

**Всероссийский Синдикат Маслобойной Промышленности  
„РАСМАСЛОСИНДИКАТ“**

---

**З. М. ТАЛАНЦЕВ**

**Преподаватель Нижегородского Государственного  
Университета**

# **ТЕХНОЛОГИЯ ЖИРОВ И МАСЕЛ**

**В 2-х частях**

**ЧАСТЬ I**

---

**ЦЕНТРАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПЕЧАТИ  
ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОПАГАНДЫ И ПРОСВЕЩЕНИЯ  
ВСНХ СССР**

**Москва — 1925 г.**

*В. Клеменов*

Всероссийский Синдикат Маслобойной Промышленности  
„РАСМАСЛОСИНДИКАТ“

*№ 284*

**З. М. ТАЛАНЦЕВ**

Преподаватель Нижегородского Государственного Университета

**ТЕХНОЛОГИЯ**

**ЖИРОВ И МАСЕЛ**

в 2-х частях

ЧАСТЬ I

ЦЕНТРАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПЕЧАТИ,  
ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОПАГАНДЫ И ПРОСВЕЩЕНИЯ

Москва — 1925 г.

ГОС ПУБЛИЧНЫЙ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР  
БИБЛИОТЕКА СССР

## Предисловие.

Литература по растительным маслам на русском языке крайне бедна.

Имеется устаревшая книга Вебера „Маслобойное производство“, имеются книги и других авторов, но все эти труды носят или слишком теоретический характер, или хотя и удовлетворяют требованиям общего курса химической технологии органических веществ, но недостаточно полно рассматривают вопрос с точки зрения заводской практики.

В основу настоящего труда положен курс лекций по технологии жиров и масел, читанных З. М. Таланцевым студентам Технологического Отделения Химического факультета Нижегородского Государственного Университета.

Первая часть курса посвящена „растительным маслам“, их получению и переработке; вторая часть, которая готовится к печати, будет содержать „животные жиры“, их добывание и переработку.

Книга З. М. Таланцева, несомненно, окажется полезной не только для студентов-технологов, но и для практических работников маслобойной промышленности и всех интересующихся техникой и достижениями в области всей жировой промышленности.

---

## Г Л А В А I.

### Классификация жиров.

Технология жиров и масел занимается исследованием свойств растительных и животных жиров, изучением способов их добывания и переработки в продукты, годные для питания человека и для удовлетворения его хозяйственных нужд.

Жирами называются большой класс органических соединений, доставляемых растительным и животным царством; они принадлежат к тем трем основным группам веществ, из которых слагается всякий живой организм.

Эти вещества—белки, углеводы и жиры; отсюда та громадная роль, которую играют жиры в экономике природы.

Все жиры обладают некоторыми общими признаками, которые дают возможность отличить их в ряде других органических соединений. Большинство жиров при обыкновенной температуре жидки; те же, которые при этой температуре тверды, плавятся при невысокой температуре. Они все маслянисты на ощупь, на бумаге дают прозрачное, не исчезающее при нагревании пятно.

Все они легче воды и в ней нерастворимы; растворимы в эфире, сероуглероде, бензине, хлороформе, за исключением касторового масла, которое трудно растворимо в бензине и легко в спирте; они растворяются в спирте при нагревании. Они не летучи, при 300—320° Ц. начинают кипеть, при чем разлагаются с выделением острого неприятного запаха, раздражающего слизистые оболочки, обусловливаемого присутствием акролеина, продукта разложения глицерина.

В природе жиры находятся в растительных и животных организмах в готовом виде; в растениях жиры находятся в форме маленьких капель, заключенных в протоплазме клеток, образуя с белковыми веществами так называемую эмульсию. Хотя жиры встречаются по всему растению, но главным образом отлагаются в запасныхместилищах, семенах и плодах. Если такое семя раздробить и смешать с водою, то получается белая эмульсия; но если раздробленное семя предварительно нагреть, то белковые вещества свертываются и масло свободно выделяется. Потому-то при добывании растительных масел мязгу (раздробленное семя) предварительно нагревают в особых жаровнях перед его прессованием. Почти нет семян, в которых не было бы хотя бы незначительного процентного содержания жира, и его тем больше, чем теплее климат, где произрастает растение: например, у плодов некоторых субтропических растений доходит до 70%.

Будучи заложены в семенах, жиры являются материалом для получения кинетической энергии и построения тела молодого растеньица.

Биологическое значение их в том, что они, будучи процентно более богаты углеродом и менее богаты кислородом, содержат в меньшем весе больше энергии, чем углеводы, а именно 663 единицы жира равны 1800 единицам углевода.

На это еще указывает присутствие жира в зародышах у растений и довольно значительное: например, в зародыше риса содержится жиров 12,37%,

пшеницы—14,25%, овса—25,71%, кукурузы—32,94%; в последнем случае даже технически добывают по *Behr*'у маисовое масло из зародышей кукурузного зерна. Здесь назначение жира заключается именно в том, что он служит запасом питательного материала для растения при прорастании семян и во время вегетационного его периода.

Как образуется жир в клетках растений, в настоящее время еще не достаточно выяснено. Одно время предполагали, что он образуется в ассимиляционном аппарате растения, но это не подтвердилось,—доказательством чему служит слабая способность жира передвигаться по растению.

Таким образом приходится принять, что в тех местах, где жиры отлагаются, они образуются из углеводов. На это обстоятельство указывает наблюдение, что вместе с накоплением жира замечается уменьшение крахмала. Повидимому, здесь играют громадную роль энзимы, природа которых еще не выяснена, подобно тому, как выяснена роль фермента липазы в процессе расщепления жира на его компоненты—глицерин и жирную кислоту. Установлено, что при прорастании первоначально происходит расщепление жира, глицерин потребляется раньше кислоты, и свободная кислота способствует передвижению жиров по растению подобно тому, как присутствие свободной жирной кислоты облегчает всасывание жиров пищеварительным аппаратом животного.

Жир животных по большей части твердый; при обыкновенной температуре только у морских животных мы встречаем его в жидкой форме, в виде ворвани и рыбьего жира. Он отлагается у них в так-называемой жировой ткани, состоящей из клеток, наполненных жиром, стенки которых по составу представляют клееобразное вещество, называемое коллагеном. Эта ткань находится в подкожной клетчатке, окружает внутренние органы животного (почки, кишки) и пр. Значение жира для организма громадно. Для взрослого человека по *C. Voit*'у при средней работе суточное потребление жира должно быть 56 гр. при 118 гр. белковых веществ и 500 гр. углеводов. Т.-е. для поддержания равновесия в обмене веществ человеку необходимо приблизительно  $\frac{1}{3}$  фунта жира, при чем не все жиры усваиваются организмом в равной степени.

Здесь играет роль точка плавления жира. Жиры с точкой плавления выше 55° Ц. не усваиваются организмом: например, стеарин, имеющий т. п. 60° Ц, совершенно не усваивается. Чем ниже точка плавления, тем легче организм усваивает жир, тем меньше потери при его усвоении: например, баранье сало (т. п. 51°) дает потерю до 9%; свиное сало и коровье масло (32—40°) дают потерю в 2,5%, а жидкие растительные масла почти сполна усваиваются при потере  $1\frac{1}{2}$ —2%. Составом жирных кислот, входящих в тот или иной жир, обуславливается степень усвояемости его. При пищеварении необходимо, чтобы при температуре тела 37° он легко бы плавился и тем самым легче эмульгировался в пищеварительном канале.

Наоборот, жир, который при температуре тела трудно плавится, хуже будет перевариваться и тем меньше его питательное значение.

Этим об'ясняется, почему при приготовлении маргарина главной задачей является удаление трудноплавких жиров, и потому-то свиное сало имеет большее пищевое значение, чем сало коровье или баранье.

Вследствие большой теплотворной способности жира (9100 единиц против 4200 для белка и углеводов) он служит для организма источником тепла и энергии и служит запасом питательного материала при его жизни. Например, при голодании расходуется жира втрое больше, чем белковых веществ.

Как образуется жир в животном организме, в настоящее время тоже недостаточно выяснено. Прежде предполагали (Дюма, Буссенго), что жиры в животном организме образуются из жиров корма и, следовательно, из жи-

ров растений. Отчасти это справедливо, ибо, при опытах зоотехников кормления животных жмыхами крестоцветных, в жире был констатирован эруций, глицерид эруковой кислоты, которая характерна для масел крестоцветных и не встречается в других жирах. Другие исследователи (Либих) высказывали предположение, что жиры образуются не только за счет жиров корма, сколько за счет его углеводов.

Третьи (Фойт) выдвинули новый взгляд на происхождение жиров, а именно—образование их путем соответствующего превращения и распада белковых веществ. В настоящее время, благодаря работам Мейселя, Пфлюгера и др., в зоотехнии принято, что ни одна из названных групп составных частей корма—белки, углеводы—в образовании жира у животного не имеет преимущественного значения. Будет ли в организме жир образовываться из белков и углеводов корма, или даже из жиров,—все равно в теле не будет происходить простого отложения, а жир должен будет в организме вырабатываться снова, но как, каким путем это происходит—не выяснено. И здесь, как у растений, энзимы, должны играть главную роль, ибо не без их участия совершаются многие загадочные процессы в жизни живого организма.

Все вещества, которые по своему химическому составу относятся к технологии жиров, резко делятся на два класса:

- а) собственно жиры,
- б) воски.

Первые—жиры представляют собою нейтральные сложные эфиры глицерина — трехатомного спирта с жирными кислотами высокого молекулярного веса.

Природа их впервые была установлена Шевремом в начале прошлого столетия, а Бертелло впервые синтезом получил глицериды из глицерина и жирной кислоты в запаянных трубках и тем самым положил начало научного исследования жиров, установив окончательно их химическую природу.

Вторые—воски представляют собою сложные эфиры жирной кислоты с одноатомным спиртом, как например: с цериловым спиртом  $C_{26}H_{54}O$ , с мирициловым спиртом  $C_{30}H_{62}O$  и др., вообще со спиртами высокого молекулярного веса.

Часто встречающиеся в обыденной жизни названия жиров приводят к путанице этих двух классов соединений, например: японский воск—вовсе не воск, а глицерид. Он добывается из плодов *Rhus succedanea* дерева, растущего в Японии, и состоит главным образом из пальмитина, стеарина, арахина. Обратно: шерстяной жир (ланолин) и спермацет по химическому составу должны быть отнесены к воскам, ибо первый представляет собой сложный эфир холестерина, а второй—пальмитиново-цетиловый эфир.

По происхождению жиры делятся на растительные и животные. По своей консистенции—на жидкие и твердые, при чем первые в обыденной жизни называются „маслами“, а вторые „салом“. Растительные жиры резко отличаются от животных присутствием от 0,1 до 0,3% одноатомного спирта ароматического ряда—фитостерина  $C_{27}H_{46}O$ , тогда как в животных жирах вместо фитостерина имеется холестерин—его изомер, различающиеся между собой точкой плавления и кристаллизационной формой.

Можно считать установленным, что все животные жиры содержат холестерин, а все растительные фитостерин. На этом основано аналитическое исследование гидрированных жиров: присутствие того или другого дает возможность судить: из жидкого, растительного или животного жира приготовлен гидрированный твердый жир. В свою очередь те и другие жиры делятся в дальнейшем уже по своему химическому составу и физическим свойствам.

В зависимости от присутствия в своем составе тех или других жирных кислот, как то: предельных и непредельных, летучих, оксикислот, растительные жиры делятся:

1) Невысыхающие масла содержат большое количество олеиновой кислоты  $C_{18}H_{34}O_2$ , имеющей строение  $CH_3(CH_2)_7:(CH_2)_7COOH$ , наприм.: оливковое масло. Благодаря работам *C. Harries*'а действие озона на непредельные соединения, где получают так-называемые озониды (молекула озона присоединяется по месту двойной связи), удалось точно установить в молекуле олеиновой кислоты место двойной связи. При кипячении полученных озонидов с водою, последние разлагались, давая в качестве первичных продуктов нониловый альдегид  $CH_3(CH_2)_7C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$  и полуальдегид азелаиновой кислоты  $COH(CH_2)_7COOH$ . Этим было окончательно подтверждено строение олеиновой кислоты.

2) Полувысыхающие масла содержат кроме олеиновой кислоты другую непредельную кислоту с двумя двойными связями—линолевую  $C_{18}H_{32}O_2$ — $CH_3(CH_2)_4CH:CHCH_2CH:CH(CH_2)_7COOH$ , например: подсолнечное, хлопковое, кунжутное.

3) Высыхающие масла. Эти масла содержат еще более непредельную кислоту с 3-мя двойными связями—линоленовую— $C_{18}H_{30}O_2$   $CH_3CH_2CH:CHCH_2CH:CHCH_2CH:CH(CH_2)_7COOH$ ; сюда относятся льняное, конопляное, маковое масла.

4) Масла ряда рицинолеиновой кислоты, например: касторовое масло, содержащее рицинолеву кислоту, представляющую оксиолеиновую кислоту  $C_{18}H_{34}O_3$   $CH_3(CH_2)_5CHNOCH_2CH:CH(CH_2)_7COOH$ . Изомерной с рицинолевой кислотой является кислота рапиновая  $C_{18}H_{34}O_3$ , входящая в состав сурепного масла, чем и вызывается запах и привкус „касторки“ у очищенного едкой щелочью сурепного масла. Растительные твердые жиры делятся на:

1) Глицериды нелетучих жирных кислот, как то: стеариновой, пальмитиновой, олеиновой, например: японский воск.

2) Содержащие, кроме глицеридов жирных кислот высокого молекулярного веса, также глицериды летучих кислот низкого молекулярного веса.

Сюда относятся кокосовое масло, пальмовое, пальмоядерное.

Животные жиры. Жидкие подразделяются:

1) Жиры сухопутных животных содержат главным образом олеиновую кислоту, например: копытное масло, добываемое из копыт быков, коров и пр.; у. в. 0,919.

2) Жиры морских животных—ворвань, содержащая кроме олеиновой и другие более ненасыщенные жирные кислоты. Сюда относятся: рыбий жир, тюлений жир (ворвань). Характерным для них является присутствие острого, неприятного запаха, с трудом поддающегося устранению при очистке и гидрогенизации.

Твердые животные жиры подразделяются:

1) Жиры, не содержащие летучих кислот. Сюда относится большинство твердых жиров, говяжье, баранье, свиное и пр. сало.

2) Жиры, содержащие летучие жирные кислоты, например: коровье масло.

Воски также подразделяются на жидкие и твердые, растительного и животного происхождения.



Таблица № 1.

ЖИРЫ—эфирь глицерина.

I.			
РАСТИТЕЛЬНЫЕ.		ЖИВОТНЫЕ.	
I.		I.	
Жидкие.	Твердые.	Жидкие.	Твердые.
I.	I.	I.	I.
Невысыхающие.	Безлетуч. ки-	Содерж. летуч.	Сухопут. — ко-
Полувьсыхающие.	слот.	кислоты.	пытное.
Высыхающие.	Японский воск.	Кокосовое.	Морских—вор-
		Пальмовое.	вань.
			Безлетучих—сало.
			С летуч. кислот.—
			коровье масло.

ВОСКИ—эфирь одноатомного спирта.

Жидкие.	Твердые.
I.	I.
Исключительно животн. происхо-	Растительные.
ждения.	I.
Спермацет.	Воск Карнауба.
	Животные.
	I.
	Пчелиный воск.

## Г Л А В А II.

### Химия жиров и масел.

Все жиры состоят из трех элементов: углерода, водорода и кислорода, чем отличаются от минеральных масел, которые представляют собою углеводороды, не имея в своем составе кислорода. Элементарный анализ (сжжения) всякого рода жиров дает приблизительно одинаковые числа С, Н, О, потому-то и не применяется при анализе жиров. Количественное определение этих элементов в общем не имеет значения, так как все масла и жиры по элементарному составу мало отличаются друг от друга. Приблизительные цифры таковы:

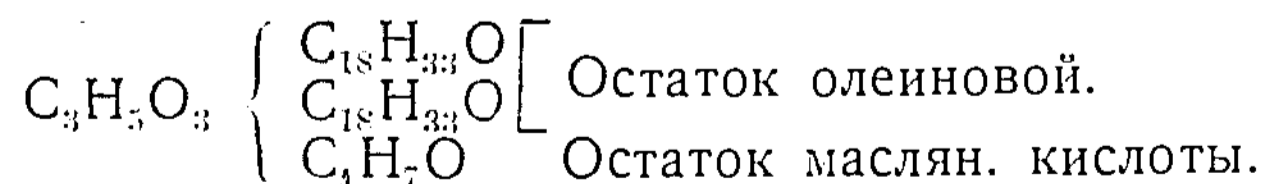
Углерода 75,2—78,1

Водорода 10,9—12,4

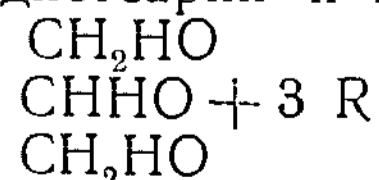
Кислорода 11,1—13

Названные три элемента образуют, с одной стороны, глицерин, с другой— жирные кислоты; соединяясь между собой, глицерин и жирная кислота дают жир—сложный эфир, при чем эта реакция сопровождается выделением воды, и обратно: при разложении глицерида—жира поглощаются три молекулы воды.

Среднее содержание глицерина в маслах, приблизительно, у всех одинаково, около 10%, почему определение его при анализе не может иметь практического значения, тогда как среднее содержание жирных кислот в маслах тоже колеблется в ограниченных пределах—92—95% (число Генера). Общая сумма—выше 100%,—это будет понятно, приняв во внимание роль воды при синтезе или разложении жира. Нужно заметить, что жиры не всегда представляют собою эфиры глицерина с какой-либо одной определенной кислотой, а обратно, в настоящее время установлено, что в природных жирах содержатся не только простые, но и смешанные глицериды, т.-е. такие, где частица глицерина связана с различными кислотами; например, из коровьего масла был выделен глицерид, состава

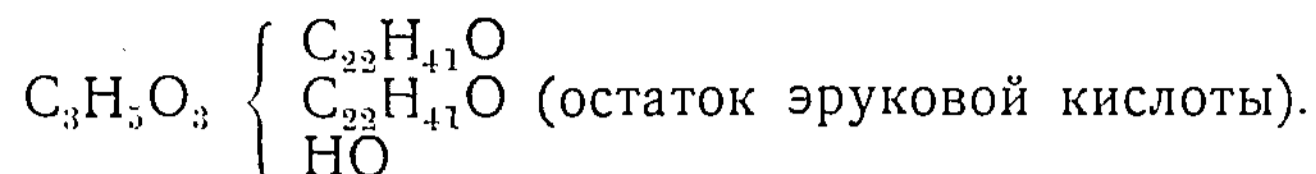


Из сала были выделены смешанные глицериды стеарина—дипальмитии, пальмитино-дистеарин и т. д., согласно формулы глицерина, как трехатомного спирта



возможны моно-, ди и триглицериды, при чем в первых двух случаях возможны по два изомера. В свежих природных жирах находятся только триглицериды, моноглицеридов в природных жирах до сих пор не найдено.

но синтетически они получены — диглицерид Will выделил из рапсового масла, в виде глицерида диэруцина, состава



Вообще исследованиями целого ряда химиков установлено, что природные жиры—это триглицериды, при чем кислоты, в большинстве случаев входящие в состав высокого молекулярного веса, будучи предельными или непредельными. От взаимного соотношения отдельных глицеридов, входящих в состав жиров и масел, зависит их консистенция, например: стеарин, пальмитин при обыкновенной температуре—вещества твердые, олеин—жидкие.

От количественного отношения этих трех глицеридов в жире и масле и будет зависеть твердая, мазеподобная и жидкая их консистенция. Нужно заметить, что в свежих, только что добытых жирах не встречаются обыкновенно свободные жирные кислоты, но при лежании и хранении жиров, в присутствии воздуха, света и влаги, в жирах почти всегда появляются свободные кислоты, как продукты разложения глицерида. Причиной этому служат не только атмосферные условия, но главным образом ферменты—ферменты, расщепляющие глицерид на его компоненты, чем обуславливается процесс прогоркания жира и масла, о котором я в дальнейшем буду говорить подробно.

