью фосфора и происходящую реакцію выразить двумя уравненіями:

$$3\,CH_3.CO_2K + POCl_3 = CH_3.COCl + (C_2H_3O)_2O + 2\,KCl + PO_3K.$$

$$CH_3.COCl + CH_3.CO_2K = (C_2H_3O)_2O + KCl.$$

Изъ этихъ реакцій видно, что четыре молекулы уксуснокаліевой соли требуютъ для своего разложенія 1 частицу хлорокиси фосфора, поэтому для этой реакціи берутъ на 392,8 частей уксуснокаліевой соли 153,5 части хлорокиси фосфора.

Смѣсь нагрѣваютъ и первый погонъ, который большею частью состоитъ изъ хлористаго ацетила, выливаютъ обратно въ реторту. Послѣднее продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока капля дестиллата, взболтанная съ водою, перестанетъ давать реакцію на хлоръ.

Послѣ этого все содержимое пріемника переливаютъ въ другую реторту и отгоняютъ дестиллатъ, кипящій до 138° С.

Ангидридъ уксусной кислоты представляетъ безцвѣтную, легкоподвижную жидкость, кипящую при 137,5° С.

Удѣльный вѣсъ его 1,0799; плотность паровъ=3,47.

При дѣйствіи водяныхъ паровъ воздуха или воды, уксусный ангидридъ расщепляется на двѣ частицы уксусной кислоты.

Для техническаго полученія уксуснаго ангидрида химическій заводъ Ludwigshafen пользуется патентованнымъ способомъ Hoffmann'a и Schötensax'a. Этотъ способъ состоитъ въ томъ, что въ чугунный котелъ съ мѣшалкой вносятъ 250 килограммъ обезвоженнаго уксуснокислаго натрія въ видѣ тонкаго порошка и, при пропусканіи сильной струи хлорокиси углерода, нагрѣваютъ содержимое котла до 140°С.

Этимъ способомъ получатъ около 150 килограммъ сырого продукта, а послѣ фракціонной перегонки чистаго уксуснаго ангидрида—около 100 килограммъ.

При подобномъ пріемѣ необходимо строго заботиться о поддержаніи температуры въ 140° С., ибо въ противномъ случаѣ, при высшей температурѣ, образуется довольно значительное количество трудно отдѣляемаго ацетона.

Хлористый ацетилъ или хлорангидридъ уксусной кислоты $CH_3.COCl$ образуется при пропусканіи сухого хлористаго водорода черезъ безводную уксусную кислоту въ присутствіи фосфорнаго ангидрида:

$$3\,CH_3.CO_2H + P_2O_5 + 3HCl = 3\,CH_3.COCl + 2\,PO(OH)_3.$$

Кромѣ того, хлорангидридъ уксусной кислоты получается при дѣйствіи на уксусную кислоту хлорокиси фосфора, фос-

гена, или же треххлористаго фосфора, что видно изъ нижеприведенныхъ реакцій:

1) $2\,CH_3.CO_2H + POCl_3 = 2CH_3.COCl + PO_3H + HCl$
2) $CH_3.CO_2H + COCl_2 = CH_3.COCl + CO_2 + HCl$
3) $3\,CH_3.CO_2H + P\,Cl_3 = 3CH_3.COCl + PHO(OH)_2$

Послѣдній пріемъ полученія хлористаго ацетила отличается своей простотой. Въ реторту, соединенную съ холодильникомъ, вносятъ черезъ тубулусъ 1 частицу треххлористаго фосфора и вливаютъ туда же уксусной кислоты.

Реторту помѣщаютъ на водяную баню и отгоняютъ хлористый ацетилъ. Для освобожденія послѣдняго отъ незначительнаго количества уксусной кислоты, хлористый ацетилъ подвергаютъ вторичной перегонкѣ. Хлористый ацетилъ представляетъ безцвѣтную, на свѣту слегка бурѣющую жидкость. На воздухѣ дымитъ и обладаетъ удушливымъ запахомъ.

Кипитъ при 50,9° С. и имѣетъ удѣльный вѣсъ=1,1051.

Водою разлагается на уксусную и соляную кислоты.

Со спиртами хлористый ацетилъ даетъ сложные уксуснокислые эфиры:

$$CH_3.COCl + H_2O = CH_3.CO_2H + HCl$$
$$CH_3.COCl + C_2H_5.OH = CH_3.CO_2C_2H_5 + HCl$$

Хлороуксусныя кислоты представляютъ производныя уксусной кислоты, въ которой, вмѣсто водородовъ метильной группы, становятся атомы хлора.

а) Монохлороуксусная кислота $CH_2Cl\,CO_2H$ образуетъ при дѣйствіи хлора на уксусную кислоту, нагрѣвая послѣднюю до 100° С.

Ангидридъ уксусной кислоты подъ вліяніемъ хлора распадается на хлороуксусную кислоту и хлористый ацетилъ:

$$(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = CH_2Cl\,CO_2H + CH_3.COCl.$$

Образовавшійся хлористый ацетилъ съ прибавленной уксусной кислотой даетъ ангидридъ уксусной кислоты и соляную кислоту. Такимъ образомъ возможно малымъ количествомъ ангидрида превратить большое количество уксусной кислоты въ хлоропроизводныя ея:

$$CH_3.COCl + CH_3.CO_2H = (C_2H_3O)_2O + HCl.$$

Для подобнаго полученія хлороуксусной кислоты вносятъ въ реторту съ тубулусомъ уксуснаго ангидрида, кристаллической уксусной кислоты и при нагрѣваніи до 100° С. пропускаютъ струю сухого хлора. Реторта соединяется съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Въ результатѣ, послѣ окончанія реакціи, содержимое реторты представляетъ смѣсь хлористаго ацетила, уксуснаго ангидрида и монохлороуксусной кислоты.

Пользуясь высокой точкою кипѣнія, монохлороуксусную кислоту легко отдѣлить перегонкою отъ остальныхъ веществъ,

которыя, обыкновенно, отгоняются до температуры 180° С. Послѣ чего содержимое реторты быстро охлаждаютъ и собираютъ выдѣлившіеся игольчатые кристаллы монохлороуксусной кислоты.

Монохлороуксусная кислота плавится при 62,5° С., кипитъ и перегоняется между 185—187°; легко растворима въ водѣ; при кипяченіи съ водою разлагается на оксиуксусную и соляную кислоты:

$$CH_2Cl.CO_2H + H_2O = CH_2.OH.CO_2H + HCl.$$

Съ основаніями монохлороуксусная кислота даетъ кристаллическія соли, которыя при нагрѣваніи или кипяченіи съ избыткомъ основанія разлагаются на хлористые металлы, оксикислоту и соли послѣдней.

b) Дихлороуксусная кислота $CHCl_2.CO_2H$ образуется при хлорированіи монохлороуксусной кислоты. Эта кислота представляетъ при обыкновенной температурѣ жидкость; отвердѣваетъ при охлажденіи ниже нуля. Кипитъ между 189 и 191° С.

c) Трихлороуксусная кислота $CCl_3.CO_2H$ образуется при дѣйствіи хлора на уксусную кислоту на прямомъ солнечномъ свѣтѣ. Представляетъ безцвѣтные кристаллы, плавящіеся при 55° С. Кипитъ при 195° С. Легко растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При кипяченіи съ водой или слабыми щелочами разлагается на хлороформъ, муравьиную и угольныя кислоты.

Ацетонъ.

Это соединеніе представляетъ диметилкетонъ, формулы $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO$. Получается при разложеніи уксусной кислоты нагрѣваніемъ:

$$2\ CH_3(CO_2H) = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO + CO_2 + H_2O.$$

Подобное разложеніе идетъ лучше при употребленіи солей уксусной кислоты, напр., кальціевой или баріевой.

Ацетонъ всегда содержится въ подсмольной водѣ и въ чистомъ состояніи представляетъ безцвѣтную жидкость, удѣльнаго вѣса 0,8144 при 0°, или же 0,79945 при 13,9° С. Кипитъ при 56,3° С. и обладаетъ особеннымъ характернымъ запахомъ.

Хромовая кислота и марганцовокаліевая соль окисляютъ его въ уксусную и муравьиную кислоты, при чемъ растворъ марганцовокаліевой соли на холоду не дѣйствуетъ.

Ацетонъ при перегонкѣ съ бѣлильной известью даетъ хлороформъ.

Іодъ и бромъ въ щелочномъ растворѣ реагируютъ съ ацетономъ съ образованіемъ іодоформа и бромоформа.

Съ измельченнымъ хлористымъ кальціемъ ацетонъ даетъ бѣлую кашицу, застывающую въ твердое вещество. Изъ послѣдняго при нагрѣваніи отгоняется безводный ацетонъ.

Жиры, смолы, эфирныя масла и др. растворяются въ ацетонѣ прекрасно.

Съ водою, спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ.

Метацетонъ.

Метацетонъ представляетъ ароматическую жидкость, формулы $C_6H_{10}O$. Обладаетъ незначительнымъ удѣльнымъ вѣсомъ и кипитъ при 84° С. Въ водѣ не растворяется. Подъ вліяніемъ окислителей метацетонъ даетъ уксусную, пропіоновую и угольную кислоты.

Ацетальдегидъ.

Альдегидъ уксусной кислоты получается обыкновенно окисленіемъ этиловаго спирта. При сухой же перегонкѣ дерева образованіе альдегида объясняется возстановленіемъ уксусной кислоты окисью углерода:

$$CH_3 . CO_2H + CO = CH_3 . COH + CO_2,$$

или же взаимодѣйствіемъ при 400° С. этилена и углекислоты.

Альдегидъ представляетъ жидкость съ характернымъ яблочнымъ запахомъ, удѣльн. вѣса 0,80092 при 0°, или же 0,79509 при 10° С.

Кипитъ при 20,8° С., поэтому большая часть альдегида всегда улетучивается вмѣстѣ съ газообразными продуктами сухой перегонки дерева.

Съ водою смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ и съ нѣкоторыми солями образуетъ кристаллическія соединенія.

Амміачный растворъ серебряной соли возстановляетъ до металлическаго серебра.

Формальдегидъ.

Альдегидъ муравьиной кислоты H.COH образуется при окисленіи воздухомъ нагрѣтыхъ паровъ древеснаго спирта. Въ чистомъ состояніи не полученъ; извѣстенъ только въ водномъ растворѣ. Обладаетъ весьма рѣзкимъ запахомъ. Представляетъ прекрасное антисептическое средство, употребляемое въ медицинѣ и въ техникѣ. Подобно ацетальдегиду обладаетъ возстановительными свойствами.

Метиловый спиртъ.

Метиловый спиртъ $CH_3.OH$ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 65,75° и имѣющую удѣльн. вѣсъ 0,8142 при 0° С., 0,7984 при 15° С. и 0,796 при 20° С.

Смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ водою, этиловымъ спиртомъ, эфиромъ и хлороформомъ.

Растворяетъ эфирныя масла и смолы.

Со многими солями, напр., съ хлористымъ кальціемъ, магніемъ, літіемъ, сѣрнокислой мѣдью и т. д. даетъ прочныя соединенія, въ которыхъ онъ играетъ роль кристаллизаціонной воды.

Калій и натрій образуетъ метилаты.

Окись барія также растворяется въ метиловомъ спиртѣ и, послѣ выпариванія такого раствора въ безвоздушномъ пространствѣ, выдѣляются кристаллы метилата барія.

Продажный метиловый спиртъ обыкновенно содержитъ довольно значительное количество ацетона и небольшое количество сложныхъ эфировъ. Метиловый спиртъ горитъ несвѣтящимся пламенемъ и при окисленіи даетъ сначала формальдегидъ и затѣмъ муравьиную кислоту.

Употребляется при фабрикаціи каменноугольныхъ красокъ, для приготовленія лаковъ, политуръ и для денатурализаціи виннаго спирта.

Въ виду постоянной необходимости при сухой перегонкѣ измѣрять крѣпости вырабатываемаго метиловаго спирта, здѣсь умѣстно будетъ привести нѣсколько таблицъ, указывающихъ на соотношеніе между процентнымъ содержаніемъ метиловаго спирта и удѣльнымъ вѣсомъ при различныхъ температурахъ:

По Deville.

Удѣльный вѣсъ метилов. спирта при 9° С.	Вѣсовое содержаніе воды въ %.	Удѣльный вѣсъ метилов. спирта при 9° С.	Вѣсовое содержаніе воды въ %.
0,8070	0	0,9429	60
0,8371	10	0,9576	70
0,8649	20	0,9709	80
0,8873	30	0,9751	90
0,9072	40	0,9857	95
0,9232	50	—	—

По Ure

Удѣльный вѣсъ при 15,5° С.	Вѣсовое содержаніе спирта въ %	Удѣльный вѣсъ при 15,5° С.	Вѣсовое содержаніе спирта въ %	Удѣльный вѣсъ при 15,5° С.	Вѣсовое содержаніе спирта въ %	Удѣльный вѣсъ при 15,5° С.	Вѣсовое содержаніе спирта въ %
0,8136	100,00	0,8674	82,00	0,9008	69,14	0,9344	53,70
0,8216	98,00	0,8712	80,64	0,9032	68,50	0,9386	51,54
0,8256	96,00	0,8742	79,36	0,9060	67,56	0,9414	50,00
0,8320	94,34	0,8784	78,13	0,9070	66,66	0,9448	47,62
0,8384	92,22	0,8820	77,00	0,9116	65,00	0,9484	46,00
0,8418	90,90	0,8842	75,76	0,9154	63,30	0,9518	43,48
0,8470	89,30	0,8876	74,63	0,9184	61,73	0,9540	41,66
0,8514	87,72	0,8918	73,53	0,9218	60,24	0,9564	40,00
0,8564	86,20	0,8930	72,46	0,9242	58,82	0,9584	38,46
0,8596	84,75	0,8950	71,43	0,9266	57,73	0,9600	37,11
0,8642	83,33	0,8984	70,42	0,9296	56,18	0,9620	35,71

По Dupré.

Вѣсовое содержаніе спирта въ %.	Удѣльный вѣсъ.		Температура кипѣнія.	Объемное содержаніе спирта въ %.	Удѣльн. вѣсъ при 15° С.
	При 10° С.	При 20° С.			
10	0,98632	0,98384	82,57°	2	0,9971
20	0,97478	0,97080	75,26	5	0,9929
30	0,96222	0,95675	70,68	10	0,9879
40	0,94729	0,94054	68,31	20	0,9742
50	0,92991	0,92205	67,08	40	0,9500
60	0,91048	0,90207	65,75	50	0,9345
70	0,88933	0,88035	64,65	60	0,9234
80	0,86598	0,85655	63,13	80	0,8713
90	0,84054	0,83079	60,96	90	0,8462
100	0,81371	0,80334	58,60	100	0,7995

Смола.

Смолистыя вещества, какъ сказано выше, состоятъ изъ большаго числа углеводородовъ, отличающихся точкой кипѣнія и удѣльнымъ вѣсомъ.

Къ такимъ углеводородамъ относятся производныя ароматическаго и жирнаго рядовъ.

Изъ производныхъ бензола, общей формулы C_nH_{2n-6}, заслуживаютъ вниманія слѣдующіе углеводороды:

бензолъ	кипитъ	при	82°	С.,	имѣетъ	уд. вѣсъ = 0,850
толуолъ	„	„	111	„	„	„ = 0,870
ксилолъ	„	„	139	„	„	„ = 0,875
кумолъ	„	„	166	„	„	„ = 0,887
цимолъ	„	„	175	„	„	„ = 0,850

Кромѣ того, древесная смола всегда содержитъ углеводороды съ низшей точкой кипѣнія, напр., *идрюль*, *цитріоль* и др., которые были разсмотрѣны ранѣе.

Изъ этого же бензольнаго ряда заслуживаютъ вниманія *нафталинъ* $C_{10}H_8$, бѣлыя блестящія пластинки съ характернымъ запахомъ, температурою плавленія 80° С. и температурою кипѣнія 218° С. и цѣлый рядъ особыхъ веществъ, носящихъ названіе *креозота*. Къ нимъ относятся:

фенолъ или карболовая кислота — $C_6H_5.OH$
крезолъ „ „ — $C_6H_4.OH.CH_3$
флороль (этилъ-фенолъ) „ — $C_6H_4.C_2H_5.OH$.

Изъ углеводородовъ жирнаго ряда древесная смола содержитъ особое твердое вещество, называющееся *парафиномъ* и значительное количество терпеновъ.

Парафинъ представляетъ смѣсь высшихъ членовъ гомологическаго ряда метана. Это вещество состоитъ изъ весьма прочныхъ соединеній, которыя, при дѣйствіи дымящейся сѣрной кислоты, остаются безъ всякаго измѣненія.

Хлоръ реагируетъ съ парафиномъ только при высокой температурѣ. При помощи фракціонированной кристаллизаціи изъ спирта, получены нѣкоторыя вещества, температура плавленія которыхъ заключается между 45 и 60° С.

По анализамъ Anderson'a, нѣкоторыя входящія въ составъ парафина вещества имѣютъ слѣдующія формулы:

$C_{21}H_{44}$, $C_{24}H_{50}$ и $C_{27}H_{56}$.

Парафинъ кипитъ и перегоняется между 360 и 400° С.

Кромѣ перечисленныхъ углеводородовъ, древесная смола содержитъ незначительное количество *хризена* $C_{18}H_{12}$, *ретена* $C_{18}H_{18}$ и *пирена* $C_{16}H_{10}$.

V. Первичная гонка.

Полученіе подсмольной воды и смолы.

Продукты сухой перегонки органическихъ веществъ, какъ было сказано выше, крайне разнообразны. Качество и количество послѣднихъ зависитъ отъ природы разлагаемаго вещества и отъ условій самаго разложенія, главнымъ образомъ температуры и продолжительности нагрѣванія.

Вообще можно принять, что тѣ органическія вещества, которыя богаты кислородомъ, выдѣляютъ, по большей части, дестиллаты, богатые кислородомъ, и наоборотъ. Такъ напр., дерево при сухой перегонкѣ даетъ кислые дестиллаты, содержащіе, какъ извѣстно, довольно значительное количество уксусной кислоты.

Дестиллатъ каменнаго угля, бѣднаго содержаніемъ кислорода, содержитъ такое малое количество кислотъ, что послѣднія съ избыткомъ нейтрализуются выдѣляющимся амміакомъ; поэтому подобная подсмольная вода всегда имѣетъ щелочную реакцію.

Въ зависимости отъ цѣли перегонки органическихъ веществъ, примѣняютъ различные пріемы и аппараты. Такъ напр., при полученіи изъ дерева исключительно угля, первое разлагаютъ, въ такъ-называемыхъ, кострахъ; при этомъ необходимая теплота для подобнаго разложенія получается отъ сгоранія части разлагаемаго вещества, т. е. дерева.

Для полученія свѣтильнаго газа пользуются раскаленными ретортами, въ которыя и загружаютъ разлагаемое вещество—дерево или уголь.

Для полученія подсмольной воды, смолы и угля пользуются различными приборами; такъ для дерева употребляютъ стоячія желѣзныя реторты, казаны, лежачіе цилиндры и въ рѣдкихъ случаяхъ печи.

Послѣдніе приборы употребляютъ исключительно при полученіи изъ дерева угля и смолы; для чего устраиваютъ въ нихъ особыя приспособленія для стока смолы и выхода болѣе летучихъ продуктовъ разложенія, напр., скипидара.

На различныхъ заводахъ употребляются и разной конструкціи аппараты: на однихъ въ ходу четырехугольные ящики, составленные или изъ чугунныхъ плитъ, или же желѣзныхъ листовъ; на другихъ — стоячіе цилиндры, либо же подвижные, либо же наглухо вмазанные въ печь; третьи предпочитаютъ лежачіе чугунные или желѣзные цилиндры и т. п.

Желѣзные аппараты передъ чугунными имѣютъ то преимущество, что стѣнки первыхъ можно дѣлать тоньше, вслѣдствіе чего повышается теплопроводность ихъ; менѣе хрупки,

такъ что при хорошемъ обращеніи они обладаютъ не меньшей прочностью, чѣмъ чугунные.

Желѣзные аппараты имѣютъ тотъ недостатокъ, что при сильномъ нагрѣваніи легко измѣняютъ форму, при чемъ нарушается прочное соединеніе листовъ.

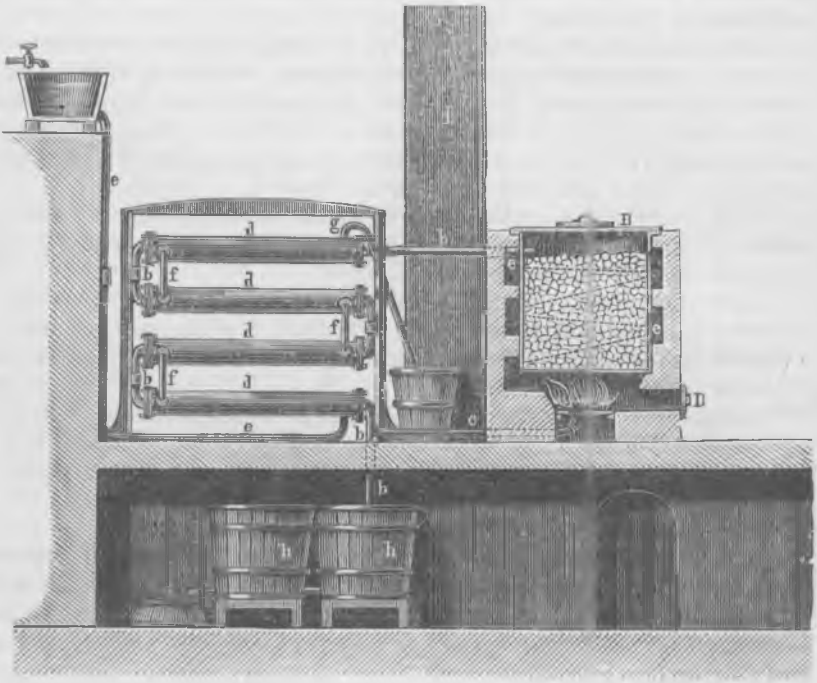
Четырехугольные аппараты для сухой перегонки дерева обыкновенно устанавливаются по два или съ общей топкой, или же имѣютъ каждый отдѣльную, какъ и стоячіе цилиндры.

Лежачіе цилиндры или реторты обыкновенно вмазываются въ печь по два или по три.

При вмазкѣ желѣзныхъ аппаратовъ заботятся о томъ, чтобы по возможности удалить сильный жаръ отъ стѣнокъ аппарата, поэтому днище и нижнія стѣнки сосуда, гдѣ непосредственно лижетъ ихъ пламя, обкладываются кирпичемъ.

Перегонные аппараты.

Печи съ постоянными ящиками бываютъ двухъ родовъ: одни ящики расположены горизонтально, другіе вер-



Черт. 2.

тикально, т. е. другими словами, размѣры высоты послѣднихъ, обыкновенно, превышаютъ длину и ширину аппарата.

Въ вертикальные ящики загрузка дровъ обыкновенно производится сверху черезъ особое отверстіе; въ горизонтальныхъ же съ боку. Подобнаго рода перегонные аппараты у насъ въ Россіи извѣстны подъ именемъ *казановъ*.

Чертежъ 2-й представляетъ наичаще употребляемый вертикальный казанъ: *A* – желѣзный ящикъ, вмазанный въ печь, имѣетъ емкость = 2.8 куб. метра.

B—отверстіе, закрываемое крышкою; черезъ это отверстіе производится загрузка аппарата дровами.

Внизу казана имѣется подобное же отверстіе съ крышкой для выгрузки угля. (*C*) — колосниковая рѣшетка; (*D*)— топочныя дверцы; (*c*) — огневые каналы, расположенные по спирали вокругъ казана. По этимъ каналамъ продукты горѣнія изъ топки направляются въ дымовую трубу (*i*).

Мѣдная труба (*b*) ведетъ газы и другіе продукты разложенія дерева изъ казана въ холодильникъ.

Послѣдній состоитъ изъ широкихъ желѣзныхъ или чугунныхъ трубъ (*d*, *d*), черезъ которыя и проходитъ мѣдная труба (*b*). Между внутренними стѣнками трубъ (*d*, *d*) и наружными трубы (*b*) циркулируетъ холодная вода. Вся система трубъ находится въ вертикальной плоскости и поддерживается устроенной металлической или деревянной рамою.

По трубѣ (*b*) вступаетъ въ холодильники вода, проходитъ по соединительнымъ трубкамъ (*f*, *f*) и выходитъ наружу помощью трубы (*g*).

Сгущенные продукты сухой перегонки стекаютъ по трубкѣ (*b*) въ сосуды (*h*), а несгустившіеся газы и пары выходятъ по трубѣ (*e*) въ топку, гдѣ и сгораютъ.

Въ началѣ перегонки, послѣ загрузки казана дровами, разводятъ въ топкѣ сильный огонь для первоначальнаго прогрѣва аппарата. Послѣ же, когда покажется струя дестиллата, огонь въ топкѣ уменьшаютъ и ведутъ перегонку по возможности медленно. Вначалѣ перегонки выдѣляющіеся въ топку газы не воспламеняются по значительному содержанію въ нихъ углекислоты; спустя минутъ 20—40 газъ загорается и горитъ блѣдно-синимъ пламенемъ.

При такомъ размѣрѣ казана гонку обыкновенно ведутъ около сутокъ; послѣ чего удаляютъ изъ топки огонь и даютъ охлаждаться печи впродолженіе 6-ти часовъ.

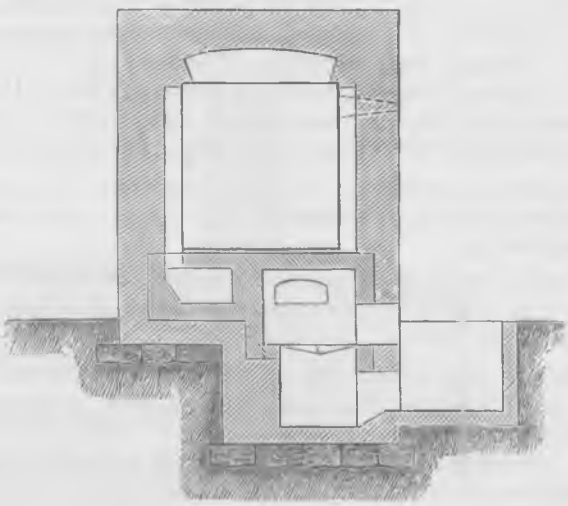
По охлажденіи открываютъ крышку нижняго отверстія и быстро выгребаютъ уголь въ желѣзные, закрывающіеся крышкой, короба.

Размѣры подобныхъ казановъ въ настоящее время дѣлаютъ нѣсколько большими. Употребляемые размѣры этихъ приборовъ приведены въ слѣдующей таблицѣ:

Длина въ метрахъ.	Высота въ метр.	Ширина въ метр.	Емкость въ куб. метр.
2,13	1,37	1,12	3,26
2,90	1,52	1,12	4,93
3,05	1,32	1,32	5,32

Казанъ учебныхъ заводовъ Красноуфимскаго промышленнаго училища имѣетъ въ длину—3 арш., ширину—1,6 арш., и высоту—2 арш.; вмѣщаетъ въ среднемъ около 81 пуда очищенныхъ отъ коры березовыхъ дровъ (воздушно-сухія годовалыя), что составитъ около $1^{1}/_{12}$ сажени.

Вмазка казана и размѣры его видны изъ продольнаго и оперечнаго разрѣзовъ (черт. 3 и 4).



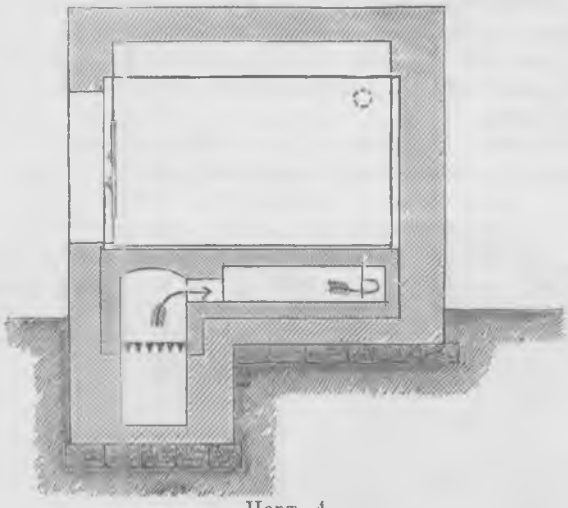
Черт. 3.

Этотъ казанъ построенъ изъ котельнаго желѣза, толщиною 8 млм. Съ боку имѣетъ отверстіе для загрузки дровъ и выгрузки готоваго угля.

По загрузкѣ дровъ лазъ прикрывается крышкой изъ толстаго листоваго желѣза и послѣдняя прижимается къ стѣнкамъ казана особыми клиньями (*c*, *c*).

Для этой цѣли около лаза приклепывается изъ толстаго полосоваго желѣза рама (*A*, *A*) съ отверстіями, въ которыя и забиваются клинья, какъ показано на прилагаемомъ чертежѣ 5.

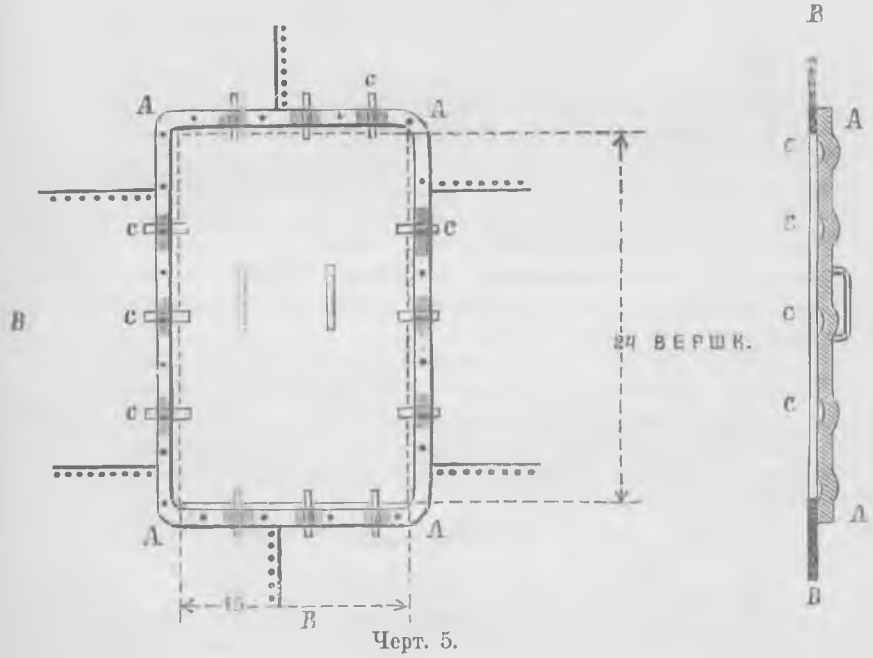
Для болѣе плотнаго соединенія крышки со стѣнками казана, на послѣднія намазывается слой глины, которая, послѣ



Черт. 4.

заклиниванія, плотно заполняетъ, могущія остаться отверстія.

Гонка длится обыкновенно отъ 25 до 30 часовъ.



Черт. 5.

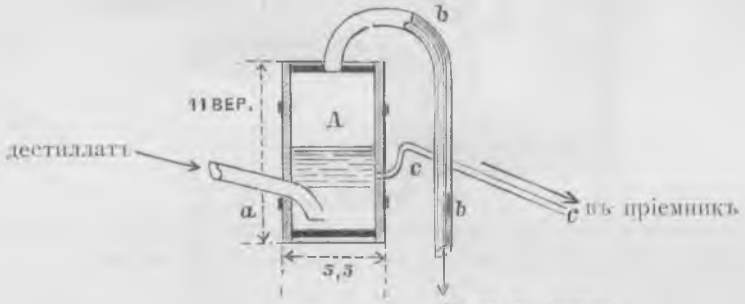
Расходъ березовыхъ дровъ на топливо около 25 пудовъ годовалыя).

Первая струя дестиллата идетъ примѣрно часа черезъ четыре, крѣпостью $^1/_2{}^0$ В.; часовъ черезъ семь или восемь крѣпость увеличивается до $2^1/_2{}^0$ В.—5—6° В. и подъ конецъ гонки снова слабѣетъ.

Всего получается около 55 ведеръ подсмольной воды, крѣпостью 4,25° В. съ содержаніемъ отъ 10 до 11 проц. уксусной кислоты.

Во избѣжаніе могущаго произойти взрыва газовъ въ казанѣ и трубкѣ, вслѣдствіе проникновенія въ нихъ воздуха, ставятъ на пути между холодильникомъ и топкою особый приборъ, представляющій изъ себя гидравлическій затворъ.

Этотъ аппаратъ состоитъ изъ деревянной кадочки A (черт. 6), въ которую входятъ труба холодильника (*a*). же-



Черт. 6.

лѣзная трубка (*b*) въ 1 $^1/_2{}''$, отводящая газы подъ топку казана, и, наконецъ, небольшая сифонная мѣдная трубка (*c*), по которой получающійся дестиллатъ стекаетъ въ пріемникъ.

Описанные аппараты—казаны имѣютъ тотъ недостатокъ, что охлажденіе ихъ послѣ гонки идетъ крайне медленно, такъ что получающійся уголь, послѣ 2-хъ сутокъ охлажденія, еще воспламеняется, а потому требуетъ или заливки его водою, или же устройства особаго огнетушителя въ видѣ ямы, или желѣзнаго ящика.

Этотъ недостатокъ отчасти возможно устранить пропусканіемъ во внутрь казана, послѣ окончанія гонки, пара.

Кромѣ напрасной потери времени на охлажденіе, казаны представляютъ еще то неудобство, что загрузка ихъ дровами, вслѣдствіе значительной температуры, по выгрузкѣ угля, крайне утомительна.

Ремонтъ казана требуетъ почти всегда разбора части кладки самой печи.

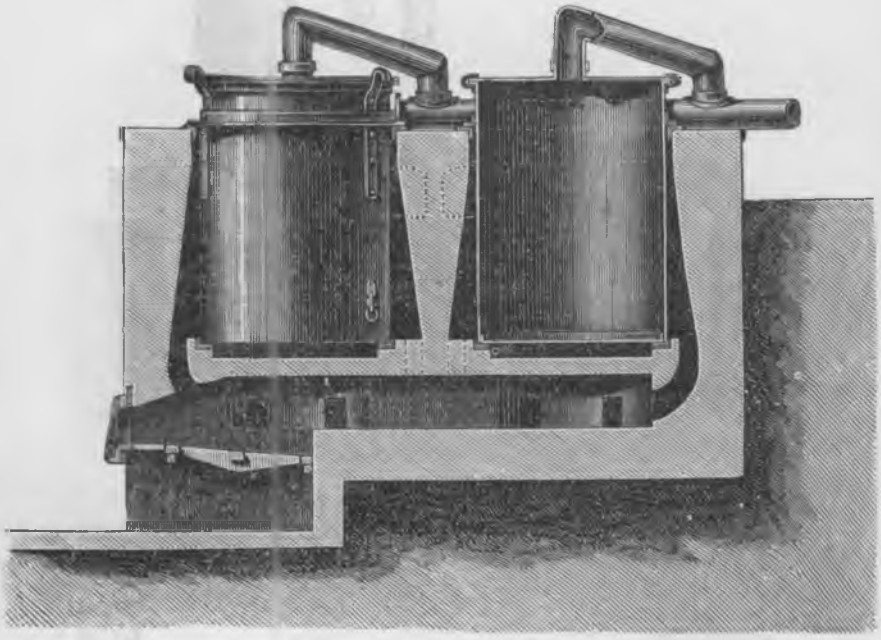
И, наконецъ, къ весьма существеннымъ недостаткамъ этихъ приборовъ необходимо еще добавить лишній расходъ топлива на предварительное подогрѣваніе ихъ.

Печи съ вынимающимися цилиндрами имѣютъ громадное примѣненіе во Франціи.

Устройство ретортъ и вмазка ихъ понятны изъ прилагаемаго чертежа 7-го.

Эти реторты имѣютъ то преимущество передъ казанами, что ихъ можно, послѣ окончанія гонки, вынимать изъ печи и на мѣсто вынутой вставлять тотчасъ же вновь загруженную реторту Этимъ достигается весьма солидная экономія въ топливѣ и времени.

Изъ крышки каждой такой реторты выходитъ мѣдная



Черт. 7.

труба, отводящая продукты перегонки въ магистральную трубу, которая уже соединяется съ холодильникомъ. Такія реторты обыкновенно дѣлаются емкостью на 2 куб. метра; перегонка въ нихъ идетъ всего 8 часовъ.

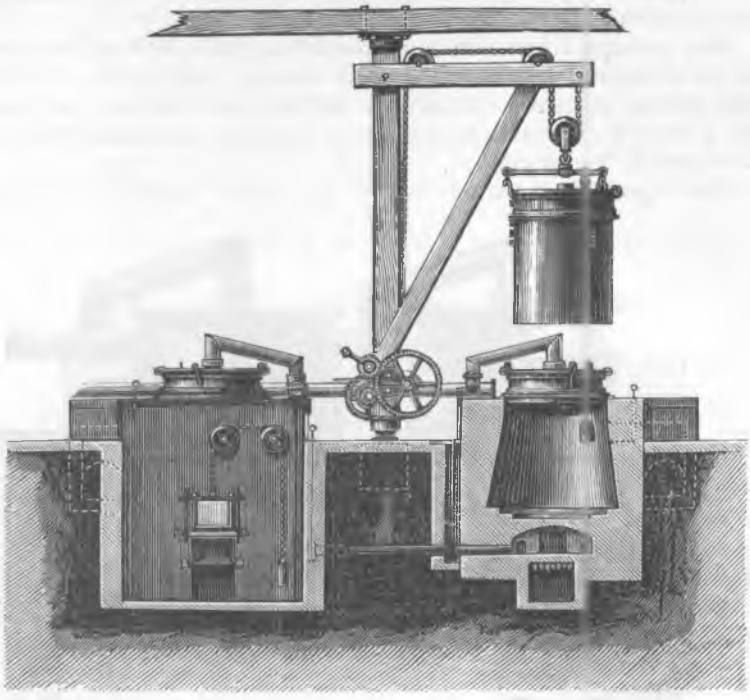
Подъемъ и опусканіе ретортъ производятся помощью особаго крана, устройство котораго видно изъ черт. 8.

На этомъ чертежѣ представлены двѣ реторты съ отдѣльными топками.

Кромѣ описанной вмазки реторты, иногда устраиваютъ подобные аппараты болѣе простой конструкціи.

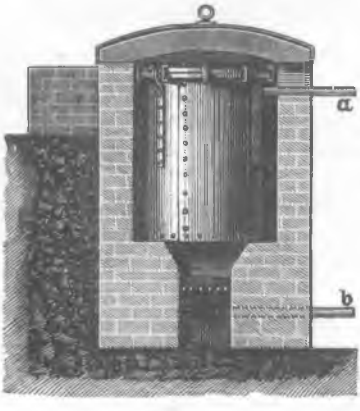
Загруженную реторту дровами опускаютъ въ кладку печи и сверху закрываютъ солидной крышкой, какъ показано на черт. 9. Сбоку же отверстіе выводной трубы закладывается кирпичемъ и замазывается глиною.

Чертежъ 10-й представляетъ устройство цѣлой системы ретортъ съ подвижными кранами въ видѣ вагончиковъ.