Я должен сказать, что кроме глицеридов в природных жирах и маслах встречаются другие вещества, их сопровождающие, как-то: белковые и слизистые вещества, соли органических кислот, лецитин, красящие вещества, но все они играют подчиненную роль в составе жира. Главными составными частями жиров являются жирные кислоты и глицерин. С описания их я и начну.

Кислоты, входящие в состав жиров, могут быть подразделены на предельные, т.-е. насыщенные, и на непредельные, с одной или многими двойными связями; отсюда и вытекает консистенция жира или масла.

Жидкие части их содержат последние, а твердые—первые, т.-е. насыщенные кислоты, общей формулы  $C_nH_{2n}O_2$ , будучи одноосновными, предельными кислотами, ряда уксусной кислоты; из них найдено в жирах:

Масляная	$C_4H_8O_2$
Капроновая	$C_6H_{12}O_2$
Каприловая	$C_8H_{16}O_2$
Каприновая	$C_{10}H_{20}O_2$
Лауриновая	$C_{12}H_{24}O_2$
Миристиновая	$C_{14}H_{28}O_2$
Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$
Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$
Арахидиновая	$C_{20}H_{40}O_2$
Бегеновая	$C_{22}H_{44}O_2$

Характерно, что выделенные из природных жиров все кислоты имеют четное число атомов углерода в частице. С нечетным числом атомов кислот не констатировано. Если таковые и находились некоторыми исследователями, то они по обыкновению, в конце концов, оказались смесью кислот (так назыв. эвтектические смеси), напр. маргаритиновая кислота  $C_{17}H_{34}O_2$  представляет собою смесь из пальмитиновой 52,5% и стеариновой 47,5% кислоты. Низшие гомологи кислот предельного ряда представляют собою жидкости, легко растворимые в воде.

Начиная с каприновой до лауриновой—маслообразны, а выше—тверды. По мере увеличения атомов углерода в частице молекулы изменяются фи-

зические свойства кислот. Низшие кислоты до каприновой перегоняются водяным паром, потому называются летучими, остальные при перегоне под нормальным давлением разлагаются и перегоняются под уменьшенным давлением или при помощи перегретого пара. По мере увеличения молекулярного веса растет точка плавления и застывания, а также едкий острый запах, присущий низшим кислотам, исчезает; твердые кислоты совершенно лишены запаха. Характерной особенностью высших кислот, их смесей, является то, что точка плавления смеси не совпадает с вычисленной по температуре плавления входящих в смесь кислот, а ниже ее, как наблюдается у сплавов.

Кроме того, некоторые смеси при определенном известном соотношении входящих в смесь кислот настолько прочны, что не могут быть разделены перекристаллизацией: они обладают постоянной температурой плавления и застывания; такие смеси, которые могут быть сочтены за химические индивиды, называются „эвтектическими“, например: маргариновая кислота, которая долго рассматривалась как самостоятельная кислота —  $C_{17}H_{34}O_2$ . Будучи кислотами предельного ряда, т.-е. насыщенными, они при обыкновенной температуре не присоединяют галоидов, ни кислорода, а потому на воздухе не изменяются.

Масляная кислота  $C_4H_8O_2$  встречается, как глицерид-бутирин, в коровьем масле, где его бывает до 6%. При обыкновенной температуре представляет бесцветную жидкость; в свежем перегнанном состоянии имеет запах уксусной кислоты, но, будучи разбавлена водою, приобретает острый запах прогорклого масла. Кипит при  $-162,3^{\circ}$ , кристаллизуется при  $-19^{\circ}$ , кристаллы плавятся при  $-6,5^{\circ}$ . Уд. вес 0,958 при  $14^{\circ}$ . Масляная кислота легко растворима в воде, спирте и эфире; из водных растворов без разложения дистиллируется, на чем основан метод определения летучих кислот в маслах. Масляная кислота в спиртовом растворе при нагревании с концентрир.  $H_2SO_4$  дает эфир, этилбутират, имеющий запах ананаса. Этой реакцией пользуются, если надо быстро определить присутствие масляной кислоты в масле, при чем проба испытуемого масла предварительно обмыливается спиртовым раствором едкого кали (качественная реакция на масляную кислоту).

Капроновая кислота  $C_6H_{12}O_2$  встречается, как глицерид, в касторовом масле и кокосовом, кислота уже не смешивается с водою и растворима в ней в незначительном количестве, плавится при  $-8^{\circ}$ , кипит при давлении 760—202—203°. Уд. вес 0,924 при  $24/4^{\circ}$ .

Каприловая  $C_8H_{16}O_2$  встречается, как глицерид, в коровьем и в особенности в кокосовом масле; при обыкновенной температуре жидка, при охлаждении  $-12^{\circ}$  кристаллизуется, плавится при  $16,5^{\circ}$ , кипит при 761—236°. Уд. вес 0,9100 при  $24/4^{\circ}$ .

Каприновая  $C_{10}H_{20}O_2$  встречается, как глицерид-каприн, в коровьем и козьем масле, а также в кокосовом. Каприновая кислота кристаллизуется в форме нежных игл, которые плавятся при  $31,4^{\circ}$ , кипит при  $270^{\circ}$  при обыкновенном давлении, уд. вес 0,8858 при  $40/4^{\circ}$ ; кислота не растворима в холодной воде, но в кипящей отчасти растворяется; растворимость падает от масляной к каприновой кислоте, что характерно видно на их известковых солях, например: известковая соль масляной кислоты требует воды 3,5 част., капроновой 37 частей, каприловая 200 частей, а известковая соль каприновой кислоты растворяется в очень значительном количестве кипящей воды.

Лауриновая кислота  $C_{12}H_{24}O_2$  встречается в кокосовом и пальмоядерном масле, твердая, плавится при  $43,6^{\circ}$ , уд. вес 0,883, растворяется в незначительном количестве только в кипящей воде, перегоняется с парами воды. Она занимает как бы среднее место между растворимыми

и нерастворимыми жирными кислотами. Ее щелочные соли трудно высаливаются поваренной солью при изготовлении кокосового и пальмоядерного мыла.

Миристиновая кислота  $C_{14}H_{28}O_2$  очень похожа на лауриновую. Встречается там же, обладает теми же свойствами, только не перегоняется с парами воды, плавится при  $53,8$ , уд. вес  $0,8622$ . В воде совершенно не растворима, встречается в значительном количестве в мускатном масле.

Пальмитиновая кислота  $C_{16}H_{32}O_2$  встречается, как глицерид, пальмитин, в большинстве растительных и животных жиров, в особенности твердых жирах (пальмовое масло) — японский воск.

Чистая пальмитиновая кислота кристаллизуется в виде белых тонких игл, не имеет ни вкуса, ни запаха, плавится при  $62^\circ$ , кипит при  $350^\circ$  с частичным разложением, уд. вес при  $62/4^\circ = 0,8527$ , в воде не растворима, в холодном спирте трудно, в горячем легко растворима, что дает возможность очищать ее перекристаллизацией из спирта. Слабые кислоты на нее не действуют, холодная концентрированная серная кислота ее растворяет, но по прибавлении воды она вновь выпадает без изменения.

Щелочные соли пальмитиновой кислоты очень схожи с солями стеариновой кислоты, но только отличаются от них большей растворимостью. Соли щелочно-земельных и тяжелых металлов почти не растворимы. Пальмитиновая кислота, как все высшие жирные кислоты, дает с щелочами, кроме средних, кислые соли, что очень важно при пользовании мылом, где они образуются гидролитически при прибавлении воды.

Стеариновая кислота  $C_{18}H_{36}O_2$  находится наряду с пальмитиновой кислотой во всех твердых жирах, образуя главную их составную часть, в особенности в говяжьем и бараньем сале. Чем выше точка плавления сала, тем больше в нем содержится стеарина, глицерида стеариновой кислоты.

Чистая стеариновая кислота образует белые блестящие чешуйки, плавящиеся при  $69,3^\circ$ ; она не имеет ни вкуса, ни запаха, нерастворима в воде, легко растворима в горячем спирте. Стеариновая кислота кипит при  $360^\circ$  с незначительным разложением, удельный вес при  $\frac{69,2^\circ}{4^\circ} = 0,8454$ ,

характерно: на бумаге дает жирное пятно.

Из солей растворима только соль щелочных металлов, при чем с большим количеством воды; средние соли калия и натрия распадаются, образуя трудно-растворимые кислые соли, выделяющиеся в виде белой мути.

В эфире, патролейном эфире, сероуглероде и хлороформе они не растворимы, чем отличаются от солей олеиновой кислоты так же, как свинцовые соли. Соли тяжелых металлов, стеариновой, также пальмитиновой могут быть получены реакцией двойного обмена из растворимых солей щелочных металлов путем их осаждения. В технике они применяются, как сиккативы, при изготовлении олифы (пальминат свинца).

Арахидиновая кислота  $C_{20}H_{40}O_2$  встречается в масле земляного ореха, весьма похожа на стеариновую кислоту, плавится при  $77^\circ$ , очень трудно растворима в холодном спирте, легко в горячем, при этом часть ее переходит в этиловый эфир, чем она отличается от пальмитиновой и стеариновой кислоты, где этого не наблюдается.

Бегеновая кислота  $C_{22}H_{44}O_2$  встречается в бегеновом масле добываемого из семян *Moringa oleifera*. Плавится при  $80—82^\circ$ , синтетически полученная бегеновая кислота из эруковой плавится при  $83—84^\circ$ , в спирте труднее растворима, чем в эфире.

Непредельные одноосновные кислоты ряда  $C_nH_{2n-2}O_2$ . Кислоты этого ряда по физическим свойствам аналогичны предельным кислотам. Акриловая кислота  $CH_2=CHCOOH$  есть первая кислота, сюда относящаяся.

Низшие гомологи растворимы в воде, летучи и перегоняются без разложения. С увеличением молекулярного веса понижается растворимость в воде и их летучесть, повышается температура кипения и в дальнейшем точка плавления. Высшие кислоты при обыкновенном явлении уже не гонятся без разложения. По своим химическим свойствам непредельные кислоты значительно отличаются от предельных. Обуславливается это их химической структурой, как соединений, содержащих двойную связь.

Будучи не насыщенными соединениями, они способны присоединять к себе галоиды, переходя в галоидопроизводные предельных кислот.

Кислоты данного ряда могут присоединить 2 атома галоида, как содержащие одну двойную связь. На этой реакции основан метод Гюбля (Hübl) определения иодного числа, столь характерного для непредельных кислот; также характерной реакцией для этих кислот является действие азотистой и сернистой кислот. При действии азотистой кислоты при обыкновенной температуре и сернистой под давлением и нагревании высшие члены этого ряда, будучи жидкими, переходят в свои изомеры, твердые кислоты. например: олеиновая кислота дает элаидиновую, эруковая—брасидиновую. Окислители (марганцевокислый кали, хромовая смесь) действуют на них в двух направлениях, смотря по условиям окисления, или дают оксикислоты предельного ряда, например: из олеиновой получается диоксистеариновая—твердая, при энергичном же окислении происходит распад, частицы кислоты, по месту двойной связи; или реакция идет глубже и получают одно- и двухосновные предельные кислоты.

Акриловая кислота  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  получается окислением акролеина окисью серебра при обыкновенной температуре. Она не встречается в природных жирах, в них найдены только высшие кислоты, начиная с фитоловой  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , которая встречается в ворвани и спермацете. Точка плавления  $30^\circ \text{C}$  и отличается от своего изомера гипогеевой кислоты  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$  тем, что не дает твердого изомера от действия азотистой кислоты. Гипогеевая кислота находится, как глицерид, в масле земляного ореха, ее структурная формула  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ , белые кристаллы с точкой плавления  $33^\circ$ , которые на воздухе отчасти разлагаются, давая летучие кислоты с едким, острым запахом. Азотистая кислота дает твердый изомер—гаидиновую кислоту, с точкой плавления  $39^\circ$ .

Олеиновая кислота  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  в виде глицерида находится в большинстве природных жиров: олеина особенно много в жидких жирах, маслах, в оливковом, миндальном масле и в ворвани. Совершенно чистую олеиновую кислоту трудно приготовить; таковой считают, если иодное число=90.

Встречающаяся на рынке кислота обыкновенно содержит незначительное количество твердых кислот и также кислот большой непредельности.

Чистая олеиновая кислота получается из сала, потому что в нем непредельная кислота исключительно олеиновая. Сало обмыливается едким кали, и мыльный раствор обрабатывается уксуснокислым свинцом.

После высушивания свинцовая соль растворяется в эфире, раствор разлагается соляной кислотой. Выделенная кислота перегоняется струей перегретого пара при  $250^\circ$ .

Чистая олеиновая кислота представляет собою бесцветную и лишенную запаха жидкость; при  $4^\circ$  затвердевает в белые иглы, плавящиеся при  $14^\circ$ , уд. вес при  $14^\circ$ —0,898, она нерастворима в воде, легко растворима в холодном спирте, а при прибавлении к нему воды выделяется из спиртового раствора, что служит методом отделения ее от пальмитиновой и стеариновой кислоты (Dawid). Первоначальное предположение, что олеиновая кислота поглощает из воздуха кислород, не подтвердилось.

Причиной этого ошибочного предположения была нечистая олеиновая кислота, полученная из льняного масла, где вместе с олеиновой кислотой

находились кислоты с большей неопределенностью, обладающие этим свойством. Структурная формула олеиновой кислоты, вместо первоначально предложенной А. И. Зайцевым  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , в настоящее время принята  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , предложенная Вагнером и Левковичем.

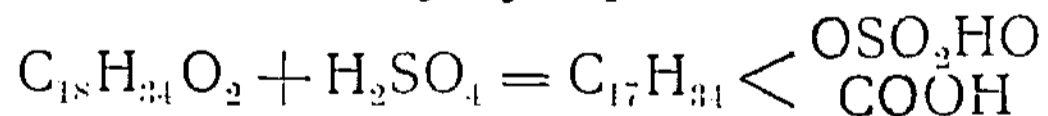
При окислении олеиновой кислоты щелочным раствором марганцево-кислого кали получается диоксистеариновая  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}(\text{HO})_2\text{O}_2$  твердая с точкой плавления  $136,5^\circ$ .

Восстановители—иодоводород в присутствии красного фосфора при  $200^\circ$ — $210^\circ$  и иод 1% в автоклаве при  $270^\circ$ — $280^\circ$  дают иодостеариновую кислоту, которая цинком с соляной кислотой переводится в твердую стеариновую. Получение твердой стеариновой кислоты из жидкой олеиновой, от которой она отличается только на 2 атома водорода, составляет задачу многих химиков, ибо такое превращение имеет большое практическое значение; на рынке твердые жиры ценятся дороже жидких, среди которых есть малоценные жиры, как например: ворвань, и превращение их в твердый продукт имело бы большое техническое и промышленное значение. Несмотря на то, что низшие члены этого ряда кислот присоединяют водород при обработке амальгамой натрия в спиртовом растворе, при чем они прямо превращаются в кислоты предельного ряда, высшие кислоты этой способностью не обладают. Долгое время химики и техники работали над этим вопросом, и только Сабатье и Сандеранс разрешили в 1905 г. его, выработав способ непосредственного присоединения водорода к непредельным соединениям, в присутствии катализатора (металлического никкеля в порошке).

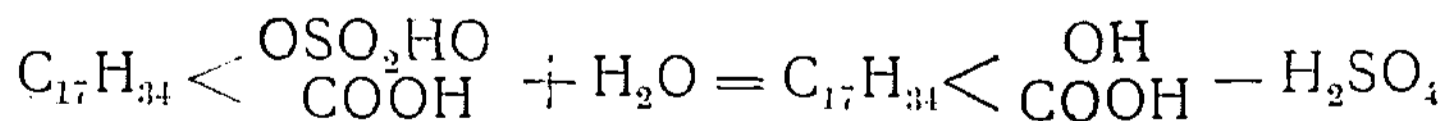
В. Норман первый взял в Германии патент на гидрогенизацию, применив метод Сабатье в технике жидких жиров. Много над этим вопросом потрудились русские химики В. Ипатьев, С. Фокин; благодаря их работам вопросы гидрогенизации в настоящее время настолько стали ясны, что вызвали целый ряд патентов, при чем, как катализатор, стали применять не только никкель и его соединения, но и палладий (коллоидальный палладий), приготовленный по способу *Paal'*я, платину и иридий. Выяснилось, что металлы по их восстановительной способности располагаются в следующем, нисходящем по силе, порядке: Pd, Pt, Ni, Cr, Mn, Co.

Этот метод и метод электролитического восстановления олеиновой кислоты в стеариновую, предложенный Петерсоном, разрешили технически вопрос получения твердых жиров из жидких и тем самым дали возможность жировой промышленности широко применить гидрированные жиры не только в мыловарении, но и в изготовлении пищевых жиров.

При обработке олеиновой кислоты концентрированной серной кислотой на холоду получается по А. Зайцеву сульфоксистеариновая кислота



при нагревании этой последней с водою серная кислота отщепляется и образуется оксистеариновая кислота с точкой плавления  $83 - 85^\circ$



при этом получается также небольшое количество стеаролактона (*Geitel*) отщеплением частицы воды  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COO} + \text{H}_2\text{O}$  с точкой плавления

$51,2^\circ$  Ц. Такое превращение олеиновой кислоты в стеариновую практикуется при заводской выработке стеарина в свечном производстве. Щелочные соли олеиновой кислоты схожи с солями пальмитиновой и стеариновой, отличаются от них только более легкой растворимостью в воде и плавятся при нагревании без разложения. Соли тяжелых металлов получают реак-

цией двойного обмена, и так же, как соли пальмитиновой и стеариновой кислот, служат сиккативами (олеаты) при варке олифы. Характерна свинцовая соль олеиновой кислоты, которая растворима в эфире в противоположность свинцовой соли пальмитиновой и стеариновой кислот, что служит методом от разделения их (*Varrentrap'a*). Олеиновая кислота при действии небольшого количества азотистой кислоты при обыкновенной температуре, или сернистой кислоты при нагревании и под давлением, переходит в свой изомер, дает твердую, с точкой плавления  $51—52^{\circ}$ , элаидиновую кислоту.

Действием алкогольного едкого кали на иодостеариновую кислоту А. Зайцев получил второй изомер олеиновой кислоты, твердую изоолеиновую с точкой плавления  $44—45^{\circ}$ ; она также получается из оксистеариновой кислоты, теряя частицу воды; она находится в значительном количестве в так-называемом дистиллятном стеарине, который получается перегонкой перегретым паром жирных кислот.

Эруковая кислота  $C_{22}H_{42}O_2$  находится в виде глицерида в масле *Brassica campestris* и в масле желтой горчицы, точка плавления  $33^{\circ}$ , при действии азотистой кислоты дает изомер—брассидиновую кислоту с точкой плавления  $65^{\circ}$ . Эруковая кислота по своим свойствам схожа с олеиновой; при нагревании с иодоводородом и фосфором восстанавливается в бегеновую кислоту; при окислении марганцево-кислым кали в щелочном растворе дает диокси-бегеновую кислоту; только свинцовая соль эруковой кислоты трудно растворима в эфире (различие от олеиновой).

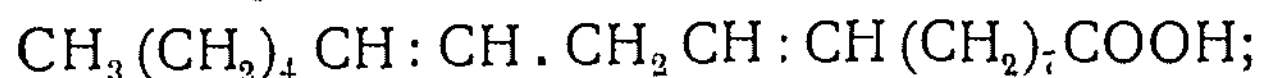
Кислоты ряда  $C_nH_{2n-4}O_2$ . Кислоты этого ряда характеризуются присутствием в своем составе двух двойных связей, потому способны присоединять 4 атома галоида, переходя в галоидо-производные предельных кислот, а также 4 атома Н при гидрогенизации, давая предельные кислоты.

При действии азотистой кислоты не дают твердых изомерных кислот. Как эти кислоты, так и последующие ряда  $C_nH_{2n-6}O_2$  и  $C_nH_{2n-8}O_2$  называются „высыхающими“, благодаря своей способности поглощать из воздуха кислород сами по себе, или в присутствии катализаторов, способствующих ускорению этого процесса. Они дают твердую эластичную пленку, называемую линоксином, нерастворимую в эфире.