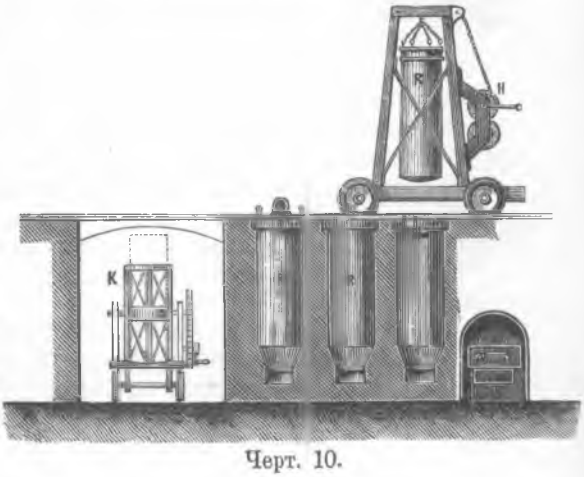


Черт. 8.

Слѣдующая таблица E. Barillot даетъ ясное представленіе о ходѣ процесса въ печахъ съ поднимающимися ретор-

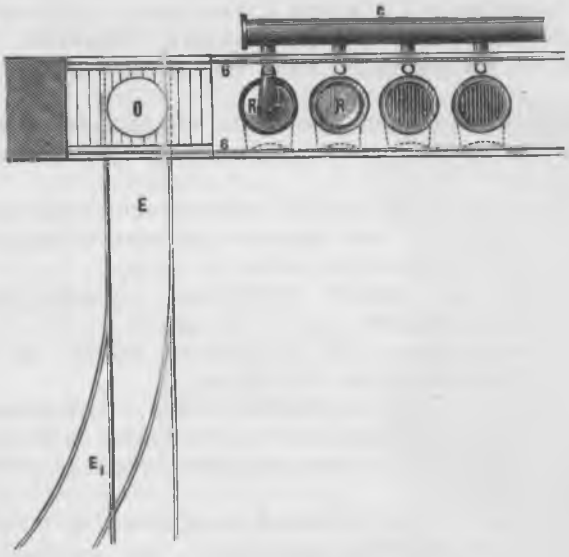


Черт. 9.



Черт. 10.

тами. Реторта имѣла емкость 4,5 куб. метра и для опыта были взяты буковыя дрова.



Черт. 10а.

Число часовъ перегонки.	Скорость вытекающ. дестиллата въ 15 сек.	Содержаніе уксусной кисл. въ %.	Замѣчанія.
	куб. сант.		
1	250	—	
2	200	3,50	
3	220	5	
4	300	11	Буковаго дерева было загружено 1600 килогр.
5	375	13	
6	340	13	На топливо при перегонкѣ пошло 300 килограммъ кокса.
7	300	15	
8	300	17	Подсмольной воды получилось 795 литровъ.
9	350	16	
10	300	15	
11	250	13	
12	250	12	
13	300	10	
14	000	0	

Печи съ невынимающимися цилиндрами. Такіе цилиндры изготовляются изъ котельнаго желѣза, толщиною 7,5 m/m., діаметра = 1,2 метра и высотою = 2,25 метра. Эти реторты вмазываются въ печь такимъ образомъ, что продукты горѣнія нагрѣваютъ ихъ, описывая спиралеобразный путь.

Съ наружной стороны реторты покрываются замазкою, состоящей изъ смѣси растворимаго стекла, желѣзныхъ опилокъ и смолы.

Для сгущенія дестиллатовъ обыкновенно употребляютъ воздушное охлажденіе при помощи длинныхъ вылуженныхъ желѣзныхъ трубъ, діаметра около 0,4 метра.

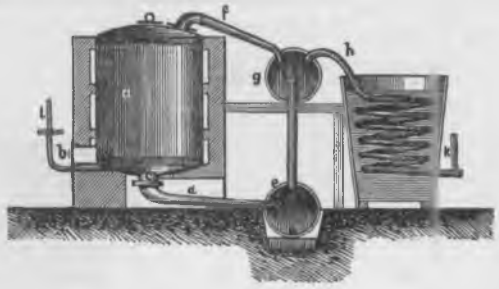
Матеріаломъ для сухой перегонки служатъ березовыя дрова, длиною, примѣрно, около 0,5 метра.

Перегоняемыя дрова для полученія болѣе чистыхъ дестиллатовъ освобождаются отъ коры.

Для болѣе легкаго отдѣленія коры, березовыя дрова подвергаютъ дѣйствію пара подъ давленіемъ въ одну атмосферу, или, что лучше, кору снимаютъ весною, тотчасъ послѣ срубки дерева.

Для полученія болѣе крѣпкой подсмольной воды иногда дрова, передъ перегонкой, нагрѣваютъ въ особыхъ печахъ до 60—70° С. Этимъ пріемомъ достигаютъ удаленія 8—10% влажности.

Очищенныя дрова загружаютъ въ цилиндръ стоймя, избѣгая большихъ пустотъ между полѣньями, и топку ведутъ около 48 часовъ. Къ концу этого времени температура въ



Черт. 11.

цилиндрѣ достигаетъ 400° С. и труба, выводящая образовавшіеся дестиллаты, становится почти холодной. Послѣднее обстоятельство указываетъ на окончаніе процесса сухой перегонки дерева.

Для ускоренія охлажденія въ ретортѣ угля, пускаютъ въ послѣднюю паръ и этимъ самымъ сокращаютъ время охлажденія, разгрузки реторты и загрузки ея съ 12 часовъ до 6 часовъ. Такъ что при 6 ретортахъ двѣ изъ нихъ бу-

дутъ ежедневно разгружаться и такимъ образомъ перерабатывать около 2000 килограммъ дровъ.

Изъ этого количества получается 800 килограммъ сыраго уксуса съ содержаніемъ 25%, 60 килограммъ смолы и 600 килограммъ угля.

Къ такимъ печамъ съ неподвижными цилиндрами относится печь, служащая для перегонки матеріала, богатаго смолистыми веществами.

Этой конструкціи реторты употребляются по преимуществу въ Россіи.

До наполненія такого цилиндра черезъ лазъ (*g*) (черт. 11) осмоломъ или дровами, внутренность его обмазываютъ, для уменьшенія разъѣданія желѣзныхъ стѣнокъ, глиною.

Перегоняемый матеріалъ измельчается на дрова толщиною примѣрно 10—12 с/m. По загрузкѣ, лазъ закрываютъ и начинаютъ нагрѣваніе, для ускоренія и равномѣрности котораго изъ устроеннаго пароваго котла (*x*) пускаютъ по трубамъ (*e*, *e*) паръ.

При смолистыхъ древесныхъ породахъ уже съ парами воды, т. е. при 100° С., начинается перегонка скипидара.

Цилиндры (*A*) устроены изъ прочнаго желѣза, толщиною 6,5 m/m., діаметра 2,31 метра и высоты 3,20 метра.

Емкость при указанныхъ размѣрахъ равна 13,4 куб. метра. Топки (*a*) помѣщены подъ каждымъ цилиндромъ.

Черт. 11а.

Продукты горѣнія идутъ по каналамъ шириною въ 15—18 сантиметровъ и окружаютъ стѣнки цилиндра по спирали.

Днище цилиндра не нагрѣвается голымъ огнемъ и лежитъ на кладкѣ; при этомъ средняя часть днища соеди-

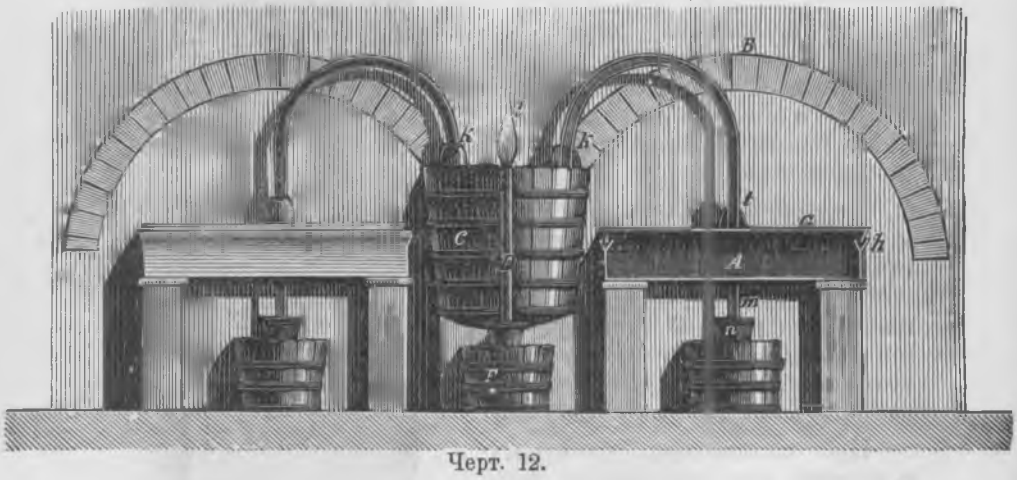
няется трубою (*d*) съ особымъ пріемникомъ (*e*), въ которомъ собираются смолистыя вещества.

Отверстіе, гдѣ трубка (*d*) соединяется съ ретортой, прикрывается сѣткой во избѣжаніи засоренія отверстія мелкими кусочками угля.

Когда изъ дерева выдѣлится большая часть скипидара съ парами воды и содержимое котла нагрѣется до 280° С., то начинается разложеніе дерева съ выдѣленіемъ уксусной кислоты, смолы и другихъ продуктовъ сухой перегонки.

При началѣ разложенія дерева мѣняютъ подъ холодильникомъ пріемникъ и такимъ образомъ собираютъ отдѣльно уксусную кислоту и смолу отъ скипидара и воды.

Наконецъ, когда перегонка окончится, что узнаютъ по охлажденію трубы (*f*), огонь изъ топки удаляютъ, открываютъ топочную дверцу для охлажденія реторты токомъ воз-



Черт. 12.

духа и пускаютъ во внутрь аппарата паръ для охлажденія угля до 100°.

Собирающійся въ пріемникѣ (*B*) дестиллатъ раздѣляется на два слоя: водянистый—уксусная кислота и вода, и маслянистый — смола.

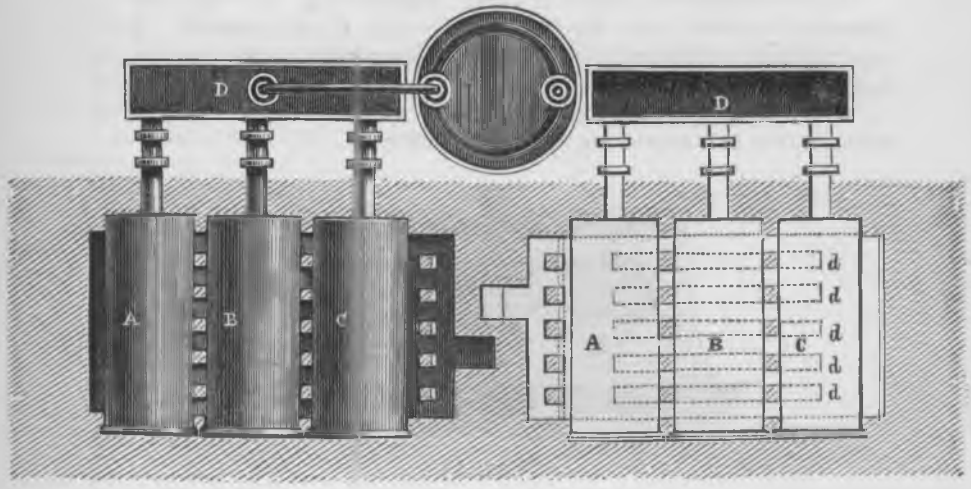
Въ холодныхъ жидкостяхъ подобное раздѣленіе происходитъ крайне медленно, поэтому для ускоренія его весьма полезно дестиллатъ подогрѣвать паромъ.

Въ срединѣ печи надъ топками устроена особая камера (*D*), служащая для помѣщенія въ нее уксусно-кальціевой соли, когда послѣднюю подвергаютъ очисткѣ, о чемъ будетъ сказано ниже.

Печи съ горизонтально расположенными цилиндрами. Такія реторты устраиваются различныхъ размѣровъ: діаметра отъ 1,0 до 1,5 метра и длиною отъ 2—3 метровъ. Изготовляются онѣ или изъ желѣза, или чугуна и

вмазываются въ печь горизонтально, какъ показано на чертежахъ 12-мъ, 12а, 12б.

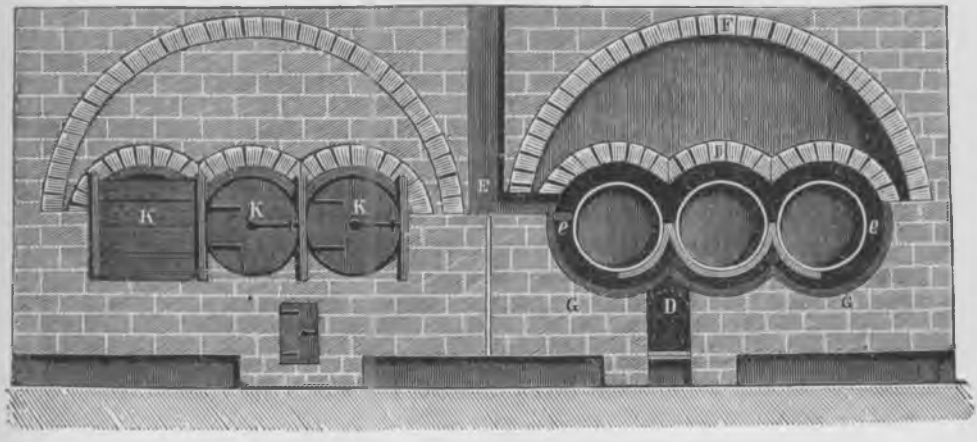
На чертежѣ 12 показаны реторты въ поперечномъ раз-



Черт. 12а.

рѣзѣ, на 12а — планъ ихъ, и, наконецъ, 12б представляетъ наружный видъ.

Продукты горѣнія обмываютъ реторты по каналамъ (*e*) и выходятъ въ дымовую трубу (*E*).



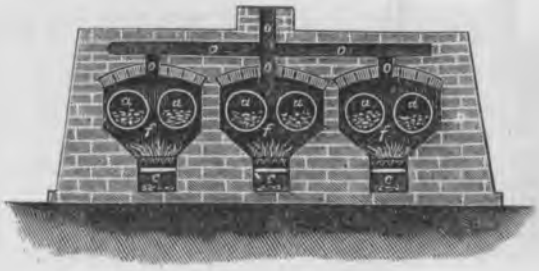
Черт. 12б.

Продукты же перегонки поступаютъ сначала въ пріемникъ (*D*), гдѣ остается большая часть смолы, а потомъ направляются по трубѣ (*i k*) въ холодильникъ (*C*).

Пріемникъ (*D*) прикрывается крышкою на гидравлическомъ затворѣ (*h*) и имѣетъ трубку (*m*), по которой сгустившаяся смола стекаетъ въ подставленную кадку.

Несгустившіеся пары и газы удаляются по трубкѣ въ дымовую трубу, или же въ топку, гдѣ и сжигаются. Легкіе сгустившіеся продукты сухой перегонки собираются въ пріемникѣ (*F*).

Иногда такія лежачія реторты вмазываются по двѣ въ печь, какъ показано на чертежѣ 13-мъ:



Черт. 13.

(*a*, *a*, *a*) — реторты; (*f*, *f*) — топки; (*c*, *c*) — поддувало и (*o*, *o*) — каналы для выхода продуктовъ горѣнія въ дымовую трубу.

На нѣкоторыхъ заграничныхъ заводахъ сухой перегонки вмазывается въ печь пять ретортъ, каждая діаметромъ 0,86 метра и длиною 2,74 метра.

Такихъ размѣровъ реторта вмѣщаетъ около 0,936 куб. метра дровъ и требуетъ для нагрѣванія около 15 килогр. каменнаго угля.

На нѣкоторыхъ заводахъ Англіи употребляютъ чугунныя реторты, длиною 1,83 метра и діаметра 1,22 метра.

Такая реторта вмѣщаетъ около 2000 килограммъ дровъ.

На одной изъ фабрикъ въ Манчестерѣ установлены чугунные цилиндры, длиною 1,83 метра и діаметра = 0,91 метра; закрываются желѣзной крышкой съ прочною скобою.

Для обугливанія 6000 килограммъ дровъ въ такихъ ретортахъ требуется около 1500 килограммъ каменнаго угля: при этомъ для каждой пары ретортъ устроено по одной топки.

Для дестиллаціи сосновыхъ дровъ въ Америкѣ употребляются реторты длиною отъ 1,5 до 10 метра при діаметрѣ отъ 1 до 2 метровъ.

Такія реторты изготовляются изъ желѣзныхъ, или стальныхъ листовъ, толщиною 6—10 m/m.

Черезъ $2^3/_4$ — $3^3/_4$ часа послѣ начала нагрѣванія начинается дестиллація при 175—235° С.; при чемъ вначалѣ идетъ вода, окрашенная въ зеленоватый цвѣтъ, вслѣдствіе

содержанія небольшаго количества мѣдныхъ солей (отъ холодильника), плотностью 1.0075 до 1.010. Послѣ этого начинаетъ вытекать прозрачная жидкость, плотностью 1,000, содержащая въ началѣ только незначительное количество уксусной кислоты. Потомъ легкія масла вмѣстѣ съ водою, плотностью 0,87—0,88. Эти масла бываютъ окрашены въ темно-красный цвѣтъ и въ толстомъ слоѣ кажутся черными.

Нагрѣваніе реторты въ первые 12—15 часовъ не повышаютъ выше 288° С.

По мѣрѣ нагрѣванія плотность легкихъ маселъ постепенно повышается и какъ только дестиллатъ станетъ содержать значительное количество уксусной кислоты, то температуру реторты повышаютъ до 315°.

Плотность выдѣляющихся при этомъ маселъ доходитъ до 0,98, а водянистой части, содержащей уксусную кислоту, до 1,035—1,040.

При температурѣ гонки 400° выдѣляющіяся масла и кислоты имѣютъ примѣрно одинаковый удѣльный вѣсъ.

Нагрѣваніе оканчиваютъ, когда температура реторты достигаетъ 450° С.

Послѣ окончанія процесса ретортѣ даютъ охладиться впродолженіе 8—9 часовъ и выгружаютъ оставшійся уголь.

Каждая такая реторта вмѣщаетъ 2075 килограммъ дровъ и даетъ при этомъ:

легкаго масла, уд. в. 0,875—0,950 . . 52 литра.
тяжелаго масла уд. в. 0,950—1,040 . . 278 литровъ.
подсмольной воды, уд. в. 1,020 . . . 700 „
древеснаго угля . . . . . 686 килограммъ.

Кромѣ описанныхъ аппаратовъ, нѣкоторые заводы употребляютъ также желѣзные ящики съ проложенными внутри трубами, діаметра 15 с/m., по которымъ циркулируютъ продукты горѣнія.

Такіе ящики обыкновенно дѣлаются емкостью на 4,5 кубическихъ метровъ дровъ.

На одномъ изъ заводовъ устроено 8 такихъ ящиковъ, емкостью каждый на 3,62 куб. метра; перегонка въ этихъ аппаратахъ обыкновенно идетъ 24 часа.

Перегонные аппараты для древесныхъ опилокъ. Сухую перегонку древесныхъ опилокъ можно вести или въ обыкновенныхъ описанныхъ ранѣе аппаратахъ, или же въ особо конструированныхъ.

По опытамъ Barillot ходъ процесса перегонки опилокъ въ ретортѣ длиною 0,68 метра и діаметра 0,50 метра виденъ изъ нижеслѣдующей таблицы:

Загружено 32 килограмма опилокъ.
Начало нагрѣванія 3 часа 25 минутъ пополудни.

Первая струя дестиллата показалась въ 4 часа 30 мин.
Получено подсмольной воды 21,35 килограммъ, или 20,63 литра. Выходъ угля = 11 килограммъ.

Часы.	Скорость въ куб. сант.	Крѣпость.	Температура.	Наблюденія.
$4^1/_2$	10	—	100	
$5^1/_2$	5	1,20	110	
$6^1/_2$	12	3,36	114	
$7^1/_2$	7	3,36	112	
$8^1/_2$	7	3,36	110	къ 8 час. 5 метровъ.
$9^1/_2$	6	3,36	120	
Возобновили гонку на слѣдующій день въ $6^1/_2$ час. утра.				
1-я струя $8^1/_2$	7	3,36	134	
$9^1/_2$	5	3,36	137	
$10^1/_2$	5	2,40	142	
$11^1/_2$	4	2,40	168	
$12^1/_2$	5	0,60	185	
$1^1/_2$	капли.	—	250	

Изъ спеціально конструированныхъ аппаратовъ для сухой перегонки опилокъ заслуживаетъ вниманія приборъ Halliday.

Этотъ аппаратъ состоитъ изъ реторты (*A*), черт. 14, въ которой вращается винтъ (*B*), подающаго механизма (*C*) и трубъ (*E*) и (*D*).

По трубѣ (*E*) продукты сухой перегонки направляются въ холодильникъ, а труба (*D*) опускается въ резервуаръ съ водой и служитъ для выхода обуглившихся опилокъ.

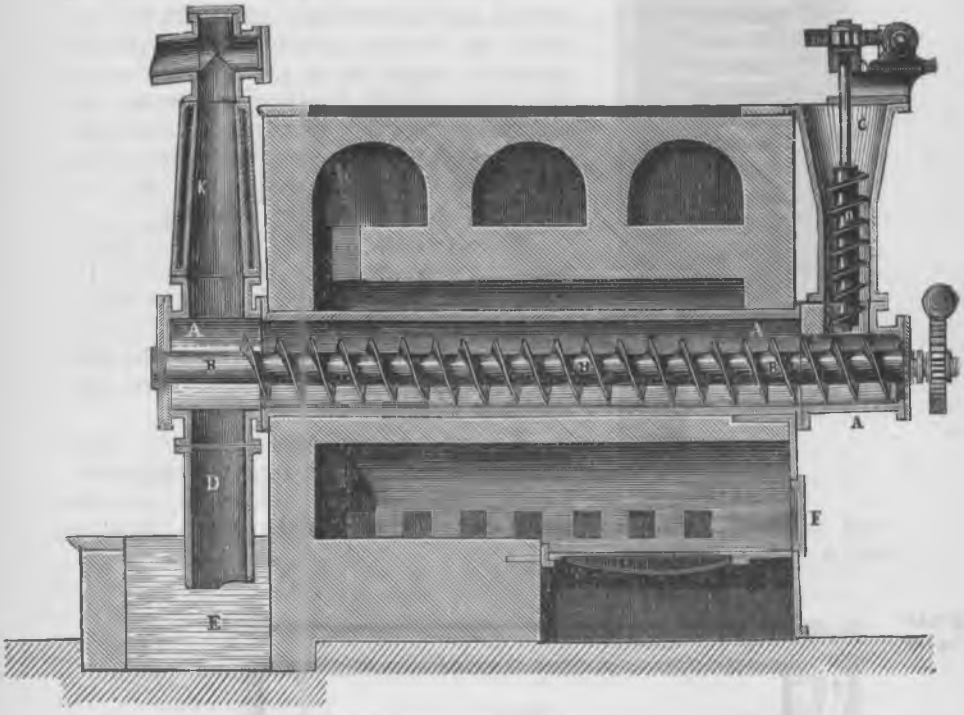
Восемь подобныхъ ретортъ, діаметра 0,36 метръ, въ 24 часа даютъ столько же уксусной кислоты, сколько получается при 16 простыхъ ретортахъ, діаметра 0,9 метра.

Средній выходъ изъ восьми ретортъ при обугливаніи 20 тоннъ (20321 килограм.) опилокъ выражается слѣдующими цифрами:

подсмольной воды, уд. в. 1,050 11285 литровъ.
смолы „ „ 904 метра.

Аппараты для разложенія дерева перегрѣтымъ паромъ.

При пропусканіи водянаго пара по накаленнымъ трубкамъ возможно сообщить ему весьма высокую температуру безъ увеличенія давленія; такъ водяной паръ при давленіи



Черт. 14.

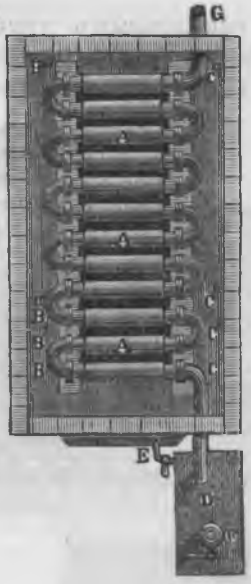
въ 1 атмосферу принимаетъ весьма легко, при перегрѣваніи его, температуру 400° С.

Такой паръ въ техникѣ носитъ названіе перегрѣтаго и имѣетъ громадное примѣненіе въ нефтяной промышленности при дестиллаціи нефти и другихъ производствахъ.

Принимая во вниманіе, что процессъ разложенія дерева, съ цѣлью полученія уксусной кислоты и др. продуктовъ, оканчивается примѣрно около 400° С., возможно употреблять перегрѣтый паръ и для сухой перегонки дерева. Употребляя перегрѣтый паръ, возможно весьма точно регулировать температуру процесса разложенія дерева, а, слѣдовательно, этимъ самымъ значительно повышать выхода получающихся продуктовъ

Кромѣ того, древесный уголь всегда можно получить строго опредѣленныхъ качествъ.

Обыкновенно перегрѣватели пара состоятъ изъ чугунныхъ трубъ, соотвѣтствующей поверхности, по которымъ внутри протекаетъ паръ, а снаружи ихъ обмываютъ горячіе продукты горѣнія.

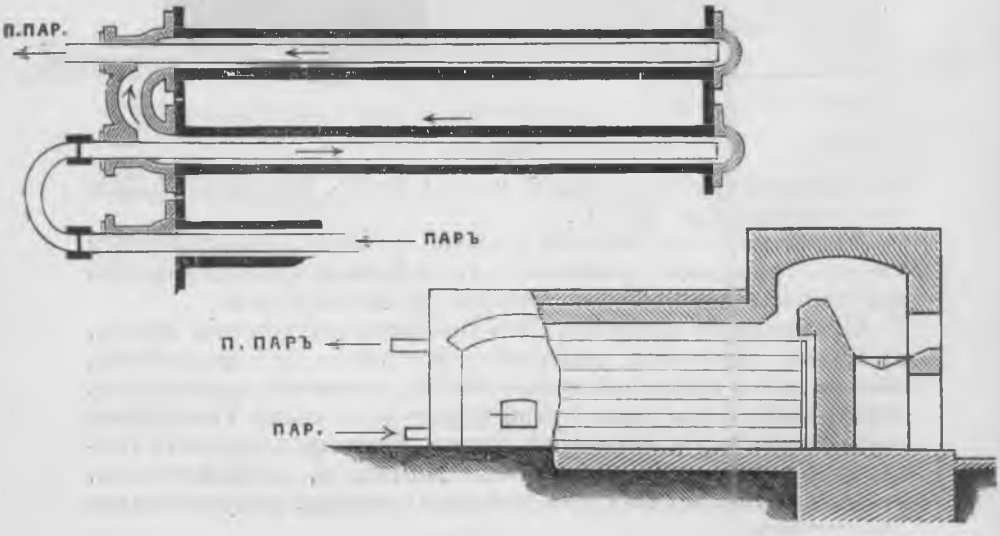


Черт. 15.

При опредѣленіи поверхности нагрѣва перегрѣвателя надо имѣть въ виду не только количество перегрѣваемаго пара, но и количество воды, имъ увлекаемой изъ котла и воды, образовавшейся отъ охлажденія паропровода. Вода эта должна быть испарена, для чего на 1 килограммъ ея требуется (606,5—0,717 t) калорій.

Чтобы перегрѣть на 1° С. сухой паръ, требуется 0,475 калорій. По Гирну для 1 кв. метра чугунныхъ трубъ при разности температуръ въ 1° передается въ часъ отъ 10 до 15 калорій. Теплоемкость пара можетъ быть принята=0,5.

Поэтому, если насыщающій паръ будетъ нагрѣтъ отъ t до t′ градусовъ, то онъ принимаетъ 0,5 (t′—t), а полная теплота, содержащаяся въ 1 килограммѣ этого пара = 606,5+0,305 t+0,5 (t′—t).



Черт. 15а.

Это будетъ также то количество теплоты, которое до-

ставляетъ 1 килограммъ перегрѣтаго пара до t' градусовъ при его сгущеніи до 0°.

Вотъ тѣ данныя, по которымъ возможно произвести разсчетъ поверхности требуемаго перегрѣвателя.

Слѣдующіе чертежи представляютъ двѣ конструкціи употребляемыхъ перегрѣвателей (черт. 15).

При употребленіи перегрѣвателя пара, при сухой перегонкѣ дерева необходимо реторту съ нагруженными дровами предварительно подогрѣть голымъ огнемъ до начала дестилляціи, и потомъ уже вести гонку при помощи пара.

Надо сказать, что перегонка перегрѣтымъ паромъ въ большихъ ретортахъ крайне неудобна по громадному количеству вводимаго пара, который весьма сильно разбавляетъ дестиллаты, на переработку которыхъ тратится несравненно болѣе теплоты, чѣмъ при перегонкѣ голымъ огнемъ.

Кромѣ того, холодильники, пріемники и т. д. для этой цѣли необходимо конструировать большихъ размѣровъ, что влечетъ за собою лишніе расходы.

Холодильники.

Продукты сухой перегонки дерева состоятъ изъ уксусной кислоты, воды, легко сгущаемыхъ веществъ и значительнаго количества газовъ.

Послѣдняя составная часть дестиллата, т. е. газы, крайне затрудняетъ охлажденіе получающихся продуктовъ и тѣмъ самымъ значительно увеличиваютъ холодильную поверхность прибора.

Раціональное устройство холодильниковъ весьма важно для успѣха операціи и увеличенія выхода продуктовъ.

Пары, по выходѣ изъ реторты, поступаютъ въ холодильникъ, стѣнки котораго, поглощая теплоту, приводятъ ихъ въ жидкое состояніе. Ясно, что успѣхъ охлажденія паровъ будетъ зависѣть не отъ объема холодильника, а отъ его поверхности.

Чтобы стѣнки холодильника могли продолжать поглощеніе теплоты, онѣ необходимо должны передавать ее другому окружающему ихъ подвижному и теплопроводному веществу, для чего обыкновенно употребляютъ или воду, или же воздухъ. Въ зависимости отъ охлаждающей среды, холодильники подраздѣляются на водяные и воздушные. При конструированіи холодильниковъ необходимо заботиться о томъ, чтобы охлаждающая и охлаждаемая среда имѣла прямопротивоположное движеніе. Кромѣ того, весьма важнымъ условіемъ при устройствѣ холодильниковъ служитъ также легкая разборка ихъ на случай чистки и ремонта, даже во время хода самаго процесса сухой перегонки.

Для сухой перегонки возможно примѣнять какъ воздушные, такъ и водяные холодильники, но первые не удобны въ томъ отношеніи, что поверхность ихъ должна быть весьма значительной, такъ при однихъ и тѣхъ же условіяхъ поверхность воздушнаго холодильника должна быть, примѣрно, разъ въ двѣсти болѣе поверхности водянаго холодильника.

Увеличивая быстроту смѣны окружающаго воздуха, возможно поверхность воздушнаго холодильника дѣлать значительно менѣе.

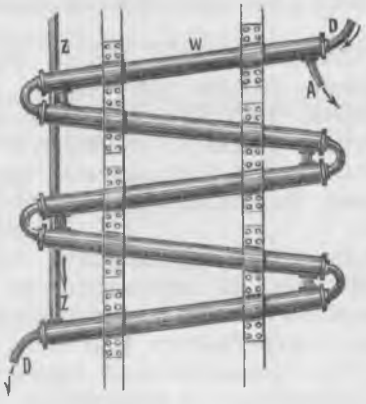
Кромѣ описаннаго охлажденія, при недостаткѣ воды, возможно употреблять смѣшанное охлажденіе, т. е. сперва дестиллатъ охлаждать воздушнымъ холодильникомъ и уже окончательное сгущеніе производить при помощи водянаго охлажденія.

При разсчетахъ водяныхъ холодильниковъ можно съ успѣхомъ пользоваться данными Bersch'a, который рекомендуетъ на 18—20 куб. метровъ дровъ дѣлать мѣдныя холодильныя трубы длиною около 40 метровъ, при діаметрѣ ихъ въ 15 сантиметровъ.

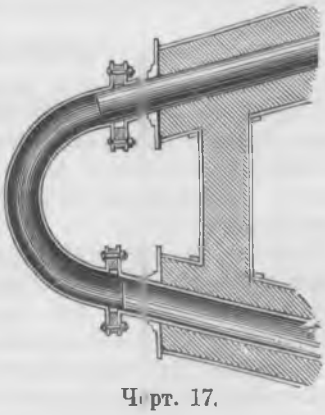
Кромѣ этихъ данныхъ, возможно холодильную поверхность вычислить теоретически по количеству сгущаемаго дестиллата и выдѣляющихся газовъ.

Матеріаломъ для изготовленія холодильниковъ служитъ главнымъ образомъ красная мѣдь, какъ менѣе поддающаяся разъѣдающему дѣйствію выдѣляющихся кислыхъ паровъ.

Иногда же устраиваютъ желѣзные холодильники, но по-



Черт. 16.



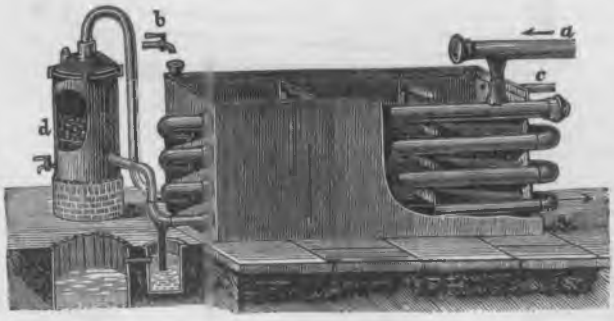
Черт. 17.

слѣдніе весьма быстро разъѣдаются парами уксусной кислоты.

На черт. 2-мъ и 16-мъ представлены наиболѣе употребительнѣйшая конструкція холодильниковъ. Продукты сухой

перегонки идутъ по трубѣ (*D*) (черт. 16), окруженной снаружи желѣзной или чугунной трубою (*W*). Послѣднія трубы соединяются между собою патрубками и служатъ для циркуляціи по нимъ воды. Вода поступаетъ трубою (*Z*) снизу и выходитъ по трубѣ (*A*) сверху. Отдѣльныя мѣдныя трубы (*D*) соединяются между собою особыми изогнутыми патрубками, какъ представлено на черт. 17, что позволяетъ весьма легко снимать ихъ для чистки холодильника отъ накопляющейся смолы.

Чертежъ 18-й представляетъ устройство ящечнаго холодильника, понятнаго изъ чертежа: труба (*a*)—для входа продуктовъ перегонки; (*b*)—труба для впуска холодной воды;



Черт. 18.

(*c*)— для выпуска нагрѣтой воды; *d*—сосудъ, наполненный известью для поглощенія паровъ уксусной кислоты, уносимой газами подъ топку.

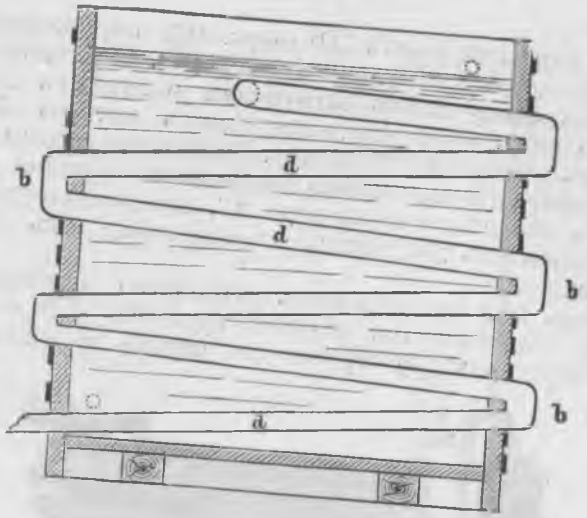
Наконецъ, чертежъ 19-й представляетъ детальное устройство холодильника учебныхъ заводовъ Красноуфимскаго промышленнаго училища.

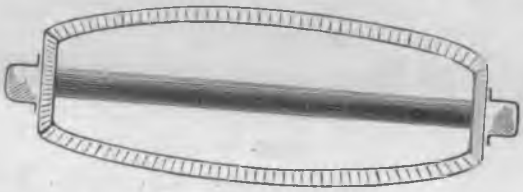
Этотъ холодильникъ состоитъ изъ мѣдныхъ трубъ (*d*, *d*), связанныхъ между собою отъемными мѣдными коробками (*b*, *b*, *b*).

Трубы (*d*, *d*) сдѣланы изъ листовой мѣди и швы запаяны снаружи оловомъ. Коробки (*b*, *b*) помощью желѣзныхъ колецъ (*a*, *a*) и болтовъ плотно притягиваются къ мѣдной шайбѣ (*c'*, *c'*), которая помощью патрубковъ (*c*, *c*) спаяна съ трубами (*d*, *d*).

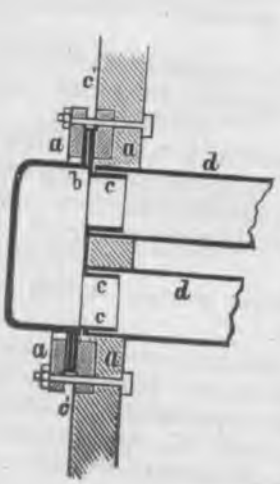
Для болѣе плотнаго соединенія между всѣми флянцами проложенъ картонъ на сурикѣ.

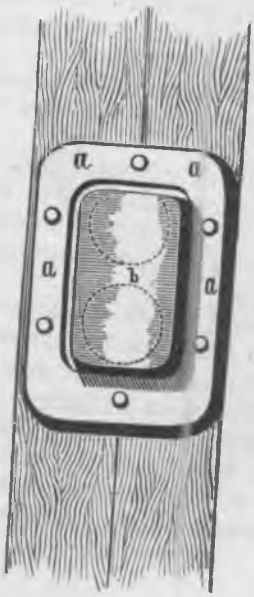
Общая поверхность холодильника = около 3-хъ квадр. метровъ. Толщина стѣнокъ мѣдныхъ холодильныхъ трубъ около 0,75 m/m. При скорости дестиллата 1,5 ведра въ 1 часъ и температуры его 22,5° С., расходуется въ холодильникѣ воды въ среднемъ 20 ведеръ въ часъ. Температура вступающей въ холодильникъ воды 8—10° С.; выходя-





Черт. 19.





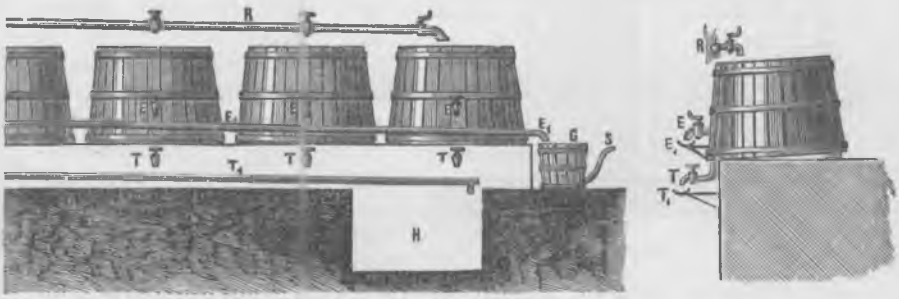
щей отъ 50—60° С. Подробныя наблюденія видны изъ приложенія таблицъ учебнаго смолокуреннаго завода стр. 2 и стр. 4.

Чаны и сборники для дестиллата.

Жидкіе продукты сухой перегонки дерева обыкновенно поступаютъ въ особые пріемники, въ которыхъ дестиллатъ простымъ отстаиваніемъ раздѣляется на два слоя: верхній—подсмольная вода и нижній—смола.

Эти пріемники по преимуществу устраиваются изъ дерева въ видѣ круглыхъ или овальныхъ чановъ съ такимъ разсчетомъ, чтобы въ каждый изъ нихъ вмѣщался бы дестиллатъ суточной переработки дерева, или же такого объема, чтобы смола успѣвала отстаиваться вполнѣ до вторичной переработки подсмольной воды. Въ зависимости отъ емкости перегонныхъ аппаратовъ, числа ихъ, устраивается одинъ, два, или нѣсколько подобныхъ пріемниковъ.

Обыкновенно эти чаны дѣлаются изъ $1^1/_2$—2-хъ вершко-



Черт. 20.

ваго сухого теса, высотою, примѣрно, около 2 метр. и болѣе.

Каждый такой чанъ долженъ имѣть два крана: одинъ въ днѣ его—для спуска отстоявшейся смолы, другой же въ боковой стѣнкѣ—для стока подсмольной воды, какъ показано на черт. 20-мъ.

Отстоявшаяся смола спускается по обыкновенному желобу (T_1) въ большой резервуаръ (H), а подсмольная вода—въ особый пріемникъ (G), изъ котораго, помощью насоса, подается для дальнѣйшей ея переработки. Труба (R) соединяется съ холодильникомъ перегоннаго аппарата и служитъ для стока дестиллата въ пріемные чаны.

Подобную установку чановъ возможно производить только въ томъ случаѣ, если выходная труба холодильника будетъ лежать выше верхняго края пріемника. Въ случаѣ же, если этого сдѣлать нельзя, то обыкновенно пріемники углуб-

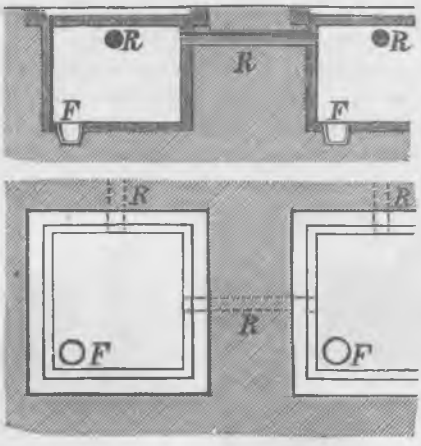
ляютъ въ грунтѣ и пользуются, послѣ отстаиванія дестиллата, для выкачиванія послѣдняго насосомъ.

При производствѣ въ большомъ масштабѣ подобные сборники крайне неудобны, какъ по своей численности, такъ равно и по громадному пространству, занимаемому ими.

Во избѣжаніи этого, на большихъ заводахъ устраиваютъ сборники въ видѣ четырехугольныхъ деревянныхъ ящиковъ, врытыхъ въ землю.

Такіе ящики сколачиваются весьма тщательно изъ толстыхъ досокъ около 8 с/m. или бревенъ и съ боковъ связываются тяжами изъ полосоваго желѣза.

Обыкновенно эти сборники дѣлаются длиною 4 метра, шириною 4 метра, глубиною 25 метра и вмѣщаютъ при наполненіи ихъ до 2 метровъ высоты около 320 гектолитровъ дестиллата.



Черт. 21.

Планъ и разрѣзъ такихъ сборниковъ видѣнъ изъ прилагаемаго чертежа 21-го.

Эти ящики размѣщаются другъ отъ друга на разстояніи около 1 метра и соединяются переточными трубами (R), установленными отъ верхняго края на 40 с/m. Въ каждомъ ящикѣ, въ днище его, устроено особое углубленіе (F), куда опускается всасывающій рукавъ насоса для выкачиванія отстоявшейся смолы.

Насосы.

При малыхъ размѣрахъ производства для выкачиванія изъ сборниковъ подсмольной воды, смолы и для всякаго рода перемѣщеній жидкостей съ успѣхомъ можетъ служить простой крыльчатый насосъ системы Альвейлера.

Эти насосы двойнаго дѣйствія, и потому даютъ полную ровную струю; имѣютъ всѣ рабочія части—мѣдныя пригодны для перекачиванія какъ горячихъ, такъ и холодныхъ жидкостей.

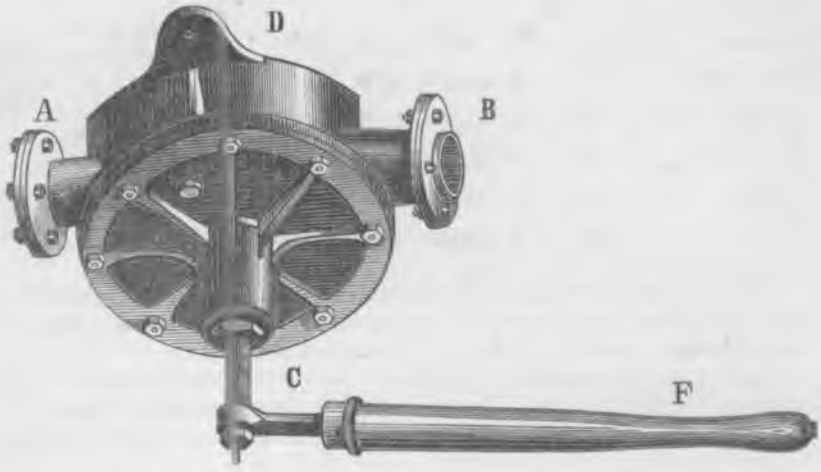
Обладаютъ значительной производительностью при ограниченныхъ размѣрахъ насоса, крайнѣ простой установкой и несложностью устройства (черт. 22).

На прилагаемомъ рисункѣ представленъ наружный видъ такого насоса: (A)—всасывающая труба; (B)—нагнетающая;

(*D*)—рама, помощью которой возможно насосъ укрѣпить къ вертикальной стѣнкѣ и (*F*)—рукоятка для приведенія въ качательное движеніе оси (*C*).

Кромѣ подобнаго типа насосовъ, можно употреблятъ обыкновенные поршневые, избѣгая кожаныхъ клапановъ и различныхъ резиновыхъ прокладокъ.

При большомъ производствѣ ручные насосы слѣдуетъ



Черт. 22.

замѣнять насосами, приводимыми въ дѣйствіе какой-нибудь механическою силою.

Работа, расходуемая насосомъ, вычисляется по формулѣ

$$N = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{Q.H}{75} \cdot 1000,$$

гдѣ Q—количество подаваемой жидкости въ секунду въ куб. метрахъ.

H—полная высота подъема жидкости въ метрахъ.

η—коэффиціентъ полезнаго дѣйствія насоса (для хорошо устроенныхъ η=0,85—0,90; для обыкн. η=0,75—0,80).

Выходъ продуктовъ.

Выходъ продуктовъ главнымъ образомъ зависитъ отъ рода дерева, употребляемаго для сухой перегонки, отъ конструкціи перегоннаго аппарата, отъ температуры, продолжительности самой гонки и отъ знанія и умѣнья завѣдующихъ этимъ дѣломъ техниковъ.

По опытамъ Barillot, произведеннымъ въ ретортѣ, имѣющей діаметръ 0,5 метра и высоту 0,68 метра, надъ различными породами и при разныхъ условіяхъ гонки, получились результаты, выраженные въ слѣдующей таблицѣ:

Порода.	Вѣсъ дровъ въ килогр.	Продолжительность гонки.	Количество литр. подсмол. воды.	Плотность подсмольн. воды.	Вѣсъ подсмол. воды въ килогр.	Количество смолы въ килогр.	Замѣчанія.
		часов.					
Букъ	41	16,5	19,465	1,030	20,050	1,200	
Береза, осина и ива . . .	40	10,5	12,670	1,030	13,050	1,200	{березы 20 кил. {осины и ивы 20 к.
Дубъ стар. . .	39	11,5	20,435	1,030	21,050	1,200	
Дерево пилен.	54	10,5	21,950	1,030	22,500	1,500	
Береза кол. .	45	10	20,380	1,030	21,00	1,450	
Береза кругл.	40	9,5	18,250	1,030	18,800	1,200	діам. от. 20—50 мм.
Дубъ	52	10,5	22,800	1,030	23,500	1,000	

При совершенныхъ условіяхъ гонки 100 килограммъ дерева (лиственныя) даютъ 52 килогр. подсмольной воды, 3 килограмма смолы и 25—27 килограммъ угля.

По изслѣдованіямъ Barillot, реторта, вмѣщающая 1800 килогр. дерева, даетъ 900 литровъ подсмольной воды и 50 литровъ смолы; при чемъ подсмольная вода имѣетъ кислотность 11,0%.

По опытамъ Stoltze, произведеннымъ въ маломъ размѣрѣ, 100 ч. искусственно высушеннаго дерева, освобождаютъ при сухой перегонкѣ слѣдующее количество веществъ:

Порода.	Подсмольной воды въ %.	Процентное сод. уксусной кислоты въ подсмол. водѣ.	Смолы въ %.	Древесный уголь въ %.
Береза	44,5	9,9	8,6	24,2
Букъ	43,8	9,8	9,4	24,2
Липа	42,9	9,4	11,7	22,7
Дубъ	42,9	9,0	9,4	25,8
Ясень	46,9	7,9	8,6	23,3
Дикій каштанъ . .	—	7,4	10,2	21,9
Тополь итальянск. .	46,1	7,2	8,6	23,3
Тополь серебристый.	46,1	7,0	7,8	23,3
Крушина	46,1	6,7	7,8	21,9
Ива	46,1	6,3	9,4	21,9
Крушина колюч. . .	46,9	6,1	8,6	21.9
Кампешъ	44,5	6,3	9,4	12,5
Ольха	46,1	5,4	9,4	21,9
Можжевельникъ . .	45,3	5,3	10,9	22,7
Пихта	41,4	5,3	13,3	21,1
Сосна	42,3	5,1	11,7	21,9
Можжевельникъ кол.	43,8	4,9	11,7	22,7
Ель красная . . .	39,9	4,5	14,1	23,3

Различіе въ выходахъ по Stoltz'у обусловливается различнымъ содержаніемъ въ матеріалахъ сухой перегонки каждой, экстрактивныхъ веществъ, слизи и пр.

Если различные сорта деревъ подвергнуть кипяченію съ водою, спиртомъ, эфиромъ и проч. для освобожденія отъ названныхъ составныхъ частей, то всѣ породы послѣ подобной обработки даютъ около 47% подсмольной воды.

По опытамъ Peters'a, высушенное на воздухѣ дерево, при сухой перегонкѣ даетъ слѣдующіе выходы продуктовъ:

Порода.	Смолы %.	Подсмольной воды %.	Процентное содерж. уксусн. кисл.	Древесный уголь %.
Сосна	9,4	40,6	2,8	28,3
Пихта	10,1	44,9	2,7	28,0
Ель	11,0	40,9	2,4	26,1
Лиственница. . . .	9,5	42,8	2,9	22,6
Ива	6,2	43,4	6,3	23,6
Ясень	6,4	46,8	4,0	23,7
Кленъ	6,2	42,2	5.5	26,3
Липа.	8,9	46,2	6,3	21,8
Букъ бѣлый . . .	4,9	48,3	6,1	23,9
Дубъ	6,4	47,6	5,4	24,9
Букъ красный . . .	6,2	46,3	5,3	23,8
Береза	6,0	48,0	5,7	21,1
Ольха	5,2	47,7	3,9	24,0

Средніе выходы, которые получаютъ три завода въ окрестностяхъ Парижа изъ 1000 килогр. буковаго и дубоваго дерева, выражаются слѣдующими цифрами:

древеснаго угля . . . . . 253,5 килогр.
подсмольной воды, уд. в. 1.027 . . 584 »
смолы. . . . . 85,5 »

По Smith'у, при переработкѣ стараго дубоваго дерева (строевой), крупичка и сучьевъ изъ 1000 килограммъ получается:

327 килогр. угля
509 » подсмольной воды, уд. в. 1.025—1.027
55 » смолы.

По Randall'ю изъ 1000 килограммъ дерева получается:

200 килогр. угля.
476 » подсмольной воды и смолы.

По Fawsitt'у изъ 1000 ч. дерева получаютъ въ Шотландіи:

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

По Morgan'у въ Англіи изъ 100 ч. дубоваго дерева въ среднемъ получаютъ:

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

По Hessel'ю 1000 ч. дерева даютъ:

	Смолы.	Скипид.	Подсмол. воды.	Угля.
сосна (лежавш. 3 г. на возд.) . .	147	27	308	243
осмолъ пневой (леж. 3 г. на возд.)	160	40	468	235
осмолъ пнев. (свѣж. и выс. на возд.).	201	55	409	222
береза (воздушно-сухая)	24	—	533	254

Слѣдующая таблица даетъ ясное представленіе о перегонкѣ очищенныхъ отъ коры березовыхъ дровъ (воздушно-сухія) на учебномъ смолокуренномъ заводѣ Красноуфимскаго промышленнаго училища:

Вѣсъ загруженныхъ въ казанъ березов. дровъ въ пудахъ.	Продолжит. гонки въ часахъ.	Подсмольной воды и смолы ведеръ.	Плотность подсмольной воды.	Содержаніе кислоты въ %.	Количество угля въ пуд.
72	25	45	4,25°R=1,029	11,86	20
79	30	55	1,029	10,8	21
80	29	53	1,029	10,6	22
83	30	54	1,029	10,2	24
81	30	51	1,029	10,5	22

Въ среднемъ изъ $4^1/_3$ куб. саж. березовыхъ, освобожденныхъ отъ коры, дровъ (воздушно-сухія), вѣсомъ около 960 пудовъ получается:

подсмол. воды и смолы – около 600 в. уд. в. 1,029, крѣп. 10—11%
угля . . . . . 240 пуд.

Осиновыя дрова изъ $1^1/_2$ об. саж. (длина полѣнъ около 1 ар.) даютъ 36 ведер. подсмольной воды, крѣпостью 7%.

Выходы подсмольной воды изъ липовыхъ, ольховыхъ, березовыхъ сырыхъ и искусственно высушенныхъ дровъ видны

въ подробныхъ таблицахъ наблюденій на учебномъ смолокуренномъ заводѣ (см. стр. 1, стр. 3, 6, 8 и т. д.).

Senft, для выясненія вліянія на выходы продуктовъ сухой перегонки различныхъ условій, произвелъ весьма значительное количество опытовъ.

Для производства этихъ опытовъ служила небольшая реторта 0,2 метра діаметра и 0,6 метровъ длины.

Опыты медленной гонки съ деревомъ въ кускахъ длиною 20 сантим. и толщиною 2—3 сантиметра приведены въ нижеслѣдующей таблицѣ подъ буквою (*a*). Дрова вносились въ холодную реторту и перегонка велась до исчезновенія горючихъ газовъ, при этомъ расходывалось отъ 4—6 килограммъ угля и гонка продолжалась около 6 часовъ. Въ той же таблицѣ подъ буквою (*b*) видны результаты гонки дровъ при стѣнномъ накаливаніи реторты.

Накаленную до красна реторту держали до самаго конца гонки, которая въ этомъ случаѣ продолжалась только три часа.

Для этихъ опытовъ употребляли 100 килограммъ воздушно-сухаго дерева.

Порода.		Общее количество дестиллата въ киллогр.	Смолы въ килограммахъ.	Подсмольная вода. Выходъ въ килограм.	Подсмольная вода. Содержаніе кислоты въ %	Выходъ уксусной кислоты въ кил.	Уголь. Выходъ въ килограм.	Уголь. Прибыль въ вѣсѣ %	Газъ въ килогр.
1) *Грабъ:*									
стволъ здоровый.	a	52,40	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,23
	b	48,52	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,01
2) *Крушина:*									
стволъ, очищ. отъ коры, здоровый .	a	52,79	7,58	45,21	13,38	6,05	26,50	5,09	20,71
	b	45,38	5,15	40,23	11,16	4,49	22,53	6,85	32,04
3) *Ольха:*									
стволъ очищ. отъ коры здоровый .	a	50,53	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,91
	b	47,76	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,13
4) *Береза:*									
стволъ здоровый.	a	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,71
	b	42,98	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,56
5) *Рябина:*									
стволъ здоровый.	a	51,54	7,43	44,11	12,60	5,56	27,84	4,62	20,62
	b	46,40	6,41	39,99	10,41	4,16	20,20	8,72	33,40
6) *Букъ бѣлый:*									
стволъ здоровый.	a	51,65	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,66
	b	44,35	4,90	39,45	10,78	3,86	21,90	8,45	33,75
7) *Букъ бѣлый:*									
сучья здоров.	a	49,89	4,81	45,08	16,40	5,14	26,19	5,95	23,92
	b	43,14	2,90	40,24	10,89	4,38	21,30	8,99	35,56

Порода.		Общее количество дестиллата въ киллогр.	Смолы въ килограммахъ.	Подсмольная вода.		Выходъ уксусной кислоты въ кил.	Уголь.		Газъ въ килогр.
				Выходъ въ килограм.	Содержаніе кислоты въ %.		Выходъ въ килограм.	Прибыль въ вѣсѣ %	
8) *Осина:*									
стволъ здоровый.	a	47.44	6,19	40,54	12,57	5,10	25.47	—	27,09
	b	46,36	6,91	39,45	11,04	4,96	21,33	—	32,31
9) *Букъ:*									
сучья съ гнилью	a	51,31	3,56	47,75	10,08	4,81	23,23	7,57	25,26
	b	47.32	5,99	41,33	8,88	3.67	20,98	—	31,70
10) *Дубъ лѣтній:*									
стволъ здоровый.	a	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,17
	b	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,03
11) *Ель:*									
стволъ здоровый.	a	45,37*)	4,42	40,95	6,66	2,73	30,27	4,85	24,26
	b	51,75	9,77	41,98	5,70	2,39	24,13	6,98	24,07
12) *Лиственница:*									
стволъ здоровый.	a	51.61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,65
	b	43,77	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,17
13) *Ель:*									
стволъ гнилой	a	46,92	5,93	40,99	5,61	2,30	34,30	4,82	18,78
	b	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,41
14) *Ель:*									
сучья здоров.	a	46,34	8,13	38,21	5,82	2,22	25,55	9,33	28,11
	b	43,85	5,44	38,41	4,20	1.61	23,35	9,93	29,23
15) *Ель:*									
кора	a	40,53	6,99	33,54	3,34	1.92	30,24	—	29,23
	b	37,80	5,36	32,44	3,64	0,86	31,59	—	30,61

На основаніи приведенной таблицы мы можемъ вывести слѣдующія заключенія:

1) Выходы подсмольной воды, смолы, угля и выдѣляющагося газа, при употребленіи различныхъ древесныхъ породъ, существенно другъ отъ друга не отличаются.

2) Выходъ уксусной кислоты сильно зависитъ отъ породы перегоняемаго дерева: лиственныя породы даютъ несравненно болѣе кислоты, чѣмъ хвойныя.

3) Стволы деревьевъ даютъ кислоты болѣе, чѣмъ вѣтви.

4) Древесина даетъ болѣе кислоты, чѣмъ кора.

5) Здоровое дерево даетъ болѣе кислоты, чѣмъ больное.

6) Быстрая гонка даетъ болѣе несгущающихся газовъ и меньшій выходъ угля.

7) Быстрая гонка даетъ по содержанію уксусной кислоты, болѣе бѣдный дестиллатъ, чѣмъ медленная.

8) Древесный уголь, получается при быстрой гонкѣ, гигроскопичнѣе угля медленной гонки.

*) Не полное обугливаніе.

VI. Вторичная переработка.

Переработка подсмольной воды на древесный спиртъ, уксусную кислоту и ея производныя.

1. Древесный спиртъ.

Для полученія болѣе чистаго спирта употребляютъ обыкновенно для сухой перегонки лиственныя породы. При употребленіи для этой цѣли богатосмолистыхъ деревьевъ, къ древесному спирту примѣшиваются различныя смолистыя вещества, которыя, даже при многократной перегонки спирта, не отдѣляются отъ послѣдняго, и вслѣдствіе этого такой спиртъ, будучи разбавленъ водой, даетъ муть съ выдѣленіемъ маслянистыхъ веществъ.

Точно также изъ дерева, освобожденнаго отъ коры, легче получить спиртъ, не дающій мути съ водою, чѣмъ, если бы подвергали дерево сухой перегонкѣ вмѣстѣ съ корою. Отдѣленіе древеснаго спирта отъ подсмольной воды основано на фракціонной перегонкѣ, при которой древесный спиртъ отгоняетъ въ самомъ началѣ вмѣстѣ съ другими легко кипящими смолистыми веществами.

При подобной перегонкѣ получается весьма слабый спиртъ, поэтому для увеличенія его крѣпости, подвергаютъ погоны дефлегмаціи, или же употребляютъ какія-нибудь химическія средства, въ данномъ случаѣ негашеную известь.

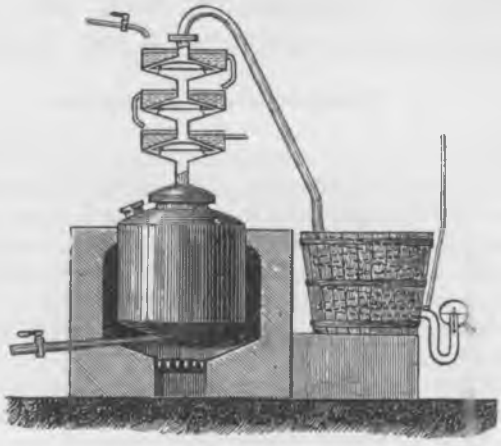
Выдѣленіе древеснаго спирта изъ подсмольной воды возможно совершать двумя способами: либо нейтрализуя предварительно подсмольную воду известью, или содою и подвергая нейтральную жидкость перегонкѣ, либо же сразу подсмольную воду дестилируютъ безъ нейтрализаціи. Послѣдній пріемъ полученія древеснаго спирта выгоднѣе, а потому и болѣе употребителенъ.

По первому способу нейтрализуютъ подсмольную воду известью или содой и нейтрализованную жидкость помѣщаютъ для перегонки въ желѣзный кубъ; при перегонкѣ же подсмольной воды безъ нейтрализаціи требуется непремѣнно мѣдный, или деревянный кубъ, если нагрѣваніе ведется паромъ.

Для увеличенія крѣпости отгоняемаго спирта необходимо устраивать надъ кубомъ дефлегматоръ въ видѣ особой колонки, наполненной кусками кокса, или же, что лучше, въ видѣ тарелокъ Писторіуса. Чертежъ 23 представляетъ мѣдный кубъ (*d*) съ подобными тарелками (*a*), снаружи которыхъ циркулируетъ холодная вода. Трубка (*b*) служитъ для притока холодной воды; (*e*)—для выпуска смолы, послѣ отгонки спирта и уксусной кислоты. По мѣдной трубѣ (*c*) дестиллатъ

направляется въ холодильникъ (*f*) и крѣпость вытекающей жидкости измѣряется въ особомъ фонарѣ (*m*).

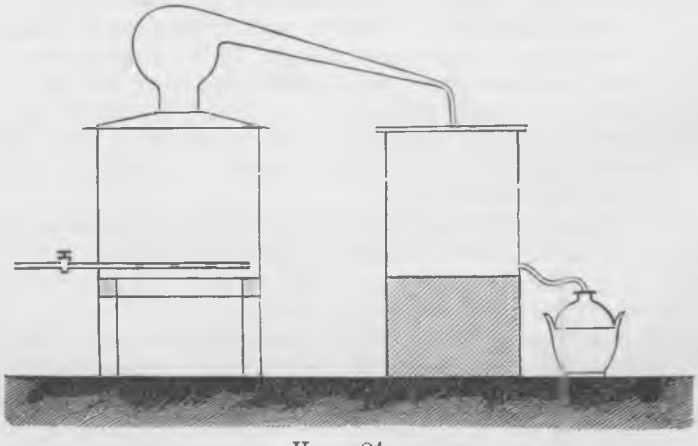
Чертежъ 24-й представляетъ подобный же мѣдный кубъ



Черт. 23.

со шлемомъ и холодильникомъ. Нагрѣваніе этого куба производится паромъ.

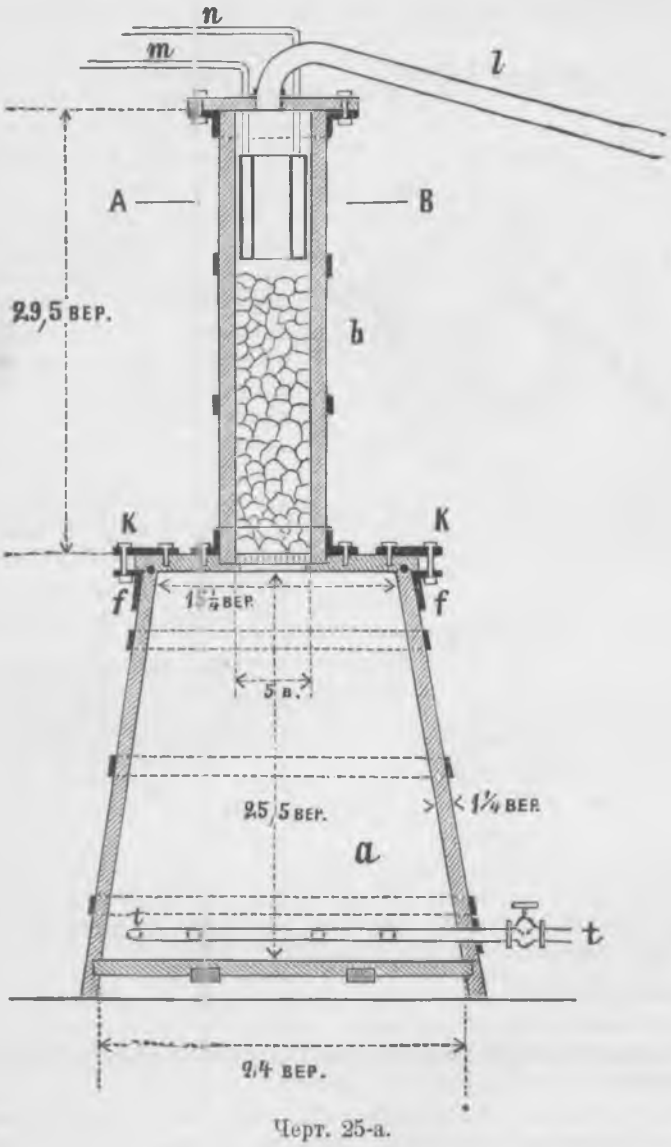
На учебномъ смолокуренномъ заводѣ въ послѣднее время установленъ деревянный паровой кубъ съ деревяннымъ же дефлегматоромъ (черт. 25) (*a*)—кубъ; (*b*)—дефлегматоръ, ниж-



Черт. 24.

няя часть котораго наполнена кусками кокса; верхняя же часть вмѣщаетъ кольцеобразный мѣдный сосудъ (*c*) съ (поверхностью 3,22 □ фут.), по которому циркулируетъ холодная вода. Верхняя крышка куба прикрѣпляется помощью

болтовъ (*k*, *k*) къ особымъ чугуннымъ угольникамъ (*f*, *f*). Для болѣе плотнаго соединенія крышки съ кубомъ, по торцу послѣдняго прокладывается въ особое углубленіе каучуковая



Черт. 25-а.

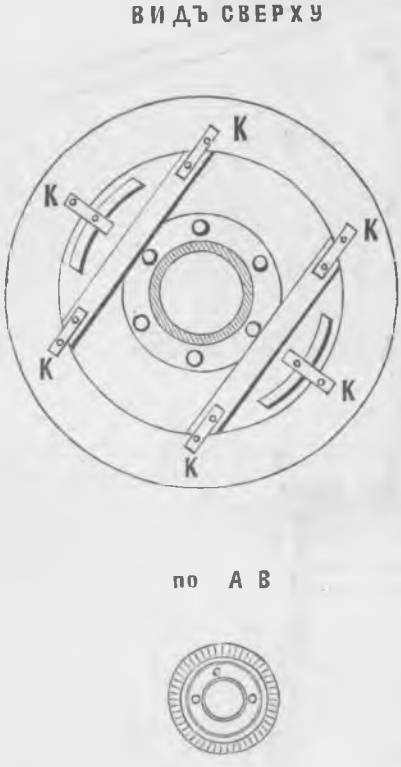
трубка, наполненная водою, или же жгутъ изъ пакли.

(*t*, *t*)—представляетъ мѣдный змѣевикъ, діаметра $1^1/_2$ дюйма и длиною 16 футъ.

(*l*) — мѣдная труба, соединяющаяся съ обыкновеннымъ мѣднымъ холодильникомъ.

Размѣры главныхъ частей этого перегоннаго куба и установка частей его видны изъ прилагаемаго чертежа.

Дестилляцію подсмольной воды безъ нейтрализаціи выгоднѣе производить потому, что получается большій выходъ метиловаго спирта, а также болѣе чистая кислота, идущая на приготовленіе уксуснокислыхъ солей.



Черт. 25-б.

Dollfus, для полученія и очищенія древеснаго спирта по этому способу, предложилъ слѣдующій пріемъ: подсмольную воду помѣщаютъ въ большой перегонный кубъ и производятъ перегонку до тѣхъ поръ, пока перестанетъ воспламеняться выходящій дестиллатъ, что обыкновенно происходитъ послѣ отгона $^1/_5$ или $^1/_6$ части всего содержимаго куба. Плотность вытекающей жидкости колеблется между 0,9 и 1,0.

По отдѣленіи спирта продолжаютъ гонку далѣе, пока въ кубѣ останется половина всей взятой жидкости и полученный дестиллатъ (перегнанная подсмольная вода) собираютъ отдѣльно отъ перваго спиртоваго погона. Послѣ отгона половины содержимаго куба, въ него, не выливая оставшуюся жидкость, наливаютъ новое количество подсмольной воды и ведутъ перегонку, подобно предыдущему.

Такое подливаніе новыхъ количествъ подсмольной воды продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока въ кубѣ соберется довольно значительное количество тяжело-кипящихъ смолистыхъ веществъ.

На учебномъ смолокуренномъ заводѣ, обыкновенно, въ кубъ загружали отъ 20 до 23 ведеръ подсмольной воды и вели гонку голымъ огнемъ. Кубъ имѣлъ чугунный дефлегматоръ, въ видѣ колонки, наполненной кусками кокса, а снаружи обмывался токомъ холодной воды. Обыкновенно

спиртоваго погона отбиралось около 2-хъ ведеръ, средней крѣпости около 25°/₀.

Послѣ отгона древеснаго спирта, плотностью отъ 0,95 до 0,99, впускъ воды въ дефлегматоръ останавливали и перегонку древеснаго уксуса вели до полученія въ кубѣ, послѣ остыванія, твердой смолы, при чемъ послѣднюю еще въ горячемъ состояніи удаляли изъ куба.

Слѣдующая таблица даетъ ясное представленіе о ходѣ гонки подсмольной воды:

Загружено въ кубъ подсмольн. воды ведеръ.	Плотность отогнаннаго спиртоваго погона.	Количество ведеръ отогнаннаго спирта.	Крѣпость древеснаго угля по Beaumi.	Количество отогнаннаго древеснаго уксуса въ ведрахъ.	Содержаніе кислоты въ древесномъ уксусѣ.
23	0,97	2	2	17	
22	0,97	2	2	17	отъ 10 до 11°/₀.
20	0,97	2	—	—	
22,5	0,97	2	—	—	

Въ среднемъ изъ 275 ведеръ подсмольной воды изъ очищенныхъ отъ коры, годовалыхъ березовыхъ дровъ получается древеснаго спирта 30 ведеръ, крѣпостью 25°/₀ и перегнанной подсмольной воды 200 ведеръ съ 10—11° кислоты.

Перегонка въ такомъ кубѣ съ чугуннымъ дефлегматоромъ неудобна въ томъ отношеніи, что чугунныя стѣнки, по своей толщинѣ, мало теплопроводны и быстро разъѣдаются кислыми парами дестиллата.

Въ виду послѣдняго, а также дороговизны и не особенной прочности мѣдныхъ кубовъ, въ настоящее время на учебномъ заводѣ установленъ деревянный паровой кубъ, описанный ранѣе (см. черт. 25).

Гонка въ такомъ кубѣ велась слѣдующимъ образомъ: въ кубъ, помощью насоса, накачивали около 50 ведеръ подсмольной воды. Пускали въ мѣдный змѣевикъ паръ и сильно нагрѣвали содержимое куба до появленія первой струи дестиллата, что обыкновенно происходило спустя около 1 часа. При появленіи струи дестиллата пускали въ дефлегматоръ воду и производили отгонку спирта, крѣпостью 25—26°/₀, со скоростью около 2 ведеръ въ часъ. Детальныя наблюденія за ходомъ гонки въ этомъ кубѣ видны изъ таблицъ (см. приложеніе), стр. 5, 7, 9 и т. д.).

Сырой древесный спиртъ, кромѣ метиловаго спирта, воды и уксусной кислоты, содержитъ значительное количество смолистыхъ веществъ, температура кипѣнія которыхъ колеблется довольно въ широкихъ предѣлахъ.

Такъ во всякомъ неочищенномъ древесномъ спиртѣ всегда содержится альдегидъ, ацетонъ, уксуснометиловый эфиръ и значительное количество высоко-кипящихъ маслообразныхъ веществъ.

По изслѣдованію въ технической лабораторіи учебныхъ заводовъ Красноуфимскаго промышленнаго училища оказалось, что выдѣлившееся при ректификаціи и разбавленіи крѣпкаго древеснаго спирта водою, маслянистое вещество содержало соединенія, кипящія отъ 54° С. до 260° С. и выше.

50 ведеръ сырого древеснаго спирта крѣпостью 22,3 вѣсовыхъ процентъ при нейтрализаціи известью выдѣляютъ около 1/2 ведра смолистыхъ веществъ, да при дальнѣйшей очисткѣ и ректификаціи также около 1/2 ведра, слѣдовательно, всего около 1 ведра.

Полученное послѣднее масло, въ количествѣ 3700 граммъ, было подвергнуто фракціонной перегонкѣ, результаты которой приведены въ нижеслѣдующей таблицѣ:

1)	отъ	60°	до	65°	С.	отгоняется	1500	грам	уд. в.	0,890	при 10° С.
2)	„	65°	„	100°	„	„	470	„	„ „	0,875	„ „ „
3)	„	100°	„	125°	„	„	770	„	„ „	0,867	„ „ „
4)	„	125°	„	160°	„	„	510	„	„ „	0,870	„ „ „
5)	„	160°	„	170°	„	„	110	„	„ „	0,89	„ 8° „
6)	„	170°	„	260°	„	„	260	„	„ „	,00	„ „ „

Остатокъ въ ретортѣ, около 35 граммовъ, похожій на коксъ.

При вторичной гонкѣ изъ 1-го погона полученъ дестиллатъ, кипящій въ предѣлахъ отъ 54° до 60° С. Кромѣ того, этотъ же дестиллатъ содержалъ незначительное количество вещества, кипящаго въ предѣлахъ отъ 22—25° С.

Всѣ эти примѣси можно удалять повторной ректификаціей спирта, примѣняя при этомъ, обыкновенную известь (негашеную), которая отчасти разлагаетъ эти вещества, съ другими же вступаетъ въ соединеніе.

При первой ректификаціи на 1200—1500 литровъ сырого спирта употребляютъ около 0,5 килограммъ жженой извести, при этомъ жидкость должна еще имѣть кислую реакцію.

Отгоняютъ половину объема взятаго спирта, или же ведутъ гонку до тѣхъ поръ, пока дестиллатъ будетъ еще воспламеняться. Остающуюся въ сосудѣ жидкость, какъ содержащую въ растворѣ уксуснокальціевую соль, употребляютъ на приготовленіе порошка. Необходимо получающійся остатокъ выливать изъ куба еще въ горячемъ состояніи, ибо въ противномъ случаѣ, послѣ охлажденія, смолистыя вещества сильно загрязняютъ стѣнки куба и змѣевика.

Послѣ первой ректификаціи получается 800—1000 литровъ спирта; къ нему снова прибавляютъ 0,3—0,5 кило-

граммъ жженой извести и подвергаютъ вторичной перегонкѣ. Въ началѣ идетъ прозрачный, слегка желтоватый погонъ, подъ конецъ же гонки мутный въ видѣ эмульсіи. Послѣдній погонъ собираютъ отдѣльно и присоединяютъ его къ сырому древесному спирту.

Если желаютъ сконцентрировать и очистить спиртъ болѣе, то подвергаютъ его перегонкѣ въ третій разъ съ прибавленіемъ на 800—1000 литровъ, около 0,25 килограммъ извести. Этимъ путемъ получается спиртъ съ легкою желтой окраскою, крѣпостью 70—75° Tr.

Для дальнѣйшей очистки и концентраціи его подвергаютъ еще нѣсколько разъ ректификаціи въ присутствіи извести. Всѣ эти операціи можно производить въ небольшихъ желѣзныхъ кубахъ, емкостью 200—300 литровъ, нагрѣваемыхъ голымъ огнемъ или паромъ; при этомъ шлемъ и холодильникъ дѣлаютъ обыкновенно мѣдными.

При подобномъ способѣ ректификаціи спирта безъ примѣненія дефлегмаціи, приходится для полученія крѣпкаго спирта повторять перегонку съ известью нѣсколько разъ, во избѣжаніи этого мы примѣнили чугунный кубъ съ чугуннымъ же дефлегматоромъ, въ видѣ колонки, наполненной коксомъ и охлаждаемой снаружи токомъ холодной воды.

Чугунный кубъ вмазанъ въ печь и имѣетъ отъемную на кламерахъ крышку.

Ходъ очистки спирта на учебномъ заводѣ производился слѣдующимъ образомъ: сырой спиртъ въ количествѣ 50 ведеръ, крѣпостью 22,3 вѣсовыхъ %, нейтрализовался известью и послѣ отстаиванія, помѣщался въ описанный кубъ. Вмѣстѣ съ нимъ въ кубъ помѣщали на каждые шесть ведеръ, около 2 фунт. негашеной извести. Нагрѣвали кубъ и, при дѣйствіи дефлегматора, изъ вышеприведеннаго количества, получали около 14 ведеръ бураго спирта, крѣпостью 76%.

Полученный спиртъ разбавляли водою до крѣпости въ 50%, отдѣляли выдѣлившіяся маслянистыя вещества и помѣщали въ тотъ же кубъ съ прибавкою 2 фунт. извести на каждые шесть ведеръ спирта.

При послѣдующей гонки изъ 14 ведеръ спирта, крѣпостью въ 76%, сразу получали слегка желтоватый древесный спиртъ, крѣпостью 95%; такого спирта получалось около 10 ведръ *). Для дальнѣйшаго обезцвѣчиванія этотъ спиртъ смѣшивали съ 0,1—0,2% купороснаго масла и перегоняли въ стеклянныхъ ретортахъ, емкостью каждая по два ведра. Полученный спиртъ былъ почти безцвѣтенъ и не давалъ никакой мути при смѣшиваніи его съ водою.