Высыхающие кислоты относятся к кислороду одинаково, только скорость высыхания (окисления) у них различна. В маслах, в которых они содержатся, это зависит от процентного отношения линолевой кислоты  $C_{18}H_{32}O_2$  к линоленовой  $C_{18}H_{30}O_2$ ; чем больше масло содержит линоленовой кислоты, тем быстрее оно сохнет. Во всех процессах, которые сопровождают высыхание масла, принимают участие исключительно линолевая и линоленовая кислоты (и ее изомер—изолиноленовая кислота). Олеиновая кислота не принимает никакого участия.

В процессе высыхания—химическое изменение входящих в состав масла кислот начинается с момента нанесения масла на какую-нибудь поверхность.

Результатом получается пленка—линоксии, по своему химическому составу представляющий смесь триглицеридов тетраоксилинолевой и гексаоксилиноленовой кислот, а именно  $C_3H_5(C_{18}H_{32}O_6)_3$  и  $C_3H_5(C_{18}H_{30}O_8)_3$ . Как жиры есть смесь триглицеридов предельных и непредельных жирных кислот, так точно линоксия есть смесь триглицеридов оксикислот. Важнейшей жирной кислотой этого ряда является линолевая кислота  $C_{18}H_{32}O_2$

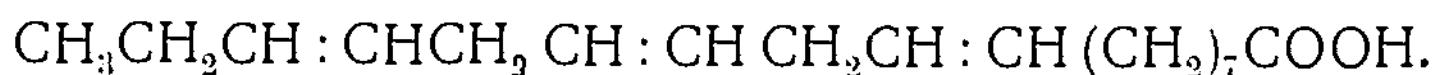


она находится в виде глицерина во всех высыхающих и полувсыхающих маслах. Она представляет желтоватую, маслообразную жидкость, при  $-18^{\circ}$  остающуюся жидкой. Ее уд. вес 0,9206 при  $14^{\circ}$ , она показывает слабо кислую реакцию и легко растворяется в спирте и эфире.



Линолевая кислота присоединяет 4 атома брома, давая тетра-бромиды  $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ , с точкой плавления  $115^\circ$ , присоединяя 4 атома H, дает стеариновую кислоту, также при нагревании с фосфором и иодоводородом при  $200^\circ$  дает иодостеариновую кислоту, а последняя цинком и соляной кислотой переводится в стеариновую кислоту. При окислении марганцево-кислым кали в щелочном растворе дает тетра-оксистеариновую кислоту (сативиную). Соли тяжелых металлов, как-то: свинцовые, марганцевые, кобальтовые, играют роль сиккативов (линолеаты) при варке олифы, будучи легко — при  $150^\circ$  — растворимы в льняном и конопляном масле. Вообще нужно сказать, соли линолевой кислоты легче поглощают кислород, чем свободная кислота (Левкович).

Кислоты ряда  $C_n H_{2n-6} O_2$  имеют большое сходство с кислотами предыдущего ряда. К ним относят линоленовую кислоту  $C_{18}H_{30}O_2$



Эта кислота жадно поглощает кислород из воздуха и высыхает, присоединяет 6 атомов брома или иода, а также H при гидрогенизации, давая стеариновую кислоту; при окислении получается гекса-окси-стеариновая кислота  $C_{18}H_{30}(OH)_6O_8$ .

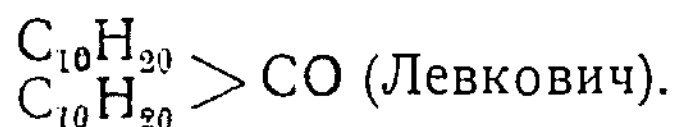
(Линузидовая кислота). Линоленовая кислота представляет собою бесцветную маслообразную жидкость, уд. вес 0,9288 при  $15^\circ$ , быстро буреющую на воздухе, в чистом виде получена *Назир*'ой из гекса-бромиды; при его восстановлении цинком и соляной кислотой в спиртовом растворе находится в значительном количестве в высыхающих маслах, особенно в льняном. В технике ее соли тяжелых металлов применяются, как сиккативы, подобно солям линолевой кислоты (линолеаты), скорее — последние есть смесь солей той и другой кислоты.

Непределельная олеиновая кислота ряда  $C_n H_{2n-2} O_2$ . Рицинолевая кислота  $C_{18}H_{34}O_2$ ,  $CH_3(CH_2)_5CHNOCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$  находится в виде глицерида в касторовом масле, плавится при  $4^\circ$ , смешивается со спиртом и эфиром во всех отношениях, в воде и петролейном эфире не растворима. Она способна присоединять два атома галоида, следовательно имеет одну двойную связь.

На воздухе кислорода не поглощает, оптически деятельна, как содержащая по своему строению ассиметрический атом углерода *Walden*, дает для кислоты в растворе ацетона  $(\alpha)_D = +6,25$ . По *Meyer*'у рицинолевая кислота при стоянии полимеризуется, давая поликислоты, которые при кипячении с алкогольным раствором едкого кали вновь превращаются в рицинолевую кислоту.

При действии азотистой кислоты дает свой стереоизомер — рицин-элаидиновую кислоту с точкой плавления  $52-53^\circ$ . При окислении марганцево-кислой солью присоединяет 2 атома кислорода и дает 2 изомерных триокси-стеариновых кислоты (*Назир*'а). Соли рицинолевой кислоты сходны с солями олеиновой кислоты; свинцовая соль легко растворима в эфире.

Все рассмотренные до сих пор кислоты принадлежат к одноосновным кислотам; из двухосновных кислот в природных жирах найдена только одна кислота  $C_{22}H_{42}O_4 - C_{20}H_{40}(COOH)_2$ , названная японовой кислотой, так как найдена в японском воске, который, по своему химическому составу, является глицеридом кислоты; кристаллизуется из спирта в белых листочках, с точкой плавления —  $117^\circ$ . Японовая кислота тяжелее воды, при нагревании до  $200^\circ$  теряет частицу воды и получается кетон, состава



С п и р т ы. Вторую составную частью всех жиров и масел являются спирты, из коих глицерин занимает первое место. Глицерин, в виде сложных эфиров одноосновных кислот жирного ряда—глицеридов, представляет одно из наиболее распространенных веществ в растительном и животном царстве.

Все жирные вещества представляют сложную смесь указанных эфиров глицерина, составленных по формуле  $C_3H_5(OR)_3$ , где R обозначает одноатомный кислотный радикал.

В виду нахождения глицерина в природе, он был открыт еще в позапрошлом столетии (1779 г.) шведским химиком *Шееле*, который получил его при кипячении оливкового масла с глетом и назвал жировым сахаром.

Заслуга раз'яснения природы жирных веществ, а также заслуга раз'яснения спиртового характера глицерина и его трехатомной природы принадлежит главным образом французским химикам: Шеврелю, Пелузу, Бертло и Вюрцу. Шеврель первый определил состав жиров и высказал близкий к истине взгляд на природу жиров, уподобив их солям.

Пелуз пошел далее и высказал мнение, что глицерин представляет собою аналог обыкновенного спирта, а жиры отвечают эфирам последнего.

Бертло своими опытами над искусственным получением жиров из глицерина и жирных одноосновных кислот не только доказал путем синтеза аналогию в строении жиров с простейшими сложными эфирами, но и положил начало учения о трехатомной природе глицерина, выразившихся в его опытах в том, что глицерин способен давать три ряда эфиров, между которыми жиры являются эфирами полного замещения. Вюрц окончательно установил химическое строение жиров, как сложных эфиров глицерина, получив его из три-бром или хлор-пропана  $CH_2ClCHClCH_2Cl$  в запаянной трубке при нагревании с водою.

В настоящее время глицерин добывается в больших количествах заводским путем из жиров. В заводской практике для обмыливания жиров (расщепления жиров) применяют различные способы, о которых я буду говорить в отдельной главе „Расщепление жиров“; полученный тем или другим способом водный раствор глицерина отделяют от жирных кислот и сгущают выпариванием. Для полного очищения глицерина или его перегоняют перегретым водяным паром, или же его охлаждают и прибавляют несколько кристаллов глицерина, отчего последний выкристаллизовывается. Если необходимо, повторяют перекристаллизовку. Глицерин представляет собою в чистом состоянии бесцветную, густую жидкость сладкого вкуса. Долгое время он был известен только в жидком состоянии; в 1867 году, случайно, при перевозке глицерина из Германии в Англию, в холодное время, в бочках нашли кристаллический глицерин. Какая причина послужила этому, до сих пор в технической литературе не выяснено. Если и существует способ получения кристаллического глицерина в заводской практике, то это представляет такой секрет завода, что ждать его опубликования для пользования всех—немыслимо. Факт тот, что кристаллический глицерин можно получить только при условии помещения в него при охлаждении до  $0^\circ$  готового кристалла, а условия самостоятельной кристаллизации глицерина если и известны кому-либо из техников, то держатся в секрете.

Заводы никогда не выпускают на рынок кристаллический глицерин, а всегда в жидком состоянии. Кристаллический глицерин имеет вид сахарного песка, представляя блестящие, сильно светопреломляющие кристаллы, ромбической системы.

Температура плавления кристаллов, по Крауту,  $22,6^\circ$ .

Глицерин в чистом виде перегоняется без разложения, его температура кипения  $290^\circ$ , он легко растворим в воде и удельно тяжелее последней,

рина в жире состоит в нагревании последнего с бензойным ангидридом. Если холестерин присутствует, то получается его бензойный эфир, который уд. вес его при 15° — 1,26348. Содержание глицерина в растворе может быть узно по удельному весу по следующей таблице:

1,26348 . . . . .	— 100%
1,23720 . . . . .	— 90%
1,21010 . . . . .	— 80%
1,18293 . . . . .	— 70%
1,15561 . . . . .	— 60%
1,12831 . . . . .	— 50%
1,10118 . . . . .	— 40%
1,07469 . . . . .	— 30%
1,04884 . . . . .	— 20%
1,02396 . . . . .	— 10%

при стоянии на воздухе глицерин жадно поглощает воду — до 50% от своего веса, легко растворим в спирте и весьма трудно в эфире.

Глицерин при обыкновенной температуре — не летуч; но с парами воды, при выпаривании, летуч, а потому его растворы можно упаривать до известного предела — до тех пор, пока содержание глицерина не превысило 70%; при дальнейшем выпаривании глицерин улетучивается вместе с водою.

Глицерин находит разнообразное применение в технике, в особенности его азотный эфир — нитроглицерин (динамит). Получение последнего и дало толчок получению глицерина в заводском масштабе. До сих пор глицерин был на больших свечных и мыловаренных заводах отбросом производства, — в настоящее время он на тех же заводах представляет настолько ценный продукт, что расщепление жиров составляет одну из фаз мыловаренного производства, и везде, с целью утилизации его, вводится карбонатное омыление жирных кислот.

Холестерин  $C_{26}H_{44}O$  представляет ароматический первичный спирт с одной двойною связью. *Меньшуткин* считает, что холестерин принадлежит к классу спиртов  $C_n H_{2n-9} (OH)$ , представителем каковых является коричный спирт  $C_6H_5CH:CHCH_2HO$  и дает для холестерина формулу  $C_{26}H_{44}O$ ; он представляет собою белые кристаллы, с точкой плавления 146°, не растворимые в воде, трудно в спирте, легко в эфире. Встречается в небольших количествах от 0,2 до 1% во всех животных жирах, в отличие от растительных жиров, содержащих его изомер — фитостеарин.

В большом количестве он находится в шерстяном жире (ланолине), представляющем собою сложные эфиры холестерина и изохолестерина.

Характерная реакция на холестерин предложена *Salkowski*'м; несколько центigramм холестерина растворяются в 2 смт хлороформа, прибавляется равный об'ем концентрированной серной кислоты, и смесь взбалтывается. Хлороформ окрашивается в кроваво-красный или пурпурово-красный цвет. Серная же кислота флуоресцирует зеленым цветом. Последняя окраска остается без изменения несколько дней.

Пурпуровый раствор хлороформа при разбавлении его вновь хлороформом делается бесцветным или принимает синий цвет, но если вновь его взболтать с нижележащим слоем серной кислоты, получается опять красное окрашивание. Эти изменения в окраске требуют незначительное количество воды в хлороформе.

Второй характерной реакцией на холестерин является реакция *Либермана* „Cholestol“, при помощи которой можно открыть ничтожное количество холестерина. Холестерин растворяется в 2 смт хлороформа, прибавляется 20 капель уксусного ангидрида и одна капля серной кислоты, при этом получается фиолетовое окрашивание. Лучший способ для открытия холесте-

характеризуется почти полной нерастворимостью в спирте, а из эфирного раствора этот эфир кристаллизуется в характерных прямоугольных таблицах. В патологических случаях холестерин отлагается в желчном пузыре в виде так-назыв. желчных камней, которые и служат главным материалом для его получения.

Изохолестерин встречается вместе с холестерином в шерстяном жире. Отличается от него своею право-вращающей способностью в поляризованном свете (холестерин вращает влево)  $(\alpha)_D = +60$ .

Фитостерин является изомером холестерина. Встречается только в растительных жирах в количестве несколько большем, чем холестерин в животных. Отличается от последнего своею кристаллизационной формой и точкой плавления; кристаллы имеют форму игл с точкой плавления  $137^\circ$ ; под микроскопом наблюдается характерное отличие между кристаллами того и другого и тем самым это может служить методом отличия растительных жиров от животных, что важно при гидрогенизации жиров (*Vömer*). Цветная реакция с серной кислотой и хлороформом те же самые, как у холестерина.

Глицериды. Природные жиры и масла представляют собою триглицериды. Первоначальное предположение, что они представляют собою простые эфиры глицерина и одной, той или другой жирной кислоты, не подтвердилось. Обратное, сейчас считается, что кроме простых глицеридов в состав жиров и масел входят смешанные глицериды, т. - е. такие, в которые с одной частицей глицерина связаны различные кислотные радикалы, потому-то разделить глицериды природного жира между собою очень трудно, ибо бывает, что растворимость их и точка плавления близки между собой. Прибегают для этой цели к так-называемой фракционированной кристаллизации, пользуясь различными растворителями, как: спиртом, смесью спирта с эфиром, ацетоном и другими комбинациями. Многократной перекристаллизацией удается выделить более или менее чистый глицерид; но определенно сказать, что полученный глицерид представляет собою химический индивид, нельзя.

Природные жиры—триглицериды, почему они называются „нейтральным жиром“. Не сполна насыщенные эфиры глицерина, так-называемые моно-и диглицериды в свежих жирах не встречаются, но синтетически они получены. Если нагревать равные весовые части стеариновой кислоты и глицерина в запаянной трубке до  $200^\circ$  по способу Бергто, то часть содержимого в трубке превращается в моно-глицерид.

$C_3H_5(OH)_3 + C_{18}H_{35}O.OH = C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)(OH)_2 + H_2O$ , выделяющаяся по реакции вода разлагает образующийся эфир, т.-е. реакция обратима, а потому для удаления воды пропускают струю сухого воздуха через нагретую смесь глицерина и жирной кислоты, тогда этерификация идет до конца. Моно-стеарин кристаллизуется, кристаллы плавятся при  $61^\circ$ .

Если нагревать эквивалентные количества моно-стеарина с стеариновой кислотой в реторте на  $150^\circ$ — $180^\circ$  и затем поднять температуру до  $180^\circ$ — $200^\circ$ , то получается дистеарин. Кристаллы его плавятся при  $76,5^\circ$  Ц.

Если ди-стеарин с 15—20 частями стеариновой кислоты нагревать несколько часов до  $270^\circ$ , получается три-стеарин.

Чистые глицериды синтетически могут быть также получены при нагревании натронной или серебряной соли жирной кислоты с три-бромгидрином (*Guth, Partheil u Velsen*).

Свойства глицеридов зависят от входящей кислоты. Глицериды низших кислот—жидкости, а высших—твердые вещества. Характерным для них является точка плавления. Если простой глицерид, то точка плавления выше т. плавления кислоты, а если смешанный, то температура плавления лежит ниже точки плавления смеси данных жирных кислот. Особенно интересным является так-называемая двойная точка плавления их, например: нагревая.

тристеарин в капиллярной трубке, мы замечаем точку плавления  $55^{\circ}$ , при дальнейшем нагревании он вновь делается мутным и только при температуре  $71^{\circ}$  вновь получается прозрачным. Это явление, главным образом, наблюдается у природных жиров. Из глицеридов низших кислот известен трибутарин, встречающийся в коровьем масле  $C_3H_5(OC_4H_7O)_3$ ; трилаурин и тримиристин встречаются в кокосовом и мускатном масле.

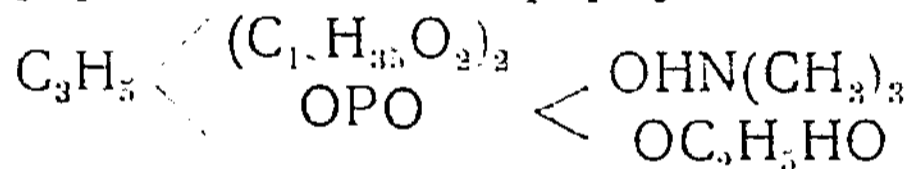
Для нас наиболее важны следующие глицериды:

Трипальмитин  $C_3H_5(OC_{16}H_{33}O)_3$ . Он находится во многих жирах и, главным образом, в пальмовом масле. Он получается в виде маленьких с перламутровым блеском белых кристаллов, трудно растворимых в холодном спирте, легко в кипящем, при охлаждении которого они выпадают, имеет двойную точку плавления  $45-46$  и  $65,1^{\circ}C$ . Тристеарин, или, как просто называют, —стеарин— $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$ . Он встречается во всех жирах и составляет главную часть твердых жиров и представляет собою белые кристаллы, нерастворимые на холоду в спирте, но из горячего алкогольного раствора, в котором они растворяются, они выделяются при его охлаждении.

Имеет двойную точку плавления  $55^{\circ}$  и  $71,6^{\circ}C$ .

Триолеин  $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$ . Олеин находится главным образом в жидких маслах, особенно в невысыхающих, например: в оливковом, миндальном. Олеин представляет собою почти бесцветную жидкость без вкуса, затвердевающую при  $4-5^{\circ}$ . При действии азотистой кислоты дает твердый изомер триэлаидина с точкой плавления  $32-38^{\circ}$ . Так как кислоты с большей неопределенностью, содержащиеся в высыхающих маслах, не дают при действии азотистой кислоты твердого изомера, то элаидиновая реакция служит для отличия высыхающих масел от невысыхающих.

К глицеридам относится лецитин, который встречается во всех жирах. Он представляет собою триглицерид, в котором одна из жидких кислот замещена холино-фосфорной кислотой; формула его:



при омылении он дает жирные кислоты, глицерино-фосфорную кислоту  $C_3H_5(OH)_2(H_2PO_4)$  и холин  $C_2H_4(OH).N(CH_2)_3OH$ ; характерным признаком присутствия лецитина в маслах является присутствие фосфора. Лецитин, также как и жиры, легко растворим в эфире.

### Свойства жиров и масел.

Жиры-глицериды. Всякий химический процесс, при котором жир разлагается на свои составные части—глицерин и жирную кислоту, называется „обмыливанием“. В настоящее время это свойство жиров обобщается более широким понятием расщепления жиров, которому я посвящу отдельную главу, а здесь я только коснусь более тесного понятия, собственно „обмыливания“, т. е. действия щелочей, щелочно-земельных и солей тяжелых металлов на жиры.

Результатом этого процесса являются „мыла“, составляющие собою целую область техники „мыловарения“, которому я отведу во второй части своего труда особое место, когда я буду говорить о добывании животных жиров и о мыловаренном производстве. Мыла—это соли жирных кислот. В зависимости от металла, их насыщающего, „мыла“ делятся на щелочные соли жирных кислот, на щелочно-земельные мыла и на соли тяжелых металлов, различающиеся по своим свойствам.

Первые могут быть получены:

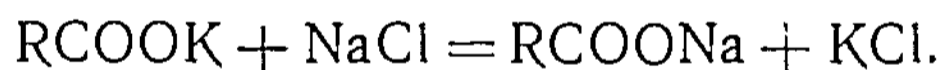
1) Действием водных (заводский способ) или спиртовых растворов (лабораторный) едких щелочей на глицерид-жир.

2) Свободные жирные кислоты, выделенные тем или другим путем (расщеплением) из глицерида жира, насыщаются водным (заводский) или спиртовым раствором (лабораторный) едких щелочей.

3) Насыщением жирных кислот водным раствором углекислой щелочи (карбонатное омыление), при чем здесь, если реакция ведется при низкой температуре, сначала получается мыло и двууглекислая соль натрия, которая при дальнейшем нагревании разлагается на среднюю соль, и выделяется угольная кислота  $= \text{RCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{RCOONa} + \text{NaHCO}_3$  или  $2\text{RCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; карбонатное омыление долгое время в заводском масштабе не применялось: выделяющаяся в значительном количестве  $\text{CO}_2$  давала пористое мыло. Только за последнее время техника выработала способы ведения карбонатного омыления, которые стали давать безупречное по своему качеству мыло.

Выяснилось, что лабораторный способ насыщения кислот, а именно—кислоты нейтрализуются содою—неприменим в заводском деле; необходимо вести обмыливание—нейтрализацию обратно: в содовый раствор пускать струю жирной кислоты, при чем выделяющаяся угольная кислота продувкой воздуха нацело удаляется.

В настоящее время на всех благоустроенных заводах введено расщепление жиров и карбонатное омыление жирных кислот, как более выгодное. Аммиачные мыла получают действием водного раствора аммиака или газообразного  $\text{NH}_3$ ; они очень не прочны, на воздухе быстро разлагаются, в общежитии мало применяются, главным образом идут для очистки материи от пятен. Щелочные мыла растворимы в воде и спирте, в последнем случае в зависимости от количества прибавленного к мылу спирта получают прозрачные мыла, при чем мыла жидких, жирных кислот растворимы легче, чем твердых. Калиевые мыла легче растворимы, чем натронные. Характерно действие на них поваренной соли—щелочные мыла высших жирных кислот выделяются из их водных растворов; этот процесс называется „высаливанием“; на этой реакции основано получение „ядровых мыл“. Калийные мыла, будучи полужидкими, мажеобразной консистенции, при этом переходят в натронные мыла, твердые, реакцией двойного объема с  $\text{NaCl}$ .



Нужно заметить, что встречающиеся в кокосовом масле низшие кислоты лауриновая и миристиновая требуют для своего высаливания более концентрированного раствора соли, ибо слабые ее растворы не выделяют щелочных солей этих кислот; потому-то кокосовое мыло и применяется для мытья в морской воде, где обыкновенные мыла не пригодны. Если мы натронное или калийное мыло растворим в небольшом количестве воды и прибавим несколько капель фенолфталеина, получим розовое окрашивание от щелочи.

Теперь, если свободную щелочь нейтрализовать кислотой, напр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , до обесцвечивания и вновь прилить немного воды, то розовое окрашивание появится вновь. Нейтрализуя вновь кислотой и опять прибавляя воды, мы всегда будем получать розовое окрашивание; это указывает на то, что вода, в особенности теплая, разлагает мыло, выделяя щелочь, и чем более прибавлено воды, тем дальше идет расщепление мыла на щелочь и жирную кислоту, так что можно всю жирную кислоту извлечь тем или другим способом из данного мыла, например: из водного раствора пальмитиново-кислого натра можно извлечь пальмитиновую кислоту взбалтыванием с толуолом.

Если мы будем наблюдать совершенно прозрачный водный раствор мыла, мы заметим, что он при прибавлении воды мутнеет. Эта муть получается от выделения нерастворимой кислой соли жирной кислоты. Установлено, что мыло от воды расщепляется на свободную щелочь и кислую соль жирной кислоты; на этом основывается его моющая способность.

Освобождающаяся щелочь действует на жир промываемого предмета, эмульсирует и обмыливает его, а кислая соль жирной кислоты, будучи нерастворима в воде, чисто механически освобождает промываемый предмет от грязи; в последнем процессе играет большую роль образующаяся пена мыльного раствора, как механический фактор процесса мытья. Найдено, что гидролитическое расщепление солей предельных жирных кислот, при одинаковом количестве воды, тем выше, чем больше молекулярный вес жирной кислоты, соли же непредельных кислот гораздо хуже расщепляются водою, чем соли твердых кислот, напр. средняя олеиново-кислая соль натрия при 10-кратном по весу количестве воды дает совершенно прозрачный раствор, который начинает мутнеть только при прибавлении воды в отношении 1:200 част.

Мытье с помощью мыла, по теории, разработанной Ф. Краффтотом, представляет сложный физико-химический процесс: моющая способность мыла зависит от природы входящих в его состав жирных кислот, при чем мыла стеариновой и олеиновой кислот существенно отличаются между собою. Так, например, мыла из сала, содержащего пальмитиновую и стеариновую кислоту, при обыкновенной температуре не оказывают вовсе никакого действия, и их моющая способность, т. е. способность образовать эмульсию с водою, обнаруживается только при температурах, близких к температуре плавления жирных кислот. Напротив, щелочные мыла олеиновой кислоты, которые растворимы в воде и при обыкновенной температуре, обладают моющею способностью даже и при низких температурах; при температуре же выше 80° они теряют способность давать эмульсию. Отсюда понятно, что мыла, сваренные из чистого сала, а также из одного гидрированного жира, должны обладать малою моющей способностью; для ее увеличения прибавляют растительные масла.

Спирт препятствует гидролизу, и в 40° спирте его уже не происходит; также препятствует ему и присутствие некоторых солей, например: поваренной соли. Не все жиры обмыливаются щелочами с одинаковой скоростью, здесь играет роль концентрация щелочи, некоторые жиры, например: кокосовое масло требуют концентрированного раствора щелочи, другие слабого.

Вообще предпочитается при мыловарении начинать обмыливание со слабых щелоков (8—10° Боме), постепенно повышая концентрацию щелочи до 24° Боме. При холодном обмыливании применяются крепкие щелочи до 38—40° Боме.

Спиртовые растворы щелочей, особенно калийные, обмыливают скорее, чем водные, почему и применяются они в лабораторной практике (эфир).

Щелочно-земельные соли жирных кислот получают или действием едкой жидкости, барита и др., на жиры, или реакцией двойного обмена действием на водные растворы щелочных солей жирных кислот растворимыми в воде солями кальция, бария и прочее.



Соли щелочно-земельных металлов для низших кислот растворимы в воде; растворимость уменьшается с увеличением частичного веса кислоты, начиная с каприновой кислоты (C<sub>10</sub>); они делаются нерастворимыми в воде. Неравномерная растворимость баритовых солей применяется для разделения, например: каприновой кислоты от каприловой и капроновой при анализе коровьего масла.

Характерна способность известковых мыл растворяться в тяжелых минеральных маслах и давать так-называемые „консистентные мази“, употребляются они для смазки трудно доступных частей машин.

Этим путем готовят густые смазочные масла (мазь Tavotte): необходимым условием при их приготовлении должно быть присутствие воды до 4%.

3) Соли тяжелых металлов получают или сплавлением жира или свободной жирной кислоты с окисью металла, или реакцией двойного обмена, действуя на щелочной раствор натронной соли (мыла) растворимыми в воде солями тяжелых металлов, например: хлористым марганцем или уксусно-кислым свинцом. Таким путем получают сиккативы-линолеаты, пальминаты, олеаты марганца, свинца, кобальта для варки олифы.

Характерна их способность растворяться нацело в льняном масле при  $-150^{\circ}$  и тем самым давать олифу без всякого отстоя, совершенно прозрачную. При изготовлении сиккативов существует правило: „что растворимо в эфире в хлороформе, то растворимо в масле“; этим руководствуются при анализе сиккативов. Подробно и детально будут мною рассмотрены соли тяжелых металлов жирных кислот в главе „Олифоварение и приготовление сиккативов. Здесь укажу только на одно обстоятельство, важное для техников. Наблюдающееся раз'едающее действие жиров при высокой температуре стенок паровых цилиндров, стенок автоклавов и пр. есть результат расщепления жира на глицерин и свободную жирную кислоту, а последние действуют на металл, его растворяя.

Углекислые соли щелочных металлов не действуют на жиры глицерида, они не обмыливают их; если и применяется поташ (углекислый калий) при мыловарении, то его употребляют в том случае, если прибавляется к нему канифоль, которая, как содержащая свободную абиетиновую кислоту, поташом обмыливается; кроме того небольшая прибавка углекислых щелочей повышает эмульсирующую способность жира, в особенности если в нем есть свободная жирная кислота. Углекислые щелочи применяются в мыловарении при карбонатном омылении, т.-е. при получении мыла из свободных жирных кислот, о котором я уже говорил.

Углекислые соли тяжелых металлов отчасти применяются при варке сиккативов, но здесь они при высокой температуре варки разлагаются, и получающаяся при этом окись металла уже реагирует с маслом—жиром.

Слабые кислоты  $H_2SO_4$  и  $HCl$  действуют на жиры омыляющим способом, почему и применяются при расщеплении жиров. Их роль здесь чисто каталитическая, как ускоряющая гидролитический процесс; кроме того кислоты способствуют эмульсированию жира, а известно, что тем лучше расщепляется жир, чем в более эмульсированном состоянии он находится.

Концентрированная серная кислота при действии на холоду на предельные жирные кислоты дает глицериды сульфо-окси-кислот, а при действии на глицериды ряда рицинолеиновой кислоты (оксикислот) дает различные эфиробразные соединения: так, при действии серной кислоты на касторовое масло получается ализариновое масло, находящее применение при окраске тканей.

При нагревании же до  $100^{\circ}$  концентрированная серная кислота действует энергично на жиры, разлагая их на глицерин и сульфо-жирные кислоты.

Последние при нагревании паром распадаются на  $H_2SO_4$  и жирную кислоту; эта реакция применяется в стеариновом производстве.

Характерно, что при смешивании крепкой серной кислоты с маслом происходит выделение значительного количества тепла; на этом основана качественная реакция Момене для распознавания природы жиров. Масла сохнувшие дают значительно большее повышение температуры, чем масла несохнувшие, при чем если работать при постоянных определенных условиях, то для каждого масла получается определенное повышение температуры.

Повышение температуры получается у несохнувших: оливкового  $42^{\circ}$ , сурепного  $57^{\circ}$ , хлопкового  $53^{\circ}$ ; у сохнувших: конопляного  $98^{\circ}$ , орехового  $101^{\circ}$ ,



льняного 133°. Концентрированная азотная кислота действует энергично на жиры разрушая их, при чем происходит обильное выделение окислов азота. Фарион считает, что при действии азотной кислоты на глицериды непредельных жирных кислот получают окси-кислоты и их нитро-производные. Дымящаяся азотная кислота в смеси с концентрированной серной кислотой при действии на льняное и касторовое масло дает нитрованные масла. Хотя эта реакция нашла себе применение в технике, но химизм ее до сих пор не выяснен. „Нитрированные“ масла представляют собою густые, тяжелые жидкости, удельного веса 1,112. Интересное свойство этих масел давать с нитроклетчаткой однородные вещества, 1 часть нитрованного касторового масла с 9 частями нитроклетчатки дают продукт, подобный эбониту.

Азотистая кислота не действует на глицериды предельных жирных кислот. При действии на глицериды олеиновой кислоты, невысыхающие масла дают твердый изомер—глицерид элаидиновой кислоты. Высыхающие масла не дают этой реакции.

Галоиды хлор и бром при действии на глицериды предельных кислот дают продукты замещения, а непредельных кислот—продукты присоединения. Иод реагирует с глицеридами медленно, но в спиртовом растворе с сулемой быстро присоединяется на счет двойных связей глицеридов предельных кислот, при чем получают продукты присоединения хлора и иода. На этом основана реакция Гюбля, так-назв. „иодное число“. „Иодное число“ служит для определения содержания в жире непредельных кислот.

На холоду сера не действует на жиры, но при нагревании до 120°—160° глицериды непредельных кислот (масла льняное, рапсовое) вступают в реакцию и дают в технике так-наз. „фактисы“, применяющиеся как суррогаты каучука.

Хлористая сера  $S_2Cl_2$  уже на холоду присоединяется к глицеридам непредельных кислот и дает так-наз. „белый фактис“ — каучукообразную массу, идущую взамен каучука. Большие надежды, возлагаемые на фактисы, в технике не оправдались. Они применяются только как суррогаты каучука.

Рассмотрев действие на жиры различных химических агентов и продукты, получаемые техникой из их взаимодействия, мы должны выяснить, какое влияние оказывают на жиры и масла атмосферные условия, а именно: свет, воздух и влажность, ибо они окружают в природе жиры, как таковые.

Эти агенты вносят глубокие изменения в структуру жиров; среди них первое место занимает явление так-назв. „прогоркания“ масла. Причиной этого явления служат действие света, воздуха и влажности, а также энзимов, ферментов. При хранении природных жиров на воздухе, в присутствии света, а также и влажности, через некоторое время наблюдается явление разложения жира, при чем происходит не только распад глицерида на глицерин и жирную кислоту, но процесс идет много глубже, давая продукты дальнейшего изменения глицерина и жирной кислоты—альдегиды, кетоны, кислоты низкого молекулярного веса, которыми обуславливается запах и привкус прогоркшего масла.

В особенности быстро прогорают жиры, заключающие в себе кислоты с небольшим молекулярным весом, например: коровье масло.

Масла, содержащие непредельные кислоты, скорее подвергаются порче, чем глицериды предельных жирных кислот. Найдено, что разложение жира всего энергичнее идет при прямом солнечном свете, в рассеянном свете медленнее, а в темноте весьма медленно; играет тут также роль температура

(в тепле разложение идет скорее, чем на холоду). Так как на изменение жира влияет кислород воздуха, то чем больше соприкосновения имеет поверхность масла с воздухом, тем скорее идет этот процесс.

Важную роль в процессе гидролиза жира, если не самую важную, играют энзимы, которые в присутствии влаги и света оказывают наиболее энергичное воздействие на жиры и масла. Найдено, что чистые нейтральные жиры очень продолжительное время не прогорают. Левкович указывает, что при отсутствии воздуха и света чистые жиры не изменяются в течение продолжительного времени: так, в жирах, пролежавших несколько тысячелетий, в древних гробницах, найдены неразложившиеся глицериды.

Но если жир не достаточно очищен и в нем присутствуют белковые вещества, то и без доступа воздуха и света происходит гидролитическое расщепление и количество свободных жирных кислот в них быстро увеличивается; причиной в данном случае является присутствие в белковых веществах энзим, ферментов, способных расщеплять жир на свободную кислоту и глицерин. Такие энзимы уже выделены: например, из клебсвилля (липаза) даже фабричным путем ведется ферментативное расщепление жиров. Эти энзимы встречаются не только в растительных жирах, но и в животных (Connstein и Baug). Разница процесса прогоркания жира и простого расщепления его состоит в том, что в первом случае происходит дальнейший распад продуктов расщепления—глицерина и жирной кислоты на менее сложные органические соединения.

Исходя из этих данных, мы видим, какое громадное значение имеет при технической выработке тщательная очистка масел и жиров; присутствие отстоя (белковых веществ, слизи и пр.) в растительных маслах служит главной причиной быстрого прогоркания масла.

При хранении их надо руководствоваться правилом: хранить в сухих, закрытых сосудах, а по возможности в темноте, т.-е. защищать их от действия света, воздуха и влаги. Если кислород воздуха уже оказывает влияние на масла, то еще больше это влияние проявляется, если в нагретое масло продувать воздух. Наступает окисление, с значительным повышением температуры. Эта реакция применяется в технике при выработке, так назыв. „продутых масел“, окисленных кислородом воздуха, как-то: при линолеуме, клеенке и пр.; здесь идут параллельно два процесса: собственно окисление от кислорода воздуха и полимеризация от повышения температуры. Изменения, наблюдаемые при этом в физических и химических свойствах масел, выражаются в следующем: повышается удельный вес масел, рефракция; понижается неопределенность кислот (иодное число), при чем для полувысыхающих и высыхающих масел найдена следующая правильность: повышение удельного веса на 0,001 соответствует уменьшению иодного числа приблизительно на 0,8; увеличивается в окисленных маслах содержание окислительных, нерастворимых в петролейном эфире. Характерно различие окисленных от полимеризованных масел. Последние тянутся длинными, тонкими нитями, у окисленного масла это отсутствует; обратно—окисленное масло обладает способностью, отсутствующей у полимеризованного масла: давать с водою прочную эмульсию; представителем полимеризованного масла может служить типографская и литографская олифа, а окисленного масла—ложкарная олифа, идущая для покрытия деревянных ложек, изделий семеновских кустарей. По своей способности поглощать кислород из воздуха, масла делятся на невысыхающие, полувысыхающие и высыхающие. Последние наиболее энергично его поглощают, в особенности в присутствии катализаторов—окислов тяжелых металлов, и дают, будучи нанесенными на какую-нибудь поверхность тонким слоем, эластичную пленку—линоксин.

Невысыхающие масла этой способностью не обладают, потому-то они менее подвержены влиянию воздуха; так, например: при хранении чистого

оливкового масла в течение  $1\frac{3}{4}$  года удельный вес повысился с 0,914 до 0,916 при  $15^{\circ}$  Ц и содержание свободных жирных кислот с 1,29% до 1,36%. Такая прочность невысыхающих масел дает возможность применять их в качестве смазочного материала. Вообще влияние воздуха и света на жиры не одинаково для всех.

Химические процессы, совершающиеся при этом, зависят от степени насыщения входящих в состав жира кислот. Жиры с предельными жирными кислотами под влиянием кислорода воздуха, света и температуры претерпевают изменения в направлении своего распада на менее сложные органические соединения, а масла с непредельными кислотами—высыхающие дают новые продукты, сложные по своему химическому составу, образование которых связано не только с окислением, но и полимеризацией жирных кислот, происходящих за счет своих двойных связей этих кислот. Если мы будем продолжать нагревать жиры до высокой температуры,  $300\text{—}350^{\circ}$ , то они претерпевают глубокие изменения.

Они начинают разлагаться, выделяя при этом удушливый запах акролеина (продукт распада глицерина), и при дальнейшем нагревании происходит их разложение на углеводороды и низшие кислоты, при чем отщепляются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Энглер, нагревая рыбий жир в запаянной трубке под давлением  $20\text{—}25$  атмосфер, получил смесь жидких углеводородов, схожих с нефтью. Этот факт послужил основанием так-наз. органической гипотезы образования нефти в природе, в противоположность другой гипотезе, так-называемой минеральной (углеродистое железо), высказанной Менделеевым и подтвержденной опытами Сабатье, получившего нефть реакцией на ацетилен (карбид кальция+вода) никкеля катализатора. Органическая гипотеза тоже имеет за собою некоторые основания, чему служит подтверждением оптическая деятельность нефти и нахождение в ее составе холестерина и фитостерина. Также, если мы будем подвергать сухой перегонке при высоком давлении олеиновую кислоту, мы получим продукты, очень схожие с натуральной нефтью.

Вопрос не решен; только из этих опытов мы видим, какие глубокие изменения претерпевают жиры при высокой температуре и давлении.

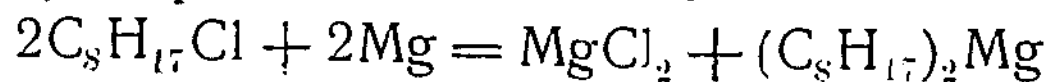
Если из жиров получают углеводороды, то и обратно—из углеводородов при известных условиях возможно получение жирных кислот.