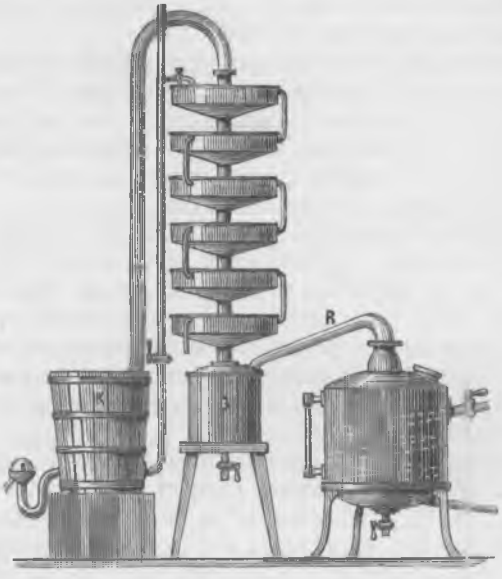
Выходъ спирта, крѣпостью 95%, на нашемъ заводѣ былъ

*) Дестиллаты въ концѣ перегонки были мутны и ихъ собирали отдѣльно.

въ среднемъ около 1,03% относительно вѣса березовыхъ очищенныхъ отъ коры дровъ (воздушно-сухія годовалыя).

Известь, остающаяся послѣ отгона спирта, содержитъ еще связанный спиртъ, поэтому ее примѣняютъ при перегонкѣ слабаго спирта.

Главное затрудненіе при очисткѣ спирта состоитъ въ удаленіи смолистыхъ веществъ, поэтому нѣкоторые рекомен-



Черт. 26.

дуютъ поступать слѣдующимъ образомъ: сырой спиртъ подвергаютъ перегонкѣ съ известью для удаленія свободныхъ кислотъ и повышенія крѣпости, примѣрно до 50° Tr.

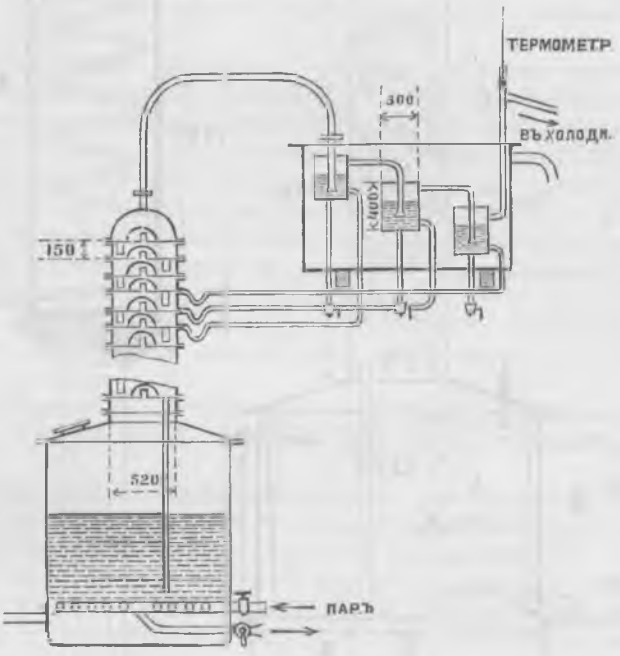
Полученный спиртъ разбавляютъ водою до 20 – 25° Tr., при этомъ маслянистыя вещества, подобно сивушному маслу, выдѣляются и поглощаются послѣдующимъ пропусканіемъ черезъ древесный уголь. Послѣ фильтраціи черезъ уголь, древесный спиртъ подвергаютъ перегонки въ аппаратахъ, имѣющихъ особую дефлегмаціонную кислоту.

Чертежъ 26-й представляетъ мѣдный кубъ (*B*), нагрѣваемый паровымъ змѣевикомъ Продукты перегонки направляются по трубѣ (*R*) въ колонку (*G*), состоящую изъ нѣсколькихъ тарелокъ Писторіуса, и далѣе идутъ въ холодильникъ (*K*). Перегонка въ такомъ кубѣ идетъ весьма быстро, такъ что емкости его отъ 1200—1500 литровъ достаточно для очень большихъ заводовъ. Регулируя притокъ воды въ тарелкахъ, возможно получать спиртъ постояннаго уд. вѣса 0,816.

Слѣдующій чертежъ 27-й представляетъ уже аппаратъ болѣе совершенной конструкціи, состоящій изъ колонки и дефлегматора, которымъ точно можно регулировать желанную температуру. При помощи этого аппарата получается весьма крѣпкій и чистый спиртъ.

Наконецъ, чертежъ 28-й представляетъ аппаратъ учебныхъ заводовъ.

Этотъ аппаратъ состоитъ изъ мѣднаго куба (*A*), окруженнаго желѣзнымъ клепаннымъ цилиндромъ (*B*), во внутрь котораго вводится паръ. Колонка (*C*) имѣетъ восемь таре-



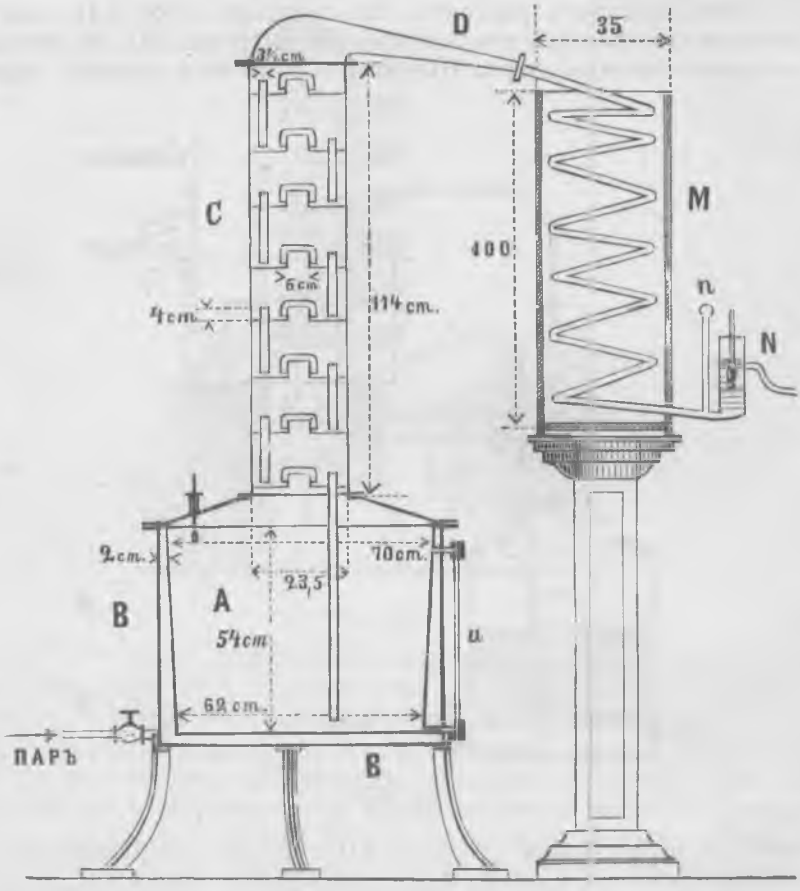
Черт. 27

локъ съ переточными трубами. (*D*)—шлемъ, соединяемый съ холодильникомъ (*M*), имѣющимъ поверхность около 3,6 □ фута, (*N*)—представляетъ стеклянный фонарь, въ которомъ измѣряется крѣпость протекающаго дестиллата; (*n*)—воздушникъ. Изъ спирта, крѣпостью 45—50° Tr. при перегонкѣ получается сразу спиртъ въ 90—95° Tr.

По Morgan'у на англійскихъ заводахъ подсмольную воду нейтрализуютъ и оставляютъ на нѣкоторое время въ покоѣ для того, чтобы выдѣлившіяся смолистыя вещества возможно было бы отдѣлять отъ полученной жидкости, которую потомъ подвергаютъ перегонкѣ.

Для выдѣленія изъ ректификованнаго древеснаго спирта ацетона, который вредно вліяетъ при приготовленіи анилиновыхъ красокъ, употребляютъ слѣдующій пріемъ: ректификованный спиртъ нагрѣваютъ до кипѣнія въ сосудѣ съ обратнымъ холодильникомъ и пропускаютъ въ него струю хлора.

Время отъ времени пробуютъ жидкость на присутствіе



Черт. 28.

въ ней ацетона (см. далѣе въ главѣ „Анализъ продуктовъ“) и какъ скоро послѣдній весь соединится съ хлоромъ съ образованіемъ высококипящихъ веществъ, то пропусканіе хлора пріостанавливаютъ и производятъ еще разъ ректификацію спирта съ известью.

Подобной обработкѣ можно подвергать и сырой спиртъ, въ которомъ нѣкоторыя другія вещества также подвергаются разложенію.

Полученный при ректификаціи древесный спиртъ содержитъ еще слѣды метиламина и незначительное количество смолистыхъ веществъ; для удаленія этихъ примѣсей обыкновенно спиртъ подвергаютъ перегонкѣ съ 0,1—0,2% купоннаго масла и собираютъ дестиллатъ, кипящій между 64 и 66° С.

Химически-чистый метиловый спиртъ. Получающійся ректификованный древесный спиртъ все-таки представляетъ еще не такой чистый продуктъ, который могъ бы употребляться для полученія анилиновыхъ красокъ.

Для послѣдней цѣли необходимо метиловый спиртъ имѣть въ химически чистомъ состояніи; выходъ такого спирта рѣдко превышаетъ 0,5% отъ вѣса разложенныхъ дровъ.

Для полученія химически чистаго алкоголя употребляютъ ректификованный древесный спиртъ, переводя послѣдній въ щавелевокислый нерастворимый въ водѣ эфиръ.

По Wöhler'у смѣшиваютъ 1 часть древеснаго спирта, 1 часть концентрированной сѣрной кислоты съ 2 частями щавелевокаліевой солью и нагрѣваютъ осторожно въ ретортѣ.

При умѣренномъ нагрѣваніи жидкія составныя части полученной смѣси отгоняются, а щавелево-метиловый эфиръ остается въ ретортѣ въ твердомъ видѣ.

При сильномъ нагрѣваніи перегоняется также и метиловый эфиръ, поэтому необходимо заботиться объ умѣренномъ нагрѣваніи.

По Erlenmeyer'у этотъ эфиръ получается растворѐніемъ безводной щавелевой кислоты въ кипящемъ древесномъ спиртѣ.

Обезвоживаніе щавелевой кислоты производятъ высушиваніемъ послѣдней (кристаллической) при температурѣ 60—70° С. до полнаго вывѣтриванія ея, а потомъ уже сушатъ при 100° С. Равныя части безводной щавелевой кислоты и чистаго древеснаго спирта нагрѣваютъ на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ до полученія эфира, который, по охлажденіи жидкости, выдѣляется въ видѣ красивыхъ, безцвѣтныхъ кристалловъ.

Полученные кристаллы отдѣляютъ отъ жидкости и промываютъ водой.

Дальнѣйшее разложеніе эфира производятъ кипяченіемъ кристалловъ съ растворомъ ѣдкаго кали, который реагируетъ съ эфиромъ съ выдѣленіемъ свободнаго метиловаго спирта и образованіемъ щавелево-каліевой соли.

При этой операціи метиловый спиртъ отгоняется, а щавелевокаліевая соль остается въ ретортѣ.

Carius для полученія чистаго метиловаго спирта переводитъ ректификованный спиртъ, помощью бензойной кислоты, въ бензойнометиловый эфиръ, а послѣдній уже разлагаетъ щелочью, подобно предыдущему.

Krämer пользуется для этой цѣли низкой точкою кипѣнія муравьино-метиловаго эфира 32° С., который легко отдѣляется отъ другихъ постороннихъ веществъ, имѣющихъ температуру кипѣнія несравненно выше. Полученный эфиръ точно также разлагаютъ слабой натровой щелочью.

Bardy и Bordet нагрѣваютъ разсчитанное количество высушеннаго при 130° С. муравьино-кислаго калія съ возможно чистымъ спиртомъ и водной соляной кислотой. Нагрѣваніе ведутъ въ колбѣ на водяной банѣ.

Пары эфира пропускаютъ сперва вверхъ по холодильнику безъ смѣны воды, послѣ чего они вступаютъ во второй холодильникъ со слабымъ охлажденіемъ.

Какъ только въ первомъ холодильникѣ вода нагрѣется до 45° С., то перегонку оканчиваютъ и полученный дестиллатъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ содоваго раствора (для удаленія свободной соляной кислоты) или же подвергаютъ раза два ректификаціи для полученія продукта съ постоянной точкой кипѣнія въ 32° С.; послѣ чего уже разлагаютъ эфиръ щелочью, какъ описано выше.

Для удаленія изъ метиловаго спирта легко кипящихъ веществъ, напримѣръ, ацетона, прибавляютъ къ первому около 10% по вѣсу іода и концентрированнаго раствора ѣдкаго натрія до полнаго обезцвѣчиванія спиртоваго раствора іода, послѣ чего при умѣренномъ нагрѣваніи производятъ перегонку.

Во всѣхъ этихъ случаяхъ получается водный метиловый спиртъ, крѣпость котораго возможно повышать повторной перегонкою съ известью.

Послѣдняя же часть воды удаляется съ трудомъ и требуетъ для этого болѣе сильныхъ реагентовъ, напримѣръ, перегонки спирта съ металлическимъ натріемъ или фосфорнымъ ангидридомъ..

При разложеніи муравьино-метиловаго эфира, помощью концентрированной щелочи, получается при первой гонкѣ спиртъ, плотностью 0,901—0,889.

Для удаленія воды его обыкновенно перегоняютъ одинъ разъ съ поташемъ и разъ съ металлическимъ натріемъ.

2. Уксусная кислота.

Перегнанная подсмольная вода, послѣ отдѣленія спирта, какъ описано при фабрикаціи метиловаго алкоголя, отличается большой нечистотою и употребляется обыкновенно, либо для полученія уксусно-кислыхъ солей, либо же для приготовленія чистой уксусной кислоты.

Перегнанную подсмольную воду для полученія ея въ болѣе чистомъ видѣ, подвергаютъ по Rothe'у окисленію, что производится нагрѣтымъ до 50° С. воздухомъ.

Для этой цѣли служитъ вылуженный желѣзный цилиндръ, высотою 8 метровъ и діаметра 0,4 метра; на днѣ этого цилиндра внутри устроена желѣзная вылуженная рѣшетка, на которую почти до верхняго края насыпается слой кокса, величина кусковъ котораго, примѣрно, должна быть въ орѣхъ.

Подъ рѣшетку въ цилиндръ вдувается нагрѣтый воздухъ, а сверху на коксъ льется въ видѣ тонкаго дождя перегнанная подсмольная вода. При этой операціи окисленіе смолистыхъ веществъ идетъ крайне энергично, такъ что температура внутри цилиндра поднимается до 60—62° С.

При подобномъ процессѣ нѣкоторыя постороннія вещества осмоляются и удерживаются кусками кокса, другія же испаряются струею теплаго воздуха.

На днѣ такого очистнаго аппарата собирается прозрачная съ чистымъ кислымъ вкусомъ уксусная кислота, весьма пригодная для приготовленія уксусно-кислыхъ солей.

Такая кислота, будучи налита на руку и растерта на ней, обладаетъ незначительнымъ специфическимъ смолистымъ запахомъ, удалить который возможно при помощи, свободнаго отъ извести, костянаго угля.

При этомъ получается настолько чистый продуктъ, что по разбавленіи его водою можно даже употреблять его, какъ пищевой продуктъ — уксусъ.

Обыкновенно же для полученія чистой уксусной кислоты перегнанную подсмольную воду нейтрализуютъ известью или содой и послѣ очистки полученныхъ солей выдѣляютъ изъ послѣднихъ свободную уксусную кислоту. Для послѣдней цѣли обыкновенно употребляютъ, для разложенія уксусно-кислыхъ солей. соляную или сѣрную кислоты.

Полученіе уксусной кислоты изъ уксусно-кальціевой соли (порошки).

Къ перегнанной подсмольной водѣ прибавляютъ известковаго молока до тѣхъ поръ, пока наступитъ щелочная реакція. Эту операцію производятъ въ большомъ деревянномъ чану. При подобной нейтрализаціи образуется часть нерастворимыхъ соединеній; другая же часть переходитъ въ растворъ въ видѣ уксусно-кальціевой соли.

Нерастворимыя соединенія, вмѣстѣ съ избыткомъ употребленной извести, садятся на дно, и растворимой части, входитъ уксуснокальціевая соль, даютъ отстояться: при этомъ на поверхности прозрачной буроватой жидкости всплываетъ также небольшой слой смолистыхъ веществъ. Подобную нейтрализацію подсмольной воды на учебномъ заводѣ производили обыкновенно въ 2-хъ деревянныхъ овальныхъ чанахъ, емкостью, примѣрно, каждый по 60 ведеръ.

Въ среднемъ на 45 ведеръ подсмольной воды крѣпостью 10% идетъ около 2,5 пуд. извести, при чемъ получающійся растворъ имѣетъ около 9° В.

Прозрачный растворъ отстоявшейся уксуснокальціевой соли или подвергаютъ дестилляціи, съ цѣлью полученія древеснаго спирта, или же непосредственно упариваютъ въ желѣзныхъ чренахъ.

Дестилляцію нейтральной жидкости примѣняютъ, конечно, въ томъ случаѣ, если при нейтрализаціи извести была употреблена не перегнанная подсмольная вода.

Обыкновенно выпариваніе уксуснокальціевой соли вначалѣ ведутъ до половины объема, послѣ чего прибавляютъ незначительное количество соляной кислоты до ясно кислой реакціи и даютъ раствору отстояться.

При послѣдней операціи смолистыя вещества выдѣляются на поверхность жидкости въ видѣ черной обильной пѣны, которую счерпываютъ ковшами.

Обыкновенно на 100 литровъ переработанной подсмольной воды употребляютъ отъ 1 до 1.5 колограммъ соляной кислоты.

Послѣ подобнаго удаленія смолистыхъ веществъ, подкисленный растворъ упариваютъ въ чренахъ до суха и производятъ поджариваніе порошка для разложенія и улетучиванія смолистыхъ веществъ.

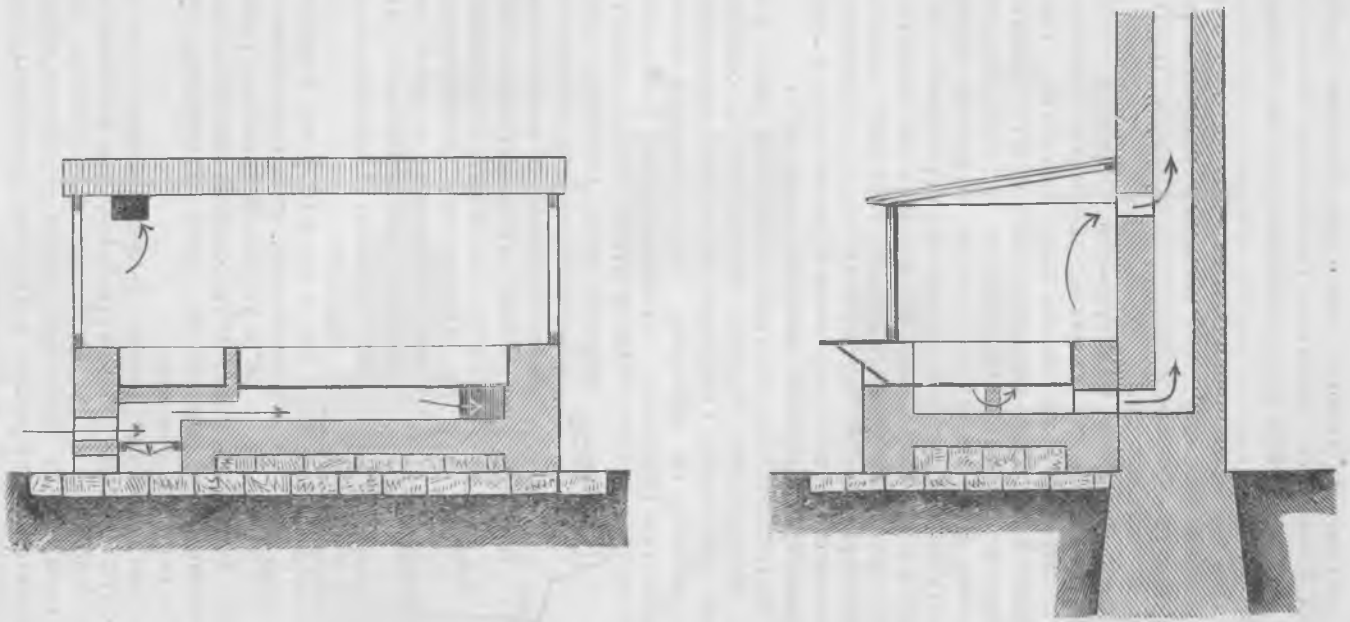
Нагрѣваніе это необходимо вести крайне осторожно, потому что температура разложенія смолистыхъ веществъ весьма близко подходитъ къ температурѣ разложенія уксусно-кальціевой соли.

На этомъ основаніи не слѣдуетъ температуру поджариванія повышать выше 230—250° С., хотя и при такой температурѣ происходитъ всегда нѣкоторая потеря уксусной кислоты, вслѣдствіе разложенія уксусно-кальціевой соли.

Такое выпариваніе можно производить въ желѣзныхъ чренахъ при постоянномъ перемѣшиваніи массы желѣзными гребками.

Подобные чрелы весьма быстро изнашиваются, поэтому весьма полезно днище его прикрывать отъ прямаго дѣйствія пламени, вкладывая послѣднее въ печную кладку; кромѣ того, выпаривающій слой соли необходимо держать по возможности тонкимъ и лучше всего пользоваться отходящимъ тепломъ какой-нибудь печи, напр., канала, реторты и прочія.

Чертежъ 29-й представляетъ конструкцію и вплавку желѣзнаго чрена учебныхъ заводовъ. Такой чренъ, при поверхности нагрѣва 19,5 □ футъ и толщинѣ днища около 6 мм., выпариваетъ 50 ведеръ раствора уксусно-кальціевой соли, плотностью 9°В., до кашицеобразной консистенціи въ продолженіи 9 часовъ.



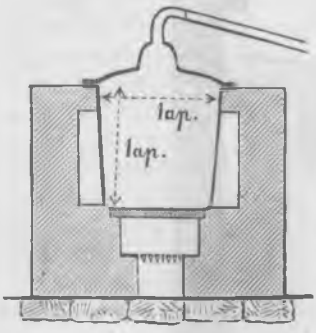
Черт. 29.

При установкѣ такого чрена необходимо заботиться, чтобы выдѣляющіеся продукты разложенія смолистыхъ веществъ, а также пары воды вытягивались бы въ наружную атмосферу.

Для этой цѣли, на учебномъ заводѣ, устроенъ поверхъ чановъ особый колпакъ, изъ котораго продукты разложенія поступаютъ непосредственно въ дымовую трубу, какъ показано на чертежѣ 29.

О концѣ процесса поджариванія порошка судятъ по пробѣ на растворимость въ водѣ; растворъ отфильтровываютъ отъ обугливщихся смолистыхъ веществъ, при чемъ полученный фильтратъ долженъ быть почти безцвѣтнымъ; въ противномъ случаѣ поджариваніе не доведено до конца. При такомъ нагрѣваніи всѣ летучія вещества испортятся, трудно-летучія и совсѣмъ нелетучія переходятъ въ такое состояніе, въ которомъ они не вліяютъ на качество получающейся при дальнѣйшей операціи уксусной кислоты. Изъ 50 ведеръ перегнанной подсмольной воды, крѣпостью около 10% получается сухой уксусно-кальціевой соли 4 пуд. 10 ф. съ содержаніемъ уксусной кислоты около 68%.

Для полученія изъ уксусно-кальціевой соли уксусной кислоты, подвергаютъ первую перегонкѣ съ соляной, или съ сѣрной кислотами. Подобную перегонку производятъ въ мѣдныхъ кубахъ съ мѣднымъ, или глинянымъ шлемомъ и холодильникомъ (мѣднымъ, свинцовымъ или глинянымъ).



Черт. 30.

На чертежѣ 30-мъ представленъ мѣдный кубъ учебнаго завода, нагрѣваемый голымъ огнемъ, съ мѣднымъ шлемомъ и холодильникомъ.

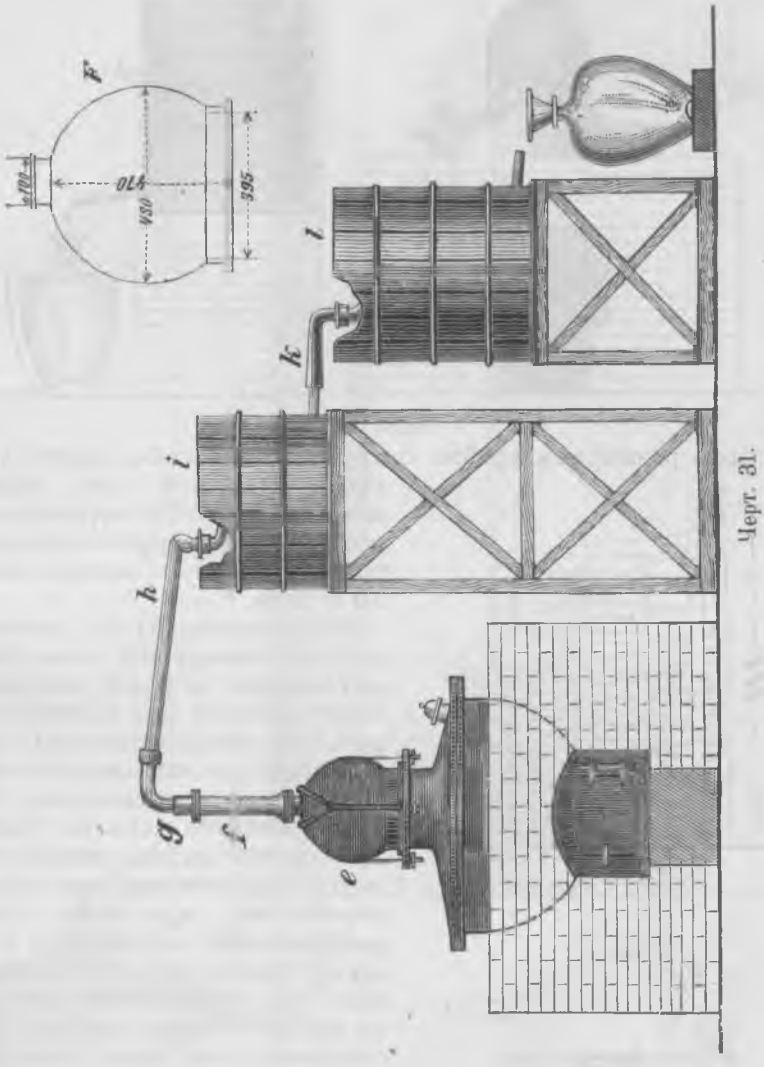
Такой кубъ вмѣщаетъ около 20 ведеръ жидкости, содержащій около 4½ пудовъ уксусно-кальціевой соли и 9 пудовъ соляной кислоты. Площадь колосниковой рѣшетки имѣетъ длину 1 аршинъ и ширину 6 вершковъ.

На 4 пуда 10 фунт. уксусно-кальціевой соли, съ содержаніемъ около 68% уксусной кислоты, расходывалось около 7 пуд. 15 фунт. 25% соляной кислоты, при чемъ при перегонкѣ въ описанномъ кубѣ получалось около 6 пуда 40% уксусной кислоты.

Такъ какъ мѣдный шлемъ и холодильникъ въ присутствіи воздуха весьма сильно разъѣдаются кислыми парами уксусной кислоты и въ дестиллатъ переходятъ уксусно-мѣдныя соли, то въ настоящее время подобныя мѣдныя части замѣняются гончарными издѣліями изъ глины, какъ показано на чертежѣ 31 и чертежѣ 32.

Чертежъ 33-й представляетъ видъ глинянаго холодильника.

Для полученія изъ уксусно-кальціевой соли крѣпкой уксусной кислоты служитъ аппаратъ, состоящій изъ мѣднаго



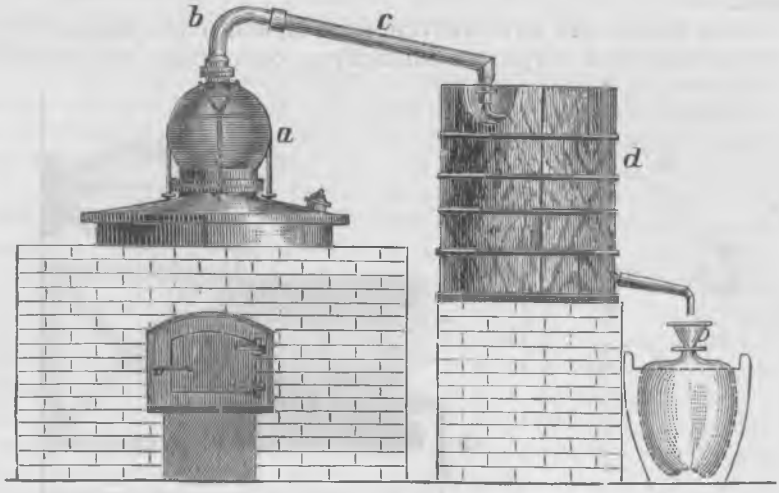
Черт. 31.

куба (*S*), емкостью 800—1000 метровъ (чертежъ 34), глиняной колонки (*A*), дестиллатора (*B*) и холодильника (*C*).

Помощью этого аппарата возможно получать кислоту, крѣпостью 80—82°. Подобные аппараты можно выписывать отъ Rohrmann'a (Kranschwitz) и отъ Ушкова (Елабуга).

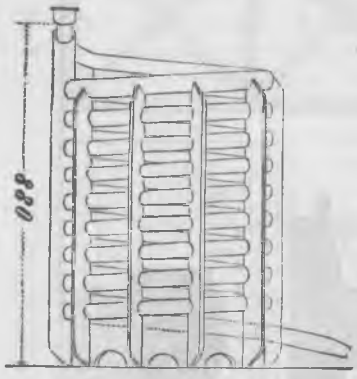
Необходимое количество соляной кислоты для разложе-

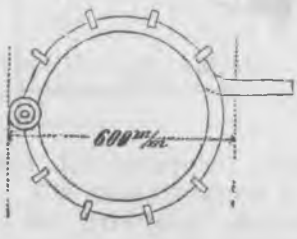
нія порошка опредѣлить безъ предварительнаго опыта въ



Черт. 32.

малыхъ размѣрахъ крайне затруднительно, ибо, кромѣ уксусно-кальціевой соли, порошокъ содержитъ перемѣнное количество образовавшагося ранѣе хлористаго кальція, смолы и угля.



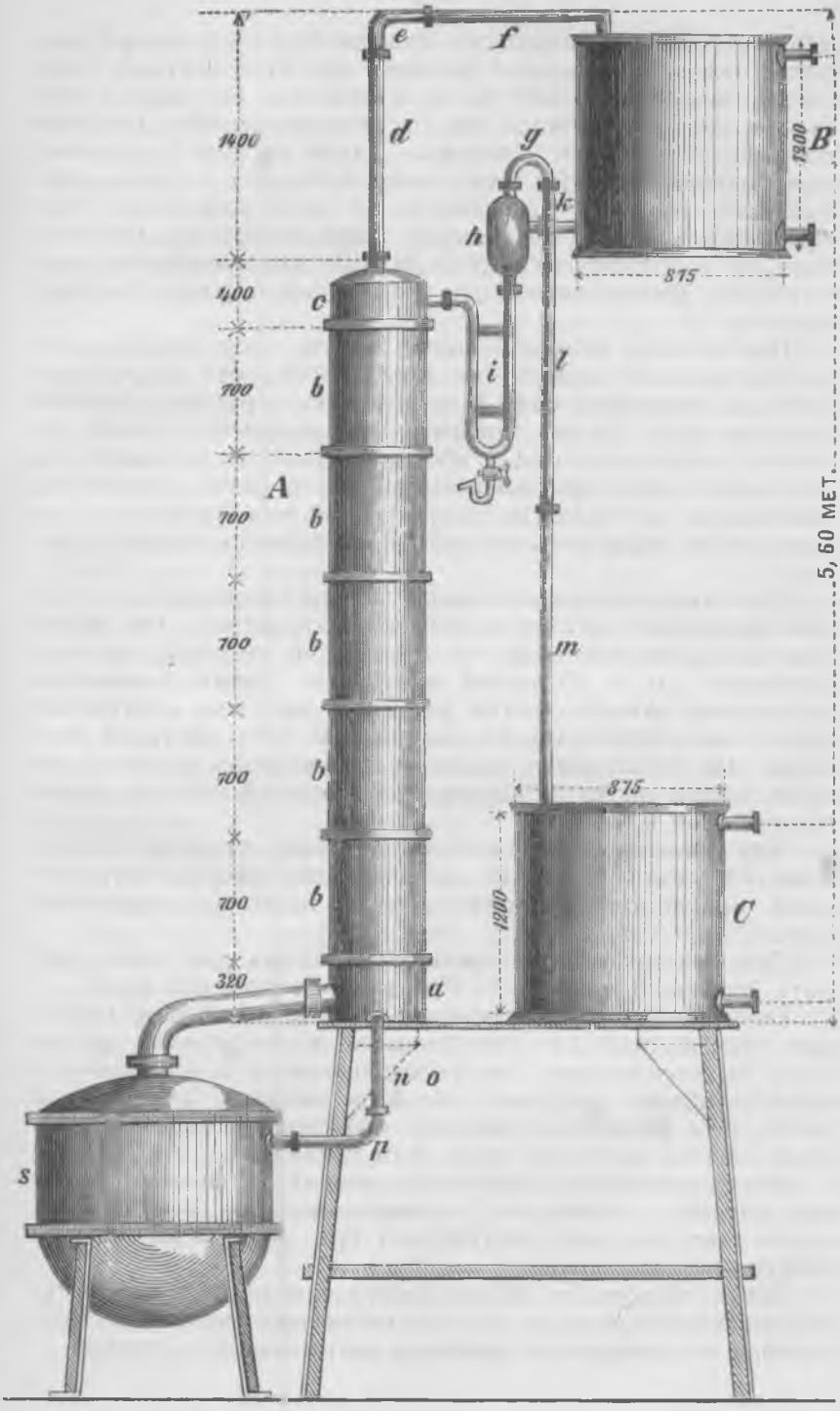


Черт. 33.

Обыкновенно на 100 частей уксусно-кальціевой соли для вытѣсненія уксусной кислоты берутъ отъ 90—95 частей соляной кислоты, плотностью 1,16.

Лучше же для опредѣленія необходимаго количества соляной кислоты сдѣлать пробный опытъ въ маленькой ретортѣ, съ стекляннымъ холодильникомъ; при этомъ, если выдѣляющійся дестиллатъ будетъ давать незначительную муть отъ прибавленія раствора азотно-кислаго серебра, то считаютъ, что такое количество соляной кислоты, вполнѣ достаточно для разложенія уксусно-кальціевой соли.

Дестиллація уксусной кислоты при разложеніи порошка соляной кислотой идетъ весьма легко съ образованіемъ


e
f
d
g
k
h
B
1200
875
1400
c
i
l
1400
b
700
A
b
700
b
700
m
b
700
875
b
700
1200
C
b
700
320
a
n
o
p
s
5, 60 МЕТ.

Черт. 34.

темно-окрашенной жидкости, содержащей въ растворѣ хлористый кальцій; уксусная кислота при этой операціи отгоняется между 100—120° С. и получается въ видѣ совершенно прозрачной жидкости съ незначительнымъ специфическимъ смолистымъ запахомъ. Такая кислота съ растворомъ ляписа, если не было взято большаго избытка соляной кислоты, даетъ незначительную муть хлористаго серебра. Удѣльный вѣсъ, полученный этимъ способомъ, уксусной кислоты колеблется отъ 1,052 до 1,61, въ зависимости отъ крѣпости, употребляемой для разложенія порошка соляной кислоты.

При желаніи получить болѣе слабую уксусную кислоту, употребляемую соляную кислоту разбавляютъ опредѣленнымъ количествомъ воды и производятъ перегонку, подобно предыдущему. Нужно замѣтить, что полученіе слабой уксусной кислоты выгоднѣе, ибо послѣдняя не вступаетъ въ соединеніе съ хлористымъ кальціемъ и легче отгоняется. Наоборотъ же, крѣпкая уксусная кислота реагируетъ съ хлористымъ кальціемъ въ кубѣ и вытѣсняетъ соляную кислоту.

Лучшимъ отношеніемъ между всѣми входящими въ реакцію веществами слѣдуетъ признать слѣдующее: 100 частей уксусно-кальціевой соли, 90—95 частей соляной кислоты, плотности 1,16 и 25 частей воды. Изъ такого количества получается 95—100 частей уксусной кислоты, плотностью 1,050, что соотвѣтствуетъ содержанію 39% уксусной кислоты. По нѣкоторымъ даннымъ 150 метровъ подсмольной воды, даютъ около 30 килограммъ уксусной кислоты, выше приведенной крѣпости.

Для очищенія полученной уксусной кислоты перегоняютъ ее съ небольшимъ количествомъ уксусно-натріевой соли, при помощи которой удаляется примѣсь соляной кислоты.

Для уничтоженія же смолистаго запаха уксусную кислоту дестиллируютъ съ 2—3% двухххромокаліевой соли.

На учебномъ смолокуренномъ заводѣ, послѣднюю операцію производили въ стеклянныхъ двухгедерныхъ ретортахъ съ стекляннымъ же холодильникомъ и обыкновенно на 6,5 пудовъ уксусной 40—42% кислоты употребляли около 6-ти фунтовъ хромпика; при чемъ совершенно чистой кислоты получали около 6-ти пудовъ.

Этимъ способомъ получается вполнѣ очищенная уксусная кислота, ничѣмъ не отличающаяся по своимъ качествамъ отъ кислоты, полученной при разложеніи чистаго уксусно-кислаго натрія.

Такая кислота не окрашивается при нагрѣваніи съ купороснымъ масломъ и не возстановляетъ металлическаго серебра изъ амміачнаго раствора азотно-кислаго серебра.

Вмѣсто окисленія хромпикомъ, можно эту операцію производить при помощи перекиси марганца, при чемъ получающаяся уксусная кислота съ растворомъ ляписа, спустя нѣкоторое время, даетъ муть.

Кромѣ того, слѣды специфическаго смолистаго запаха возможно удалять фильтрованіемъ черезъ свѣже-прокаленный древесный уголь.

Операцію окисленія уксусной кислоты хромпикомъ можно также производить въ мѣдныхъ кубахъ со свинцовымъ холодильникомъ; при этомъ необходимо заботиться, чтобы въ холодильникъ не попадалъ воздухъ, ибо, въ противномъ случаѣ, дестиллатъ можетъ содержать слѣды свинцовой соли.

Предупредить послѣднее возможно установкой въ концѣ холодильника гидравлическаго затвора, въ видѣ изогнутой сифономъ трубки.

Способъ разложенія порошка соляной кислотой несравненно дешевле и даетъ уксусную кислоту много чище, чѣмъ употребляемый способъ разложенія уксусно-кальціевой соли сѣрной кислотой.

Уксусная кислота, полученная разложеніемъ порошка сѣрной кислотой, спустя нѣкоторое время принимаетъ слегка желтую окраску, чего по способу съ соляной кислотой не бываетъ.

Кромѣ того, уксусная кислота, при разложеніи порошка сѣрной кислотой, всегда содержитъ значительное количество сѣрнистаго газа и нѣкоторыхъ продуктовъ разложенія смолистыхъ веществъ, которыя придаютъ ей весьма непріятный запахъ.

На нѣкоторыхъ заводахъ еще до сего времени производятъ разложеніе порошка сѣрной кислотой и на 100 частей перваго обыкновенно берутъ 60 частей кислоты.