Уже в течение многих лет вопрос об искусственном получении жирных кислот, не пользуясь жирами и маслами, в качестве исходного материала, привлекает внимание многих химиков и техников. Исходным материалом для этой цели служит нефть, которая, как известно, состоит из смеси углеводородов частью предельных  $\text{C}_n\text{H}_{n+2}$ , частью циклического ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (нафтены). Характерною особенностью углеводородов нефти является их малая способность к реакциям, но при известных условиях на них действует непосредственно хлор, бром, иод, при чем образуются продукты замещения  $\text{C}_8\text{H}_6 + \text{Cl}_2 = \text{C}_8\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ ; их растворяют в эфире и прибавляют порошок магния, при чем образуется соответственное металлоорганическое соединение (реакция Гриньяра); при действии углекислоты получается продукт, который при обработке подкислений водою разлагается, с образованием жирной кислоты. Схема процесса такова:

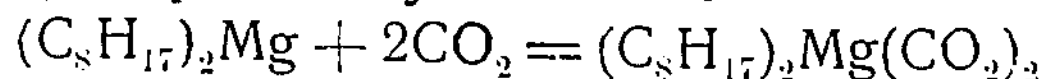
1) Превращение взятого углеводорода в хлористое или бромистое соединение  $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{Cl}_2 = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl} + \text{HCl}$ .

2) Растворение галоидного производного в эфире.

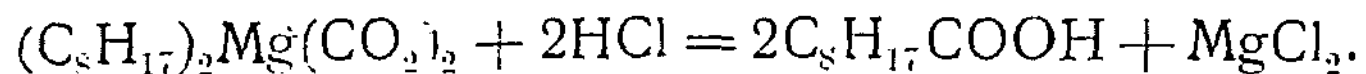
3) Обработка металлическим магнием



4) Обработка углекислотой



5) Разложение подкисленной водою



Полученная жирная кислота уже легко может быть выделена и затем подвергнута очистке, например дистилляцией или другими способами.

Этот способ, предложенный профессором Московского Университета Зелинским, указал путь возможного получения жирных кислот из углеводородов нефти, при чем из различных фракций ее получают различные жирные кислоты: из фракции, кипящей при 115—120°, получают кислоты предельного ряда, а из фракции, кипящей при 80—85° или 100—105°, получают кислоты циклического ряда  $C_7H_{12}O_2$  или  $C_8H_{14}O_2$ .

По мнению Зелинского, на практике может быть получен выход жирных кислот до 60%. Способ дорог, но задача техников его удешевить.

Правда, до сих пор еще не получены синтетически высшие жирные кислоты, но получение их—это вопрос времени, и тогда проблема мыловаренного производства будет разрешена, ибо при обработке жирных кислот щелочью получают настоящие мыла, а не те суррогаты мыла, так-называемые „нефтяные мыла“, которые в сущности представляют лишь эмульсию обыкновенного мыла с керосином. За последнее время, когда явилась возможность получать техническую литературу Запада, стало известно, что в Германии вопрос о получении высших жирных кислот из углеводородов нефти уже решен в положительном смысле, при чем эта реакция осуществляется при посредстве катализаторов. Bergmann при действии воздуха на парафин при 130—135° С, продувая воздух в течение нескольких недель, получил мазеобразную массу, в которой вместе с необмыливаемыми веществами найдена была смесь высших и низших молекулярных жирных кислот. *C. Kelber*, продолжая опыты в этом направлении, нашел, что в присутствии солей закиси или окиси марганца, употребляемых в качестве катализаторов, уже достаточно несколько часов продувки воздухом, чтобы получить парафин, который почти нацело мог быть обмылен.

Применение кислорода для реакции окисления парафина еще более сокращало время его продувки; в результате получался продукт, по своей консистенции схожий со шмальцем и окрашенный в слабо-желтый цвет. Выход получался 90—100%, число обмыливания—250.

При применении в качестве катализатора стеариново-кислого марганца 2%, при продувании парафина кислородом при определенной влажности (оригинал реакции идет в присутствии 2 1/2% влажности), при температуре 145—150° через 12 часов получался бесцветный продукт, содержащий уже 18—20% необмыливаемых веществ.

В Германии уже взято несколько патентов на этот способ, но применяется ли он в заводском масштабе, пока не известно. Но так или иначе эта проблема жировой промышленности разрешена, и только вопрос времени получение жирных кислот из нефти фабричным путем.



## Г Л А В А Ш.

### Анализ жиров.

Методы исследования жировых веществ распадаются на два порядка: а) физические, б) химические. Но прежде чем перейти к аналитическому исследованию жира или масла, мы первым делом обращаем внимание на цвет, запах и консистенцию жира.

Цвет растительного масла зависит от примеси красящих веществ, растворимых в масле; из этих веществ в особенности часто встречаются так называемые липохромы, к которым, между прочим, принадлежит распространенный в растениях каротин; зеленый цвет оливкового и конопляного масла зависит от присутствия хлорофила, как известно, растворимого в масле; конопляное семя, лишенное своей оболочки, в которой находился хлорофилл, дает светло-желтое масло; льняное масло содержит 4 различных пигмента: желтый ксантофил, желтый и синий хлорофил и красный эритрофил. В зависимости от присутствия того и другого в оболочке семени, обуславливается окраска масла.

Вообще цвет растительных масел выражается от светло-желтого, красно-бурого (хлопчатниковое) до темно-зеленого. Красящие вещества обладают способностью обесцвечиваться на свету, а также под влиянием кислорода воздуха; они также разрушаются различными окислителями, например: хромовой смесью, марганцево-кислым калием  $\text{HCl}$ , и пр.; щелочи осаждают пигменты. На этом свойстве растительных масел основаны различные методы очистки и отбеливания масел, подробно о которых будет сказано в главе „Очистка и отбеливание масел“.

Особенностью является отсутствие флуоресценции, чем они отличаются от минеральных масел. В зависимости от окраски масло дает различные спектры; в этом отношении все масла могут быть разбиты на 4 группы:

- 1) Масла, дающие спектр хлорофила—оливковое, конопляное.
- 2) Масла, дающие нормальный спектр—касторовое, миндальное.
- 3) Масла, поглощающие химически деятельную часть спектра, оставляя красную, оранжевую, желтую полосы и половину зеленой полосы неизменными: льняное, сурепное, горчичное.
- 4) Масла, поглощающие химически деятельную часть спектра: кунжутное и хлопковое.

Животные жиры—жидкие также окрашены в желтый или в бурожелтый цвет (рыбий жир, ворвань).

Твердые жиры растительного и животного происхождения обыкновенно белого цвета или светло-желтого. Только пальмовое масло имеет оранжевую окраску. Они также могут быть обесцвечены. Вообще в технике обесцвеченные жиры и масла дают лучшего вида по внешности продукты, например—мыло, что, конечно, на рынке очень ценится. Чистые, синтетически полученные, глицериды бесцветны, природные жиры и масла все окрашены

Также чистые глицериды лишены запаха, тогда как природные жиры обладают различным запахом, который также может служить для распознавания жира, например: резко могут быть различены ворвань в смеси с другими жирами. Запах, присущий маслу, зависит не только от присутствия природных эфиробразных соединений, не поддающихся анализу, но зависит также от способа переработки масличных семян, напр.: поджарка льняного семени дает приятного вкуса и запаха масло, идущее в пищу, тахинное масло, идущее для приготовления халвы, представляет собою кунжутное, полученное из поджаренных, очищенных от оболочки, семян, масло. По запаху также можно различить старое по выработке масло от свежего.

Консистенция жиров при обыкновенной температуре зависит от состава входящих в жир глицеридов. Чем больше в жире глицеридов твердых кислот, тем тверже его консистенция. Глицериды жидких жирных кислот дают жидкие масла: те же жидкие масла, которые в своем составе имеют значительное количество твердых кислот, застывают при незначительном охлаждении.

### Физические константы.

При исследовании масел и жиров определяются следующие физические константы: 1) уд. вес, 2) вязкость, 3) точка плавления и застывания, 4) рефракция.

Уд. вес. Все жиры удельно легче воды и в ней всплывают. Для определения жидких масел можно пользоваться ареометром или гидростатическими весами Мора-Вестфалья, если масло не очень вязко, а также пикнометрами. Из ареометров в настоящее время лучше пользоваться специально для масла изготовляемым ареометром Лефлера, на шкале которого нанесены удельные веса наиболее встречающихся в практике масел. Удельные веса колеблются от 0,900 до 0,970 при 15° С.

Сурепное . . . . .	0,914 — 0,917
Горчичное . . . . .	0,914 — 0,920
Хлопковое . . . . .	0,922 — 0,930
Подсолнечное . . . . .	0,924 — 0,926
Конопляное . . . . .	0,925 — 0,931
Льняное . . . . .	0,932 — 0,937
Маковое . . . . .	0,924 — 0,937
Касторовое . . . . .	0,965 — 0,966

В качестве пикнометра может служить колба в 50 или 100 см<sup>3</sup> с вытянутой узкой шейкой, снабженной в самом узком месте чертой и меткой. Отвешивается сначала пустая колбочка, потом с водою и маслом при определенной температуре = 15°С, тогда  $d_{15} = \frac{F}{W}$  (F—вес с маслом, W — водою).

Если помножить эту величину на плотность воды при 15°, то получим  $d_{15} = \frac{F}{W} 0,999154$ , т.-е. уд. вес при 15° С, то отношение к воде при 4° С.

Пользуются также трубкою Шпренгеля. Больше затруднений представляет определение удельного веса твердых масел. Гинтль рекомендует для этого небольшой стеклянный цилиндр с ровным дном, верхний край которого закрывается хорошо притертой пластинкой. Предварительно его взвешивают пустым, а затем с водою, сушат, вливают расплавленного масла, чтобы оно стояло над верхним краем цилиндра; когда температура масла достигает нормальной температуры 15°, подвигают стеклянную пластинку, избыток жира осторожно снимается бумагой, смоченной в петролейном эфире, и аппарат вновь взвешивается.

Другой способ определения удельного веса твердых жиров таков: готовят различного удельного веса—смеси воды из спирта 0,900—0,910 и т. д., с разницей 0,01 в крепости вплоть до 0,970. Расплавляют жир и осторожно по капле вносят его в некоторые смеси и определяют приблизительно, между какими смесями должен быть искомый вес жира. Затем берут смесь, которая обладает высшим по сравнению с жиром удельным весом, и медленно приливают в него слабый раствор спирта до тех пор, пока капля жира не будет в безразличном равновесии, т.-е. не будет ни всплывать, ни тонуть (опыт Плато). Определяют уд. вес спиртовой смеси, который должен соответствовать уд. весу данного жира. По общему правилу уд. вес жира тем выше, чем выше температура его застывания, т.-е. чем больше имеет жирных твердых кислот, хотя льняное масло является исключением: оно обладает очень низкой температурой застывания, а в то же время уд. вес его сравнительно высок.

Прежде под удельным весом подразумевалось число, показывающее, во сколько раз данное тело тяжелее равного ему объема воды при 4° С; теперь считают удельным весом число, показывающее, во сколько раз тело тяжелее воды при той же температуре. Нормальной температурой считается 15° С.

Если бы масло и вода имели один и тот же коэффициент расширения, то тогда удельный вес при всякой температуре был бы один и тот же, этого не наблюдается. 100 см<sup>3</sup> воды от 0° до 100° расширяются на 4,5 см<sup>3</sup>, а например 100 см<sup>3</sup> льняного масла на 7,2 см<sup>3</sup>. Вследствие этого уд. вес масла с повышением температуры всегда уменьшается. Коэффициент поправки по Allen'у равен  $\pm 0,00064$  на 1° С для всех масел (если температура выше 15°, тогда надо прибавить, ниже—отнять), ибо все они имеют приблизительно одинаковый коэффициент расширения—0,0007 на 1° С. При расчетах заводской аппаратуры всегда надо принимать в расчет расширение масла при нагревании.

**Вязкость.** Определение вязкости в большинстве случаев производится с целью установления пригодности масла для смазки, что всегда практикуется у минеральных масел. Большинство растительных масел—жидко, а животных жиров—тверло. Определение густоты главным образом производится у высыхающих масел, когда они перерабатываются на так-называемые, „продутые масла“ и полимеризованные (типографская олифа). Характерно: чем больше масла содержат в своем составе глицеридов линолевой и линоленовой кислот, т.-е. кислот высыхающих масел, тем меньше их вязкость. Наименьшая вязкость наблюдается у льняного и конопляного масла, ворвани. Аппараты, применяемые для определения вязкости, называются вискозиметрами, из которых наиболее удобным является вискозиметр Энглера: принцип этого аппарата в том, чем больше вязкость масла, тем более времени требуется для истечения определенного количества масла через отверстие установленного диаметра. Таким образом в аппарате Энглера определяется время истечения определяемого объема масла при определенной температуре и сравнивается это время со временем истечения такого же объема воды при 20° С—определяется так-называемая удельная вязкость, представляющая отношение этих скоростей, которая выражается так-называемым коэффициентом или градусами Энглера. Я здесь приведу некоторые данные из таблицы Schübler'a о вязкости некоторых масел.

Из таблицы на стр. 33 видно, что самая значительная вязкость встречается у касторового масла—203,3. Насколько влияет температура масла на скорость истечения, видно из данных Ubbelohde, который сделал определение вязкости льняного масла при различных температурах: 20°, 50° и 100° С, и получил цифры 6,36—3,2 и 1,76.

Наименование масла.	Время истечения в секундах при 15° R.	Вязкость в градусах Энглера при 15° R.
Касторовое . . . . .	1830	203,3
Оливковое . . . . .	195	21,6
Рапсовое . . . . .	162	18
Горчичное . . . . .	157	17,4
Подсолнечное . . . . .	114	12,6
Маковое . . . . .	123	13,6
Льняное . . . . .	88	9,7
Конопляное . . . . .	87	9,6
Дистиллированная вода . . . . .	9	1

Для определения вязкости Valenta предложил свой прибор, довольно удобный в практике определения густоты сваренной олифы. Он состоит из стеклянной трубки в 60 см длины, вертикально установленной, в которую наливается олифа или масло, и с определенной высоты падает серебряный шарик.

Время падения служит мерою вязкости; для сравнения берут воду или касторовое масло; есть аппараты, которые автоматически отмечают продолжительность падения шарика.

Точка плавления и застывания определяется различными способами. Обыкновенно пользуются капиллярами. В капиллярную трубочку, загнутую коленообразно, с запаянным и вытянутым в тонкую нитку одним концом, кладется кусочек жира. Трубочка вдевается под резиновый пояс, находящийся на термометре, на уровне ртутного шарика термометра. Все это помещается в пробирку, которая в свою очередь погружается в глицериновую или с серной кислотой ванну (если последняя от частого употребления делается темной, не просвечивающей, — прибавляют несколько кристаллов селитры и нагревают). Ванна нагревается, и отсчитывается то показание термометра, при котором столбик жира станет совершенно прозрачным. Первое расплавление жира не считается, только второе может считаться показателем температуры плавления. Здесь при определении точки плавления вносится много субъективного, в зависимости от того, как исследователи понимают точку плавления, т. е. ту ли температуру, когда жир совершенно станет прозрачным, или температуру, при которой только начинается плавление. Кроме того, так как жиры не представляют собою определенного химического индивида, а представляют собой смесь различных глицеридов, то они не имеют точно выраженной точки плавления. Переход совершается у них не мгновенно, как у химических индивидов, а в пределах некоторого интервала (2°—3°).

Этим объясняется разница в определении. В настоящее время вместо определения точки плавления жиров все чаще и чаще определяется точка плавления получаемых из них жирных кислот.

Другой способ определения состоит в следующем: нагревают жир до температуры, несколько высшей температуры плавления, и опускают в него шарик термометра; термометр, погруженный в жир, оставляют стоять на сутки. Затем термометр осторожно вынимают из застывшего жира, при чем на конце термометра остается приставший к нему кусочек жира. Затем термометр укрепляется в штативе так, чтоб шарик находился в пробирке, отстоя от дна ее на 1 см. Под пробиркой на расстоянии 2—3 см укрепляют кусок асбеста, под которым находится пламя горелки. Точка плавления жира будет та, отсчитанная по термометру, температура, при которой на



шарике его образуется капля расплавленного жира. Если расплавленный жир медленно охлаждать, то при некоторой температуре он делается опять непрозрачным. Это есть температура застывания жира. Характерно, что у глицеридов точка застывания лежит всегда гораздо ниже точки плавления; так, у говяжьего сала точка плавления равна  $46^{\circ}$ , а застывания— $36^{\circ}\text{C}$ .

При определении точки застывания жиров можно наблюдать следующее: температура жира понижается до определенного предела и остается постоянной некоторое время, а затем начинает вновь понижаться, или температура понижается, затем вновь повышается до окончания застывания и потом опять понижается. Та температура, которая является постоянной некоторое время, и считается точкой застывания жира. В силу того, что здесь получается постоянная температура, ибо в это время освобождается скрытая теплота плавления, которая и поддерживает температуру на одной высоте, то считают более верным для характеристики жиров пользоваться точкой застывания, а не плавления. Обыкновенно определяют точку застывания не жира, а жирных кислот. Эта точка называется „титром“ сала.

Определение ведется следующим образом: пробирная трубка, длиной 10—12 см, шириною 1,5—2 см., наполняется до двух третей жирными кислотами, которые расплавляются. В них погружают термометр с делениями в  $\frac{1}{3}$  градуса, так чтобы шарик термометра находился в середине расплавленной массы. Жирные кислоты перемешиваются термометром, и, как только они начнут тускнеть, перемешивание прекращают и наблюдают температуру.

Ртуть в термометре подымается и в продолжение некоторого времени стоит на одной высоте, которая и принимается за точку застывания. Точность определения повышается с увеличением количества вещества и с уменьшением теплопроводности окружающей среды, для чего рекомендуется трубку обложить ватой. Для определения „титра“ сала предложено много приборов, среди которых очень удобен прибор Жукова, представляющий собою стеклянный сосуд, впаенный в другой большего размера так, что между стенками их, подобно вакуум-аппарату Dewar'a находится разреженный воздух, чем устраняется быстрое охлаждение жирных кислот.

	Точка плавления жирных кислот.	Точка застывания жира.	Точка застывания жирных кислот.
Масло льняное . . . . .	20—21 $^{\circ}$	—27 $^{\circ}$	16—17 $^{\circ}$
„ конопляное . . . . .	17—19 $^{\circ}$	—27,5 $^{\circ}$	—
„ подсолнечное . . . . .	22—24 $^{\circ}$	—16 $^{\circ}$	17 $^{\circ}$
„ оливковое . . . . .	24—26 $^{\circ}$	— 6 $^{\circ}$	21,2 $^{\circ}$
„ хлопковое . . . . .	35,2 $^{\circ}$	— 1 $^{\circ}$	32 $^{\circ}$
„ касторовое . . . . .	13 $^{\circ}$	—17 $^{\circ}$	3 $^{\circ}$
„ кунжутное . . . . .	26 $^{\circ}$	— 4 $^{\circ}$	20—22 $^{\circ}$

**Р е ф р а к ц и я.** Жирные масла обладают способностью отклонять световой луч от его первоначального направления. Отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления при одной и той же температуре есть величина постоянная, которая называется показателем преломления, который для некоторых жиров (напр. коровьего масла) очень характерен, почему рефрактометрическое определение применяется, как метод анализа масла. В настоящее время лучшим рефрактометром считается олеорефрактометр Zeiss'a, с приспособлением Wollny.

В зрительную трубу аппарата непосредственно наблюдают на шкале, разделенной на 100 частей, границу между освещенной и неосвещенной частью поля зрения и затем с помощью таблицы вычисляют показатель преломления.

Число градусов рефрактометра называется коэффициентом рефракции.

Определение ее ведется для жидких жиров при температуре 25°C, а твердых жиров при 40°. Можно определить рефракцию при различной температуре, но тогда надо вводить поправку. По Sjoblema она равняется 0,6 деления шкалы на 1° С, или для показателя преломления по Harveis 0,00036—0,00037 на 1° С: например: льняное масло дает рефракцию при 15°—87,0—91,6, а при 25°—80,2—81,5, при 40°—71,4—72,5.

На величину рефракции масел имеют влияние различные факторы.

При окислении высыхающих масел коэффициент рефракции возрастает. Присутствие свободных жирных кислот понижает число рефракции, что объясняется тем, что в маслах коэффициент преломления оказывается большим, чем в жирных кислотах, выделенных из тех же масел. Старые, сохранившиеся при доступе воздуха и света, масла, содержащие свободные кислоты, по удалении их, дают ту же рефракцию, которую они имели первоначально.

Нагревание масел до высокой температуры или продолжительное нагревание при умеренной температуре повышает рефракцию.

В гидрогенизированных маслах рефракция резко падает в сравнении с маслом, послужившим исходным материалом для гидрогенизации.

Теплота горения и определения температуры вспышки для жиров и масел не характерны и потому редко применяются при аналитических исследованиях. Теплота горения органических веществ повышается с увеличением молекулярного веса, а так как средний молекулярный вес глицеридов жирных кислот близок друг к другу, то и теплота горения их колеблется в незначительных пределах, что видно из таблицы:

Льняное масло . . . . .	9379	калорий
Касторовое „ . . . . .	8877	„
Хлопковое . . . . .	9411	„
Оливковое . . . . .	9472	„
Свиное сало . . . . .	9466	„
Баранье сало . . . . .	9492	„

Температурой вспышки, как известно, называется температура, при которой масло выделяет горючие газы, что имеет большое значение при анализе минеральных масел; при исследовании растительных масел пользуются тем же аппаратом Абея-Пенского и Мартенса. Различные сорта одного того же масла дают различную температуру вспышки, потому-то это определение ее и не принимается при анализе жиров.

Гораздо большее значение для анализа имеет отношение жиров и масел к различного рода растворителям. В воде жиры не растворимы.

В эфире, сероуглероде, хлороформе, бензоле, петролейном эфире легко растворяются, за исключением касторового масла, которое трудно растворимо в петролейном эфире. В спирте при обыкновенной температуре (на холоду) и давлении жиры трудно растворимы, но при нагревании спиртового раствора растворимость их повышается, за исключением касторового масла, которое в нем легко растворимо. По Кризмеру, для каждого жира характерным является так-называемая критическая температура растворимости, т.-е. температура, при которой жир начинает смешиваться с растворителем во всех отношениях. Кризмер нашел следующие критические температуры растворения в спирте: хлопковое 116°, оливковое 123°, рапсовое 132,5°, конопляное 92°, кокосовое 71—75°, касторовое 0°. Числа эти найдены со спиртом уд. вес. 0,8125 при 15°; с разбавлением спирта повышается критическая температура. Хорошим признаком для распознавания масел

может служить растворимость масел в ледяной уксусной кислоте. Валента предложил определять эту растворимость масла и температуру, при которой нагретая смесь масла с ледяной уксусной кислотой, будучи совершенно прозрачной, при охлаждении вновь начинает мутнеть. Жан видоизменил способ Валента; он состоит в следующем: в градуированную трубку, диаметром в один см, вносится столько масла, чтобы оно при 50°C занимало объем в 3 см<sup>3</sup> (излишнее снимается пипеткой), затем прибавляют 3 см<sup>3</sup> уксусной кислоты (уд. веса 1,0565 при 15°) при 20°, смесь нагревается на водяной бане до 50°, затем содержание встряхивается и оставляется при этой температуре до осветления, при чем получается 2 слоя жидкостей: оставшийся объем кислоты отсчитывается. Таким путем были найдены следующие количества кислоты, поглощаемой разными маслами: рапсовое 30%, оливковое 35%, маковое 63,3%, льняное 56%, пальмовое, кокосовое, касторовое 100%, баранье сало 36,66%, свиное сало 26,66%, маргарин 26,66%.

Химический анализ жиров довольно сложен. Обусловливается это тем, что природные жиры и масла представляют собою смесь глицеридов жирных кислот.

При анализе жиров всегда приходится комбинировать данные как физических свойств, так данные, полученные химическим исследованием жира.

Из совокупности их можно только вывести заключение о природе жира.

Химические методы исследования жиров распадаются на определение так-называемых „химических констант“ и на общие аналитические методы определения составных частей жира.

### Химические константы.

Кислотное число показывает, сколько миллиграммов едкого кали нужно взять для насыщения свободных кислот, содержащихся в одном грамме жира.

Для определения кислотного коэффициента употребляют  $\frac{1}{2}$  Nог водный раствор КНО. Определение ведется следующим образом: омыливаются 5—10 гр. жира, растворяется в смеси эфира со спиртом (1:2) и титруют  $\frac{1}{2}$  NогКНО при индикаторе фенолфталеине до интенсивно-красного окрашивания.

По употребленному количеству см<sup>3</sup> КНО вычисляют, сколько см<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  NогКНО насыщает 1 гр жира, и помножают на 28. Можно применять и более слабые растворы щелочи  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$  NогКНО. При титровании жидких масел достаточно при титровании сильного взбалтывания; при определении же кислотного числа в твердых жирах необходимо перед титрованием нагреть их со спиртом на водяной бане.

Пример. Взято 25 см<sup>3</sup> оливкового масла уд. вес. 0,917, израсходовано 9,4 см<sup>3</sup> КНО, в котором 1 см<sup>3</sup> содержит 25,70 КНО. 25 см<sup>3</sup> оливкового масла весят  $25 \times 0,917 = 22,925$  гр.  $S = \frac{25,7 \times 9,4}{22,925} = 10,53$ .

2-й пример: на 2,478 олеиновой кислоты пошло 17,45 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  NогКНО. На 1 гр кислоты затрачено  $\frac{17,45}{2,478} \times 28 = 198,9$ .

Содержание кислоты в жире следует всегда определять в виде кислотного коэффициента и выражать в миллиграммах КНО на 1 гр жира. Иногда пользуются и другим способом расчета. Для простоты предполагают, что свободная жирная кислота состоит из олеиновой кислоты, и на основании молекулярного веса (282) количество израсходованной щелочи выражается

в процентах олеиновой кислоты. Пример: навеска льняного масла 9,525 гр. израсходовано 0,45 ссм  $\text{Nog}$   $\text{KHO}$ . Кислотный коэффициент  $\frac{0,45 \times 56}{9,525} = 2,6$ .

$$\text{Свободных жирных кислот} \frac{0,45 \times 0,282 \times 100}{9,525 \times 10} = 1,3\%.$$

Как видно, коэффициент кислотности ровно в 2 раза больше процентного содержания свободных кислот. Следует обратить внимание, что если анализировать приходится темное масло, например конопляное, где фенолфталеин непригоден, то индикатором употребляют Alkaliblauf „63“, которого берут 2 ссм 2% алкогольного раствора. Синий цвет Alkaliblauf от щелочи переходит в красный.

Коэффициент омыления показывает, сколько миллиграммов едкого кали нужно для насыщения всех кислот, как свободных, так и связанных, в виде глицерида, находящихся в 1 гр жира. Омыление ведется с помощью спиртового раствора щелочи. В колбу взвешивают 2 — 2,5 гр жира, омыливают с 25 ссм  $\frac{1}{2}\text{Nog}$  спиртового раствора  $\text{KHO}$  и нагревают в течение часа на водяной бане, с обратно поставленным холодильником (конечное обмыливание узнается потому, если капля воды перестает вызывать образование мути в колбе).

После охлаждения прибавляют фенолфталеина и обратно титруют  $\frac{1}{2}\text{Nog}$  раствором соляной кислоты, которым определяют избыток щелочи.

Пример. 2,2587 трипальмитина омылены 25 ссм раствора, при обратном титровании ушло 7,87 соляной кислоты.

$$\begin{aligned} 25 \text{ ссм } \text{KHO} &= 24,58 \text{ ссм } \text{HCl} \\ 10 \text{ ссм } \text{HCl} &= 10,05 \text{ ссм } \frac{1}{2} \text{ KHO} \end{aligned}$$

Следовательно, для омыления употреблено  $24,58 - 7,87 = 16,71$  ссм соляной кислоты.

$$\frac{16,71 \times 10,05}{10} = 16,794\frac{1}{2} \text{ KHO}.$$

Таким образом на 1 гр трипальмитина приходится  $\frac{16,794}{2,2587}$  ссм  $\frac{1}{2}\text{Nog}$   $\text{KHO} = \frac{16,794}{2,2587} \times 28 \text{ KHO} = 208,2 \text{ KHO}$ . 208,2 есть, следовательно, коэффициент обмыливания.

Эфирное число показывает, сколько миллиграммов едкого кали нужно для омыления нейтрального жира (глицерида), содержащегося в 1 гр жира. Оно получается вычитанием из числа обмыливания кислотного числа.

Эта константа может служить для вычисления содержания глицерина. Как известно, с одной молекулой глицерина (92) соединены 3 молекулы жирной кислоты, а потому формула  $\frac{\text{эфирное число} \times 92}{3 \times 56}$  выражает в мг коли-

чество глицерина, содержащегося в 1 гр масла; а именно  $168 : 92 = 1 : x$ ;  
 $x = \frac{92}{168} = 0,547$ . Если взять средний коэффициент омыления льняного масла 191, а средний кислотный коэффициент 3, то среднее эфирное число = 188, откуда среднее содержание глицерина = 10,2%.

Число Генера дает процентное содержание нерастворимых в воде кислот жира. Приблизительно оно равно 95%. Способ таков: для омыления берут двухнормальный спиртовой раствор  $\text{KHO}$ . Омыление ведут в фарфоровой чашке, в которую отвешивают 2—3 гр масла. Приливают 10 ссм щелочи и нагревают до полного испарения спирта. Полученное мыло растворяют в 50 ссм воды, прибавляют 25 ссм петролейного эфира и 10 ссм,

10% соляной кислоты, сильно взбалтывают и оставляют на ночь. Затем отделяют эфирный раствор жирных кислот, растворитель отгоняют. Полученные кислоты сушат и взвешивают, но можно избежать применения петролейного эфира. По растворении полученного мыла в воде, прибавляют слабой соляной или серной кислоты и нагревают до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной и жирные кислоты соберутся наверху. Фильтруют так, чтобы фильтр внизу был всегда наполнен водою. Несколько раз промывают от кислоты, затем охлаждают фильтр, и тогда жирные кислоты затвердевают. Фильтр с жирными кислотами вкладывают в маленький стаканчик и высушивают при 100° 2 часа, а затем взвешивают.

**Иодное число.** Иодный коэффициент показывает, сколько граммов иода поглощается 100 граммами жира, т.-е. количество поглощения иода выражается в процентах от взятого масла или жирных кислот, называется иодным числом. Эта способность присоединять иод стоит в тесной связи с тем, какие кислоты входят в состав масла. Чем большей непредельностью обладают эти кислоты, тем выше иодное число, ибо галоиды присоединяются к углеродным атомам, соединенным двойною связью. Один иод слабо реагирует жирами, но с хлором, если они находятся приблизительно в эквивалентных количествах, реакция идет количественно. Для определения иодного числа употребляется обыкновенно не самый однохлорный иод, но приблизительно  $\frac{1}{5}N_{100}$  спиртовой раствор иода и сулемы. В этом растворе путем двойного обмена получается вместе с иодистой ртутью хлористый иод —  $4I + Hg Cl_2 = Hg I_2 + 2 ICl$ .

Этим раствором действуют на жиры, растворенные в хлороформе, затем прибавляют иодистого кали и обратно титруют серноватисто-кислым натром, которым определяют избыток иода.

Определение ведется следующим образом. Сначала готовят растворы:

1) Раствор иода 25 гр. на 500 гр. спирта (95°).

2) Раствор сулемы 30 гр. на 500 гр. спирта (95°).

Оба раствора смешивают и употребляют через 24 часа после смешения.

3) Раствор серноватисто-кислого натра 24,8 гр. кристаллизованной соли в 1 литр воды.

4) Раствор двуххромокислого кали: 3,8660 гр. предварительно сплавленного в фарфоровом тигле двуххромокислого кали в один литр воды.

5) Раствор иодистого кали 10%.

6) Раствор крахмала — 1 гр. — 100 гр. воды; лучше пользоваться так называемым „растворимым крахмалом“.

В колбу (300—400 ссм) отвешивается анализируемый жир, при чем берется твердого 0,5—1 гр., жидкого невысыхающего 0,25—0,35 гр., быстро высыхающего 0,12—0,2 грамма. Растворяют в 10 ссм хлороформа и приливают 25 ссм иодного раствора. Каждый опыт ведут в двух экземплярах и третий „контрольный“, для которого берут 10 ссм хлороформа и 25 ссм иодного раствора (без жира), для установления количества иода в иодном растворе, хлороформ же приливается потому, что он, будучи не вполне чистым, поглощает иод.

Если раствор жира в этой смеси через некоторое время окажется гораздо светлее, чем „контрольный“ раствор, это указывает, что мало прилито иодного раствора, тогда его добавляют 10—20 ссм. Оставляют раствор в покое — для твердых жиров реакция оканчивается 4—6 часов, а для высыхающих масел 20—24 часа; по окончании реакции к каждому раствору прибавляют 20 ссм 10% раствора иодистого кали и 100—150 ссм воды. Если при этом получается красный осадок иодистой ртути, то прибавляют еще иодистого кали до полного растворения осадка. Затем титруют  $\frac{1}{10}N_{100}$

раствором серноватисто-кислого натра, при чем раствор энергично взбалтывается; к концу титрования прибавляют раствор крахмала в качестве индикатора. В конце титрования весь иод должен быть удален из раствора жира в хлороформе взбалтыванием, и он должен быть совершенно бесцветным. Затем производят титрование контрольного раствора при тех же условиях. Получают титр иодного раствора.

Разница в определенном таким образом количестве иода (с жиром) и другом (без жира) растворе дает количество иода, поглощенного жиром.

Пример 1. 0,2673 гр. касторового масла смешаны с 25 ссм иодного раствора. Обратное титрование: 27,66 ссм серноватисто-кислого натра. 25 ссм иодного раствора = 45,35 ссм гипосульфита.

Следовательно, употреблено:

$$45,35 - 27,66 = 17,69 = \frac{17,69 \times 10,08}{10} = 17,831, \frac{1}{10} \text{Nor иода.}$$

На один гр. масла приходится:

$$\frac{17,831 \times 100}{0,2673} = 66,71 \text{ ссм } \frac{1}{10} \text{Nor иода, а на 100 гр. касторового масла} = \\ = \frac{66,71 \times 100 \times 12,7}{1000} = 84,7 \text{ гр. иода.}$$

Это число и есть иодный коэффициент. Раствор двухромовокислого кали служит для проверки титра серноватисто-кислого натра — 1 ссм раствора двухромовокислого кали выделяет 0,01 гр. иода, а 20 ссм раствора 0,2 гр. иода. Установка титра по Фольгарду ведется следующим образом: 20 ссм раствора двухромовокислого кали смешивают с 10 ссм раствора 10% иодистого кали и 5 ссм крепкой (уд. вес 1,19) соляной кислоты и 100 ссм воды. Приливают из бюретки раствор серноватисто-кислого натра до тех пор, пока жидкость будет окрашена в слабо-желтый цвет, добавляют небольшое количество крахмала, осторожно по каплям прибавляют раствор гипосульфита до исчезновения синего цвета. Число израсходованных ссм серноватисто-кислого натра соответствует 0,2 гр. иода, или 1 ссм раствора серноватисто-кислого натра будет соответствовать частному от деления 0,2 на число найденных ссм гипосульфита. Способ Фольгарда основан на том, что двухромовокислый кали в кислом растворе выделяет иод из иодистого кали  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 14\text{HCl} = 8\text{KCl} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{I}$ . Приведенное уравнение показывает, что одна молекула двухромовокислого кали выделяет шесть атомов иода, или 294,5 весовых (молекул) частей двухромовокислого кали выделяют 761,82 весовых частей иода, или 0,3866 двухромовокислого кали выделяют 1 гр. иода, а так как наш раствор заключает 3,8660 гр. двухромовокислого кали в 1 литр воды, то каждый 1 ссм его освобождает из иодистого кали ровно 0,01 гр. иода, а 20 ссм раствора — 0,2 гр. иода.

Пример 2. 0,1945 гр. льняного масла смешивают с 30 ссм иодного раствора. 1 ссм раствора серноватисто-кислого натра, установленного по двухромовокислому кали, соответствует 0,011522 гр. иода. На 30 ссм „контрольного“ (без масла) раствора пошло 62,19 ссм гипосульфита, на 30 ссм раствора (с маслом) пошло 33,39 ссм гипосульфита. Получаем, что 0,1945 гр. масла присоединили  $62,19 - 33,39 = 28,8$  ссм.

$$28,8 \text{ ссм } 0,011522 = 0,3333 \text{ гр. иода, в } \% \text{ получим } \frac{0,3333 \times 100}{0,1945} = 171,3\%.$$

Эта цифра есть иодное число данного масла. Раствор Гюбля не постоянен, его активность быстро падает, а потому рекомендуется смешивать растворы иода и сулемы за 24 часа до его употребления. Валлер предложил прибавить к сулеме до растворения ее в спирте 25 ссм крепкой (уд. вес 1,19)

соляной кислоты, тогда получается более постоянный иодный раствор. Другой способ определения иодного числа предложен *Wijss*'ом; он отличается скоростью работы, так как продолжительность всего анализа — около 2-х часов, но он не дает точных данных, его иодные числа всегда выше иодных коэффициентов раствора Гюбля-Валлера. *Wijss* предложил употреблять для настаивания масла вместо иодно-ртутного раствора Гюбля приблизительно  $\frac{1}{10}$  нормальный раствор треххлористого иода в ледяной уксусной кислоте. Для получения раствора *Wijss*'а готовят растворы иода (7,1377 гр.) и треххлористого иода (9,3573 гр.) в 99% уксусной кислоте. Растворение ведется при нагревании на водяной бане. По охлаждении раствор доводят уксусной кислотой до 1 литра. Вместо хлороформа, который часто содержит в себе алкоголь, *Wijss* предложил для растворения масла четыреххлористый углерод. Во всем остальном ход анализа тот же самый, как и при способе Гюбля, только время настаивания значительно сокращается: для невысыхающих масел достаточно  $\frac{1}{2}$  часа, для высыхающих масел достаточно  $1\frac{1}{2}$  — 2 часа. Титр жидкости *Wijss*'а изменяется очень медленно и незначительно.

В Англии и Америке пользуются этим способом для определения иодного числа, в Германии предпочитается способ Гюбля-Валлера, потому-то и получается разница в литературных данных относительно иодного числа. Эта константа очень важна для распознавания природы исследуемых жиров, а именно: жиры высыхающие (льняное масло, конопляное) дают большие иодные числа 205 — 150, полувысыхающие масла (хлопковое, подсолнечное) имеют средние числа.

Невысыхающие же масла имеют иодные числа ниже 95 (оливковое, касторовое), также животные жиры сухопутных животных имеют иодное число ниже 80, а жиры морских животных (ворвань) выше 100. Характерна зависимость между рефракцией и иодным числом. С увеличением иодного числа возрастает коэффициент рефракции. Кроме того, существует известный параллелизм между иодным числом и удельным весом того же масла; с увеличением удельного веса, напр. при окислении или полимеризации, понижаются иодные числа.

Число Рейхерта-Мейсля показывает, сколько кубических сантиметров надо  $\frac{1}{10}$  КНО для нейтрализации летучих, растворимых в воде, кислот в 5 граммах жира. Способ: 5 гр. жира обмыливают спиртовым раствором щелочи (2 гр. КНО и 50 см<sup>3</sup> 70° спирта). Спирт отгоняют, а мыло растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды. По охлаждении мыло разлагают 40 см<sup>3</sup> слабой серной кислоты (1:5) и перегоняют, собирая дистиллят в колбу с метками на 100 см<sup>3</sup> и на 110 см<sup>3</sup>.

Перегонку прекращают, как только жидкости соберется 110 см<sup>3</sup>. Дистиллят фильтруют и берут точно 100 см<sup>3</sup> для анализа. Титруют  $\frac{1}{10}$  КНО при фенолфталеине. Израсходованное при титровании отгона число куб. сант.  $\frac{1}{10}$  КНО умножают на  $1\frac{1}{10}$  и таким образом получают число Рейхерта-Мейсля. Большинство жиров имеют числа Рейхерта-Мейсля менее 1.

Только коровье масло обладает очень высоким числом Р.-М. — 26—32, кокосовое масло 5—8, а также ворвань (6—66). Надо заметить, что прогорклые жиры имеют более высокое число Р.-М., чем те же жиры в свежем состоянии.