При опытахъ на учебномъ заводѣ обыкновенно на 3 пуда 34 фунта порошка расходывалось 2,5 пуда сѣрной кислоты 65° В.

Полученная сырая уксусная кислота должна быть перегнана во второй разъ для удаленія сѣрнистой кислоты, сѣры и слѣдовъ сѣрнистаго водорода.

Всѣ эти вещества образуются при перегонкѣ, вслѣдствіе раскисленія сѣрной кислоты образовавшихся изъ смолистыхъ веществъ углемъ.

Кромѣ того, такая кислота бываетъ всегда окрашена въ желтоватый цвѣтъ и содержитъ небольшое количество смолистыхъ веществъ.

Всѣ перечисленныя примѣси, при перегонкѣ съ хромпикомъ, разлагаются съ образованіемъ менѣе летучихъ продуктовъ. Послѣднюю перегонку возможно производить въ свинцовыхъ кубахъ съ желѣзной обкладкою, или же въ

мѣдныхъ сосудахъ съ глинянымъ, либо оловяннымъ шлемомъ.

Средній выходъ уксусной кислоты изъ 1000 килограммъ уксусно-кальціевой соли, при употребленіи 600 килограммъ сѣрной кислоты, уд. в. 1,840, или 750 килограммъ кислоты, уд. в. 1,77 и 1000 килограммъ воды, — достигаетъ 1500 килограммъ уд. в. 1,050.

Перегонка уксусно-кальціевой соли съ сѣрной кислотою представляетъ довольно опасную операцію, вслѣдствіе образованія плотно пристающаго къ стѣнкамъ и днищу куба осадка сѣрнокислаго кальція въ видѣ накипи.

При нейтрализаціи подсмольной воды (не перегнанной) известью и высушиваніи полученной соли при 100° С., послѣдняя содержитъ только 68—69% чистой уксусно-кальціевой соли.

При употребленіи для этой цѣли перегнанной подсмольной воды, содержаніе чистой соли увеличивается до 85—86%.

При поджариваніи порошка изъ неперегнанной подсмольной воды, не переходя температуры 220° С., получается 29—30% потери отъ всего количества уксусной кислоты. При употребленіи перегнанной подсмольной воды на приготовленіе порошка, получается потери при поджариваніи послѣдняго 22—23% ускусной кислоты.

Для уменьшенія такой громадной потери проф. Рудневъ предложилъ слѣдующій пріемъ: изъ подсмольной воды въ мѣдномъ кубѣ отгоняется сперва метиловый спиртъ; послѣ чего ведутъ гонку безъ холодильника, пропуская выдѣляющіеся пары уксусной кислоты въ разболтанное мѣловое молоко, которое во все время процесса поддерживанія при температурѣ кипѣнія.

Мѣловое молоко, во избѣжаніи осѣданія мѣла на дно сосуда, должно быть постоянно перемѣшиваемо.

Для полученія уксусно-кальціевой соли этимъ пріемомъ и одновременнаго отдѣленія древеснаго спирта изъ подсмольной воды конструированъ особый аппаратъ, представленный на чертежѣ 35-мъ. Этотъ приборъ состоитъ изъ мѣдныхъ кубовъ (*A*) и (*B*), нагрѣваемыхъ паромъ; дефлегматора (*D*) и холодильника (*E*).

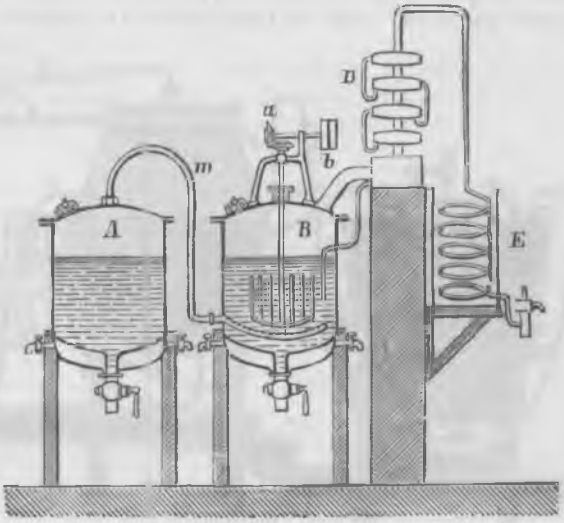
Въ кубъ (*A*) помѣщается черезъ верхнее отверстіе подсмольная вода, а въ (*B*) мѣловое молоко, взбалтываемое постоянно устроенной мѣшалкою (*a*). Пары же спирта и воды поступаютъ далѣе по трубѣ (*b*) въ колонну (*D*), обогащаются первымъ и сгущаются въ холодильникѣ (*E*).

По окончаніи перегонки подсмольной воды, содержимому въ кубѣ (*B*) даютъ отстояться, сливаютъ прозрачный растворъ получившейся уксусно-кальціевой соли и выпариваютъ его до кристаллической каши. Маточный растворъ

отдѣляютъ на центрофугѣ и полученное сухое вещество промываютъ либо чистымъ растворомъ уксусно-кальціевой соли, либо же небольшимъ количествомъ воды.

Полученную соль разлагаютъ разбавленной сѣрной кислотою, отдѣляютъ жидкость фильтрованіемъ отъ гипса и подвергаютъ первую перегонкѣ.

Полученная слабая кислота можетъ быть перегнана еще разъ съ соотвѣтствующимъ количествомъ концентрированной сѣрной кислоты и содержаніе уксусной кислоты въ де-



Черт. 35.

стиллатѣ можетъ быть такимъ пріемомъ повышено до 85—86%.

Остающаяся при этой перегонкѣ въ кубѣ слабая сѣрная кислота примѣняется для разложенія новаго количества уксусно-кальціевой соли.

Этотъ способъ даетъ большіе выходы весьма чистой уксусной кислоты; при чемъ обработка подсмольной воды по этому способу требуетъ значительно менѣе времени, чѣмъ по способамъ, ранѣе описаннымъ.

Для полученія изъ уксусно-кальціевой соли сразу крѣпкой уксусной кислоты Sandmann'омъ предложенъ особый аппаратъ, состоящій изъ комбинаціи двухъ перегонныхъ кубовъ (*A*) и (*C*) (чертежъ 36) и трехъ холодильниковъ (*i*), (*J*), (*F*). Перегонный кубъ (*A*) представляетъ котелъ изъ мѣди или эмальированнаго желѣза, съ двойнымъ дномъ и глиняной крышкою.

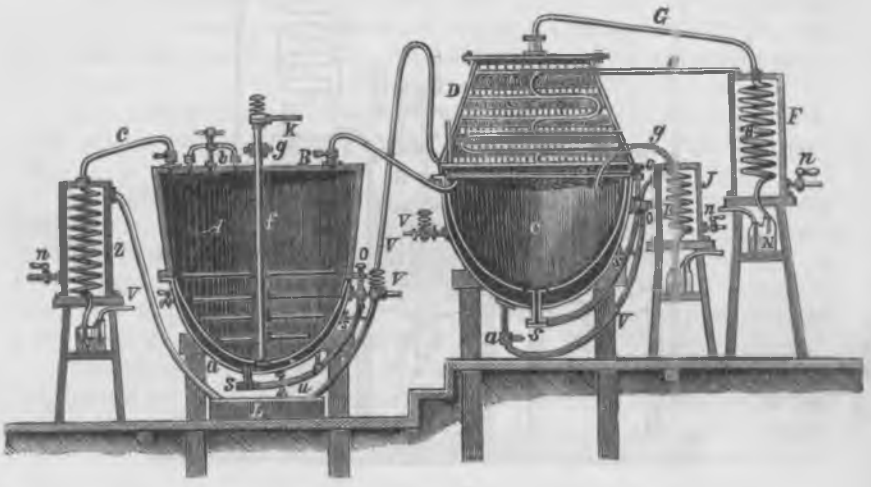
Мѣшалкою служитъ трубка (*f*), съ плечами (*g*), облегающая паропроводную трубку (*e*).

На перегонномъ кубѣ (*C*) можетъ, дѣйствующій какъ

дефлегматоръ, шлемъ (*D*), со спирально изогнутыми въ горизонтальномъ направленіи многоярусными змѣевиками (*E*).

На ярусахъ раскладываются стеклянныя полоски, промежутки же заполняются кусками стекла или фарфора. Мелко измельченная уксусно-кальціевая соль хорошо перемѣшивается мѣшалкою (*f*) съ необходимымъ количествомъ кислоты и тотчасъ подвергается перегонкѣ. Образующіеся пары уксусной кислоты проходятъ трубою (*d*) въ котелъ (*C*), поддерживаются здѣсь горячимъ нагрѣваніемъ паромъ и разлагаются дефлегмаціоннымъ устройствомъ шлема.

Уксусная кислота, еще остающаяся въ котлѣ (*A*), отго-



Черт. 36.

няется прямымъ паромъ и сгущается въ холодильникѣ (*i*). Для очищенія уксусной кислоты въ котелъ (*C*) помѣщаютъ уксусно-натріевой соли, хромпика или другихъ окисляющихъ средствъ.

Полученіе уксусной кислоты изъ уксусно-баріевой соли.

Richter для уменьшенія потери уксусной кислоты при поджариваніи уксусно-кальціевой соли, предложилъ употреблять при нейтрализаціи подсмольной воды витеритъ (углебаріевую соль), ибо получающаяся уксусно-баріевая соль при нагрѣваніи болѣе постоянна, чѣмъ порошокъ.

Въ подсмольную воду вносятъ только измельченнаго витерита до тѣхъ поръ, пока перестанетъ образовываться пѣна; при этомъ получается еще слабо кислая жидкость, нейтрализацію которой оканчиваютъ прибавленіемъ небольшаго количества соды.

Послѣ чего даютъ жидкости отстояться и вливаютъ ее въ выпарительные чрены, глубиною 10 сантиметровъ, длиною и шириною 1—1,25 метра.

Образовавшіеся кристаллы, слоемъ около 5 сантиметровъ, тщательно перемѣшиваютъ и ведутъ нагрѣваніе до разложенія смолистыхъ веществъ.

Объ окончаніи поджариванія судятъ по пробѣ на растворимость уксуснобаріевой соли въ водѣ, при этомъ отфильтрованный растворъ долженъ быть безцвѣтенъ.

Послѣ такого поджариванія полученную соль растворяютъ въ водѣ, отдѣляютъ нерастворимую часть, а растворъ подвергаютъ выпариванію.

Послѣ выпариванія получается бѣлая уксусно-баріевая соль, изъ которой легко получить чистую уксусную кислоту разложеніемъ соли минеральной кислотой.

Полученіе уксусной кислоты изъ уксусно-натріевой соли.

Въ прежнее время, когда цѣна соды была значительно высока, для полученія уксусно-натріевой соли употребляли сѣрно-кислый натрій (сульфатъ), который, обмѣннымъ разложеніемъ съ уксусно-кальціевой солью, давалъ гипсъ, уксусно-натріевую соль и трудно растворимую соль, состава

$$SO_2<\begin{matrix}O-Na\\O\end{matrix}>Ca$$
$$SO_2<\begin{matrix}O\\O-Na.\end{matrix}$$

Эта реакція въ техникѣ неудобна въ томъ отношеніи, что получающійся обильный осадокъ удерживаетъ значительное количество уксусно-натріевой соли и для отдѣленія послѣдней требуетъ тщательнаго промыванія водою, вслѣдствіе чего, конечно, растворъ уксусно-натріевой соли получается слишкомъ разбавленнымъ.

Кромѣ того, изъ вышеприведенной формулы двойной соли мы видимъ, что на одну молекулу уксусно-кальціевой соли необходимо израсходывать двѣ частицы сѣрно-натріевой соли; между тѣмъ, какъ при употребленіи для той же цѣли соды, послѣдней необходимо всего одна частица.

Принимая во вниманіе легкость полученія уксусно-натріевой соли при помощи соды, дешевизну послѣдней въ настоящее время, мы приходимъ къ заключенію о выгодѣ примѣненія для названной цѣли угленатріевой соли, но не сульфата.

Точно также, какъ при приготовленіи порошка, подсмольную воду для нейтрализаціи употребляютъ или въ свѣжомъ видѣ, или же перегнанномъ.

Въ объемистый деревянный чанъ, содержащій подсмольную воду, прибавляютъ мало по малу, при постоянномъ пе-

ремѣшиваніи кальцинированной соды; подобное прибавленіе ведутъ до тѣхъ поръ, пока жидкость перестанетъ вспѣниваться и обнаружится яснощелочная реакція.

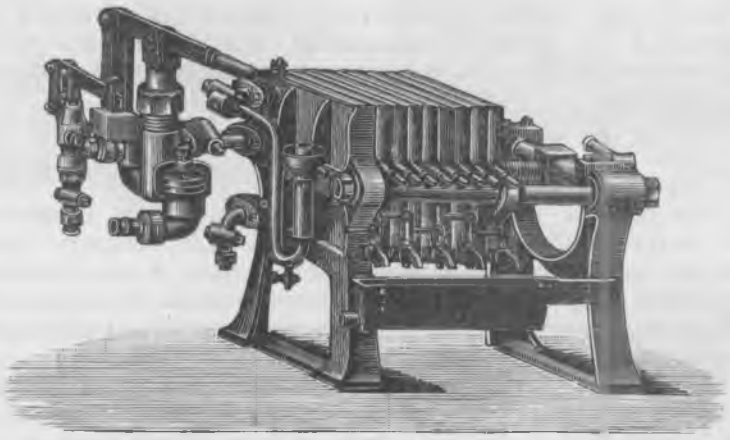
Полученный растворъ содержитъ еще значительное количество кислой угле-натріевой соли, поэтому къ нему прибавляютъ столько подсмольной воды, чтобы реакція раствора была бы слабокислой.

Нейтрализованную такимъ образомъ воду оставляютъ на нѣкоторое время въ покоѣ для выдѣленія на ея поверхности смолистыхъ веществъ.

Отстоявшуюся прозрачную жидкость сливаютъ или въ выпарительные чрены, или же, если употребляли неперегнанную воду, то въ кубъ для отгонки древеснаго спирта.

Выпариваніе раствора уксусно-натріевой соли обыкновенно производятъ въ такихъ же чренахъ, какъ и выпариваніе уксуснокальціевой соли.

При выпариваніи на поверхности жидкости собирается черная пѣна, состоящая изъ выдѣлявшихся смолистыхъ веществъ. Эту пѣну счерпываютъ шумовками и выпариваніе обыкновенно ведутъ до плотности 20—22° Б. (въ горячемъ



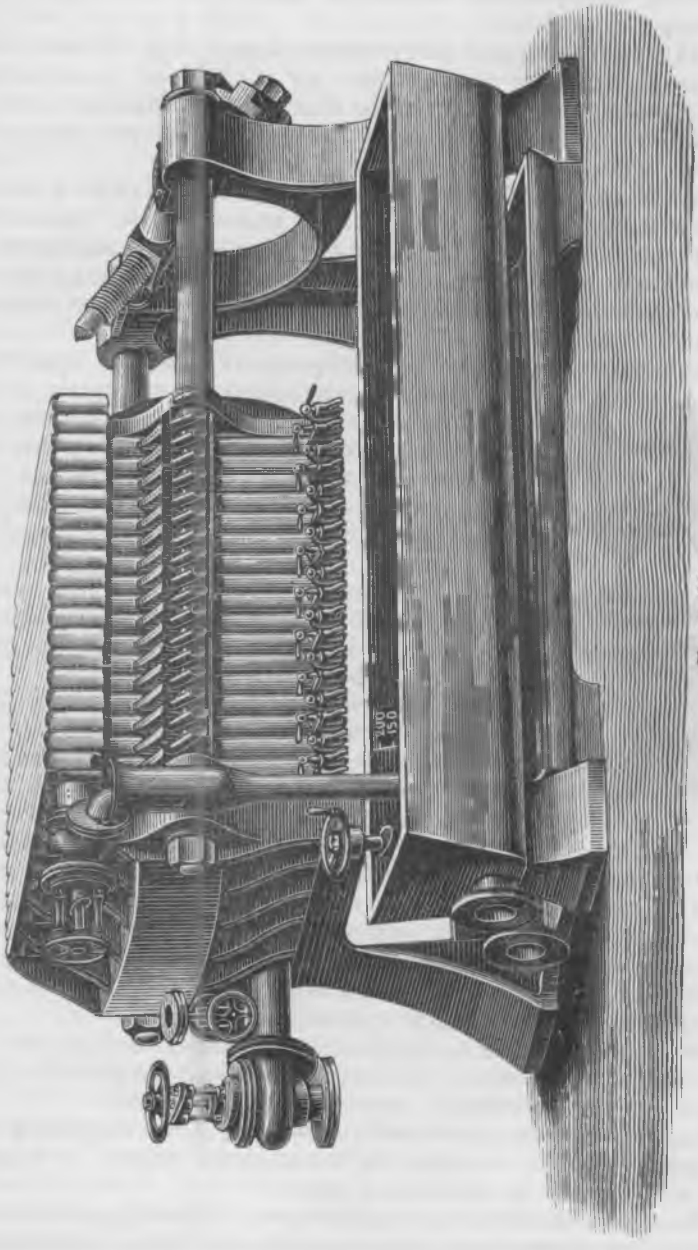
Черт. 37.

состояніи); послѣ чего растворъ фильтруютъ черезъ холщевые фильтры, или же пропускаютъ на фильтрпрессъ, наружный видъ которыхъ изображенъ на прилагаемыхъ чертежахъ.

Чертежъ 37-й представляетъ небольшой лабораторный фильтрпрессъ; черт. 38-й конструкція заводскаго пресса.

Послѣ отдѣленія нерастворимыхъ частей, растворъ уксусно-натріевой соли упариваютъ въ тѣхъ же чренахъ до 27° Б. (въ горячемъ состояніи) и перекачиваютъ темно-красный растворъ въ кристаллизаторы.

На учебномъ заводѣ, описанный ранѣе чренъ, выпариваетъ 50 ведеръ раствора уксусно-натріевой соли въ 10—



Черт. 38.

12° Б. до 27° Б. въ 12 часовъ (считая въ этомъ времени 2

часа, употребляемыхъ для перекачиванія раствора, разогрѣгрѣванія чрена и фильтраціи жидкости).

Послѣ выпариванія 50 ведеръ, до 27° Б. остается около 22 ведеръ жидкости.

Для кристаллизаціи уксусно-натріевой соли служатъ либо плоскіе деревянные чаны, либо же желѣзные кристаллизаторы, длиною 2 метра, шириною 1 метръ и глубиною 0,5 метра.

Емкость кристаллизатора примѣрно дѣлается равной $^1/_4$ объема перегнанной подсмольной воды.

Во избѣжаніи образованія большихъ кристалловъ уксусно-натріевой соли, задерживающихъ значительное количество маточнаго щелока и смолистыхъ веществъ, жидкость въ кристаллизаторѣ подвергаютъ искусственному охлажденію и перемѣшиванію въ ручную, или же особыми мѣшалками до полнаго охлажденія раствора.

Вслѣдствіе перемѣшиванія образуются мелкіе кристаллы уксусно-кислой соли, которые, для отдѣленія отъ маточнаго щелока, подвергаются фильтрованію черезъ грубые холщевые мѣшки, или же, что лучше, пользуются для этой цѣли центрофугой, наружный видъ которой изображенъ на черт. 39.

Черт. 39.

Отжатая соль при помощи центрофуги обладаетъ несравненно большей чистотою, чѣмъ полученная при обыкновенномъ фильтрованіи.

Полученная уксусно-натріевая соль, вслѣдствіе содержанія довольно значительнаго количества смолистыхъ веществъ, бываетъ окрашена въ красно-бурый цвѣтъ, поэтому этотъ продуктъ иногда называютъ красной солью.

Отдѣленный маточный щелокъ выпариваютъ снова и даютъ кристаллизоваться: при второй кристаллизаціи выдѣляются кристаллы съ большимъ содержаніемъ смолистыхъ веществъ и получается снова маточный щелокъ, съ которымъ продѣлываютъ то же самое до тѣхъ поръ, пока изъ щелока способны будутъ выдѣляться кристаллы.

Послѣдній некристаллизующійся щелокъ содержитъ еще довольно значительное количество уксусно-натріевой соли съ большимъ количествомъ смолистыхъ веществъ.

Для выдѣленія изъ такого щелока уксусно-натріевой соли, его выпариваютъ до суха въ желѣзномъ чрену и усиливаютъ нагрѣваніе до плавленія соли.

Плавленіе необходимо производить съ осторожностью, при постоянномъ перемѣшиваніи, во избѣжаніи перегрѣванія соли, а, слѣдовательно, и ея разложенія.

При высокой температурѣ смолистыя вещества частью улетучиваются, частью же обугливаются.

Для опредѣленія полноты разложенія постороннихъ веществъ, дѣлаютъ пробу на окрашиваніе воднаго раствора, какъ описано ранѣе при приготовленіи уксусно-известковой соли.

Изъ маточнаго щелока получаются сильно окрашенныя соли, поэтому ихъ снова подвергаютъ растворенію въ горячей водѣ и кристаллизаціи. Послѣднюю операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока получится соль, подобная по чистотѣ красной соли.

Красная соль, полученная при первой кристаллизаціи изъ маточныхъ щелоковъ, содержитъ еще довольно значительное количество смолистыхъ веществъ, для удаленія которыхъ ее подвергаютъ плавленію. Послѣднюю операцію удобнѣе производить въ двухъ желѣзныхъ котлахъ: одинъ изъ нихъ служитъ для удаленія изъ соли воды, другой— собственно для плавленія. Первый котелъ нагрѣвается продуктами горѣнія изъ подъ втораго котла.

Сначала наполняютъ оба котла красной солью и разводятъ подъ топкою огонь. Спустя нѣкоторое время соль начинаетъ плавиться въ своей кристаллизаціонной водѣ и послѣдняя мало по малу испаряется.

При постоянномъ перемѣшиваніи содержимое втораго котла начинаетъ обращаться въ сухую массу, и температура котла поднимается до вторичнаго огненнаго плавленія соли.

Какъ только проба съ водою дала удовлетворительные результаты, т. е. отфильтрованный растворъ соли получился безцвѣтнымъ, то содержимое втораго котла вычерпываютъ и на освободившееся мѣсто перегребаютъ обезвоженную соль перваго котла.

Въ послѣдній же котелъ загружаютъ новую порцію красной соли и операцію ведутъ, какъ описано ранѣе.

На учебномъ заводѣ изъ 50 ведер. подсмольной воды, крѣпостью около 10%, при нейтрализаціи ея 6 пудами 60% соды, получается около 4 пуд. 20 ф. сырой плавленной уксусно-натріевой соли, съ содержаніемъ

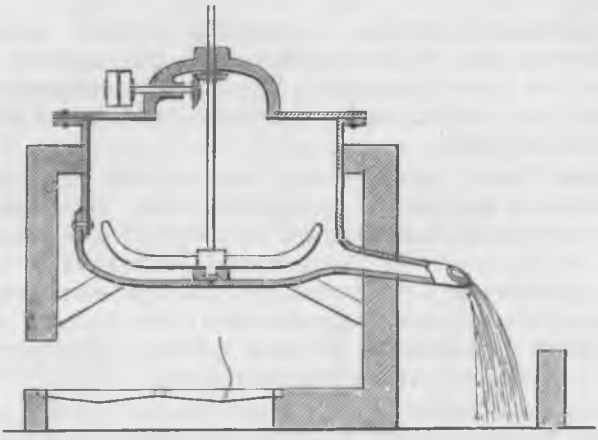
уксусной кислоты . . 66,36%
соды . . . . . 1%, что составитъ

около 90,67% чистой соли.

Кромѣ обыкновенныхъ котловъ и чреновъ, для плавленія уксусно-натріевой соли рекомендуются аппараты съ механическими мѣшалками, какъ представлено на черт. 40 и 41-мъ.

Сплавленную соль, для выдѣленія изъ нея обуглившихся смолистыхъ веществъ, растворяютъ въ горячей водѣ до крѣпости 24° Б., растворъ фильтруютъ и помѣщаютъ его въ кристаллизаторы.

Для фильтраціи такого крѣпкаго раствора, во избѣжаніи быстраго выдѣленія на фильтрѣ кристалловъ, которые замедляютъ фильтрованіе, полезно употреблять фильтры съ паровой рубашкой, какъ представлено на черт. 42.



Черт. 40.

Во внутрь такого фильтра можно вкладывать или холщевые мѣшки, или же наполнять его какимъ-либо веществомъ, напр., углемъ, пескомъ и проч.

Черт. 41.

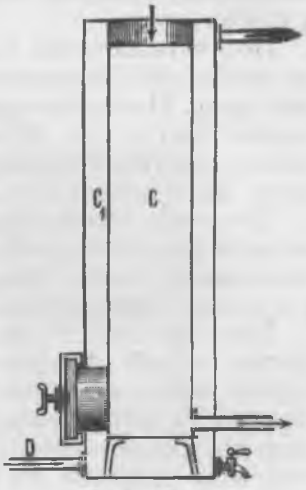
Очищенная уксусно-натріевая соль $CH_3 . CO_2Na . 3H_2O$ съ водной сѣрной кислотой даетъ при перегонкѣ водную уксусную кислоту; при удаленіи же изъ соли кристаллизаціонной воды и при перегонкѣ ея съ концентрированной сѣрной

кислотою, возможно получить безводную уксусную кислоту, или, такъ называемую, кристаллическую (ледяную).

Разложеніе уксусно-натріевой соли идетъ по слѣдующему уравненію:

$$CH_3 . CO_2Na + H_2SO_4 = CH_3 . CO_2H + NaHSO_4.$$

Для полученія химически чистой безводной уксусной кислоты кристаллическій уксусно-кислый натрій $CH_3 . CO_2Na . 3H_2O$ подвергаютъ повторной кристаллизаціи до тѣхъ поръ, пока онъ не будетъ содержать даже слѣдовъ постороннихъ веществъ. Послѣ чего помѣщаютъ соль въ желѣзный котелъ и при умѣренномъ нагрѣваніи удаляютъ кристаллизаціонную воду.



Черт. 42.

Масса сперва размягчается и превращается въ киселеобразное состояніе, послѣ чего высыхаетъ съ образованіемъ бѣлаго порошка. Послѣ этой операціи въ уксусно-натріевой соли всегда остается незначительное количество воды, поэтому огонь усиливаютъ и продолжаютъ нагрѣваніе до вторичнаго огненнаго плавленія, что обыкновенно бываетъ при температурѣ 240° С.

Расплавленную уже совершенно безводную соль выливаютъ въ желѣзныя формы и, по остываніи плава, быстро послѣдній измельчаютъ и полученный порошокъ употребляютъ или тотчасъ для разложенія сѣрной кислотой, или же ссыпаютъ въ хорошо закрывающіеся сосуды, во избѣжаніи обратнаго поглощенія воды изъ воздуха.

Для полученія концентрированной уксусной кислоты служитъ безводная сѣрная кислота. Такъ какъ встрѣчающаяся въ торговлѣ сѣрная кислота еще содержитъ отъ 5 до 6% воды, то для удаленія послѣдней, сѣрную кислоту помѣщаютъ въ платиновый перегонный аппаратъ или стеклянную реторту и, при нагрѣваніи на песчаной банѣ, отгоняютъ шестую часть взятой кислоты.

Полученную концентрированную сѣрную кислоту еще теплой переливаютъ въ хорошо закупоривающіяся склянки, или же, что лучше, послѣ полнаго охлажденія ея, употребляютъ непосредственно въ дѣло.

Для разложенія на 1 частицу или 82 вѣсовыхъ части безводной уксусно-натріевой соли необходимо взять 1 молекулу, или 98 вѣсовыхъ частей сѣрной кислоты. Числа молекулярныхъ вѣсовъ весьма близко подходятъ къ отношенію 5 къ

6, поэтому въ реторту вносятъ 5 частей измельченной соли, стараясь не загрязнить горлышко реторты, и вливаютъ туда же 6 частей вполнѣ безводной сѣрной кислоты.

Оба вещества сильнымъ встряхиваніемъ реторты перемѣшиваются, послѣ чего наступаетъ реакція: масса разогрѣвается и начинается перегонка.

Во избѣжаніе потери уксусной кислоты необходимо по возможности скорѣе соединить реторту съ холодильникомъ и пріемникомъ.

Послѣ разложенія большей части уксуснонатріевой соли, во избѣжаніе образованія комковъ, реторту встряхиваютъ еще разъ. При сильномъ встряхиваніи реакція можетъ идти весьма быстро съ образованіемъ значительнаго количества паровъ уксусной кислоты, отъ накопленія которыхъ возможенъ даже взрывъ реторты.

Для того, чтобы вышеописаннымъ количествомъ сѣрной кислоты разложить двойное количество уксуснонатріевой соли, необходимо, чтобы продуктомъ реакціи была бы не кислая, а средняя сѣрнонатріевая соль.

При разложеніи уксуснонатріевой соли вначалѣ образуется кислый сѣрнокислый натрій, при чемъ половина уксусной кислоты отгоняется; образовавшаяся кислая соль реагируетъ съ оставшейся уксуснонатріевой солью съ образованіемъ средней сѣрнонатріевой соли и выдѣленіемъ второй половины уксусной кислоты

Послѣднее разложеніе требуетъ усиленнаго перемѣшиванія и нагрѣванія.

При правильномъ соотношеніи между кислотою и уксуснонатріевой солью, при достаточномъ перемѣшиваніи реагирующихъ веществъ, реакція идетъ спокойно и правильно даже при не особенно сильномъ нагрѣваніи.

Масса въ ретортѣ плавится и выдѣляетъ весьма легко всю уксусную кислоту.

Изъ 82 частей употребленной уксуснонатріевой соли получается 60 частей уксусной кислоты.

Для сгущенія паровъ уксусной кислоты нѣтъ необходимости употреблять особые трубчатые холодильники; достаточно для этой цѣли охлаждать пріемникъ, поливая послѣдній холодной водою.

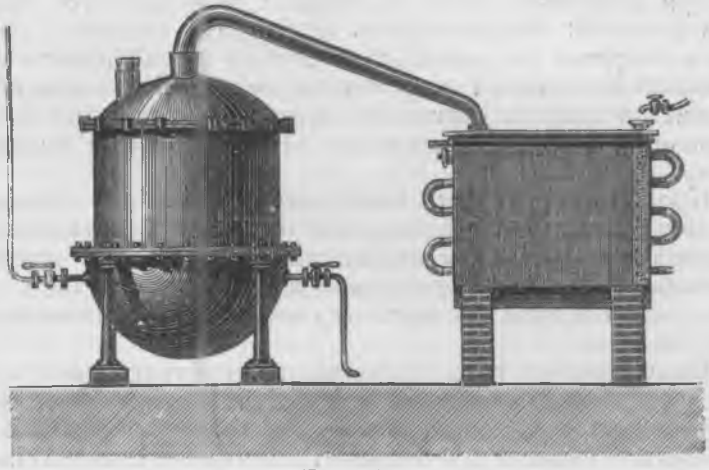
При перегонкѣ въ небольшомъ видѣ реторты можно нагрѣвать на голомъ огнѣ, или, что лучше, на песчаной банѣ.

Вмѣсто стеклянныхъ ретортъ, удобнѣе употреблять для этой цѣли мѣдные кубы съ серебрянымъ холодильникомъ.

Такіе кубы нагрѣваются впускаемымъ между двойными стѣнками паромъ; черт. 43-й представляетъ видъ подобнаго куба, имѣющаго въ нижней шаровой части паровую рубашку.

Сверху кубъ закрывается крышкою, соединенною съ серебрянымъ трубчатымъ холодильникомъ.

Матеріалы вносятъ черезъ отверстіе въ крышкѣ куба, быстро перемѣшиваютъ мѣдной лопаткою и отверстіе закрываютъ пробкою. Перегонка начинается сама собою отъ выдѣляющейся при реакціи теплоты и только подъ конецъ процесса приходится пускать паръ въ паровую рубашку. Температура въ холодильникѣ не должна быть ниже 17° С., ибо въ противномъ случаѣ выдѣляющаяся кислота можетъ затвердѣть въ трубкахъ и тѣмъ самымъ закупорить послѣднія.



Черт. 43.

По окончаніи перегонки, крышку куба снимаютъ и еще теплую расплавленную кислую сѣрнонатріевую соль вычерпываютъ.

Можно также, вмѣсто мѣднаго куба и серебрянаго холодильника, употреблять чугунный кубъ съ глиняной, или деревянной крышкою и такимъ же холодильникомъ, при чемъ нагрѣваніе такого куба вести на голомъ огнѣ.

При употребленіи химически чистыхъ матеріаловъ получается вполнѣ чистая кислота, въ противномъ же случаѣ уксусная кислота можетъ содержать слѣдующія примѣси: соляную кислоту, сѣрную и сѣрнистыя кислоты и различныя смолистыя вещества.

Присутствіе соляной кислоты опредѣляется помощью прибавленія къ уксусной кислотѣ раствора ляписа, отъ котораго должна получаться бѣлая муть; подобная примѣсь всегда сопровождаетъ уксусную кислоту въ томъ случаѣ, если употребляемая уксуснонатріевая соль не была тщательно очищена отъ поваренной соли.

При неспокойной перегонкѣ, когда часть содержимаго реторты могло перебросить въ пріемникъ, въ дестиллатѣ всегда содержится примѣсь сѣрной кислоты, опредѣляемой помощью раствора хлористаго барія; отъ послѣдняго реак-

тива, въ присутствіи сѣрной кислоты, получается бѣлый осадокъ сѣрнокислаго барія.

Присутствіе въ дестиллатѣ сѣрнистой кислоты объясняется раскисленіемъ сѣрной кислоты обуглившимися органическими веществами, или же взаимодѣйствіемъ уксусной и сѣрной кислотъ при концѣ гонки и нагрѣваніи куба голымъ огнемъ.

Присутствіе сѣрнистой кислоты открывается по запаху, но при незначительномъ содержаніи ея пользуются слѣдующей реакціей: нейтрализуютъ испытуемую кислоту углекислымъ натріемъ до слабокислой реакціи и прибавляютъ смѣсь сѣрнокислаго цинка и нитропруссиднаго натрія; въ присутствіи сѣрнистой кислоты получается красное окрашиваніе, которое становится болѣе интенсивнымъ отъ прибавленія капли раствора желтой соли.

Кромѣ этой реакціи, пользуются свойствомъ сѣрнистой кислоты, подъ вліяніемъ водорода въ моментъ выдѣленія, возстановляться до сѣроводорода; для этой цѣли въ пробирку помѣщаютъ немного испытуемой кислоты, помѣщаютъ кусочекъ цинка и туда же вливаютъ немного разбавленной сѣрной кислоты.

Выдѣляющіеся газы пропускаютъ черезъ растворъ основной уксуснсвинцовой соли и, въ случаѣ присутствія сѣрнистой кислоты, свинцовый растворъ выдѣляетъ черный осадокъ сѣрнистаго свинца; при незначительномъ же содержаніи сѣрнистой кислоты въ испытуемой жидкости образуется только бурое окрашиваніе свинцоваго раствора.

Весьма легкой пробою на сѣрнистую кислоту слѣдуетъ считать дѣйствіе іода: въ испытуемую уксусную кислоту вливаютъ нѣсколько капель раствора іода въ іодистомъ каліи и немного крахмальнаго клейстера.

Въ отсутствіи сѣрнистой кислоты вся смѣсь принимаетъ синюю окраску, въ противномъ же случаѣ крахмальный клейстеръ обезцвѣчивается.

Наконецъ, присутствіе сѣрнистой кислоты возможно доказать при помощи раствора марганцевокаліевой соли; для этой цѣли берутъ разбавленную уксусную кислоту и прибавляютъ по каплямъ выше названный растворъ; при этомъ, если розовая окраска пропадаетъ, то это указываетъ на присутствіе сѣрнистой кислоты; въ противномъ же случаѣ даже отъ одной капли появляется красивая розовая окраска раствора.

Для удаленія изъ уксусной кислоты примѣси сѣрнистой кислоты прибавляютъ сухой перекиси свинца или марганца и оставляютъ смѣсь стоять около сутокъ.

Сѣрнистая кислота этими перекисями окисляется съ образованіемъ сѣрнокислыхъ солей свинца или марганца. Послѣ 24-часоваго настаиванія свѣтлую жидкость сливаютъ съ осадка въ кубъ, прибавляютъ туда же немного безводной уксусно-

натріевой соли и перегоняютъ. Прибавленіе уксуснонатріевой соли необходимо для очистки уксусной кислоты отъ сѣрной и соляной кислотъ, съ которыми первая образуетъ не летучія сѣрнокислыя и хлористыя соли, остающіяся, послѣ перегонки, въ кубѣ.

Водная уксусная кислота получается при перегонкѣ кристаллической уксуснонатріевой соли съ водной сѣрной кислотою.

Разложеніе это идетъ также, какъ описано выше, при полученіи безводной уксусной кислоты.

Обыкновенно на 2 молекулы уксуснонатріевой соли берутъ одну частичку сѣрной кислоты; сперва образуется кислая соль, которая, реагируя съ оставшейся уксуснонатріевой солью, выдѣляетъ уксусную кислоту и переходитъ въ среднюю уксуснонатріевую соль. Незначительный избытокъ сѣрной кислоты помогаетъ этому разложенію; обыкновенно на 14 вѣсовыхъ частей сѣрной кислоты берутъ 10 ч. воды, смѣшиваютъ и послѣ охлажденія переливаютъ къ реторту, въ которой помѣщается 36 вѣс. частей кристаллической уксуснонатріевой соли. При незначительномъ нагрѣваніи соль плавится и смѣшивается съ кислотою, при этомъ перегонка начинается при легкомъ кипѣніи содержимаго реторты. Собираютъ 40 вѣс. частей дестиллата, въ которомъ заключается вся уксусная кислота.

При фабрикаціи уксусной кислоты въ большомъ масштабѣ стеклянныя реторты не употребляютъ, а замѣняютъ ихъ металлическими.

Для этой цѣли служатъ чугунные или мѣдные кубы съ крышкою, въ отверстіе которой вставляется оловянный шлемъ.

Промежутки между флянцами крышки и шлема замазываются тѣстомъ, приготовленнымъ или на льняномъ сѣмени, или же на ржаной мукѣ и водѣ.

Для большей непроницаемости шва прокладываютъ еще между флянцами жгуты изъ льна или картонъ. Послѣ этого помѣщаютъ уксуснонатріевую соль, вливаютъ сѣрную кислоту и соединяютъ шлемъ съ оловяннымъ холодильникомъ. Соединеніе шлема съ крышкою куба и холодильникомъ производится на томъ же тѣстѣ.

Начинаютъ нагрѣваніе на слабомъ огнѣ и продолжаютъ поддерживать его до тѣхъ поръ, пока изъ холодильника будетъ вытекать жидкость.

По окончаніи гонки, шлемъ съ куба снимаютъ и еще горячую жидкую соль вычерпываютъ.

При перегонкѣ уксусной кислоты въ металлическихъ сосудахъ обыкновенно, остаются въ ней слѣды металловъ,

опредѣленіе которыхъ производится пропусканіемъ черезъ кислоту струи сѣроводорода.

Опредѣленіе содержанія сѣрной, сѣрнистой, соляной кислотъ и ихъ удаленіе производится также, какъ описано при безводной уксусной кислотѣ.

Полученіе безводной уксусной кислоты изъ уксусно-каліевой соли.

Melsen's воспользовался свойствомъ уксуснокаліевой соли кристаллизоваться съ одной частицей уксусной кислоты $CH_3.CO_2K+CH_3.CO_2H$ и выдѣлять послѣднюю при нагрѣваніи.

Такая соль плавится при 148° и кипитъ при 200° съ выдѣленіемъ уксусной кислоты.

Для производства уксусной кислоты по этому методу Dollfus предложилъ сплавленный уксуснокислый калій смѣшать съ эквивалентнымъ количествомъ уксусной кислоты (слабой) и помѣстить въ мѣдный кубъ съ серебрянымъ, глинянымъ или стекляннымъ холодильникомъ; такой кубъ можно нагрѣвать голымъ огнемъ.

Вначалѣ перегонки идетъ почти чистая вода, потомъ весьма слабая уксусная кислота и когда температура массы достигаетъ 200°, то происходитъ разложеніе соли и въ пріемникъ выдѣляется безводная уксусная кислота.

О чистотѣ выдѣляющейся уксусной кислоты судятъ по пробѣ на застываніе послѣдней; берутъ немного дестиллата въ пробирку и охлаждаютъ ее водою; при безводной уксусной кислотѣ содержимое пробирки затвердѣваетъ въ бѣлую кристаллическую массу.

Какъ только проба дала удовлетворительные результаты, то пріемникъ мѣняютъ и безводную кислоту собираютъ отдѣльно.

При концѣ гонки выходъ дестиллата замедляется и, во избѣжаніе поднятія температуры выше 300° С., перегонку оканчиваютъ.

При правильной гонкѣ оставшуюся въ кубѣ уксуснокаліевую соль можно употреблять снова въ дѣло, приливъ къ послѣдней новое количество слабой уксусной кислоты и ведя перегонку по предыдущему.

Въ этомъ случаѣ рекомендуютъ употреблять слабые погоны предыдущей гонки.

3. Уксуснокислыя соли.

Изъ уксуснокислыхъ солей, имѣющихъ большое значеніе въ техникѣ, заслуживаютъ вниманія уксуснобаріевая, уксуснокальціевая, уксуснобаріевая, уксусноалюминіевыя и желѣзныя соли, уксуснокаліевая и уксусномѣдныя соли.

Уксуснонатріевая соль кристаллизуется съ тремя частицами воды $CH_3.CO_2Na.3H_2O$ и получается при нейтрализаціи древеснаго уксуса содой, какъ описано въ главѣ объ уксусной кислотѣ. Кристаллы этой соли образуютъ большія моноклиническія призмы, которыя при 6° С. растворяются въ 3,9 ч. воды; при 37° С. — въ 2,4 ч. воды; при 48° — въ 1,7 ч. воды. При 58° С. кристаллы плавятся.

Въ слабомъ спиртѣ уксуснонатріевая соль растворима; въ абсолютномъ же спиртѣ эта соль не растворяется.

Выдѣленіе кристаллизаціонной воды происходитъ при обыкновенной температурѣ въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой, или же при высушиваніи до 100° С.

При температурѣ 319° С. происходитъ огненное плавленіе соли.

Слѣдующая таблица даетъ содержаніе безводной уксуснонатріевой соли въ водныхъ растворахъ различной плотности:

% содержаніе безводной соли.	Удѣльный вѣсъ.	% содержаніе безводной соли.	Удѣльный вѣсъ.	% содержаніе безводной соли.	Удѣльный вѣсъ.
1	1,0058	11	1,0591	21	1,1134
2	1,0016	12	1,0644	22	1,1194
3	1,0174	13	1,0697	23	1,1254
4	1,0232	14	1,0750	24	1,1314
5	1,0292	15	1,0802	25	1,1374
6	1,0341	16	1,0856	26	1,1440
7	1,0390	17	1,0910	27	1,1506
8	1,0439	18	1,0964	28	1,1572
9	1,0488	19	1,1018	29	1,1638
10	1,0538	20	1,1074	30	1,1706

Кромѣ средней уксуснонатріевой соли, существуютъ соли, содержащія одну или двѣ молекулы уксусной кислоты. Соль, состава $CH_3CO_2Na.CH_3.CO_2H$, получается при кристаллизаціи изъ холоднаго раствора, содержащаго 2 ч. безводнаго ук-

сусно-кислаго натрія, 2 части кристаллической уксусной кислоты и 2—3 ч. воды.

Растворъ 1 ч. безводной соли въ 3 ч. кристаллической уксусной кислотѣ и 1 ч. воды выдѣляетъ при кристаллизаціи уксуснонатріевую соль съ 3-мя частями уксусной кислоты.

Уксуснокаліевая соль получается, подобно уксуснонатріевой соли, при нейтрализаціи древеснаго уксуса поташемъ. На воздухѣ эта соль расплывается; при 0° С. растворима въ 0,5 ч. воды; при температурѣ кипѣнія въ 0,125 ч. воды. Насыщенный водный растворъ кипитъ при 169° С.

Уксуснокаліевая соль растворима въ 3 ч. холоднаго и 2 ч. кипящаго алкоголя.

Сухая соль плавится безъ разложенія и отвердѣваетъ при 292° С.

Средняя уксуснокаліевая соль изъ раствора въ уксусной кислотѣ выдѣляется въ видѣ призмъ, которыя при 148° С. плавятся, а при 200° кипятъ съ выдѣленіемъ безводной уксусной кислоты, способъ полученія которой описанъ ранѣе.

Уксуснокальціевая соль, состава

$$(CH_3.CO.O)_2Ca.H_2O,$$

получается растворенiемъ углекислаго кальція въ уксусной кислотѣ; по выпариваніи раствора уксуснокальціевая соль выдѣляется въ видѣ тонкихъ игольчатыхъ кристалловъ, растворяющихся прекрасно въ водѣ, но не растворимыхъ въ спиртѣ.

Уксуснокальціевая соль получается при переработкѣ подсмольной воды, какъ описано ранѣе, и встрѣчается въ продажѣ въ видѣ сѣрой или темной массы, заключающей въ своемъ составѣ частички угля и небольшое количество неразложенныхъ смолистыхъ веществъ.

Слѣдующая таблица даетъ содержаніе безводной уксуснокальціевой соли въ растворахъ различной плотности:

% содерж. безводной $(CH_3CO_2)_2Ca$	Удѣльный вѣсъ.	% содерж. безводной $(CH_3CO_2)_2Ca$	Удѣльный вѣсъ.	% содерж. безводной $(CH_3CO_2)_2Ca$	Удѣльн. вѣсъ.
1	1,0066	11	1,0527	21	1,0925
2	1,0132	12	1,0562	22	1,0976
3	1,0198	13	1,0597	23	1,1027
4	1,0264	14	1,0632	24	1,1078
5	1,0330	15	1,0666	25	1,1130
6	1,0362	16	1,0708	26	1,1189
7	1,0394	17	1,0750	27	1,1248
8	1,0426	18	1,0792	28	1,1307
9	1,0458	19	1,0834	29	1,1366
10	1,0492	20	1,0874	30	1,1426

Кромѣ средней уксуснокальціевой соли, извѣстна соль, состава $(CH_3.CO_2)_2Ca.CH_3CO_2H.H_2O$. Эта соль образуется при смѣшеніи равныхъ объемовъ кристаллической уксусной кислоты и насыщеннаго раствора средней соли. По прошествіи дня выдѣляются сильно блестящіе, но легко вывѣтривающіеся кристаллы.

Уксуснобаріевая соль $(CH_3CO_2)_2Ba$ получается при раствореніи углебаріевой соли въ уксусной кислотѣ, какъ описано ранѣе. По охлажденіи насыщеннаго раствора эта соль выдѣляется въ видѣ кристалловъ, содержащихъ, въ зависимости отъ температуры кристаллизаціи, различное количество кристаллизаціонной воды; такъ, при обыкновенной температурѣ эта соль кристаллизуется съ 1 частицей воды, при 0° С.—съ 3-мя частицами.

Уксуснобаріевая соль растворяется въ равномъ по вѣсу количествѣ воды; въ обыкновенномъ спиртѣ растворяется съ трудомъ, въ абсолютномъ же спиртѣ не растворима.

При нагрѣваніи уксуснобаріевая соль разлагается на ацетонъ и углебаріевую соль.

$$(CH_3CO_2)_2Ba = CO < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + BaCO_3.$$

Слѣдующая таблица даетъ содержаніе безводной уксуснобаріевой соли въ водномъ растворѣ различной плотности:

% содержаніе соли.	Удѣльн. вѣсъ.	% содержаніе соли.	Удѣльн. вѣсъ.	% содержаніе соли.	Удѣльн. вѣсъ.	% содержаніе соли.	Удѣльн. вѣсъ.
1	1,0087	11	1,0830	21	1,1608	31	1,2512
2	1,0174	12	1,0902	22	1,1694	32	1,2622
3	1,0261	13	1,0974	23	1,1780	33	1,2732
4	1,0348	14	1,1046	24	1,1866	34	1,2842
5	1,0436	15	1,1120	25	1,1952	35	1,2954
6	1,0500	16	1,1201	26	1,2042	36	1,3075
7	1,0564	17	1,1282	27	1,2132	37	1,3196
8	1,0628	18	1,1363	28	1,2222	38	1,3317
9	1,0692	19	1,1444	29	1,2312	39	1,3438
10	1,0758	20	1,1522	30	1,2402	40	1,3558

Кромѣ средней соли, извѣстна кислая соль, состава

$$(CH_3CO_2)_2Ba.CH_3.CO_2H.2H_2O,$$

получающаяся въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ изъ раствора, содержащаго 1 ч. уксуснобаріевой соли, 3 части кристаллической уксусной кислоты и 2 части воды.

Уксусносвинцовая соль получается или въ видѣ средней соли, состава $(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$, назыв. *свинцовымъ сахаромъ*, или же въ видѣ основной соли — *свинцоваго уксуса*

$$(CH_3\ CO_2)_2Pb \cdot PbO \cdot 2H_2O.$$

а) Свинцовый сахаръ имѣетъ громадное техническое значеніе и готовится либо изъ металлическаго свинца, либо же изъ окиси его при дѣйствіи въ обоихъ случаяхъ уксусной кислоты.

Въ продажѣ имѣется два сорта свинцоваго сахара: бѣлый и бурый.

Бѣлый свинцовый сахаръ. Въ мѣдную чашку съ проложеннымъ внутри мѣднымъ паровымъ змѣевикомъ вливаютъ очищенную уксусную кислоту и нагрѣваютъ съ тонко измельченной окисью свинца (глетомъ) до ясно-щелочной реакціи. Полученный растворъ упариваютъ до плотности 40° Б. и прибавляютъ при этомъ столько уксусной кислоты, чтобы жидкость имѣла яснокислую реакцію. Въ горячемъ состояніи полученный растворъ долженъ имѣть плотность въ 36° Б.; послѣ чего его выливаютъ въ деревянные кристаллизаторы, выложенные свинцомъ, и оставляютъ въ покоѣ для выкристаллизовыванія свинцоваго сахара.

Кристаллы отдѣляютъ отъ маточнаго щелока фильтрованіемъ черезъ холщевые фильтры, а получившійся маточный щелокъ снова употребляютъ въ дѣло. Присутствіе основной уксусносвинцовой соли сильно затрудняетъ кристаллизацію, поэтому необходимо производить пробу, состоящую въ томъ, что къ небольшому объему выпаренной жидкости прибавляютъ такой же объемъ раствора хлорной ртути (1 ч. соли въ 100 ч. воды). Появленіе мути указываетъ на присутствіе въ растворѣ основной уксусносвинцовой соли, которую легко удалить кипяченіемъ съ свободной уксусной кислотой.

Для полученія сразу концентрированныхъ растворовъ свинцоваго сахара, Stein предложилъ пропускать пары уксусной кислоты черезъ глетъ. Эта операція производится въ особомъ аппаратѣ, состоящемъ изъ толстаго мѣднаго куба (*a*), (черт. 44) въ который помѣщаютъ слабую уксусную кислоту и нагрѣваютъ ее голымъ огнемъ.

Кубъ (*a*) соединяется мѣдною изогнутою трубкою (*b*) съ деревяннымъ, выложеннымъ внутри свинцомъ, цилиндромъ (*c*). Внутри этого цилиндра устроены нѣсколько полокъ со вставленными трубками (*d*, *d*).

Высота всей башенки = 1,70 метра, діаметръ=0,90 метра. Перегородки внутри цилиндра устроены изъ толстаго свинца, точно также, какъ и соединительныя трубки (*d*). На каждую перегородку помѣщаютъ холстъ или фланель и уже на него насыпаютъ слоемъ 5—10 сантим. глета, который предвари-

тельно смѣшивается съ небольшими кусочками кварца во избѣжаніе слеживанія и уплотнѣнія массы.

Вся башня покрывается крышкою, изъ которой выводятъ трубу въ холодильникъ.

Пары уксусной кислоты проходятъ изъ котла (*a*) по трубѣ (*b*) и направляются въ колонну (*c*), гдѣ происходитъ постепенное раствореніе глета съ образованіемъ на днѣ этого цилиндра концентрированнаго раствора уксусно-свинцовой соли. По достиженіи крѣпости раствора въ 36° Б., его выпускаютъ помощью крана въ кристаллизаторы.

Черт. 44.

Для полученія этимъ пріемомъ уксусно-свинцовой соли необходимо брать уксусную кислоту, очищенную помощью двухромокаліевой соли и сѣрной кислоты.

Бурый свинцовый сахаръ получается главнымъ образомъ при раствореніи глета или въ подсмольной водѣ неперегнанной, или же, что лучше, употреблять перегнанную воду послѣ отдѣленія древеснаго спирта.

Подсмольную воду доводятъ до полнаго насыщенія глетомъ и полученный растворъ выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока взятая проба при охлажденіи станетъ отвердѣвать.

Раствору даютъ охладиться и затвердѣвшую массу разбиваютъ на куски, въ видѣ которыхъ и поступаетъ бурый сахаръ въ продажу.

% содерж. кристаллич. свинцоваго сахара.	Удѣльный вѣсъ раствора при 15° С.	% содерж. кристаллич. свинцоваго сахара.	Удѣльный вѣсъ раствора при 15° С.	% содерж. кристаллич. свинцоваго сахара.	Удѣльный вѣсъ раствора при 15° С.	% содерж. кристаллич. свинцоваго сахара.	Удѣльный вѣсъ раствора при 15° С.
0	1,0000	13	1,0867	26	1,1869	39	1,3064
1	1,0064	14	1,0939	27	1,1955	40	1,3163
2	1,0127	15	1,1010	28	1,2040	41	1,3269
3	1,0191	16	1,1084	29	1,2126	42	1,3376
4	1,0255	17	1,1159	30	1,2211	43	1,3482
5	1,0319	18	1,1234	31	1,2303	44	1,3588
6	1,0386	19	1,1309	32	1,2395	45	1,3695
7	1,0453	20	1,1384	33	1,2486	46	1,3810
8	1,0520	21	1,1464	34	1,2578	47	1,3925
9	1,0587	22	1,1544	35	1,2669	48	1,4041
10	1,0654	23	1,1624	36	1,2768	49	1,4156
11	1,0725	24	1,1704	37	1,2867	50	1,4271
12	1,0796	25	1,1784	38	1,2966	—	—

Чистый свинцовый сахаръ представляетъ безцвѣтные кристаллы, которые на воздухѣ вывѣтриваются съ потерей воды и небольшаго количества уксусной кислоты.

На мѣсто уксусной кислоты становится углекислота воздуха.

При 75° С. свинцовый сахаръ плавится въ кристаллизаціонной водѣ; при 100° С. теряетъ всю воду и превращается въ твердую массу.

При 180° С. соль снова плавится и при дальнѣйшемъ возвышеніи температуры теряетъ $^1/_3$ уксусной кислоты, которая переходитъ въ углекислоту и ацетонъ; въ остаткѣ при этомъ получается основная соль.

При болѣе возвышенной температурѣ въ остаткѣ получается масса, состоящая изъ мелко раздробленнаго металлическаго свинца и угля.

Въ $^3/_4$ частяхъ холодной, $^1/_2$ ч. горячей воды и 8 ч. виннаго спирта уксуснокислый свинецъ растворимъ; въ эфирѣ нерастворимъ.

Водный растворъ уксуснокислаго свинца окрашиваетъ синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ.

На воздухѣ разбавленный растворъ мутится, поглощая изъ воздуха углекислоту.

Слѣдующая таблица Salomon'a даетъ содержаніе уксусно-свинцовой соли въ растворахъ, такъ, напр., при плотности раствора 1,1242 въ 100 куб. сант. жидкости содержится 20 гр. кристаллической соли.

% содержаніе соли.	Удѣльн. вѣсъ.	% содержаніе соли.	Удѣльн. вѣсъ.	% содержаніе соли.	Удѣльн. вѣсъ.	% содержаніе соли.	Удѣльн. вѣсъ.
1	1,0062	14	1,0870	27	1,1663	40	1,2440
2	1,0124	15	1,0932	28	1,1723	41	1,2499
3	1,0186	16	1,0994	29	1,1783	42	1,2558
4	1,0248	17	1,1056	30	1,1844	43	1,2617
5	1,0311	18	1,1118	31	1,1903	44	1,2677
6	1,0373	19	1,1180	32	1,1963	45	1,2735
7	1,0435	20	1,1242	33	1,2022	46	1,2794
8	1,0497	21	1,1302	34	1,2082	47	1,2853
9	1,0559	22	1,1362	35	1,2142	48	1,2912
10	1,0622	23	1,1422	36	1,2201	49	1,2971
11	1,0684	24	1,1482	37	1,2261	50	1,3030
12	1,0746	25	1,1543	38	1,2320	—	—
13	1,0808	26	1,1603	39	1,2380	—	—

b) Свинцовый уксусъ представляетъ основную соль, $Pb(CH_3CO_2)_2PbO.2H_2O$. Эта соль образуется при дигерированіи средней соли съ окисью свинца: 3 ч. свинцоваго сахара плавятъ на водяной банѣ и прибавляютъ 1 ч.—предварительно освобожденнаго отъ углекислоты нагрѣваніемъ глета.

Перемѣшиваютъ около $^1/_4$ часа до полученія однородной бѣлой массы и растворяютъ послѣднюю въ 10 ч. горячей воды.

Все переливаютъ въ закупоривающуюся стклянку и даютъ отстояться. Свинцовый уксусъ обыкновенно имѣетъ плотность 1,235—1,240.

Уксусноалюминіевая соль, состава $Al(CH_3CO_2)_3$ получается обыкновенно обмѣннымъ разложеніемъ квасцевъ или сѣрнокислаго алюминія и уксуснокислаго свинца въ эквивалентныхъ отношеніяхъ:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,Pb(CH_3CO_2)_2 = 3\,PbSO_4 + Al_2(CH_3 . CO_2)_6.$$

Извѣстна только въ водномъ растворѣ, который при стояніи выдѣляетъ свободную уксусную кислоту и осадокъ основной уксусно-алюминіевой соли $Al_2(OH)_2(CH_3CO_2)_4$.

При кипяченіи же подобнаго раствора происходитъ полное разложеніе соли съ выдѣленіемъ водной окиси аллюминія и свободной уксусной кислоты.

Эта соль подъ именемъ красной протравы имѣетъ большое примѣненіе на ситценабивныхъ фабрикахъ и продается въ видѣ раствора, плотностью 11—13° Б.

Уксусножелѣзная соль закиси имѣетъ составъ $Fe(CH_3CO_2)_2.4H_2O$ и получается растворенiемъ металлическаго желѣза въ уксусной кислотѣ, или же обмѣннымъ разложеніемъ желѣзнаго купороса и уксуснокислаго свинца или кальція.

Для полученія желѣзной протравы въ чугунный котелъ загружается различный желѣзный ломъ и вливается уксусная кислота. Для ускоренія реакціи растворенія желѣза жидкость слегка подогрѣваютъ, но не доводятъ до температуры кипѣнія.

Нагрѣваніе продолжаютъ при постоянномъ помѣшиваніи до образованія раствора плотностью отъ 12—15° В.

При растворенiи на поверхности жидкости выдѣляются смолистыя вещества, которыя счерпываются ковшемъ.

Во избѣжаніи образованія уксусно-кислой окиси желѣза необходимо заботиться, чтобы при растворенiи желѣза былъ избытокъ послѣдняго.

По окончаніи растворенія желѣза и полученіи раствора указанной крѣпости, жидкость процѣживаютъ черезъ холщевые фильтры и разливаютъ въ хорошо закупоривающіяся бочки.

Для полученія желѣзной протравы по второму пріему поступаютъ слѣдующимъ образомъ: въ деревянномъ чану растворяютъ 11 пудовъ желѣзнаго купороса въ 40 ведрахъ воды и приливаютъ туда при постоянномъ помѣшиваніи 22 ведра раствора уксусно-кислаго кальція въ 11° Б. Даютъ отстояться отъ осадка сѣрно-кальціевой соли и фильтруютъ.

Уксусно-мѣдныя соли.

а) Средняя соль, состава $(CH_3CO_2)_2Cu.H_2O$, получается либо растворенiемъ въ 10% уксусной кислотѣ основной соли, либо травленiемъ мѣднаго лома слабою уксусной кислотой 3—4° Б., или же взаимодѣйствiемъ мѣдной окалины съ теплой уксусной кислотой.

Обыкновенно мѣдную окалину получаютъ при накаливаніи мѣди въ пламенныхъ печахъ до краснаго каленія въ присутствіи избытка воздуха.

Среднюю уксусно-мѣдную соль, или *венеціанскую ярь* возможно получать также обмѣннымъ разложенiемъ мѣднаго купороса и уксусно-кальціевой или свинцовой соли.

Выпариваніе получаемаго темно-зеленаго раствора уксусно-мѣдной соли лучше всего производить въ мѣдныхъ чашкахъ съ паровымъ нагрѣваніемъ.

Конецъ упариванія узнается пробою, которая состоитъ въ томъ, что берутъ небольшое количество раствора и охлаждаютъ его. При достаточномъ упариваніи охлажденная проба должна дать мелкіе кристаллы уксусно-мѣдной соли.

Послѣ чего полученный насыщенный растворъ помѣщаютъ въ деревянный кристаллизаторъ, внутри выложенный мѣднымъ листомъ.

Для полученія хорошо образованныхъ кристалловъ, кристаллизаторъ держатъ въ тепломъ мѣстѣ и стараются, чтобы растворъ всегда имѣлъ бы кислую реакцію, во избѣжаніи образованія основной уксусно-мѣдной соли.

Выдѣленіе этой соли въ кристаллизаторѣ происходитъ въ теченіе двухъ недѣль, послѣ чего выдѣлившіеся кристаллы отдѣляютъ отъ маточнаго щелока и послѣдній употребляютъ снова въ дѣло.

Полученная соль представляетъ темно-голубовато-зеленые кристаллы, которые на воздухѣ весьма легко вывѣтриваются.

При высушиваніи надъ сѣрной кислотой, или нагрѣваніи до 100° С., кристаллы теряютъ кристаллизаціонную воду, при чемъ зеленая окраска ихъ переходитъ въ бѣлую.

Уксусно-мѣдная соль растворима въ 13,4 ч. холодной водѣ и 6 част. кипящей; растворима въ 14 ч. спирта, но нерастворяется въ эфирѣ.

Слабый водный растворъ этой соли при выпариваніи выдѣляетъ уксусную кислоту съ образованіемъ основной соли. Во избѣжаніи послѣдняго, при фабрикаціи средней соли, работаютъ съ крѣпкой уксусной кислотой для полученія сразу насыщенныхъ растворовъ.

b) Основная соль извѣстна въ продажѣ подъ именемъ *ярь-мѣдянки* и получается, въ зависимости отъ способовъ приготовленія, различныхъ составовъ.

1) $(CH_3 . CO_2)_2OCu_2 . (CH_3 . CO_2)_2 . Cu . 6H_2O$.

2) $(CH_3 . CO_2)_2OCu_2 . 6H_2O$ — голубая ярь мѣдянка.

3) $(CH_3CO_2)_2Cu_3O_2 . 2H_2O$.

Зеленая ярь мѣдянка есть смѣсь третьей и первой солей.

Всѣ сорта ярь-мѣдянки готовятся обыкновенно изъ металлической мѣди помощью травленія послѣдней уксусной кислотой.

На русскихъ заводахъ различный мѣдный ломъ помѣщаютъ въ деревянные наклонные лотки и смачиваютъ его черезъ каждые двое сутокъ слабою уксусною кислотою 3—4° Б. и прикрываютъ войлокомъ.

Подъ вліяніемъ воздуха и уксусной кислоты на мѣдной поверхности наростаетъ слой мѣдянки, который черезъ нѣсколько недѣль отдѣляютъ отъ мѣди.

Отдѣленіе мѣдянки производятъ кипяченіемъ травленной мѣди въ мѣдныхъ котлахъ съ водою. Послѣ чего отставшую мѣдянку промываютъ водою, отдѣляютъ по возможности всю воду прессованіемъ и сушатъ при температурѣ 25—30° С. Изъ пуда мѣди получается $2^1/_4$—$2^1/_2$ пуда мѣдянки. Вмѣсто мѣдной ломи, для полученія ярь-мѣдянки, можно брать мѣдные листы съ проложеннымъ между ними войлокомъ, смачиваемымъ уксусной кислотой. Синяя или французская ярь-мѣдянка получается травленіемъ мѣдныхъ листовъ помощью слабаго уксуса, развивающагося при броженіи виноградныхъ выжимокъ. Изъ 1 пуда мѣди получается отъ $2^1/_2$—$2^3/_4$ пудовъ ярь-мѣдянки.

4. Ацетонъ.

Полученіе ацетона основано на разложеніи уксусно-кальціевой соли нагрѣваніемъ.

Въ чугунную реторту загружаютъ по возможности чистаго, сухаго и измельченнаго уксусно-кислаго кальція и нагрѣваютъ реторту до прекращенія выдѣленія изъ холодильника жидкости. Остатокъ въ ретортѣ состоитъ исключительно изъ углекислаго кальція, который примѣняется для полученія снова уксусно-кальціевой соли.

Выдѣляющійся ацетонъ содержитъ довольно значительное количество метацетона, который отдѣляется при повторной ректификаціи.

Для полученія 100 литровъ ацетона по теоретическому разсчету необходимо употребить 166 килограммъ уксусной кислоты; принимая во вниманіе практическій выходъ въ 80% теоретическаго, получимъ, что для 100 литровъ ацетона необходимо израсходывать 207 килограммъ уксусной кислоты. По этимъ даннымъ легко вычислить необходимое количество уксусно-кальціевой соли съ содержаніемъ 69% уксусной кислоты.

Для полученія ацетона E. Barillot конструировалъ особый аппаратъ, представленный на прилагаемомъ чертежѣ 45-мъ.

Этотъ аппаратъ состоитъ изъ чугуннаго куба съ мѣшалкою, вмазаннаго въ печь и холодильника. Обыкновенно мѣшалкѣ даютъ около четырехъ оборотовъ въ минуту.

При нагрѣваніи изъ 100 килограммъ соли выдѣляется около 60 литровъ грязной жидкости, крѣпостью 75—80°.

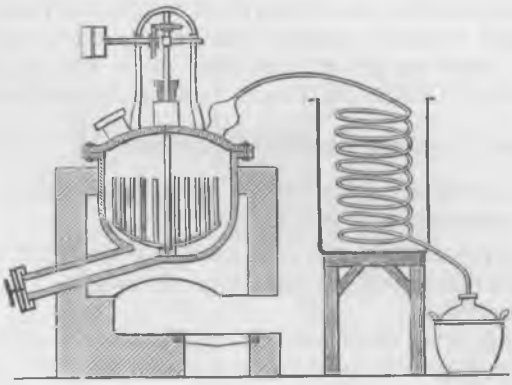
Полученную жидкость въ обыкновенномъ кубѣ, нагрѣваемомъ паромъ, подвергаютъ перегонкѣ; послѣ чего разбав-

ляютъ на $^1/_3$ водою и снова перегоняютъ; этимъ пріемомъ получаютъ ацетонъ крѣпостью 90°.

Для полученія *чистаго ацетона* полученный сырой продуктъ подвергаютъ ректификаціи въ обыкновенномъ колонномъ аппаратѣ.

Передъ ректификаціей весьма полезно разбавить ацетонъ на $^1/_3$ водою.

Наконецъ, для полученія совершенно чистаго ацетона прибавляютъ передъ ректификаціей раствора марганцово-



Черт. 45.

каліевой соли, количество которой опредѣляется предварительно опытомъ.

Первые два или три литра погона, какъ содержащіе формальдегидъ, собираютъ отдѣльно.

Если ацетонъ предназначенъ для полученія хлороформа, или іодоформа, то обыкновенно употребляютъ дестиллатъ, перегоняющійся между 50 и 58° С.

Такимъ образомъ полученный ацетонъ имѣетъ крѣпость отъ 98—99°.

5. Хлороформъ.

Хлороформъ, Ether bichlorique, $CHCl_3$ открытъ почти одновременно въ 1831 году Liebig'омъ и Soubeiran'омъ.

Получается при дѣйствіи бѣлильной извести на многія органическія вещества: спиртъ, ацетонъ, уксусно-кислыя соли, летучія масла, уксусную, винную, муравьиную, щавелевую, бензойную, этиловый и метиловый эфиры.

Хлористый углеродъ C_2Cl_6 при нагрѣваніи съ слабой сѣрной кислотой и цинкомъ даетъ хлороформъ.

Хлораль при дѣйствіи ѣдкаго калія расподается на хлороформъ и муравьино-каліевую соль.

Триххлоро-уксусная кислота съ амміакомъ при температурѣ кипѣнія даетъ хлороформъ и углекислый амміакъ.

Въ данномъ случаѣ при сухой перегонкѣ дерева имѣетъ значеніе полученіе хлороформа изъ ацетона по способу Michaelis'a и Mager'a.

При разложеніи сыраго уксусно-кислаго кальція при температурѣ между 300—500° С. получается, какъ извѣстно, обыкновенный ацетонъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO$ и цѣлый рядъ соединеній, содержащихъ частью ацетильную группу, частью—кетонную.

Къ первой группѣ нужно отнести: диметилацеталь $C_2H_4(OCH_3)_2$ съ температурою кипѣнія 60 — 65° С; этилметилацеталь $C_2H_4(OCH_3)OC_2H_5$ съ температурою кипѣнія 85° С.

Ко второй группѣ—метилэтилкетонъ $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CO$ съ температурою кипѣнія 75—80° С. и метацетонъ $C_6H_{10}O$ съ температурою кипѣнія 82—86° С.

Кромѣ перечисленныхъ соединеній, образуются при разложеніи уксуснокальціевой соли еще кетоны съ высшей температурою кипѣнія.

При сухой перегонкѣ чистаго уксуснокислаго натрія образуется по преимуществу обыкновенный кетонъ-ацетонъ, который для приготовленія хлороформа менѣе годенъ, чѣмъ ацетонъ съ перечисленными ранѣе примѣсями. 45 килограммъ сыраго уксуснокислаго кальція, при перегонкѣ между 300—500° С., даютъ 13—14 килограммъ частью водянистой, частью маслянистой жидкости въ отношеніи 4 : 1.

Водянистая часть продукта разложенія соли содержитъ значительное количество веществъ, необходимыхъ для образованія хлороформа. Маслянистый слой отдѣляютъ отъ водянистаго и подвергаютъ первый или фракціонной перегонкѣ, или промывкѣ водою, при чемъ высококипящіе дестиллаты прибавляютъ ко второй жидкости. Плотность ея колеблется между 0,965—0,975.

На каждые 4 килограмма полученной жидкости берутъ 18 килограммъ бѣлильной извести и 15 литровъ воды, полученную смѣсь оставляютъ въ покоѣ на 12 часовъ и потомъ подвергаютъ дестиллаціи.

Изъ этого количества получается около 2 килограммъ сыраго хлороформа, плотностью 1,465—1,485.

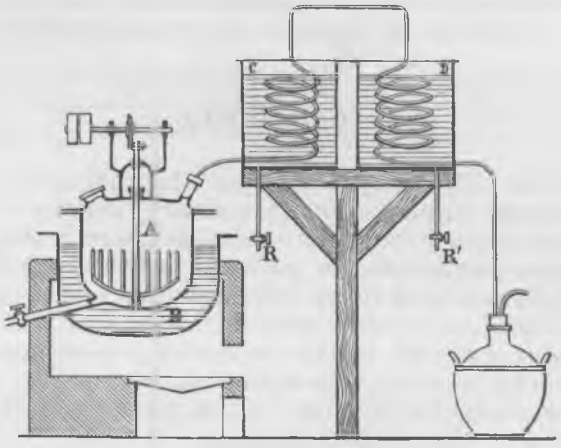
Получающійся въ ретортѣ остатокъ содержитъ довольно значительное количество уксуснокислой соли, поэтому его утилизируютъ для полученія уксусной кислоты. Сырой хлороформъ взбалтываютъ нѣсколько разъ съ водою, содержащей немного соды, для удаленія спиртовъ и слѣдовъ соляной кислоты; послѣ чего подвергаютъ его дестиллаціи на водяной

банѣ съ концентрированной сѣрной кислотой. Послѣднюю операцію повторяютъ раза два.

Для разложенія ацетона бѣлильной известью существуетъ особый приборъ, показанный на чер. 46.

Этотъ аппаратъ состоитъ изъ куба (A) съ мѣшалкою, водяной бани (B), дефлегматора (C) и холодильника (D).

Перегонка въ такомъ приборѣ ведется обычнымъ путемъ.



Черт. 46.

Чистый хлороформъ представляетъ прозрачную жидкость съ ароматическимъ запахомъ, которая при—70° С. отвердѣваетъ.

Плотность его при 0° — 1,52637; при 11,8° С. — 1,5039 и при температурѣ кипѣнія 1,4081.

Кипитъ при 60,5° С.; въ водѣ не растворяется.

Одинъ литръ воды, въ зависимости отъ температуры, растворяетъ различное количество хлороформа, что видно изъ нижеслѣдующей таблицы:

при	0°	С.	растворяется.	9,87	грам.
„	3,2°		„	8,90	„
„	17,4°		„	7,12	„
„	29,4°		„	7,05	„
„	41,6°		„	7,12	„
„	54,9°		„	7,75	„

Хлороформъ растворяетъ въ незначительномъ количествѣ фосфоръ и сѣру; легко растворяетъ іодъ, бромъ, камфору, каучукъ, гутаперчу, воскъ, янтарь, большинство смолъ и алколоидовъ.

Съ гутаперчей даетъ прозрачную жидкость, при испареніи которой остается безцвѣтная пленка.

Чистый хлороформъ купороснымъ масломъ на холоду не разлагается и смѣсь получается безцвѣтной.

Присутствіе хлора въ хлороформѣ растворомъ ляписа не обнаруживается.

Подъ вліяніемъ прямаго свѣта и влаги хлороформъ разлагается съ выдѣленіемъ соляной кислоты, поэтому его необходимо сохранять въ хорошо закупоривающихся темныхъ сосудахъ.

6. Іодоформъ.

Іодоформъ CHJ^3 получается при дѣйствіи или на обыкновенный винный спиртъ, или же ацетонъ, іодомъ.

Къ очищенному ацетону, перегоняющему между 56°—58°, прибавляютъ разбавленнаго раствора каустической соды и раствора іода въ іодистомъ натріи. Тотчасъ же происходитъ осажденіе желтыхъ кристалловъ іодоформа. Кристаллы отдѣляютъ или простымъ фильтрованіемъ, или же пропускаютъ черезъ фильтръ-прессы, промывая ихъ водою.

Для очищенія полученнаго іодоформа его выкристаллизовываютъ изъ спиртоваго раствора.

Іодоформъ представляетъ желтыя шестигранныя таблички, плавящіяся при 119° С.; обладаетъ своеобразнымъ запахомъ; съ водянымъ паромъ улетучивается.

Важное антисептическое средство.

VII. Сырые матеріалы и опредѣленіе достоинства ихъ.

Известь.

Известь, употребляемая для полученія уксуснокальціевой соли (порошка), должна быть свѣжегашенная, въ видѣ тонкаго порошка, и не содержать солей желѣза и магнія. Поэтому при оцѣнкѣ этого матеріала необходимо производить опредѣленія свободной окиси кальція, нерастворяющихся въ кислотѣ веществъ, желѣза, магнія и углекислоты.

1) Опредѣленіе свободной окиси кальція CaO. Отвѣшиваютъ 100 граммъ отобранной по возможности средней пробы, тщательно гасятъ послѣднюю и полученную кашицу помѣщаютъ въ полулитровую колбу, добавляя ее до мѣтки водою.

Послѣ тщательнаго взбалтыванія берутъ пипеткой 100 куб. сант., переливаютъ въ литровую колбу и до черты разбавляютъ водою. Для испытанія полученнаго взболтаннаго раствора берутъ 25 куб. сант. (= 1 граммъ извести) и титруютъ нормальнымъ растворомъ соляной кислоты въ присутствіи спиртоваго раствора фенацетолина. Каждый куб. сант. израсходованной соляной килоты соотвѣтствуетъ содержанію 0,028 грам. окиси кальція.

2) Нерастворимыя вещества опредѣляются взвѣшиваніемъ промытаго, высушеннаго и прокаленнаго остатка, послѣ обработки 1 гр. анализируемой извести соляной кислотой.

3) Желѣзо. 2 грамма испытуемой извести растворяютъ въ соляной кислотѣ; образовавшуюся соль окиси желѣза помощью цинка возстановляютъ до закиси, разбавляютъ растворъ до опредѣленнаго объема и производятъ титрованіе, въ присутствіи небольшаго количества сѣрномарганцовой соли, растворомъ хамелеона. 1 куб. сант. $^1/_{20}$ нормальнаго раствора марганцовокаліевой соли соотвѣтствуетъ 0,0028 грам. желѣза.

4) Магній 2 грам. извести растворяютъ въ соляной кислотѣ, осаждаютъ кальцій въ присутствіи амміака щавелевоамміачной солью, фильтруютъ и въ фильтратѣ опредѣленіе магнія ведутъ обычнымъ путемъ, осаждая послѣдній помощью раствора фосфорнонатріевой соли.

5) Опредѣленіе углекислоты. Опредѣляютъ титрованіемъ помощью соляной кислоты сумму CaO и $CaCO_3$ и найденное количество окиси кальція при 1-мъ опредѣленіи вычитаютъ.

Сода.

Для оцѣнки этого матеріала, употребляемаго для приготовленія уксуснонатріевой соли, необходимо опредѣлять количество углекислой щелочи, помощью обыкновеннаго титрованія нормальнымъ растворомъ соляной кислоты.

Для послѣдней цѣли 25 граммъ продажной соли растворяютъ въ теплой водѣ и разбавляютъ водою до 500 к. с.

Для опредѣленій берутъ по 20 к. с., что соотвѣтствуетъ содержанію 1 грам. соды, приливаютъ избытокъ соляной кислоты и оттитровываютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натрія.

Въ виду того, что иногда приходится имѣть дѣло съ растворами соды, не лишнее будетъ привести здѣсь таблицу содержанія кристаллической соды въ растворахъ различной крѣпости:

% содержаніе углекисл. соды.	Удѣльн. вѣсъ при 15° С.	% содерж. соды.	Удѣльн. вѣсъ при 15° С.	% содерж. соды.	Удѣльн. вѣсъ при 15° С.	% содерж. соды.	Удѣльн. вѣсъ при 15° С.
1	1,004	11	1,043	21	1,082	30	1,119
2	1,008	12	1,047	22	1,086	31	1,123
3	1,012	13	1,050	23	1,090	32	1,126
4	1,016	14	1,054	24	1,094	33	1,130
5	1,020	15	1,058	25	1,099	34	1,135
6	1,023	16	1,062	26	1,103	35	1,139
7	1,027	17	1,066	27	1,106	36	1,143
8	1,031	18	1,070	28	1,110	37	1,147
9	1,035	19	1,074	29	1,114	38	1,150
10	1,039	20	1,078	—	—	—	—

Для полученія уксуснокаліевой соли приходится употреблять поташъ, достоинство котораго опредѣляется точно также, какъ и при оцѣнкѣ соды.