Определение летучих кислот служит хорошим методом для определения фальсификации коровьего масла. Все примеси к нему других жиров понижают число Рейхерта-Мейсля.

Ацетильное число показывает количество миллиграммов едкого кали, которое нужно для насыщения одного грамма ацетилированных (обработанных уксусным ангидридом) жирных кислот исследуемого жира.

Способ. Сначала путем обмыливания выделяют свободные жирные кислоты (при чем не надо их высушивать при высокой температуре). Берут

10 гр. жирных кислот, кипятят в течение 2-х часов в обратно поставленном холодильнике с равным по весу количеством уксусного ангидрида. Затем смесь переливают в большую фарфоровую чашку, прибавляют воды и кипятят до тех пор, пока вся уксусная кислота не улетучится, меняя воду 2—3 раза. Ацетилированные кислоты фильтруют и сушат. Затем берут их 3—4 гр. и растворяют в спирте.

Титруют  $\frac{1}{2}$  Nог водным раствором едкого кали до нейтрализации, получают кислотный коэффициент ацетилированных кислот. Затем в ту же пробу прибавляют избыток  $\frac{1}{2}$  Nог раствора едкого кали, кипятят (омыливают) с обратным холодильником, а избыток щелочи обратно отитровывают  $\frac{1}{2}$  Nог соляной кислотой. Количество едкой щелочи, употребленной в этой, второй стадии реакции для отщепления уксусной кислоты, выраженное в миллиграммах КНО, дает ацетильный коэффициент.

Пример. 3,379 гр. ацетилированных кислот касторового масла требуют для насыщения 17,2 ссм  $\frac{1}{2}$ NогКНО, кислотный коэффициент  $\frac{17,2}{3,379} \times 28 = 142,6$  к нейтрализированной жидкости прибавляют  $32,8\frac{1}{2}$ NогКНО, для обратного титрования пошло 14,3 ссм  $\frac{1}{2}$ Nог НСl. Следовательно, для отщепления уксусной кислоты затрачено:  $32,8 - 14,3$  равняется 18,5 ссм  $\frac{1}{2}$ Nог КНО =  $\frac{18,5}{3,379} \times 28 = 153,3$ . Это будет ацетильным коэффициентом. Число это служит для определения оксикислот жира. Ацетильное число у жиров не является постоянным, а изменяется в зависимости от качества жира. Прогорклые жиры имеют более высокий ацетильный коэффициент, чем свежий. Оно является характерным для жиров ряда рицинолевой кислоты, например: касторовое и некоторые ворвани.

Бромное число. Хлор и иод в отдельности не способны насыщать сполна двойные связи непредельных жирных кислот, но этой способностью обладает бром.

Но этом основан способ бромирования масел, содержащих непредельные кислоты, или определение так-называемого бромного числа. Характерным является для льняного масла гексабромное число, которое определяется следующим способом: 1—2 грамма масла растворяют в 40 ссм эфира, к которому прибавляют немного ледяной уксусной кислоты. Раствор охлаждают до 5 градусов и прибавляют к нему по каплям бром, до исчезающего красного окрашивания. Раствор оставляют в покое 3 часа, затем фильтруют его через асбест. Нерастворимые бромпроизводные последовательно промывают ледяной уксусной кислотой, спиртом и эфиром (по 5 ссм каждого раствора) и высушиваются в водяном сушильном шкафу.

Гексабромное число льняного масла, т.-е. выход в процентах нерастворимых бромпроизводных, при прямом бромировании льняного масла колеблется в пределах между 20—26, в виде исключения бывают и выше. Общие аналитические методы исследования жиров и масел дают нам возможность судить о природе жира, но количественному определению анализом поддаются немногие составные части их: свободные кислоты, летучие и нелетучие кислоты, твердые и жидкие жирные кислоты, которые можно разделить в частности по своему молекулярному весу: оксикислоты, вода, глицерин и необмыливающиеся вещества.

I. Определение содержания свободных жирных кислот.

Об объеме способе определения этих кислот уже было указано (кислотное число); весовой же способ состоит в следующем: 10 гр. масла растворяют в 50 ссм спирта, прибавляют несколько капель фенолфталеина и титруют уста-



новленным спиртовым раствором КНО до появления красного окрашивания. Полученная жидкость разбавляется равным объемом воды, переливается в разделительную воронку и взбалтывается петролейным эфиром; при чем в эфир переходит часть жира, оставшаяся не обмыленной, т.-е. все, помимо свободных жирных кислот. Эфир отгоняется, остаток сушится и взвешивается. Содержание свободных кислот получается из разности.

II. Разделение жирных кислот друг от друга прежде всего производится по их предельности, т.-е. твердые жирные кислоты отделяются от жидких.

Метод разделения по *Varrentrapp*'у основывается по растворимости свинцовых солей жидких кислот в эфире, ведется следующим способом.

В эрленмейеровскую колбу отвешивают 10 гр. жира, прибавляют 40—50 см<sup>3</sup> 2-х нормальной спиртовой щелочи и нагревают до полного омыления, прибавляют несколько капель фенолфталеина и нейтрализуют избыток щелочи уксусной кислотой. После этого приливают воды приблизительно столько, сколько взято было спирта, и добавляют раствора 10 гр. уксуснокислого свинца в 100 см<sup>3</sup> 50% спирта. Смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока свинцовые соли плотно не осядут на стенках колбы, и оставляют в покое на ночь. На другой день сливают декантацией спиртоводный раствор, промывают осадок спиртом и для удаления спирта сушат в водяном шкафу. К сухим свинцовым солям приливают 100—200 см<sup>3</sup> эфира и сильно взбалтывают (лучше несколько подогреть). Свинцовые соли жидких кислот переходят в раствор, соли же твердых кислот выпадают в виде осадка. Для разложения свинцовых солей, в эфирный раствор прибавляется слабая соляная кислота (1:4); когда жидкость отстоится, спускают нижний кислый водный раствор (если слои растворов плохо отделяются, то прибавляют немного спирта) с осадком хлористого свинца, эфирный раствор же промывают водой от соляной кислоты. Эфир отгоняется, и полученные жидкие кислоты сушатся и взвешиваются. Осадок, после взбалтывания эфиром свинцовых солей, состоит из свинцовых солей предельных твердых жирных кислот. Выделение их производится обычным порядком, соли разлагаются соляной кислотой, и кислоты извлекаются эфиром. Эфир отгоняется, и жирные кислоты взвешиваются. Все-таки метод *Varrentrapp*'а не считается достаточно точным, ибо установлено, что в нерастворимых в эфире свинцовых мылах всегда остается часть ненасыщенных кислот, ибо выделенные твердые жирные кислоты способны поглощать немного иода; с другой стороны, свинцовые соли твердых кислот также отчасти растворимы в эфире, и, следовательно, в жидкие кислоты переходит, хотя и очень небольшое, количество твердых кислот.

*Farensteiner* предложил заменить эфир бензолом. Холодный бензол, как растворитель, относится к свинцовым солям, как и эфир, но при нагревании свинцовые соли твердых кислот в нем растворяются. При охлаждении до 8° они вновь выпадают, а в растворе остаются только соли жидких кислот. Если мы имеем группу жидких кислот, то для разделения их пользуются различными методами. Так, *Farensteiner* предложил для отделения олеиновой кислоты от линолевой и линоленовой в высыхающих маслах пользоваться их баритовыми солями. Он обрабатывал смесь баритовых солей смесью бензола 95 и 5 частей абсолютного спирта при нагревании.

При этом все они растворяются, но по охлаждении до 0° олеиновокислый барий выделяется и отфильтровывается, а баритовые соли линолевой и линоленовой кислот остаются в растворе. А затем сами жирные кислоты выделяются обычным путем.

Другой способ их разделения предложен *Bedford*'ом. Его попытки разделить эти кислоты фракционированной перегонкой под сильно уменьшенным давлением не имели успеха; тогда им был применен метод бромид-

рования жидких кислот в уксусно-кислом растворе. Олеиновая кислота при бромировании не дает кристаллического продукта, а образующаяся дибромолеиновая кислота  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$  представляет густую жидкость, легко растворимую в петролейном эфире.

Линолевая кислота дает хорошо кристаллизующийся тетробромид с температурой плавления  $114-115^{\circ}$ , трудно растворимый в петролейном эфире.

Линоленовая кислота дает кристаллический гексабромид с точкой плавления  $180^{\circ}$ , не растворимый в эфире и ледяной уксусной кислоте. Изолиноленовая кислота дает с бромом маслянистый, растворимый в эфире, гексабромид.

При восстановлении этих бромидов в спиртовом растворе цинком и соляной кислотой получают соответствующие кислоты; также тетробромид и гексобромид можно превратить непосредственно в соответствующие метиловые эфиры кислот (действием в растворе метилового спирта, хлористым водородом и цинком) и из последнего при обмыливании на холоду получают свободные кислоты. Жидкие непредельные кислоты могут также быть разделены по методу Зайцева и Гацура — окислением их марганцево-кислыми кали в щелочном растворе, при чем непредельные кислоты переходят в соответствующие оксикислоты. 30 гр. жидких кислот нейтрализуют 36 ссм раствора КНО уд. веса  $1,27 = 29,5\%$  КНО), полученное мыло растворялось в двух литрах воды, к этому раствору медленно по каплям, при непрерывном перемешивании прибавлялось при охлаждении (в колбу бросаются кусочки льда) 2 литра  $1\frac{1}{2}\%$  раствора  $KMnO_4$ . Оставляют стоять некоторое время.

Жидкость первоначально окрашивается в темно-зеленый цвет, а затем через некоторое время выделяется перекись марганца. Их отфильтровывают. Щелочной фильтрат содержит калиевые мыла образовавшихся оксикислот. Их разлагают серной кислотой, при чем выделяется хлопьевидный осадок, который отфильтровывают и сушат на глиняной пористой пластинке. Получаемую смесь кислот (А) переводят в бариевые соли и обрабатывают кипящей водой. Нерастворившаяся в воде бариевая соль разлагается соляной кислотой; выделившаяся жирная кислота высушивается на воздухе и обрабатывается большим количеством эфира. Фильтруется. Эфир отгоняется, получается диоксистеариновая кислота, образовавшаяся на счет олеиновой кислоты. Нерастворимый в эфире остаток состоит из тетраоксистеариновой кислоты или сативиновой кислоты, образовавшейся из линолевой кислоты. Водный раствор бариевой соли сгущается и разлагается соляной кислотой; кислоты извлекаются эфиром, получается гекса-оксистеариновая или линузиновая кислота, образовавшаяся из линоленовой.

Кислый фильтрат (В) от смеси кислот (А) нейтрализуется щелочью и выпаривается до  $\frac{1}{12}-\frac{1}{14}$  его первоначального объема; разлагается слабой серной кислотой; выделившаяся смесь кислот отфильтровывается и высушивается. Обрабатывается эфиром. В эфир переходит азелаиновая кислота  $C_9H_{16}O_4$ , являющаяся продуктом распада непредельных жирных кислот, нерастворимая же в эфире представляет собою изомер гексаоксистеариновой кислоты — изолинузиновую кислоту.

Твердые жирные кислоты, выделенные из жира, также подвергаются разделению различными методами; метод повторной перекристаллизации из спирта может дать довольно чистый продукт; также путем фракционного осаждения, по методу Гейнце, основанному на наблюдении, что при количестве основания, недостаточном для образования соли, со всем количеством кислот, находящихся в смеси, образуется преимущественно соль кислоты с наивысшим частичным весом, можно достигнуть того же результата. Обыкновенно пользуются для этой цели солями жирных кислот — бари-

товыми, серебряными и прочими, ибо растворимость солей жирных кислот в различных растворителях варьируется в больших границах, чем растворимость самих жирных кислот; притом некоторые соли, например баритовая соль, разлагаются водой,—получается окись бария и свободная жирная кислота, которая может быть извлечена спиртом.

Кроме того, *Haller* рекомендует глицириды жирных кислот превращать в метиловые эфиры (спиртовой раствор кислоты насыщают хлороводородом и оставляют стоять 24 часа в теплом месте). По опытам Петерсена прибавление ничтожного количества хлористого метила в сильной степени облегчает образование метиловых эфиров жирных кислот; полученный эфир подвергают фракционной перегонке под уменьшенным давлением и таким путем разделяют кислоты, обмыливая полученный эфир на холоду.

*Partheil* и *Ferie* предложили свой метод разделения твердых жирных кислот друг от друга, пользуясь литиевыми солями этих кислот, их растворимостью.

Соли лития	Растворимость в 100 смм воды при 25 гр.	Растворимость в 100 смм спирта 25°.
Лауриновая . . . . .	0,176 гр.	0,4424
Миристиновая . . . . .	0,0234 „	0,22
Пальмитиновая . . . . .	0,018 „	0,0955
Стеариновая . . . . .	0,012 „	0,0582
Олеиновая . . . . .	0,132 „	1,009

По этому методу обмыливают 1 гр. кислот 15 смм  $\frac{1}{2}$  Ног спиртовым раствором КНО и растворяют полученное мыло 100 смм 50% спирта. Избыток щелочи при фенол-фталеине точно нейтрализуют слабой уксусной кислотой и прибавляют 10% раствора уксусно-кислого лития в 50% спирта, при этом выпадают соли пальмитиновой и стеариновой кислот. Путем нагревания до 60° С, осадок переводится в раствор; при охлаждении этого раствора вся стеариновая и пальмитиновая кислота, а также большая часть миристиновой вновь выпадают в осадок, в то время как в растворе находится остальная часть миристиновой и лауриновой кислоты, а также олеиновая, если есть ее присутствие. Осадок отфильтровывается и промывается 50% спирта высушивается и взвешивается, затем он разлагается, путем растворения в 100 смм абсолютного спирта, при нагревании на смесь литиевых солей пальмитиновой и стеариновой кислот, выделяющихся при охлаждении, и литиевой соли миристиновой кислоты, которая при охлаждении продолжает оставаться в растворе. Затем из солей выделяют свободные кислоты и взвешивают. В фильтрате лауриновую кислоту отделяют от олеиновой посредством свинцовой соли, пользуясь растворимостью свинцовой соли олеиновой кислоты в эфире.

Оксикислоты, или, как Левкович называет их, „окисленные“ кислоты, представляют собой продукт изменения непредельных кислот—при действии, главным образом, на высыхающие масла продувки воздуха или кислорода. Здесь идут процессы оксидации, в результате которых из линолевой и линоленовой кислот получают аморфные оксикислоты, характеризующиеся тем, что они не растворимы в петролейном эфире, тогда как их глицириды хорошо в ней растворимы; 3—5 гр. продутого масла или олифы обмыливается спиртовым раствором щелочи, спирт отгоняется, а остаток растворяется в воде. Раствор на разделительной воронке разлагается слабой соляной кислотой. По охлаждении взбалтывается со 100 смм петролейного эфира, оставляют в покое, пока оба слоя жидкости сделаются прозрачными и оксикислоты отложатся на стенках разделительной воронки. Тогда удаляют

водный слой, и жирный слой оксикислот остается на стенках воронки, их тщательно промывают петролейным эфиром. Затем растворяют в спирте, высушивают после отгонки спирта при  $100^{\circ}$ — $105^{\circ}$  в течение часа и взвешивают. При таком ходе анализа часть оксикислоты остается в кислом водном растворе и при взбалтывании мыльного раствора с петролейным эфиром и соляной кислотой, чтобы извлечь остатки оксикислот, водный раствор выпаривают досуха на водяной бане, остаток растворяют в небольшом количестве воды, к которой прибавляют немного щелочи, раствор сливают в разделительную воронку и вновь взбалтывают с петролейным эфиром и соляной кислотой.

Таким путем удастся получить еще около 2,2 — 3% оксикислот.

### Определение глицерина.

Из различных способов, предложенных для определения глицерина в жирах, лучшим является способ Шестакова-Жукова. Он очень прост и достаточно точный. Анализируемый жир или масло обмыливают спиртовой щелочью; полученное мыло вместе с глицерином и избытком щелочи растворяется в воде. Прибавляют для разложения мыла соляной кислоты. Нерастворимые жирные кислоты всплывают на поверхность в виде масляного слоя и отделяется с помощью разделительной воронки; в водном растворе находится весь глицерин жира. Раствор усредняют поташом и выпаривают до сиропообразного состояния, смешивают с избытком прокаленного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и извлекают безводным ацетоном в аппарате Сокслета. После отгонки ацетона получается химически чистый глицерин. Другой способ Benedikt'a Zsigmondy основывается на окислении глицерина в щелочном растворе марганцево-кислым кали в щавелевую кислоту  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 6\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . 0,5 гр. жира обмыливают спиртовой щелочью, мыло разлагается соляной кислотой. Жирные кислоты отделяют, а водный раствор нейтрализуют щелочью и прибавляют ее избыток (10 гр.  $\text{KNO}$ ). В сильно щелочную жидкость приливают на холоду медленно 5% раствора марганцево-кислого кали в количестве в  $1\frac{1}{2}$  раза большем, чем требуется по теории для окисления глицерина (6,87 частей  $\text{KMnO}_4$  требуется на одну часть  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ). Жидкость нагревается, выделяется осадок перекиси марганца. В раствор вносится столько растворенной в воде сернистой кислоты, чтобы он обесцветился, затем его фильтруют.

Фильтрат сильно подкисляется уксусной кислотой, и щавелевая кислота осаждается раствором хлористого кальция. Осадок собирается на фильтр, промывается водой, сушится, сжигается и прокаливается (1 часть  $\text{CaO} = 1,77$  частям глицерина).

### Определение холестерина и Фитоэтерина.

Все естественные жиры содержат кроме глицерина еще незначительное количество: растительные—фитоэтерина, а животные—холестерина—спиртов ароматического ряда, в форме сложных эфиров. При общем ходе анализа эти спирты попадают в группу так-называемых „неомыляемых“ веществ и в них определяются. Собственно говоря, глицерин тоже неомыляем, но вследствие своей растворимости в воде остается в водном растворе, при выделении „неомыляемых веществ“, а потому к ним не причисляется; „неомыляемые вещества“ представляют собою однородную, воскообразную массу, растворимую в горячем спирте. Путем перекристаллизации ее из горячего спирта можно получить кристаллы холестерина и фитоэтерина, различающиеся друг от друга своей кристаллической формой и хорошо видимые под микроскопом.

Определение фитоэтерина и холестерина имеет большое значение при анализе гидрированных жиров, чтобы узнать природу твердого жира, данного для анализа. Если твердый жир есть продукт гидрогенизации растительного масла, то при анализе будет констатирован фитостерин, и наоборот: если к естественному твердому жиру животного происхождения будет приращена часть гидрированного жира, то анализом будет установлено вместе с холестерином присутствие фитостерина.

Характерно, что если холестерин и фитостерин, как содержащие в своей молекуле одну двойную связь, подобно олеиновой кислоте, могут присоединять два атома иода, или одну молекулу хлористого иода, то можно было бы ожидать, что эти вещества также будут изменяться при процессе гидрирования, но установлено, что фитостерины при этом не изменяют ни своей кристаллической формы, ни температуры плавления.

Способ Вömer'a. 50 гр. жира обмыливают смесью из 125 см<sup>3</sup>, 95% спирта и 25 см<sup>3</sup> 40% водного NaHO. Полученное мыло, после удаления спирта, растворяют в 500 см<sup>3</sup> горячей воды и приливают от 100—120 см<sup>3</sup> 10% водного раствора CaCl<sub>2</sub>; получается известковое мыло. По высушивании его измельчают в порошок и несколько часов настаивают со 100 см<sup>3</sup> смеси из равных объемов 95% спирта и эфира. Фильтруют. Эфир отгоняют, а в оставшийся спиртовой раствор прибавляют около 3 см<sup>3</sup> 40% натровой щелочи и выпаривают досуха.

Остаток смешивают с 20 гр. чистого, хорошо прокаленного, песка и экстрагируют в аппарате Сокслета эфиром. Эфир отгоняют, а новый остаток перекристаллизовывают из спирта, и исследуют под микроскопом полученные кристаллы, и по их форме делают заключение о присутствии того или другого спирта.