Соляная кислота.

Соляная кислота употребляется главнымъ образомъ, какъ было описано ранѣе, для разложенія уксуснокальціевой соли съ цѣлью полученія уксусной кислоты.

Достоинство ея опредѣляютъ, обыкновенно, титрованіемъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натрія, или же по плотности, ареометромъ Бомэ.

Слѣдующая таблица даетъ содержаніе HCl, кислоты въ 20° Б. и 22° Б. въ 100 ч. соляной кислоты при 15° С.

Градусы Бомэ.	Удѣльн. вѣсъ.	% содерж. HCl.	Соляной кислоты въ 20° Б.	Соляной кислоты въ 22° Б.	Градусы Бомэ.	Удѣльн. вѣсъ.	% содерж. HCl.	Соляной кислоты въ 20° Б.	Соляной кислоты въ 22° Б.
1	1,007	1,5	4,7	4,2	17	1,134	26,6	83,3	74,5
2	014	2,9	9,0	8,1	18	143	28,4	88,9	79,5
3	023	4,5	14,1	12,6	19	152	30,2	94,5	84,6
4	029	5,8	18,1	16,2	19,5	157	31,2	97,7	87,4
5	036	7,3	22,8	20,4	20	161	32,0	100,0	89,6
6	044	8,9	27,8	24,4	20,5	166	33,0	103,3	92,4
7	052	10,4	32,6	29,1	21	171	33,9	106,1	94,9
8	060	12,0	37,6	33,6	21,5	175	34,7	108,6	97,2
9	067	13,4	41,9	37,5	22	180	35,7	111,7	100,0
10	075	15,0	46,9	42,0	22,5	185	36,8	115,2	103,0
11	083	16,5	51,6	46,2	23	190	37,9	118,6	106,1
12	091	18,1	56,7	50,7	23,5	195	39,0	122,0	109,2
13	100	19,9	62,3	55,7	24	199	39,8	124,6	111,4
14	108	21,5	67,3	60,2	24,5	205	41,2	130,0	115,4
15	116	23,1	72,3	64,7	25	210	42,4	132,7	119,0
16	125	24,8	77,6	69,4	25,5	212	42,9	134,3	120,1

Сѣрная кислота.

Достоинство сѣрной кислоты, употребляемой для разложенія уксуснонатріевой и уксуснокальціевой солей, опредѣляется ея плотностью, приведенной въ нижеслѣдующей таблицѣ:

Градусы Бомэ.	Плотность.	100 ч. по вѣсу сѣрной кислоты содержатъ:		Въ литрѣ сѣрной кислоты содержится въ килограммахъ:	
		SO_3	H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4
50	1,530	51,0	62,5	0,780	0,956
51	1,540	52,2	64,0	0,807	0,990
52	1,563	53,5	65,5	0,836	1,024
53	1,580	54,9	67,0	0,867	1,059
54	1,597	56,0	68,6	0,894	1,095
55	1,615	57,1	70,0	0,922	1,131
56	1,634	58,4	71,6	0,954	1,170
57	1,652	59,7	73,2	0,986	1,210
58	1,672	61,0	74,7	1,019	1,248
59	1,691	62,4	76,4	1,055	1,292
60	1,711	63,8	78,1	1,092	1,336
61	1,732	65,2	79,9	1,129	1,384
62	1,753	66,7	81,7	1,169	1,432
63	1,774	68,7	84,1	1,219	1,492
64	1,796	70,6	86,5	1,268	1,554
65	1,819	73,2	89,7	1,332	1,632
66	1,842	81,6	100,0	1,523	1,842

Кромѣ опредѣленія крѣпости употребляемыхъ кислотъ желательно провѣрять ихъ достоинство титрованіемъ щелочью.

Сульфатъ.

Сѣрнонатріевая соль, хотя и рѣдко, но употребляется для полученія уксуснонатріевой соли обмѣннымъ разложеніемъ съ уксуснокальціевой солью. Для сужденія о достоинствѣ этой соли необходимо производить въ ней опредѣленіе свободной кислоты, поваренной соли и нерастворимаго въ водѣ остатка.

1) Опредѣленіе свободной кислоты. 20 гр. сульфата растворяютъ въ 250 куб. с. воды; помощью пипетки берутъ по 50 к. с. раствора и въ присутствіи лакмуса или метилоранжа титруютъ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натрія. Каждый куб. сант. щелочи соотвѣтствуетъ 1% SO_3.

2) Хлористый натрій. Изъ предыдущаго раствора сульфата берутъ 50 куб. сант. и точно нейтрализуютъ нормальнымъ растворомъ щелочи. Послѣ чего прибавляютъ небольшое количество раствора хромокаліевой соли и титруютъ $^1/_{10}$ нормальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра

Каждый куб. сант. раствора ляписа соотвѣтствуетъ 0,146% хлористаго натрія.

3) Нерастворимый въ водѣ остатокъ. 5 гр. анализируемаго сульфата растворяютъ въ водѣ; нерастворимую часть отфильтровываютъ, промываютъ, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Глетъ.

Глетъ, или окись свинца главнымъ образомъ идетъ для приготовленія свинцоваго сахара, поэтому достоинство глета опредѣляется содержаніемъ въ немъ свинца и отсутствіемъ примѣсей окиси желѣза и мѣди.

Для опредѣленія свинца къ азотнокислому усредненному раствору глета прибавляютъ опредѣленный объемъ нормальнаго раствора щавелевой кислоты, приливая послѣднюю въ избыткѣ и предварительно внеся въ растворъ небольшое количество амміака.

Осадокъ щавелевокислаго свинца отфильтровываютъ и избытокъ щавелевой кислоты въ фильтратѣ опредѣляютъ титрованіемъ растворомъ марганцовокаліевой соли. 1 куб. сант. нормальной щавелевой кислоты соотвѣтствуетъ 0,223 гр. чистаго глета.

Опредѣленіе примѣси мѣди и желѣза производится слѣдующимъ образомъ: пробу глета обливаютъ азотной кислотою, продолжительно нагрѣваютъ на водяной банѣ, прибавляютъ сѣрной кислоты въ небольшомъ избыткѣ, для осаж-

денія свинца, удаляютъ избытокъ азотной кислоты выпариваніемъ, разбавляютъ водою и процѣживаютъ. Фильтратъ сгущаютъ выпариваніемъ и пробуютъ одну часть посредствомъ амміака на мѣдь, а другую—посредствомъ роданистаго калія на желѣзо.

Квасцы.

Квасцы служатъ для приготовленія уксусноалюминіевой соли обмѣннымъ разложеніемъ съ свинцовымъ сахаромъ. Для выясненія чистоты этого соединенія достаточно опредѣлить количество растворимаго глинозема.

Берутъ 0,8—1 гр. измельченныхъ квасцовъ, растворяютъ въ водѣ и, если необходимо, отфильтровываютъ нерастворимый остатокъ.

Къ фильтрату прибавляютъ хлористаго аммонія и амміака въ небольшомъ избыткѣ, послѣдній удаляютъ нагрѣваніемъ на водяной банѣ и полученный осадокъ гидрата окиси алюминія фильтруютъ и промываютъ горячей водой. Послѣ промывки вмѣстѣ съ фильтромъ помѣщаютъ въ тигель, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ Al_2O_3.

Мѣдь и свинецъ.

Достоинство мѣди и свинца обыкновенно не опредѣляются химическимъ путемъ, а при оцѣнкѣ довольствуются только ихъ внѣшнимъ видомъ.

Оба эти металла служатъ матеріаломъ для приготовленія уксуснокислыхъ солей.

Хромпикъ.

Эта соль употребляется какъ окислитель при очисткѣ уксусной кислоты и спирта отъ различныхъ смолистыхъ примѣсей.

Для опредѣленія достоинства этой соли пользуются способомъ Бунзена, заключающимся въ нагрѣваніи испытуемаго хромпика съ соляной кислотой

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + Cr_2Cl_6 + 3Cl_2 + 7H_2O.$$

Если выдѣляющійся при этой реакціи хлоръ пропустить въ растворъ іодистаго калія, то онъ вытѣснитъ соотвѣтствующее количество іода, который опредѣляютъ титрованіемъ.

379,6 частей іода отвѣчаютъ 100,3 ч. CrO_3 или 147,4 ч. чистой $K_2Cr_2O_7$.

Опредѣленіе производятъ въ приборѣ Бунзена (черт. 47).

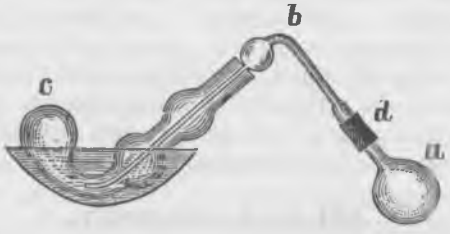
Обратно поставленную реторту (C) наполняютъ на $^1/_3$ растворомъ KJ (1 ч. въ 10 ч. воды), а въ колбочку (a) въ 40 к. с. помѣщаютъ 0,3—0,4 гр. $K_2Cr_2O_7$, кусочекъ магнезита и 25 к. с. дымящейся HCl.

Соединивъ затѣмъ колбочку съ трубкою (b) посредствомъ каучука (d) и вставивъ послѣднюю въ реторту, начинаютъ осторожно нагрѣвать.

Растворъ, послѣ выдѣленія іода, выливаютъ въ колбу 250 к. с., споласкиваютъ реторту и трубку (b) водою и доливаютъ до черты. Изъ колбы берутъ по 20 к. с., приливаютъ избытокъ титрованнаго раствора $Na_2S_2O_3$, потомъ 3—4 к. с. крахмальнаго клейстера и титруютъ обратно растворомъ іода до появленія синяго окрашиванія.

Употребляемые при этомъ анализѣ растворы готовятся слѣдующимъ образомъ:

Растворъ іода. 5 гр. іода растворяютъ въ крѣпкомъ растворѣ 8 гр. KJ въ водѣ и затѣмъ разбавляютъ до литра.



Черт. 47.

Крахмальный клейстеръ 1 ч. крахмала кипятятъ съ 100 куб. с. воды.

Растворъ $Na_2S_2O_3$. 10 гр. соли растворяютъ въ водѣ и разбавляютъ до литра.

Предварительно устанавливаютъ отношеніе между растворами іода и сѣрноватисто-натріевой солью, послѣ чего приступаютъ къ опредѣленію титра раствора іода по металлическому желѣзу.

1 гр. точно отвѣшенной фортепіанной желѣзной проволоки растворяютъ въ HCl, прибавляютъ HNO_3 и выпариваютъ до-суха. Полученное $FeCl_3$ смачиваютъ нѣсколькими каплями крѣпкой HCl, растворяютъ въ водѣ и разбавляютъ водою до 100 к. с. По 10 к. с. этого раствора вливаютъ при помощи пипетки въ 2 или 3 стклянки, снабженныя хорошо притертыми пробками, бросаютъ въ каждую изъ нихъ по 3 гр. KJ и немедленно закрываютъ пробками. Чтобы предупредить выскакиваніе пробокъ, ихъ привязываютъ къ горлышкамъ стклянокъ. Затѣмъ нагрѣваютъ около $^1/_2$ часа на водяной банѣ (до 50—60° С.) для возстановленія хлорнаго желѣза, сопровождаемаго выдѣленіемъ свободнаго іода. $FeCl_3+KJ=FeCl_2+KCl+J$.

По охлажденіи въ каждую стклянку приливаютъ изъ бюретки избытокъ раствора $Na_2S_2O_3$, прибавляютъ 0,5—1,0 к. с. клейстера и титруютъ обратно растворомъ іода до по-

явленія синяго окрашиванія. Вѣсовое количество іода, отвѣчающее израсходованнымъ при этомъ куб. сант. $Na_2S_2O_3$, вычисляютъ на основаніи взятаго количества желѣза. 126,5 гр. J отвѣчаютъ 56 гр. Fe. Желѣзная струна содержитъ 99,6% желѣза.

VIII. Анализъ продуктовъ сухой перегонки дерева.

Метиловый спиртъ.

Опредѣленіе смолистыхъ веществъ въ спиртѣ. Качественная проба. Берутъ 1 куб. с. испытуемаго спирта, прибавляютъ 25 куб. с. дестиллированной воды и 1 куб. сант. 0,1% раствора марганцовокаліевой соли.

Если окраска жидкости, спустя нѣкоторое время, не измѣняетъ оттѣнка, то считаютъ, что замѣтныхъ слѣдовъ смолистыхъ веществъ испытуемый спиртъ не содержитъ. Послѣ подобнаго результата, конечно, количественное опредѣленіе смолистыхъ веществъ въ спиртѣ не имѣетъ мѣста.

Если же полученная окраска жидкости приметъ каштановый или желтый оттѣнокъ, то производятъ слѣдующій опытъ: въ трубку помѣщаютъ 5 к. с. испытуемаго спирта и прибавляютъ 30 — 35 куб. с. насыщенной солью и слегка подкрашенной метиловымъ фіолетомъ воды.

При подобномъ опытѣ можетъ быть два случая:

А. На поверхность жидкости не всплываетъ никакого маслянистаго слоя.

В. На поверхность жидкости всплываетъ болѣе или менѣе значительный окрашеный маслянистый слой.

А. Въ отсутствіе маслянистаго слоя надъ соленой водой.

1°. Берутъ 100 к. с. спирта, помѣщаютъ въ раздѣлительную воронку, емкостью въ литръ, прибавляютъ 60—70 к. с. сѣрнистаго углерода, 450 к. с. насыщенной солью воды и такое количество дестиллированной воды, которое бы растворило выдѣлившійся осадокъ поваренной соли. Для этой цѣли обыкновенно бываетъ достаточно прибавленіе 50 к. с. воды.

2°. Сильно встряхиваютъ раздѣлительную воронку и оставляютъ содержимое ея въ покоѣ.

3°. Сѣрнистый углеродъ сливаютъ въ раздѣлительную воронку, емкостью 300 к. с., избѣгая введенія въ послѣднюю воды.

4°. Сѣрнистымъ углеродомъ производятъ еще двѣ подобныхъ вытяжки и присоединяютъ ихъ къ первой.

5°. Послѣ этого сѣрнистый углеродъ взбалтываютъ съ такимъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты, чтобы послѣдняя, послѣ взбалтыванія, осѣла на дно раздѣлительной воронки. Обыкновенно для этой цѣли достаточно 2—3 к. с. H_2SO_4.

6°. Даютъ жидкости отстояться и спускаютъ кислоту въ стклянку, емкостью 125 к. с. Послѣ чего сѣрнистый углеродъ промываютъ еще два раза сѣрной кислотой, употребляя послѣдней по одному куб. сант., и отстоявшуюся кислоту присоединяютъ къ первой порціи.

7°. Надъ поверхностью собранной жидкости при нагрѣваніи до 60° С. пропускаютъ для удаленія сѣрнистаго углерода струю воздуха.

8°. Послѣ чего для связыванія сѣрной кислоты прибавляютъ кристаллической уксуснонатріевой соли (на 10 куб. с. сѣрной кислоты достаточно 15 гр. уксуснокислой соли) и стклянку съ содержимымъ нагрѣваютъ въ продолженіе $^1/_4$ часа на водяной банѣ, вставивъ въ пробку обратный холодильникъ въ видѣ длинной стеклянной трубки.

9°. Жидкости даютъ охладиться, прибавляютъ къ ней 100 к. с. соленой воды и переливаютъ ее въ раздѣлительную воронку, емкостью въ 300 к. с. Нижняя часть такой воронки должна быть градупрована на десятыя доли куб. сант.

10°. Содержимое воронки оставляютъ на нѣкоторое время въ покоѣ, послѣ чего жидкость спускаютъ черезъ кранъ до тѣхъ поръ, пока маслянистый слой вступитъ въ предѣлы градуированной части воронки. Отсчитываютъ число куб. сант. маслянистаго слоя. Умножая отсчитанное количество куб. сант. на 0,8, получимъ количество бутиловаго и амиловаго спирта, содержащихся въ испытуемомъ алкоголѣ.

Для опредѣленія пропиловаго алкоголя, соленую воду, содержащую этотъ спиртъ, отфильтровываютъ черезъ смоченный фильтръ для отдѣленія сѣрнистаго углерода и фильтратъ подвергаютъ дестилляціи.

Полученнымъ дестиллатомъ наполняютъ бюретку съ краномъ и изъ послѣдней капаютъ въ стаканчикъ, содержащій 1 куб. с. 0,1% раствора марганцовокаліевой соли съ 50 к. с. воды до полученія типичной окраски, похожей на красную мѣдь.

При этихъ условіяхъ для полученія подобной окраски расходуется 2,5 к. с. спирта въ 50°, содержащаго 1 ч. изопропиловаго спирта въ 100 ч. жидкости.

Типичная окраска будетъ походить на смѣсь: 20 куб. с. 0,001% раствора фуксина, 30 к. с. раствора 0,05% хромокаліевой соли и 100 к. с. дестиллированной воды.

В. Въ присутствіи маслянистаго слоя надъ поверхностью соленой воды.

1°. Берутъ 100 к. с. испытуемаго спирта, прибавляютъ 500 к. с. соленой воды и около 50 к. с. дестиллированной воды, взбалтываютъ и даютъ отстояться.

2°. Отдѣляютъ водный спиртовый растворъ отъ маслянистаго слоя.

3°. Измѣряютъ количество N к. с. нерастворимаго маслянистаго слоя.

4°. Съ воднымъ растворомъ оперируютъ, подобно предыдущему, и опредѣляютъ число куб. сант. n.

Слѣдовательно, общее количество маслянистыхъ веществъ будетъ равно $N + n.\ 08$.

Объемное опредѣленіе ацетона въ спиртѣ.

Для этого опредѣленія необходимо имѣть слѣдующіе растворы:

Нормал. $^1/_5$ растворъ іода. — Отвѣшиваютъ точно 127 гр. сублимированнаго іода и растворяютъ въ 250 гр. іодистаго калія въ дестиллированной водѣ; полученный растворъ разбавляютъ до 5 литровъ.

Нормальн. $\frac{1}{20}$ — растворъ сѣрноватисто натріевой соли. — Растворяютъ 62,025 гр. чистой $Na_2S_2O_3$, высушенной на воздухѣ, разбавляютъ до 5 литровъ дестиллированной водою и прибавляютъ 15 к. с. раствора ѣдкаго натрія.

Растворъ сѣрной кислоты. — 100 гр. сѣрной кислоты въ литрѣ воды.

Растворъ ѣдкаго натрія. — Этотъ растворъ содержитъ около 80 гр. ѣдкаго натрія въ литрѣ воды.

Крахмальный клейстеръ. — Разбалтываютъ 5 гр. крахмала въ 500 к. с. дестиллированной водѣ, кипятятъ смѣсь около часа и добавляютъ до литра соленой водой

Производство анализа.

1°. Отмѣриваютъ точно 20 к. с. метиловаго спирта, помѣщаютъ въ литровую колбу, на половину наполненную водою, дополняютъ до литра и сильно взбалтываютъ.

2°. Въ другую колбу, емкостью 250 к. с., помѣщаютъ 30 куб. с. раствора ѣдкаго натрія, предварительно испытаннаго на отсутствіе галлоидовъ помощью раствора ляписа.

3°. Прибавляютъ 20 к. с. разбавленнаго испытуемаго спирта.

4°. Вливаютъ N к. с. раствора іода (около 55 к. с.) и около десяти минутъ взбалтываютъ.

5°. Въ ту же колбу до кислой реакціи вливаютъ 30 куб. с. сѣрной кислоты.

6°. Избытокъ прибавленнаго іода оттитровываютъ растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, прибавляя послѣдней почти до полнаго обезцвѣчиванія раствора; послѣ чего вливаютъ

4—5 к. с. крахмальнаго клейстера и оканчиваютъ титрованіе при исчезновеніи синяго цвѣта.

Отмѣчаютъ количество n к. с. раствора сѣрноватистой соли, пошедшей при титрованіи. Кромѣ того, устанавливаютъ соотношеніе между растворами іода и сѣрноватистонатріевой солью, растворъ которой бываетъ обыкновенно въ 4 раза слабѣе раствора іода.

7°. Вычитая $\frac{n}{4}$ к. с. изъ N., получимъ число куб. сант. раствора іода, пошедшаго для образованія іодоформа.

Умножая эту разность на 0,6073, опредѣляемъ количество ацетона, содержащагося въ 100 ч. метиловаго спирта.

$$\left(N - \frac{n}{4}\right). 0{,}6073.$$

Для болѣе точнаго опредѣленія необходимо, чтобы $\frac{n}{4}$ было бы равнымъ около 10.

Напримѣръ:

$$N = 49{,}55 \text{ к. с.}$$
$$n = 41{,}8.$$
$$\frac{n}{4} = 10{,}45.$$

$$\left(N - \frac{n}{4}\right). 0{,}6073 = (49{,}55 - 10{,}45)\ 0{,}6073 = 39{,}10. 0{,}6073 = 23{,}74\%$$

Если растворъ ѣдкаго натрія содержитъ хлористыя соединенія, т. е. даетъ осадокъ съ растворомъ ляписа, то при опредѣленіи ацетона необходимо ввести поправку на присутствіе галлоида.

Опредѣленіе ацетона въ спиртѣ вѣсовымъ путемъ.

Въ калибрированный цилиндръ вносятъ 10 к. с. динормальнаго раствора ѣдкаго натрія и 1 к. с. испытуемаго спирта; содержимое цилиндра сильно взбалтываютъ и прибавляютъ 5 к. с. динормальнаго раствора іода, послѣ чего снова взбалтываютъ.

Къ выдѣлившемуся въ хлопьяхъ іодоформу прибавляютъ 10 к. с. свободнаго отъ спирта эфира и сильно взбалтываютъ. Спустя короткое время надъ воднымъ растворомъ іодистаго натрія выдѣляется около 9,5 к. с. эфирнаго слоя, въ растворѣ котораго находится іодоформъ.

Пипеткою берутъ точно 5 к. с. этого раствора, помѣщаютъ на взвѣшенное часовое стекло и даютъ эфиру испариться на воздухѣ, послѣ чего вносятъ часовое стекло на короткое время въ эксикаторъ и взвѣшиваютъ.

По найденному вѣсу іодоформа вычисляютъ количество ацетона въ томъ отношеніи, что 394 ч. іодоформа соотвѣтствуютъ 58 ч. ацетона.

При слоѣ эфирнаго раствора въ 9,5 к. с., (x)—найденномъ вѣсѣ іодоформа, количество ацетона (y) въ 1 к. с. спирта выразится слѣдующимъ уравненіемъ:

$$y = x \frac{58.}{394.} \frac{9{,}5.}{5.}$$

Этотъ методъ даетъ только тогда точные результаты, когда содержаніе ацетона въ спиртѣ не болѣе 1,5%. При опредѣленіи въ спиртѣ ацетона, если послѣдняго содержится болѣе 1,5%, приходится древесный спиртъ разбавлять водою.

Объемное опредѣленіе ацетона въ денатурированномъ спиртѣ.

1°. Берутъ точно пипеткою 50 к. с. денатурированнаго спирта, вливаютъ въ колбу, емкостью 500 к. с., доливаютъ до черты водою и сильно взбалтываютъ.

2°. 20 к. с. разбавленнаго раствора помѣщаютъ въ стклянку съ притертой пробкою (750 к. с. емкостью), предварительно вливъ въ послѣднюю 25 к. с. раствора ѣдкаго натрія (80 гр. NaOH въ литрѣ воды).

3°. Въ ту же стклянку прибавляютъ 250 к. с. дестиллированной воды, N к. с. $\frac{1}{5}$ нормальнаго раствора іода (около 45 к. с.) и взбалтываютъ.

4°. Содержимое стклянки оставляютъ реагировать въ продолженіе 15 минутъ при температурѣ 15 — 20° С., послѣ чего прибавляютъ 25 к. с. сѣрной кислоты, содержащей 100 гр. канцентрированной кислоты въ литрѣ воды.

5°. Прибавляютъ почти до полнаго обезцвѣчиванія раствора $^1/_{20}$ нормальнаго-сѣрноватистонатріевой соли, крахмальнаго клейстера и оканчиваютъ титрованіе при исчезновеніи синяго цвѣта.

6°. Отсчитываютъ n к. с. пошедшаго раствора $Na_2S_2O_3$.

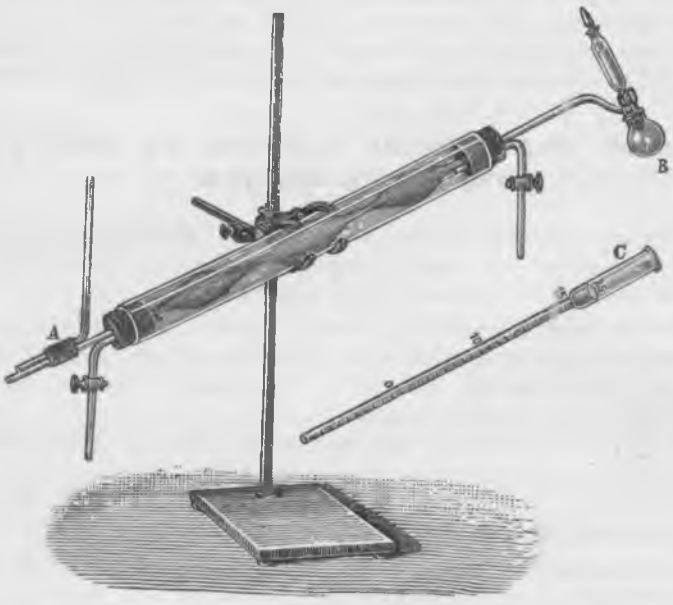
7°. Разность $\left(N - \frac{n}{4}\right)$, умноженная на 0,12146, даетъ содержаніе ацетона въ объемныхъ процентахъ.

Примѣръ:

$$N = 44{,}1.$$
$$n = 44{,}4.$$
$$N - \frac{n}{4} = 44{,}1 - \frac{44.4}{4} = 33{,}0 \text{ куб. с.}$$
$$33{,}0 \times 0{,}12146 = 4\% \text{ ацетона.}$$

Опредѣленіе метиловаго алкоголя по Krell'ю.

Испытуемый спиртъ переводятъ въ іодистый метилъ и измѣряютъ объемъ послѣдняго, по которому и судятъ о количествѣ безводнаго спирта. Это опредѣленіе производятъ въ небольшой колбочкѣ, емкостью около 100 к. с.; въ такую колбу (*B*) (черт. 48) помѣщаютъ 15 гр. іодистаго фосфора, а въ вставленную стеклянную воронку съ пробкою вливаютъ точно измѣренные 5 к. с. испытуемаго спирта. Колбу соеди-



Черт. 48.

няютъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ и выпускаютъ въ колбу по каплямъ спиртъ; послѣ чего прибавляютъ туда же 5 к. с. іодоводородной кислоты уд. в. 1,7, въ которой растворено равное количество іода. Послѣ этого соединяютъ холодильникъ помощью пробки (*A*) съ калиброванной трубкою (*c*) и начинаютъ перегонку на водяной банѣ при 80—90° С.

Дестиллата собираютъ столько, чтобы объемъ его равнялся 25 к. с.; послѣ чего оканчиваютъ перегонку, содержимое трубки (*c*) сильно взбалтываютъ и производятъ отсчетъ объема, занимаемаго слоемъ іодистаго метила.

5 к. с. чистаго метиловаго спирта даютъ 7,8 к. с. іодистаго метила.

Въ дѣйствительности послѣднее количество бываетъ значительно менѣе, ибо часть іодистаго метила растворима въ водѣ, а другая часть въ видѣ паровъ остается въ колбочкѣ (*B*).

Krell производилъ испытаніе не совсѣмъ обезвоженаго спирта и нашелъ это число = 7,2; Krämer при болѣе обезвоженномъ спиртѣ даетъ число = 7,45 к. с.

Bardy, вводя различныя поправки, опредѣляетъ истинное содержаніе метиловаго спирта.

Положимъ, что при изслѣдованіи древеснаго спирта, мы нашли число 7,23 к. с., показывающее количество получавшагося іодистаго метила; тогда $\frac{7,23.100}{7,45} = 97,05\%$ даетъ процентное содержаніе метиловаго алкоголя въ анализируемомъ древесномъ спиртѣ.

При значительномъ содержаніи въ древесномъ спиртѣ диметилацеталя, что бываетъ, однако, рѣдко, результаты подобнаго испытанія повышаются, ибо диметилацеталь подъ дѣйствіемъ вышеназванныхъ реагентовъ даетъ также іодистый метилъ.

Опредѣленіе примѣсей въ продажномъ древесномъ спиртѣ.

Необходимые приборы:

Трубка Röse, нижняя часть которой емкостью въ 50 к. с. имѣетъ вверху шарообразный резервуаръ вмѣстимостью около 200 к. с.

Средняя трубка, соединяющая нижній и верхній резервуары, раздѣлена на десятыя доли куб. сант., начиная съ 50 к. с. и до 55 к. с.

1°. Отмѣриваютъ помощью пипетки съ краномъ при $t = 15^0$ С. 50 к. с. хлороформа и помѣщаютъ послѣдній въ аппаратъ Röse.

2°. Приготовляютъ смѣсь изъ

метиловаго спирта = 25 к. с.
сѣрнистокислаго натрія, плотн. 1,35 *) — 3,8 к. с.
воды. . . . . 60 к. с.

Смѣсь охлаждаютъ до 15° С., переливаютъ ее въ приборъ, закрываютъ послѣдній пробкою, переворачиваютъ его и сильно взбалтываютъ.

Взболтанную смѣсь помѣщаютъ въ ванну 15° С. и, спустя нѣкоторое время, производятъ отсчетъ увеличенія подъема хлороформеннаго слоя.

3°. Послѣднее количество, для опредѣленія примѣсей въ спиртѣ, умножаютъ на 4.

Количество примѣсей въ древесномъ спиртѣ для точности этого способа должно быть не менѣе 5%.

---

*) Растворъ содержитъ 330 гр. SO_2 въ литрѣ воды.

Продажный сѣрнистокислый натрій, плотностью 1,35 иногда съ чистымъ метиловымъ спиртомъ, содержащимъ 25% ацетона, мѣняетъ при смѣшеніи свой объемъ. Въ виду этого существуетъ слѣдующая поправка: въ раздѣлительную воронку помѣщаютъ 100 к. с. испытуемаго бисульфита, прибавляютъ 75 к. с. воды, 50 к. с. хлороформа, взбалтываютъ и оставляютъ на нѣкоторое время въ покоѣ до раздѣленія жидкости на два слоя.

Отфильтровываютъ черезъ бумажный фильтръ 5 к. с. хлороформа, прибавляютъ къ фильтрату три капли $\frac{1}{5}$ нормальнаго раствора іода.

Содержимое пробирки сильно взбалтываютъ и наблюдаютъ за окраской хлороформа, который долженъ имѣть не измѣняющуюся розовую окраску.

При исчезновеніи окраски прибавляютъ изъ бюретки раствора ѣдкаго натрія (плотн. 1,35) до тѣхъ поръ, пока хлороформъ окрасится іодомъ.

Если для этой цѣли пошло n. к. с. NaOH., то къ литру бисульфита необходимо прибавить $n \times 10 =$ куб. с. NaOH плотностью 1,35 и для опытовъ взять слѣдующее количество реактивовъ:

метиловаго спирта 90°	25 к. с.
бисульфита съ прибавленнымъ NaOH . .	3,8 к. с.
дестиллированной воды.	60 к. с.
хлороформа	50 к. с.

При употребленіи изслѣдованнаго бисульфита, съ прибавкою раствора ѣдкаго натрія, поднятія хлороформеннаго слоя не наблюдается.

Опредѣленіе эфировъ въ спиртѣ.

1°. Въ колбу, емкостью 200 к. с., помѣщаютъ 20 к. с. испытуемаго спирта, прибавляютъ 50 к. с. полунормальнаго раствора ѣдкаго натрія и нѣсколько капель 1% спиртоваго раствора фенолфталеина.

2°. Вставляютъ въ колбу обратный холодильникъ и для разложенія эфировъ нагрѣваютъ въ продолженіе ½ часа на водяной банѣ при 100° С.

3°. Избытокъ ѣдкаго натрія оттитровываютъ полунормальнымъ растворомъ сѣрной кислоты. Разность между 50 и N к. с. даетъ количество куб. с. раствора NaOH, пошедшаго на разложеніи эфировъ.

Количество обмыливаемыхъ соединеній (вычисленіе ведутъ на уксуснометиловый эфиръ) въ 100 объемныхъ частяхъ метиловаго спирта выражается слѣдующей формулой:

$\frac{100\ (50 - N).\ 0{,}3894}{n}$, гдѣ n — количество куб. сант., взятаго для испытанія метиловаго спирта. Если количество эфировъ превышаетъ 10%, то на каждый лишній процентъ прибавляютъ 5 к. с. раствора NaOH, такъ, напр., при содержаніи 12% эфировъ необходимо взять щелочи для разложенія 60 куб. сант.

Опредѣленіе годности метиловаго спирта для денатурированія.

Для цѣлей денатурированія этиловаго спирта, древесный спиртъ, по постановленію въ Германіи отъ 21 іюля 1888 года, долженъ обладать слѣдующими свойствами: быть безцвѣтнымъ или съ слабо желтой окраской.

При перегонкѣ 100 объем. частей спирта при нормальномъ давленіи до температуры 75° С. должно отгоняться въ среднемъ 90 объемныхъ частей.

Съ водою долженъ смѣшиваться въ любыхъ отношеніяхъ безъ замѣтнаго помутнѣнія раствора.

Содержаніе ацетона не должно превышать въ немъ 30%. Опредѣленное количество древеснаго спирта должно обезцвѣчивать извѣстной концентраціи растворъ брома.

1. Окраска древеснаго спирта не должна быть темнѣе, чѣмъ растворъ 2 к. с. децинормальнаго раствора іода въ литрѣ дестиллированной воды.

2. Температура кипѣнія. 100 к. с. древеснаго спирта помѣщаютъ въ колбу, соединенную съ холодильникомъ и имѣющей вставленный въ нее вывѣренный термометръ. Колба умѣренно нагрѣвается и дестиллатъ по каплямъ стекаетъ въ градуированный пріемникъ. По достиженіи температуры перегонки 75° С., въ градуированномъ цилиндрѣ должно быть, по крайней мѣрѣ, 90 к. с. дестиллата.

Когда же атмосферное давленіе отличается отъ нормальнаго, то на каждую разность 30m/m столба ртути, вводятъ для температуры поправку въ 1° С.; такъ, напр., при 770 m/m давленія 90 к. с. дестиллата должны отогнаться до 75,3° С., напротивъ же, при 750 m/m вышеназванное количество должно перегнаться до 74,7° С.

3. Смѣшиваніе съ водою. 20 к. с. древеснаго спирта при смѣшеніи съ 40 к. с. воды должны давать безцвѣтную или слегка опаловидную жидкость.

4. Выдѣленіе ѣдкимъ натріемъ. При взбалтываніи 20 к. с. древеснаго спирта съ 40 к. с. ѣдкаго натрія, плотностью 1,3, должно выдѣлиться, по меньшей мѣрѣ, 5 к. с. древеснаго спирта.

5. Содержаніе ацетона 1 к. с. смѣси изъ 10 к. с. древеснаго спирта и 90 к. с. воды смѣшиваютъ въ цилиндрѣ

съ 10 к. с. динормальнаго раствора ѣдкаго натрія (80 гр. NaOH въ 1 литрѣ воды). Послѣ чего прибавляютъ 5 к. с. динормальнаго раствора іода (254 гр. іода въ литрѣ раствора) и снова взбалтываютъ. Выдѣлившійся іодоформъ обрабатываютъ 10 к. с. эфира, уд. в. 0,722 и сильно взбалтываютъ.

Послѣ непродолжительнаго стоянія берутъ пипеткой 5 к. с. эфирнаго слоя, помѣщаютъ на взвѣшенное часовое стекло и испаряютъ эфиръ, сперва прямо на воздухѣ, а потомъ помѣщаютъ стекло на 2 часа въ эксикаторъ съ сѣрной кислотой и взвѣшиваютъ. Привѣсъ долженъ быть не менѣе 0,070 гр.

6. Отношеніе къ брому. 100 к. с. раствора бромноватокаліевой соли и бромистаго калія (приготовленіе описано ниже) смѣшиваютъ съ 20 к. с. разбавленной сѣрной кислотой (1 объем. канцентрированной H_2SO_4 съ 3 об. воды). Къ полученной смѣси, въ растворѣ которой заключается 0,703 гр. брома, прибавляютъ изъ бюретки по каплямъ при постоянномъ помѣшиваніи древеснаго спирта до полнаго обезцвѣчиванія жидкости. Обезцвѣчиваніе должно наступить послѣ прибавленія не болѣе 30 куб. с. и не менѣе 20 к. с. древеснаго спирта. Это опредѣленіе необходимо производить при сильномъ дневномъ свѣтѣ.

Это отношеніе къ брому указываетъ на содержаніе въ древесномъ спиртѣ 3—4% аллиловаго спирта.

Для подобнаго опредѣленія служитъ растворъ бромистыхъ солей, приготовляемый слѣдующимъ образомъ: высушенные въ продолженіе 2-хъ часовъ при 100° С. и охлажденные въ эксикаторѣ бромноватокаліевая соль и бромистый калій отвѣшиваются: первая въ количествѣ 2,447 гр., а вторей — 8,719 гр. Предварительно эти соли испытываются на чистоту. Отвѣшенныя соли растворяютъ въ водѣ и доводятъ объемъ до 1000 куб. с.

Уксусная кислота.

Качественное испытаніе на уксусную кислоту производится послѣ предварительнаго перевода ея въ уксуснокислую соль, при помощи углекислаго натрія.

Изъ концентрированнаго раствора уксуснокислой соли азотносеребряная соль даетъ бѣлый осадокъ микроскопическихъ игольчатыхъ кристалловъ, хорошо растворяющихся въ горячей водѣ и азотной кислотѣ.

Въ слабыхъ разбавленныхъ растворахъ и кислыхъ растворъ азотно серебряной соли не производитъ подобнаго осадка. Въ нейтральномъ растворѣ уксуснокислыхъ солей хлорное желѣзо даетъ на холоду краснобурое окрашиваніе.

При нагрѣваніи полученнаго раствора, средняя уксусножелѣзная соль разлагается съ выдѣленіемъ основной уксусножелѣзной соли въ видѣ желто-бураго осадка.

Уксуснокислая соль при смѣшеніи съ крѣпкой сѣрной кислотой и обыкновеннымъ спиртомъ образуетъ при нагрѣваніи уксусноэтиловый эфиръ съ характернымъ запахомъ.

Сухія уксуснокислыя соли съ мышьяковистой кислотою даютъ при нагрѣваніи, такъ называемую, окись какодила съ сильнымъ непріятнымъ запахомъ.

Количественное опредѣленіе уксусной кислоты.

При опредѣленіи крѣпости уксусной кислоты весьма хорошимъ средствомъ служатъ различныя эфирныя масла; такъ, напр., лимонное масло становится растворимымъ въ укусной кислотѣ, когда послѣдняя содержитъ не болѣе 2% воды, гвоздичное масло растворяется въ уксусной кислотѣ, содержащей не болѣе 10% воды и т. д.

Для болѣе точнаго технической опредѣленія количества уксусной кислоты въ древесномъ уксусѣ служитъ весьма простой аппаратъ „ацетометръ“ Отто. Этотъ аппаратъ состоитъ изъ небольшой колибрированной трубки, запаянной съ одного конца (черт. 49). На стѣнкѣ этой трубки нанесено нѣсколько дѣленій; до черты (*a*) точно вмѣщается 1 куб. с. воды; отъ (*a*) до (*b*)— 10 к. с воды; остальная часть трубки раздѣлена на куб. сант. и части его. При испытаніи наливаютъ до черты (*a*) лакмусовой тинктуры, потомъ до черты (*b*) испытуемаго уксуса, который лакмусомъ окрашивается въ красный цвѣтъ, и, наконецъ, мало по малу раствора амміака до тѣхъ поръ, пока жидкость приметъ фіолетовый оттѣнокъ. Эту прибавку нужно вести осторожно при тщательномъ взбалтываніи всей жидкости. Крѣпкость раствора амміака устанавливаютъ такимъ образомъ, что прибавка 1 к. с. его соотвѣтствуетъ содержанію 1% уксусной кислоты въ испытуемомъ растворѣ. Содержаніе амміака въ литрѣ раствора должно быть=28,33 гр.

Черт. 49.

Для жидкостей, содержащихъ болѣе 12% уксусной кислоты, можно примѣнять тотъ же приборъ, разбавляя испытуемую кислоту въ 2,3 и т. д. раза водою въ зависимости отъ ея крѣпости.

Болѣе же точный способъ опредѣленія содержанія уксусной кислоты въ растворѣ состоитъ въ примѣненіи обыкновеннаго объемнаго метода, употребляя для этой цѣли бюретку. Вмѣсто раствора амміака можно примѣнять растворъ

ѣдкаго натрія, а вмѣсто лакмуса—растворъ розолевой кислоты или фенолфталеина (1 ч. на 500 ч. спирта).

Кромѣ этихъ способовъ, примѣняютъ, но весьма рѣдко, способъ опредѣленія уксусной кислоты по количеству выдѣлившейся углекислоты изъ какой-нибудь углекислой соли.

Уксуснокислыя соли.

Качество уксуснокислыхъ солей зависитъ отъ содержанія въ нихъ уксусной кислоты; чѣмъ это количество ближе подходитъ къ количеству уксусной кислоты, содержащейся въ химически-чистой соли, тѣмъ лучше по качествамъ анализируемая соль.

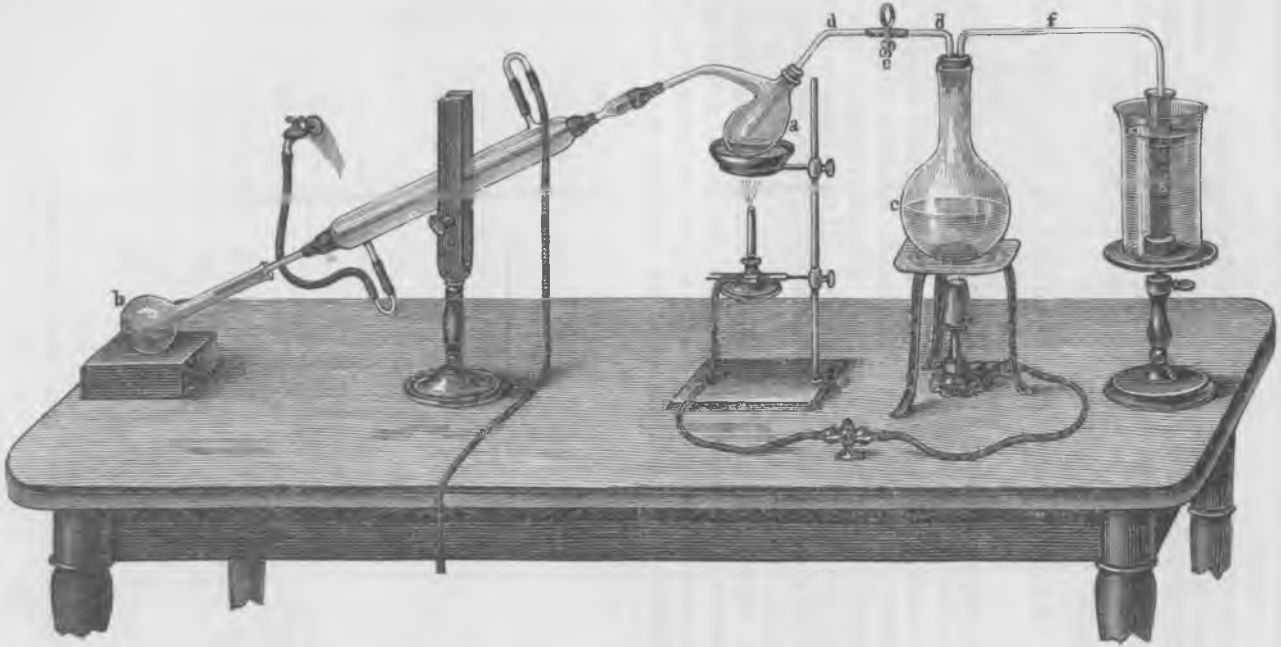
Опредѣленіе уксусной кислоты въ соляхъ. Отвѣшиваютъ около 5 гр. уксуснокальціевой или натріевой соли и помѣщаютъ въ небольшую реторту (*a*) (черт. 50) вмѣстѣ съ 50 к. с. фосфорной кислоты (не содержащей азотной кислоты) и 50 к. с. воды. Реторту помѣщаютъ на песчаную баню и соединяютъ ее съ холодильникомъ, конецъ котораго вставляютъ въ колбу (*b*) съ мѣткою въ 500 к. с.

Съ другой стороны ту же реторту соединяютъ помощью трубки (*d*) съ колбою (*c*), въ которой кипятятъ воду.

Въ свою очередь колба (*c*) соединяется съ предохранителемъ помощью трубки (*f*). Послѣдній состоитъ изъ стекляннаго цилиндра (*g*), наполненнаго ртутью, въ которую погружается изогнутая трубка (*f*).

Перегонку уксусной кислоты ведутъ въ парахъ воды и производятъ ее до тѣхъ поръ, пока перестанетъ выдѣляться дестиллатъ съ кислой реакціей. По окончаніи гонки въ колбу (*b*) до черты наливаютъ воды и опредѣляютъ въ дестиллатѣ содержаніе уксусной кислоты обычнымъ титрованіемъ щелочью. Такъ какъ уксуснокислыя соли почти всегда сопровождаются солями масляной и пропіоновой кислотъ, которыя также переходятъ въ дестиллатъ и тѣмъ самымъ увеличиваютъ истинное содержаніе уксусной кислоты, то поэтому для болѣе точнаго опредѣленія уксусной кислоты необходимо ввести нѣкоторую поправку, т. е. исключить количество масляной и пропіоновой кислотъ.

Для подобнаго опредѣленія этихъ кислотъ поступаютъ также, какъ описано ранѣе. Собранный дестиллатъ нейтрализуютъ баритомъ и полученныя баріевыя соли выпариваютъ до суха. Сухой остатокъ кипятятъ съ 800 гр. абсолютнаго спирта, въ которомъ растворяется пропіоново и маслянно баріевыя соли; уксусно баріевая же соль растворима въ такомъ спиртѣ плохо, такъ въ 100 гр. спирта растворяется только 0,0284 гр. соли.



Черт. 50.

Послѣ охлажденія растворъ отфильтровываютъ отъ уксуснобаріевой соли и изъ фильтрата выпариваніемъ удаляютъ спиртъ.

Количество растворимыхъ баріевыхъ солей опредѣляютъ помощью осажденія сѣрной кислотой. Изъ вѣса найденнаго сѣрнокислаго барія вычитаютъ 0,2072 гр., что соотвѣтствуетъ количеству уксуснокислаго барія, перешедшаго въ растворъ 800 гр. спирта. Послѣ чего уже ведутъ разсчетъ на уксуснокальціевую соль.

Опредѣленіе уксусной кислоты въ свинцовыхъ соляхъ.

Для опредѣленія уксусной кислоты въ свинцовомъ сахарѣ или уксусѣ смѣшиваютъ растворъ соли съ опредѣленнымъ количествомъ титрованнаго раствора ѣдкаго натрія и оттитровываютъ избытокъ прибавленной щелочи титрованнымъ растворомъ уксусной кислоты. Индикаторомъ при этомъ служитъ растворъ фенолфталеина. Изъ этихъ опредѣленій весьма легко вычислить количество уксусной кислоты, соединенной съ свинцомъ.

При опредѣленіи уксусной кислоты въ свинцовомъ уксусѣ прибавляютъ сперва титрованной уксусной кислоты до появленія кислой реакціи, а потомъ уже поступаютъ, подобно опредѣленію уксусной кислоты въ свинцовомъ сахарѣ.

IX ПРИЛОЖЕНІЯ.

Наблюденія, произведенныя на учебномъ смолокуренномъ заводѣ Красноуфимскаго промышленнаго училища.

Таблица I. Первичная гонка въ казанѣ (липовыя дрова.)

6—7-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено въ казанъ дровъ въ пудахъ.	Плотность дестиллата при 20° С.	Кислотность дестиллата въ %.	Скорость струи дестиллата въ ведрахъ въ 1 ч.	Расходъ дровъ на топливо въ пудахъ.	Продолжительн. гонки.	Количество смолы въ ведрахъ.	Количество подсмольной воды въ ведрахъ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
утра. 11 ч.	—	—	—	—	3,00	—	—	—	
12	—	—	—	—	2,00	—	—	—	Огонь подъ казаномъ разведенъ въ 11 ч. у. Въ 1 ч. дня изъ холодильника показался газъ, а въ 4½ часа дня струя дестиллата.
1	—	—	—	—	1,62	—	—	—	
2	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
3	—	—	—	—	1,75	—	—	—	
4	—	—	—	—	1,50	—	—	—	
5	1,006	3,16	0,70	—	—	—	—	—	Въ 7 ч. веч. выдѣляющійся изъ казана подъ топку газъ воспламенился.
6	1,013	7,23	1,15	1,50	—	—	—	—	
7	1,038	13,75	3,75	1,50	—	—	—	—	
8	1,040	15,50	3,00	—	—	—	—	—	Въ 7½ час. ут. горѣніе газа прекратилось.
9	1,032	15,50	1,66	0,87	—	—	—	—	
10	1,034	16,28	1,36	1,50	—	—	—	—	
11	1,036	17,79	2,50	1,50	—	—	—	—	Средняя плотность подсмольной воды 1,035; кислотность ея 15,6%.
12	1,036	18,54	3,00	—	—	—	—	—	
1	1,035	19,00	3,00	—	—	—	—	—	
2	1,035	18,39	1,66	—	—	—	—	—	Общій расходъ березовыхъ дровъ (сырыхъ) на топку казана 25,24 пуд.
3	1,037	18,09	1,15	1,50	—	—	—	—	
4	1,037	18,09	1,50	0,75	—	—	—	—	
5	1,036	17,49	1,50	0,75	—	—	—	—	Дрова воздушно-сухія *).
6	1,026	16,88	2,14	—	—	—	—	—	
7	1,018	12,04	0,50	1,50	—	—	—	—	
8	—	—	—	—	2,00	—	—	—	

52,5 пуда или 1,04 обыкновенной сажени (длина полѣна=1 арш.).

21 часъ.

около 4,8 ведеръ, уд. в. 1,1.

около 26,2 ведеръ.

Получено: подсмольной воды . . . . . 38,6% отъ вѣса дровъ
смолы „ . . . . . 7,5% „ „ „
угля „ . . . . около 30% „ „ „

*) Подъ именемъ „воздушно-сухія дрова" разумѣемъ дрова, употребляемыя по срубкѣ черезъ годъ и болѣе

Таблица II.

Наблюденія надъ холодильникомъ казана.

5 — 7-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Скорость струи дестиллата въ ведрахъ въ 1 ч.	Температ. дестиллата С.	Расходъ воды въ 1 часъ ведеръ.	Температура входящ. воды С.	Температура выходящ. воды С.	ПРИМѢЧАНІЯ.
вечера.						
5 ч.	0,70	18	—	—	—	Поверхность око
6	1,15	19	—	—	—	ло 3-хъ □ метръ, при
7	3,75	40	—	—	63°	толщинѣ мѣдныхъ
8	3,00	29	отъ	отъ	—	трубъ = 0,75 m/m.
9	1,66	20	15 до 20	8—10°	—	
10	1,96	17	—	—	—	
11	2,50	18	—	—	—	
12	3,00	28	—	—	49°	
1	3,00	29	—	—	60°	
2	1,66	25	отъ	отъ	63°	
3	1,15	19	15 до 20	8—10°	63°	
4	1,50	17	—	—	62°	
5	1,50	18	—	—	59°	
6	2,14	23	—	—	58°	
7	0,50	17	—	—	56°	
Въ средн.	1,5 ведра.	22,5° С.	20	10° С.	60° С.	

Таблица III.

Первичная гонка въ казанѣ (липовыя дрова).

9 — 10-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено въ казанъ дровъ въ пудахъ.	Плотность дестиллата при 20° С.	Кислотность дестиллата въ %.	Скорость струи дестиллата въ ведрахъ въ 1 ч.	Расходъ дровъ на топливо въ пудахъ.	Продолжительность гонки въ часахъ.	Количество смолы въ ведрахъ.	Количество подсмольной воды въ ведрахъ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
утра. 12 ч.	53,00	—	—	—	—	25	4,84	28,16	
1	—	—	—	—	3,0	—	—	—	Огонь подъ казаномъ разведенъ въ 12 час. утра.
2	—	—	—	—	2,0	—	—	—	
3	—	—	—	—	1,5	—	—	—	Струя дестиллата показалась въ 4 час. дня.
4	—	—	—	0,33	1,5	—	—	—	
5	—	1,006	3,07	1,15	0,5	—	—	—	Въ 10 час. вечера выдѣляющійся газъ воспламенился, а въ 10½ час. утра горѣніе газа прекратилось.
6	—	1,008	3,86	1,15	1,0	—	—	—	
7	—	1,010	5,36	1,15	1,5	—	—	—	
8	—	1,018	9,50	1,36	1,0	—	—	—	
9	—	1,021	11,85	1,50	1,0	—	—	—	Смола липовыхъ дровъ имѣетъ плотность 1,1 при 20° С.
10	—	1,030	15,08	1,85	0,62	—	—	—	
11	—	1,040	16,58	3,00	0,87	—	—	—	
12	—	1,040	18,09	3,00	—	—	—	—	Дрова воздушно-сухія.
1	—	1,040	17,49	2,50	—	—	—	—	
2	—	1,035	18,09	1,50	1,0	—	—	—	Расходъ дровъ на топливо около 21 пуд. сырыхъ березовыхъ.
3	—	1,035	18,09	1,07	1,0	—	—	—	
4	—	1,040	19,60	2,14	1,0	—	—	—	
5	—	1,050	20,50	3,00	0,5	—	—	—	**Получено:** подсмольной воды 41,1% отъ вѣса дровъ.
6	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	—	1,052	19,90	3,00	—	—	—	—	
8	—	1,045	18,60	2,50	—	—	—	—	смолы. . . 7,5%, угля около. 30%.
9	—	1,038	16,58	2,14	0,5	—	—	—	
10	—	1,038	15,08	2,14	1,0	—	—	—	
11	—	1,035	—	1,36	1,25	—	—	—	
12	—	1,035	14,74	—	0,5	—	—	—	

Таблица IV.

Наблюденія надъ холодильникомъ казана.

9—10-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Скорость струи дестиллата въ ведрахъ въ 1 ч.	Температура дестиллата, ° С.	Расходъ воды въ 1 часъ ведеръ.	Температура входящ. воды ° С.	Температура выходящ. воды ° С.	ПРИМѢЧАНІЯ.
утра.						
4 ч.	0,33	21,0	—	—	—	
5	1,15	23,0	—	—	51	
6	1,15	22,0	—	—	51	
7	1,15	18,5	—	—	51	
8	1,36	16,0	30	10	—	
9	1,50	17,5	27	—	46	
10	1,85	18,0	24	—	45	
11	3,00	23,5	42	—	46	
12	3,00	31,8	40	—	49	
1	2,50	27,2	40	—	47	
2	1,50	17,0	25	—	43	
3	1,07	17,3	20	—	52	
4	2,14	18,0	—	—	32	
5	3,00	30,0	30	—	—	
6	—	—	—	—	40	
7	3,00	40,0	30	—	41	
8	2,50	27,0	30	—	41	
9	2,14	21,0	30	—	33	
10	2,14	20,0	15	—	30	
11	1.36	19,0	15	—	40	
Въ средн. .	1,88	22,4	28,4	10	43,4	

Таблица V.

Вторичная гонка подсмольной воды паромъ

10-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Подсмольная вода.			Скорость вытекающ. струи въ ведрахъ въ 1 ч.	Перегн. подсмол. вода.		Древесный спиртъ.		ПРИМѢЧАНІЕ.
	Загружено въ кубъ ведеръ.	Плотность при 20° С.	Кислотность въ %		Плотность при 20° С.	Кислотн. %	Плотность при 20° С.	Ведеръ.	
утра.									
11 ч.	45	1,035	15 6	2,5	—	—	0,940	5	Нагрѣваніе паромъ началось въ 10 ч. утра; первая струя дестиллата показал. въ 10 час. 50 мин.
12	—	—	—	2,1	—	6,39	0,960	—	
1	—	—	—	4,0	—	8,89	—	—	
2	—	—	—	4,0	1,017	10,37	—	—	Изъ 5 ведеръ отогнаннаго спирта отстаивается около 1/2 ведра маслянистыхъ веществъ уд. в. = 0,885 при 20° С.
3	—	—	—	4,0	1,018	10,79	—	—	
4	—	—	—	5,0	1,019	11,15	—	—	
5	—	—	—	6,0	1,021	12,24	—	—	Продолжительность тонки 10 ч. 40 мин.
6	—	—	—	6,0	1,022	13,69	—	—	
7	—	—	—	5,0	1,028	17,04	—	—	
8	—	—	—	3,0	1,038	24,48	—	—	
9	—	—	—	1,0	1,044	29,85	—	—	

Въ среднемъ получено:

1) Спирта 4,5 ведра въ 26°/о.

2) кислоты.

а) въ спиртѣ 4 1/2 ведра — 4,1°/о.

б) въ водѣ 33 ведра — 13°/о.

3) остатокъ въ кубѣ 7 ведеръ.

Таблица VI.

Первичная гонка въ казанѣ (липовыя дрова).

11—12 Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено дровъ въ казанъ пудовъ.	Плотность дестиллата при 20° С.	Кислотность дестиллата въ %.	Скорость струи дестиллата въ ведрахъ въ 1 ч.	Расходъ дровъ на топливо въ пудахъ.	Продолжительность гонки часовъ.	Количество смолы въ ведрахъ.	Количество подсмольной воды въ ведрахъ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
дня.									
2 ч	59	—	—	—	3,00	23,5	5,38	31,62	
3	—	—	—	—	1,50	—	—	—	Огонь подъ казаномъ разведенъ въ 1 ч. дня.
4	—	—	—	—	1,75	—	—	—	
5	—	1,003	1,5	0,83	1,75	—	—	—	Струя дестиллата показалась въ 4 ч. 20 мин. Въ 10 ч. 15 м. вечера выдѣляющійся газъ воспламенился.
6	—	1,010	4,5	1,00	1,75	—	—	—	
7	—	1,012	6,6	1,36	1,25	—	—	—	
8	—	1,013	6,6	1,50	1,50	—	—	—	
9	—	1,021	11,1	1,50	0,62	—	—	—	
10	—	1,030	14,1	2,14	0,62	—	—	—	Дрова воздушно-сухія. Расходъ березовыхъ сырыхъ дровъ на топливо около 20 пуд.
11	—	1,033	15,9	2,14	0,25	—	—	—	
12	—	1,033	16,8	1,25	—	—	—	—	
1	—	1,033	17,4	1,36	1,00	—	—	—	
2	—	1,036	19,2	2,50	0,80	—	—	—	
3	—	1,040	19,2	2,50	0,75	—	—	—	
4	—	1,042	18,6	3,00	—	—	—	—	
5	—	1,042	18,3	2,14	—	—	—	—	
6	—	1,043	—	1,50	0,87	—	—	—	
7	—	1,045	20,5	1,50	1,00	—	—	—	
8	—	1,049	19,8	2,14	0,62	—	—	—	
9	—	1,049	16,5	3,00	0,37	—	—	—	
10	—	1,050	13,2	3,00	0,62	—	—	—	
11	—	1,042	—	2,50	—	—	—	—	
12	—	—	—	—	—	—	—	—	
1	—	—	—	—	—	—	—	—	

Получено: подсмольной воды 41, 5% отъ вѣса дровъ.
смолы „ около 8%.

Таблица VII.

Вторичная гонка подсмольной воды паромъ.

12-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Подсмольная вода.			Скорость вытекающ. струи въ ведрахъ въ 1 ч.	Перегнанная подсм. вода.		Древесный спиртъ.		ПРИМѢЧАНІЯ.
	Загружено въ кубъ ведеръ.	Плотность при 20° С.	Кислотность въ %.		Плотность при 20° С.	Кислотность въ %.	Плотность при 20° С.	Ведеръ.	
утра.									Загружено въ кубъ подсмольной воды 41 ведр. кр. 14.7% и остатки отъ перегонки 10 іюля 7 ведеръ. Получено 6 ведеръ спирта, изъ которыхъ 0,75 в. маслянистыхъ веществъ. Общая крѣпость спирта 0,977, что соотвѣтствуетъ содержанію 25%. Содержаніе кислоты въ спиртѣ = 5,2%. Перегнанной подсмольной воды получено 27 ведеръ, остатокъ въ кубѣ = 14 ведер., изъ которыхъ промывкою водою получено подсмольн. воды: 10 вед. съ 18% кис. 4 вед. съ 11,07% „ и 10 ведеръ смолы, уд. в. 1,1.
9	48	1,030	14,7	—	—	—	—	6	
10	—	—	—	2,25	—	—	0,955	—	
11	—	—	—	2,25	—	—	0,956	—	
12	—	—	—	2,25	—	—	0,958	—	
1	—	—	—	5,00	1,020	9,9	—	—	
2	—	—	—	5,00	1,020	10,5	—	—	
3	—	—	—	5,00	1,020	12,3	—	—	
4	—	—	—	4,50	1,024	14,5	—	—	
5	—	—	—	3,50	1,030	15,8	—	—	
6	—	—	—	2,50	1,032	18,3	—	—	
7	—	—	—	2,00	1,037	21,6	—	—	
8	—	—	—	0,50	1,039	23,6	—	—	

Нагрѣваніе куба начато въ 8 ч. 15 мин. утра.
Первая струя дестиллата показалась въ 9 час. 50 мин. утра.
Отгонка спирта окончена въ 12 час. 30 мин. дня.
Вся гонка продолжалась 13 часовъ.

Таблица VIII.

Первичная гонка въ казанѣ (липовыхъ дровъ).

13—14-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено дровъ въ казанъ, пудовъ.	Плотность дестиллата при 20° С.	Кислотность дестиллата въ %.	Скорость струи дестиллата въ ведрахъ въ 1 ч.	Расходъ дровъ на топливо въ пудахъ.	Продолжительность гонки час.	Количество смолы, въ ведрахъ.	Количество подсмольной воды въ ведрахъ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
12	60	—	—	—	—	24	5,47	32,53	
1	—	—	—	—	3,00	—	—	—	Огонь подъ казаномъ разведенъ въ 12 ч. 10 м. дня. Въ 7 час. веч. выдѣляющійся газъ воспламенился.
2	—	—	—	—	3,00	—	—	—	
3	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
4	—	1,009	3,3	1,66	2,50	—	—	—	
5	—	1,012	6,0	1,50	2,00	—	—	—	Дрова воздушносухія.
6	—	1,016	7,8	1,87	1,25	—	—	—	
7	—	1,025	12,9	2,50	1,00	—	—	—	Расходъ березовыхъ сырыхъ дровъ на топливо около 23 пудовъ.
8	—	1,028	14,1	2,14	0,50	—	—	—	
9	—	1,029	15,9	1,66	0,62	—	—	—	
10	—	1,030	15,9	1,50	0,50	—	—	—	
11	—	1,032	16,2	1,15	0,50	—	—	—	
12	—	1,033	16,9	1,50	1,00	—	—	—	
1	—	1,038	19,3	2,50	1,00	—	—	—	
2	—	1,056	20,1	3,00	—	—	—	—	
3	—	1,047	19,9	2,50	—	—	—	—	
4	—	1,047	20,3	1,87	0,50	—	—	—	
5	—	1,047	20,4	1,25	0,37	—	—	—	
6	—	1,053	21,9	1,87	0,62	—	—	—	
7	—	1,051	21,0	2,50	0,25	—	—	—	
8	—	1,048	19,8	2,50	0,37	—	—	—	
9	—	1,045	18,6	2,50	0,62	—	—	—	
10	—	1,039	12,1	1,87	1,37	—	—	—	

Получено: подсмольн. воды 42, 1% отъ вѣса дровъ. смолы около 8%.

Таблица IX.

Вторичная гонка подсмольной воды паромъ.

14-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Подсмольная вода. Загружено въ кубъ, ведеръ.	Подсмольная вода. Плотность при 20° С.	Подсмольная вода. Кислотн. въ %.	Скорость вытекающей струи въ 1 ч. ведеръ.	Перегн. подсмольн. вода. Плотность при 20° С.	Перегн. подсмольн. вода. Кислотн. въ %.	Древесный спиртъ. Плотность при 20° С.	Древесный спиртъ. Ведеръ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
9	50	1,048	15,6	2,00	—	—	0,975	5,50	Загружено въ кубъ: 40 ведеръ подсмольной воды, уд. вѣсъ 1,036 съ содержаніемъ 15,0% кислоты и 10 вед. воды, удѣльн. вѣсъ 1.096 съ содержаніемъ 18,0% кислоты, полученной послѣ промывки смолы.
10	—	—	—	2,00	—	—	0,985	—	
11	—	—	—	5,00	1,012	10,2	—	—	
12	—	—	—	5,50	1,020	11,2	—	—	
1	—	—	—	5,50	1,022	12,1	—	—	
2	—	—	—	4,00	1,022	13,2	—	—	
3	—	—	—	4,00	1,025	15,2	—	—	
4	—	—	—	4,00	1,029	18,9	—	—	Нагрѣваніе куба началось въ 7 ч. у.
5	—	—	—	3,00	1,036	24,9	—	—	Въ 8¼ появилась струя дестиллата.
6	—	—	—	1,00	1,046	30,5	—	—	
7	—	—	—	0,50	—	—	—	—	Въ 7 ч. 20 м. веч. гонка окончена.

Получено: 5 ведеръ спирта, уд. в. 0,976, что сост. 26%,
кислотность спирта 6%
0,5 ведра маслянист. веществъ.

При вторичной перегонкѣ подсмольной воды потеря въ уксусной кислотѣ около 16%, считая отъ общей кислотности неперегнанной подсмольной воды.

Таблица X.

Первичная гонка въ казанѣ (липовыя и березовыя дрова).

16 — 17-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено дровъ въ казанъ, пуд.	Плотность дестиллата при 20° С.	Кислотность дестиллата въ %.	Скорость струи дестиллата въ вед. въ 1 часъ.	Расходъ дровъ на топливо въ пудахъ.	Продолжительн. гонки, часовъ.	Количество смолы въ ведрахъ.	Количество подсмольи воды въ ведрахъ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
12	60	—	—	—	—	—	5,47	32,53	
1	—	—	—	—	2,00	—	—	—	Загружено дровъ: 34,5 пуд. липовыхъ возд.-сух. 25,5 пуд. берез. сырыхъ *).
2	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
3	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
4	—	—	—	—	2,00	—	—	—	Огонь подъ казаномъ разведенъ въ 12 ч. 15 м. дня. Первая струя дестиллата показалась въ 5 ч. дня.
5	—	—	—	—	0,62	—	—	—	
6	—	,005	1,35	1,50	0,75	—	—	—	
7	—	1,005	1,89	1,50	0,62	—	—	—	
8	—	1,008	3,24	1,85	0,62	—	—	—	Расходъ дровъ (сырыхъ березовыхъ) на топливо 18,36 пуд.
9	—	1,020	7,02	1,85	0,75	—	—	—	
10	—	1,023	9,72	1,85	0,50	—	—	—	
11	—	1,026	12,42	1,85	1,00	—	—	—	
12	—	1,029	14,04	1,85	0,75	—	—	—	
1	—	1,031	16,74	2,14	0,50	—	—	—	
2	—	1,033	16,74	1,85	0,25	—	—	—	
3	—	1,034	16,80	1,36	0,75	—	—	—	
4	—	1,036	17,80	1,25	0,75	—	—	—	
5	—	1,041	19,71	1,85	1,00	—	—	—	
6	—	1,049	19,80	2,50	0,50	—	—	—	
7	—	1,055	20,41	3,00	—	—	—	—	
8	—	1,063	19,44	3,00	—	—	—	—	
9	—	1,060	—	2,14	1,00	—	—	—	
10	—	1,056	18,90	2,14	—	—	—	—	

Общее колич. дестиллата 38 ведеръ, кислотн. около 13, 5% что составитъ около 49.0% отъ вѣса дровъ.

*) Подъ именемъ „сырыхъ березовыхъ дровъ“ употребляли дрова по срубкѣ черезъ 5—6 мѣсяцевъ.

Таблица XI.

Первичная гонка въ казанѣ (ольховыя и березовыя дрова).

20 — 21-го Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено дровъ въ казанъ.	Плотность дистиллата при 20° С.	Кислотность дистиллата въ %.	Скорость струи дистиллата въ ведрахъ, въ 1 часъ.	Расходъ дровъ на топливо въ пуд	Продолжительность гонки, въ часахъ.	Количество смолы, въ ведрахъ.	Количество подсмольной воды, ведеръ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
ч. м.									
1 30	62,5	—	—	—	3,00	27	4.01	35.99	
2 30	—	—	—	—	2.00	—	—	—	
3 30	—	—	—	—	2,00	—	—	—	Загружено дровъ: 39 пуд. ольховыхъ сырыхъ. 23,5 пуд. березовыхъ сырыхъ.
4 30	—	—	—	—	1.50	—	—	—	
5 30	—	—	—	—	1,00	—	—	—	
6 30	—	1,005	2,70	2,50	2.00	—	—	—	Огонь подъ казаномъ разведенъ въ 12 ч. 30 м. дня. Въ 4 ч. 30 м. дня показалась первая струя дестиллата. Въ 8 ч. 40 м. дня. выдѣляющійся газъ воспламенился.
7 30	—	1,011	5,40	2,50	1,67	—	—	—	
8 30	—	1,020	9,45	3,00	0.62	—	—	—	
9 30	—	1,021	9,72	2,50	0,62	—	—	—	
10 30	—	1,025	11,07	2,50	0,62	—	—	—	
10 30	—	1,028	12.42	2,50	0,62	—	—	—	
11 30	—	1,028	13,50	2,50	0,37	—	—	—	
12 30	—	1.028	14,04	2,30	0,12	—	—	—	Расходъ дровъ (березовыхъ сырыхъ) на топливо 21,13 пуд.
1 30	—	1,029	14,31	1.50	—	—	—	—	
2 30	—	1,030	14,58	1,50	1,00	—	—	—	
3 30	—	1,031	14,58	1,50	0.25	—	—	—	
4 30	—	1,034	15,19	1,66	1.00	—	—	—	
5 30	—	1,042	16,20	2.50	1,00	—	—	—	
6 30	—	1,046	16.82	1,87	—	—	—	—	
7 30	—	1,042	—	1.87	—	—	—	—	
8 30	—	1.038	14.25	3,00	0,37	—	—	—	
9 30	—	1,027	10.80	1,25	0,37	—	—	—	
10 30	—	1,023	8,64	1,00	0,25	—	—	—	
11 30	—	1.017	6,55	0,67	0.25	—	—	—	
12 30	—	1,012	5,13	0,44	0,50	—	—	—	

Общее количество дестиллата 40 ведеръ, съ кислотностью 10,4%, что составляетъ около 49,6% отъ вѣса дровъ.

Таблица XII.

Первичная гонка въ казанѣ (ольховыя дрова сырыя).

18 — 19-го Іюля 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено дровъ въ казанѣ, пудовъ.	Плотность дестиллата при 20° Ц.	Кислотность дестиллата въ %.	Скорость струи въ ведр., въ 1 часъ.	Расходъ дровъ на топливо, въ пуд.	Продолжительность гонки, часовъ.	Количест. смолы, въ ведрахъ.	Количество подсмольной воды, въ ведрахъ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
ч. м.									
12 40	62	—	—	—	3.00	23	4,00	34,00	
2	—	—	—	—	—	—	—	—	Огонь разведенъ подъ казаномъ въ 12 ч. 40 м. дня.
3	—	—	—	—	1,25	—	—	—	
4	—	—	—	—	1.00	—	—	—	Струя дестиллата показалась въ 4 ч. 20 м. дня.
4 30	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	—	1,003	1.08	1.50	2,00	—	—	—	Выдѣляющійся газъ воспламенился подъ казаномъ 5 ч. 45 м. дня.
6	—	1,010	3.24	2,50	1,00	—	—	—	
7	—	1,012	5,94	3,00	0.37	—	—	—	
8	—	1.020	7.56	3.00	—	—	—	—	Расходъ березовыхъ сыр. дровъ на топливо около 17 пудовъ.
9	—	1,021	8,10	3,00	—	—	—	—	
10	—	1,020	8,10	2,14	0.25	—	—	—	
11	—	1.028	10,80	2.50	1.25	—	—	—	
12	—	—	12,69	1,54	—	—	—	—	
1	—	1,029	12,69	2,14	—	—	—	—	
2	—	1,027	12,69	1.50	0.50	—	—	—	
3	—	1,029	13,23	1,50	0,75	—	—	—	
4	—	1.032	14,58	1,50	0,75	—	—	—	
5	—	1,039	15,12	2,14	0,75	—	—	—	
6	—	1,043	15,66	2.14	1.00	—	—	—	
7	—	1,049	15,66	2.50	0.50	—	—	—	
8	—	1,043	14.85	1.87	0,50	—	—	—	
9	—	1,042	13,23	1.87	0,65	—	—	—	
10	—	1,034	11.07	1,54	0,50	—	—	—	
11	—	1,020	5,94	0,53	0,75	—	—	—	

Получено дестиллата 38 ведеръ, уд. в. 1,020 съ содержаніемъ около 8% кислоты, что составитъ около 47,4% отъ вѣса дровъ.

Таблица XIII.

Первичная гонка въ казанѣ (березовыхъ искусств. высуш.) дровъ.

20—21 Іюня 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено дровъ въ казанѣ, пудовъ.	Плотность дестиллата при 20° Ц.	Кислотность дестиллата въ %.	Скорость струи въ ведрахъ, въ 1 ч	Расходъ дровъ на топливо, въ пуд.	Продолжительность гонки, часовъ.	Количест. смолы, въ ведрахъ.	Количество подсмольной воды, въ ведрахъ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
11	73	—	—	—	6.00	26	—	—	
12	—	—	—	—	—	—	—	—	Огонь подъ казаномъ разведенъ въ 11 часовъ утра. Въ 4 ч. дня показалась первая струя дестиллата.
1	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	—	—	—	—	2.00	—	—	—	
4	—	1.002	1,08	—	—	—	—	—	Выдѣляющійся газъ воспламенился въ 7 час веч.
5	—	1,006	2,70	1.00	—	—	—	—	
6	—	1,007	4,32	1.15	2.00	—	—	—	Гонка окончилась въ 1 ч. дня.
7	—	1,016	6,29	1,85	1.00	—	—	—	
8	—	1,028	11.34	2,50	1.75	—	—	—	При высушиваніи дровъ было удалено около 8% влаги.
9	—	1.030	11.61	2,50	1.75	—	—	—	
10	—	1.031	12.42	2.50	0,50	—	—	—	
11	—	1.032	12.42	2.50	—	—	—	—	Расходъ березовыхъ сыр. дровъ на топливо 18,36 пудовъ.
12	—	1.031	12,42	2.14	—	—	—	—	
1	—	1.031	12,96	2.14	0.25	—	—	—	
2	—	1.035	14,85	2.50	0,50	—	—	—	
3	—	1.040	14.85	2,50	0.50	—	—	—	
4	—	1,041	14.85	3.00	0.50	—	—	—	
5	—	1,041		1,66	—	—	—	—	
6	—	1.041	18.90	1.50	0.25	—	—	—	
7	—	1.041	16,20	1.66	0,62	—	—	—	
8	—	1.034	13,50	2.14	0,75	—	—	—	
9	—	1,034	13,50	3,00	0,37	—	—	—	
10	—	1,034	13.50	2.50	0.62	—	—	—	

Дестиллата получено 38 ведеръ, крѣпостью 1,028 съ содержаніемъ 10, 9% кислоты.

1434

Таблица XIV.

Первичная гонка въ казанѣ (березовыя, искусств.-высуш. дрова).

25 — 26-го Іюля 1897 г.

Время наблюденія.	Загружено дровъ въ казанъ, пудовъ.	Плотность дестиллата при 20° С.	Кислотность дестиллата въ %.	Скорость струи въ ведр., въ 1 часъ.	Расходъ дровъ на топливо, въ пуд.	Продолжительн. гонки, часовъ.	Количест. смолы, въ ведрахъ.	Количество подсмольной воды, въ ведрахъ.	ПРИМѢЧАНІЯ.
12	71.5	—	—	—	3.00	24.5	—	—	
1	—	—	—	—	—	—	—	—	При высушиваніи дровъ—потеря влаги около 8%.
2	—	—	—	—	2.00	—	—	—	
3	—	—	—	—	0,50	—	—	—	Огонь подъ казаномъ разведенъ въ 11 ч. 40 м. утра.
4	—	1,015	6.75	1.50	2,00	—	—	—	
5	—	1,015	7,02	1,36	1,00	—	—	—	Первая струя дестиллата показалась въ 1 ч. 50 м. дня.
6	—	1,020	8.91	1.85	1.00	—	—	—	
7	—	1.025	11,07	2.50	1.00	—	—	—	
8	—	1.028	12.96	3.00	—	—	—	—	Выдѣляющійся газъ воспламенился въ 4 ч. дня.
9	—	1,028	—	2.14	1.00	—	—	—	
10	—	1.030	13,75	2,14	—	—	—	—	Гонка окончена въ 11 ч. утра.
11	—	1,031	—	3.00	1,00	—	—	—	
12	—	1.033	15,12	2.14	—	—	—	—	Расходъ березовыхъ сыр. дровъ на топливо 16,50 пудовъ.
1	—	1.033	—	1.85	—	—	—	—	
2	—	1,033	14,58	1.25	1.00	—	—	—	
3	—	1.038	15,66	1.85	1.00	—	—	—	
4	—	1.040	16,47	2.50	—	—	—	—	
5	—	1.042	—	2.14	—	—	—	—	
6	—	1.042	17,28	1.50	1.00	—	—	—	
7	—	1,043	—	1.85	1,00	—	—	—	
8	—	1.037	12,42	3,00	—	—	—	—	
9	—	1.028	9.2	2,14	—	—	—	—	

Получено: подсмольной воды 38 ведеръ, плотность 1,028, съ содержаніемъ 11,2% кислоты.