Второй способ основан на получении уксуснокислых эфиров холестерина и фитоэтерина, так называемых ацетатов, при чем холестерин-ацетат плавится при 114,3—114,8°, а фитостерин-ацетат при 125,6—137°. За последнее время предложен способ Wipdanz'a, который основывается на том, что фитостерин и холестерин образуют с дигитонином трудно растворимый дигитонид.

Опыт производится следующим образом: берут 50 гр. исследуемого масла или жира, смешивают с 20 см<sup>3</sup> 1% спиртового раствора дигитонина и в нагретом состоянии энергично взбалтывают смесь в разделительной воронке в течение 15 минут. Затем оставляют смесь в покое, при чем через несколько часов образовавшаяся эмульсия светлеет и масло отстаивается. Масло спускают, и выделившийся в виде хлопьев в верхнем спиртовом слое дигитонид взбалтывают в разделительной воронке с 50—100 см<sup>3</sup> эфира, затем фильтруют и промывают эфиром.

Высушенный на воздухе дигитонид растирают и для полного удаления остатков жира еще раз промывают эфиром. Наконец его нагревают в течение получаса в пробирке с 1½ см<sup>3</sup> уксусного ангидрида. При охлаждении выделяются ацетаты. Фитостеринацетат получается чисто-белого цвета, в то время как холестерин-ацетат вследствие загрязнения животными жирами бывает окрашен в коричневый цвет. Полученные ацетаты перекристаллизовывают из спирта и определяют их температуру плавления.

### Определение „неомыляющихся веществ“.

Для отделения „неомыляемых веществ“ от жирных кислот, последние переводят в мыла, из которых неомыляемые вещества могут быть извлечены спиртом или петролейным эфиром.

Способ 1-й. 5 гр. масла обмыливают 25 см<sup>3</sup> двухнормальной спиртовой щелочью, до получения твердой мыльной массы, которую растворяют в 50 см<sup>3</sup> горячей воды.

По охлаждении взбалтывают с эфиром несколько раз (если не наступает резкого разделения слоев, то прибавляют понемногу спирта). Эфир отгоняется, и „неомыливающиеся“ вещества взвешиваются. Шестаков и Жуков видоизменили этот способ, исходя из того, что „неомыляемые вещества“ могут содержать в себе кислые мыла. Для исправления этого недостатка они предложили к жидкости прибавлять несколько щелочи до щелочной реакции и затем экстрагировать петролейным эфиром.

Способ II-й. Höpиг и Spitz предложили следующий способ: 10 гр. мыла омыливают 40 см двухнормальной спиртовой щелочью. Растворяют сухие мыла в 100 см 50% спирта. Затем взбалтывают несколько раз с петролейным эфиром. Эфирные вытяжки промывают для удаления мыла 20 см 50% спирта, дав хорошо отстояться в течение получаса. Затем петролейный эфир отгоняют, а остаток высушивают и взвешивают.

Жиры и масла для анализа поступают не всегда в чистом виде. Почти всегда в них присутствуют случайные примеси с одной стороны, с другой же стороны при фальсификации жиров мы встречаем преднамеренно прибавленные примеси, определять которые приходится в жировом анализе. Такие примеси бывают—вода, неорганические примеси, нежирные вещества, свободные минеральные кислоты, минеральное, смоляное масло и смола (канифоль).

### В о д а.

Определение влажности производится обычным путем с помощью высушивания пробы при 100—105 гр. С.; но здесь надо иметь в виду, что некоторые жирные масла поглощают кислород из воздуха и увеличиваются в весе, т.-е. окисляются; с другой стороны, присутствие летучих кислот понижает вес. Считается, если разница между двумя взвешиваниями не превышает 1—2 мг, при высушивании в течение часа, достаточны для определения влажности. Рекомендуются также взвешивание жира с прокаленным песком по методу, применяемому для определения воды в мыле.

Неорганические примеси, напр. песок, определяются обычным путем—прокаливания пробы и взвешиванием.

Нежирные вещества определяются растворением масла в серном или петролейном эфире. Нерастворившийся остаток промывается, высушивается при 100° С и взвешивается.

Свободные минеральные кислоты встречаются в маслах в том случае, если они применялись для очистки масла и, будучи плохо отмыты, остались в масле.

Анализ ведется так: 50—100 гр. жира кипятят с двойным количеством воды и прибавляют немного метилоранжа. Красное окрашивание указывает на присутствие минеральных кислот. Жир отделяется, а водный раствор титруется  $\frac{1}{10}$  Nог раствором КНО.

Минеральное и смоляное масло встречается в естественных маслах при их фальсификации. О присутствии минерального масла можно судить по флуоресценции жира, но иногда ее уничтожают прибавкой одного % нитронафталина при 80 гр. С.

Обыкновенно берут несколько капель масла и кипятят его в пробирке с 5 см спиртовой щелочи. Прибавляют двойное или тройное количество воды и при отсутствии неомыляющих примесей получается прозрачный водный раствор, в противном случае получается мутный. Лучше, конечно, определить точно количество „неомыляемых веществ“ методом, указанным выше, и по количеству полученных „неомыляемых веществ“ судить о качестве жира. Если „неомыляемые вещества“ превышают 2%, то это уже указывает на фальсификацию масла, хотя должен указать, что в маслобойном

производстве иногда ничтожное количество минерального масла может случайно попасть в масло, ибо гидравлические пресса на заводах очень часто питаются минеральным маслом (цилиндровые), и если манжеты пропускают, то минеральное масло попадает в добываемое растительное масло. Так как минеральное масло не обмыливается, то его примесь резко понижает коэффициент обмыливания и иодное число. Качественной реакцией на минеральное масло может служить реакция Schulz—Kolin с пикриновой кислотой. 0,1 гр. пикриновой кислоты растворяют 10 см бензола и смешивают с испытуемым маслом; получается красное окрашивание, если есть примесь минерального масла. Так как смоляное масло получается при сухой перегонке канифоли, то оно содержит не только углеводороды (совершенно необмыливающиеся), но может содержать часть свободных смоляных кислот и их ангидридов. Потому смоляное масло если и понижает коэффициент обмыливания и иодное число анализируемого масла, то не в такой степени, как минеральное масло. С другой стороны оно сильно повышает удельный вес и рефракцию и кислотное число. Если присутствуют то и другое масло, минеральное и смоляное, что часто встречается при олифах, то их легко отличить друг от друга: смоляные масла легко растворяются на холоду в 10—12 об'емах смеси спирта (10 об'емов уд. вес 0,8182) и хлороформа (1 об'ем), минеральные же не растворяются даже в 100 об'емах этой смеси. Если смесь смоляного и минерального масла прокипятить с  $\text{HNO}_3$ , уд. веса 1,2, разбавить водою и взболтать с петролейным эфиром, то смоляное масло почти совершенно разрушается, минеральное же остается почти без изменения. Наконец, если смешать 1—2 см жира, содержащего смоляное масло, с 2—3 см уксусного ангидрида, нагреть до кипения, затем дать отстояться, отделить пипеткой ангидрид и прибавить к нему (охлаждая водою) каплю серной кислоты (уд. веса 1,53), то получается красивое фиолетово-красное окрашивание (реакция Шторх-Моравского).

	Льнян. масло.	Минеральное масло.	Смоляное масло.	Канифоль.
Уд. вес 15 . . . . .	0,930—0,936	0,850—0,920	0,960—0,990	Около 1
Показатель преломления 15°	1,484—1,488	1,439—1,508	1,536—1,550	1,548
Кислотность . . . . .	до 3	0	до 50	146—170
Кoeffиц. обмыливания . .	189—195	0	до 65	160—190
Иодное число . . . . .	170—200	до 14	45—48	140—180
Неомыляемые вещества .	до 2%	100%	70—90%	до 15%

К а н и ф о л ь — смола, встречающаяся в виде примеси в маслах (в льняном масле, олифе), характеризуется, как известно, высоким кислотным коэффициентом и своею растворимостью в 70% спирте. Ее присутствие повышает удельный вес и кислотный коэффициент, а также сильно повышает показатель преломления: так, напр., Schiek нашел для льняного масла коэффициент рефракции при  $40^\circ = 71,5^\circ$ , а для льняного масла с примесью 20% канифоли —  $90,7^\circ - 92,3^\circ$ . Количественно она определяется двояко: ее можно извлечь повторной обработкой 70% спиртом. Будучи в нем растворима, она извлекается из масла. Спирт отгоняется, канифоль остается. Так как канифоль содержит много (до 15%) неомыляемых веществ, которые не переходят в спиртовой раствор и остаются при масле, то при расчетах анализа рекомендуется к найденному количеству канифоли прибавлять 8%.

II-й способ определения канифоли (Twitchel'я) основывается на том, что абиетиновые кислоты  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , непредельные, циклитические, с двумя двойными связями, в отличие от жирных кислот не дают эфира при пропускании газообразного хлороводорода в их спиртовой раствор. 10 гр.

масла вместе с канифолью обмыливаются обычным порядком щелочью, смесь выделенных кислот растворяют в 10 об'емах абсолютного спирта и, охлаждая колбу льдом, пропускают в раствор хлористо-водородный газ до насыщения. При этом образуются этиловые эфиры жирных кислот. Смоляные же кислоты остаются при этом неизменными, не подвергаясь этерификации. По окончании этерификации, колбочку оставляют стоять еще полчаса, при комнатной температуре, затем прибавляют 5 об'емов воды и кипятят около четверти часа с обратным холодильником.

Охлажденную жидкость взбалтывают на разделительной воронке с 100 ссм эфира, при чем эфирный раствор хорошо промывается от соляной кислоты. Прибавляют 50 ссм спирта и титруют свободные смоляные кислоты  $\frac{1}{2}$  Ног водным раствором щелочи, при этом эфиры жирных кислот не реагируют со щелочью.

Приняв средний кислотный коэффициент 162, по количеству затраченной щелочи вычисляют содержание канифоли. Кроме этого существует еще способ, предложенный Лейстом и Стинель; он основывается на том, что натронные мыла смоляных кислот, в противоположность натровым мылам жирных кислот, растворяются в ацетоне, содержащем два процента воды.

3 грамма мыла растворяют в 15—20 ссм спирта, нейтрализуют спиртовой щелочью и выпаривают досуха, затем растирают полученную массу с 10 гр. прокаленного песка, высушивают и обрабатывают несколько раз ацетоном, безводный ацетон (высушенный над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с 2-мя об'емами воды).

Смоляное мыло выщелачивается, ацетон отгоняется. Затем полученное смоляное мыло высушивается до постоянного веса. Оно может быть разложено, и канифоль выделяется в свободном состоянии.

### Качественная реакция.

При анализе жиров и масел часто пользуются так-называемыми „цветными“ реакциями, которые, давая ту или другую окраску испытуемого масла, могут служить методом распознавания масел. Существует целый ряд таких реакций, характерных для различных масел, основывающихся на их способности окрашиваться от применения различных реагентов. Но все эти реакции, за исключением некоторых, не могут служить для точного определения данного жира, в особенности при испытании смеси масел и жиров они совершенно непригодны.

Сурепное масло с серной кислотой (уд. вес 1,53—1,62) дает интенсивно-зеленое окрашивание.

Хлопковое масло с азотной кислотой (уд. веса 1,41) дает красное окрашивание, что доказывает примесь его в оливковом масле, которое одно дает желтое окрашивание.

Реакция Ваидоин'а. Кунжутное масло с фурфуролом и соляной кислотой дает характерное красное окрашивание: 1 часть бесцветного фурфурола растворяется в 100 частях абсолютного спирта. 5 грамм. масла обрабатывается 10 ссм дымящей соляной кислотой (уд. веса 1,19%) и прибавляется три капли раствора фурфурола, энергично взбалтывается, и соляная кислота окрашивается в красный цвет.

В Германии эта реакция обязательна при испытании маргарина, который по закону должен содержать 10% кунжутного масла. Вместо фурфурола можно пользоваться несколькими кристаллами сахара.



Реакция Весчи на хлопковое масло. Растворяют 1 гр. азотнокислого серебра в 40 гр. эфира и 200 гр. спирта, подкисляют раствор двумя каплями азотной кислоты до слабо-кислой реакции. Берут 150 есм этого раствора в колбу и прибавляют 10 гр. масла и нагревают на водяной бане  $\frac{1}{4}$  часа с обратным холодильником. В присутствии хлопкового масла получается черный осадок. Эта реакция идет только со свежим маслом, старое или нагретое масло не реагирует. Реакция идет лучше не самим маслом, а выделенными из него неопределенными жирными кислотами.

Реакция Halphen'a на хлопковое масло. Равные объемы масла амилового спирта и сероуглерода, насыщенного серою, кипятят с обратным холодильником в течение  $\frac{1}{4}$  часа на водяной бане (с поваренной солью); в присутствии хлопкового масла получается оранжево-красное окрашивание. Вместо сероуглерода рекомендуется пентахлор-этан, а вместо амилового спирта—пиридин, тогда масло прямо нагревается с ним.

Реакция Леттинга на бобовое масло.

5 гр. масла растворяют в 2-х смт хлороформа и прибавляют 2% раствора азотнокислого урана. Взбалтывают, получается эмульсия, окрашенная в темно-желтый цвет; другие же масла: земляного ореха, сурепное, хлопковое, кунжутное, дают эмульсию белого цвета. К качественным реакциям на жиры относится также так-называемая „элаидиновая“ проба. Эта реакция очень важная, дающая возможность судить о природе масла. Эта реакция основывается на окислении жидкого триолеина азотистой кислотой в твердый изомер триэлаидин, с т. плавления  $14^{\circ}$  С, также как и олеиновая кислота, при действии азотистой кислоты дает твердый изомер элаидиновую кислоту, с т. плавления  $44^{\circ}$  С.

Способов предложено несколько: 10 гр. масла берут в стакан, прибавляют 5 гр. твердого азотисто-кислого натрия и 5 есм дымящей азотной кислоты, хорошо взбалтывают и оставляют стоять. По другому рецепту берут 10 гр. масла, 2 гр. ртути и 1 смт крепкой азотной кислоты.

Также можно взять 5 гр. масла, 5 гр. азотной кислоты (уд. вес 1,185) и 1 гр. медных опилок и энергично взболтать. Чем больше содержится в масле триолеина, тем полнее и скорее идет реакция, получается твердый изомер триэлаидин, например: оливковое масло уже через полтора часа затвердевает.

О других цветных реакциях на холестерин (фитостерин), а также о реакции Шторх-Моравского на присутствие канифоли в маслах я уже указывал в другом месте. К качественным реакциям относят также реакции Момене—повышение температуры при смешении жиров с крепкой серной кислотой (97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); так-называемая термическая реакция. Применяется она главным образом в Англии для распознавания различных масел. По исследованиям Момене, масла сохнувшие дают при смешивании с крепкой серной кислотой значительно большее повышение температуры, чем масла несохнувшие, при чем если работать при постоянных определенных условиях, то для каждого масла получается определенное повышение температуры. Нагревание это пропорционально иодному коэффициенту.

Для реакции Момене необходима особая подготовка серной кислоты, состоящая в том, что кислоту нагревают до  $320^{\circ}$ С в продолжение  $\frac{1}{2}$  часа, после чего охлаждают под эксикатором и хранят в склянке с хорошо притертой пробкой.

Само определение производится следующим образом: 50 гр. масла берут в стакан емкостью в 100 смт; стакан с маслом и склянка с серной кислотой ставятся в сосуд с водой, пока обе жидкости не примут одну и ту же температуру  $20^{\circ}$ С. Затем стакан с маслом ставят в другой, боль-

шего размера, и промежуток между стенками заполняют дурным проводником тепла (ватой или опилками). Отмечают температуру, отмеривают 10 есм серной кислоты и вливают ее из пипетки в масло в течение одной минуты, при постоянном помешивании термометром. Отмечается максимальная температура, и по разности определяют общее увеличение температуры. Повышение температуры при смешивании масла серной кислотой составляет у масел несохнущих: оливкового  $42^{\circ}$ , арахидного  $66^{\circ}$ , кунжутного  $68^{\circ}$ , сурепного  $57^{\circ}$ , хлопкового  $53^{\circ}$ , касторового  $42^{\circ}$ , а у масел сохнущих: макового  $74^{\circ}$ , конопляного  $98^{\circ}$ , орехового  $101^{\circ}$ , у льняного  $133^{\circ}$ .

Специальные методы исследования отдельных продуктов жировой промышленности, как-то: специальные анализы олифы, сиккативов, мыла, свечей, глицерина, применяемые в заводской практике, будут мною изложены в дальнейшем отдельно в тех главах моего курса, в которых будут рассмотрены заводские способы переработки жиров и масел.

---

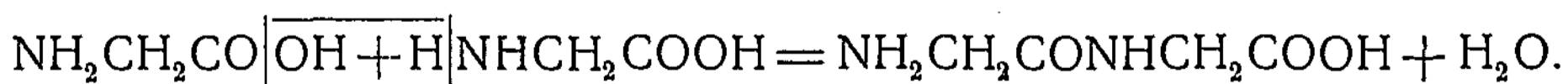
## Г Л А В А IV.

### Расщепление жиров.

Расщепление жиров представляет собой частный случай общего химического процесса, известного под названием „гидролиза“. Жиры, как известно, представляют собою сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот, они могут при известных условиях распадаться на свои компоненты, при чем выделяется с одной стороны глицерин, с другой—жирные кислоты. Процесс распада и будет расщеплением жиров, который сопровождается присоединением трех молекул воды. Всякий химический процесс, сопровождающийся присоединением молекул воды, будет процесс гидролиза. Все основные органические вещества, из которых складывается всякий живой организм: углеводы, белки, жиры,—все претерпевают гидролиз в процессе своего жизненного кругооборота.

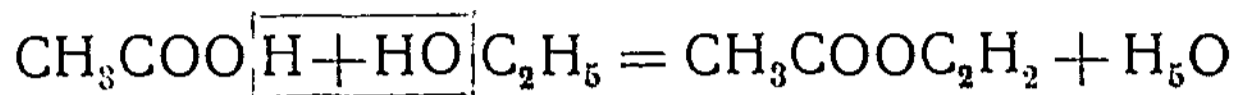
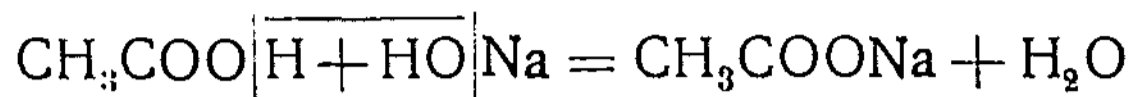
Дисахариды (тростниковый сахар)  $C_{12}H_{22}O_{11}$  под влиянием слабых кислот, или под влиянием фермента -инвертина, присоединяют одну молекулу воды и дают одну частицу глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  и одну частицу фруктозы. Полисахариды—крахмал  $C_6H_{10}O_5$ , присоединяя молекулу воды, под влиянием кислот или фермента диастаза дает солодовенный сахар, распадающийся в свою очередь на две частицы глюкозы. Гидролиз белков осуществляется при действии на них кислот или щелочей. При кипячении их с дымящейся соляной кислотой или с 25%  $H_2SO_4$  происходит распад их на аминокислоты, простейшие соединения.

Гидролиз белков может совершаться при посредстве ферментов, например: трипсина и пепсина, давая альбумозы и пептоны; последние стоят ближе к аминокислотам, а первые к протеинам. В процессе гидролиза получается целый ряд промежуточных белковых соединений, называемых полипептидами, которые в дальнейшем ходе гидролиза дают аминокислоты. Тот факт, что конечным продуктом гидролиза белков получают аминокислоты, дал основание к тому, что аминокислоты составляют основу молекулы белка, очень сложной по своему химическому строению. Действительно Эмилю Фишеру удалось путем известных комбинаций получить синтезом белок, исходя из аминокислотной кислоты, как исходного материала



Здесь из двух частиц аминокислотной кислоты с выделением частицы воды получается соединение, способное соединиться со следующей молекулой аминокислотной кислоты и т. д. Этим путем получается целый комплекс молекул различной величины. Эти соединения и названы Э. Фишером полипептидами. Предположение, что в белковых веществах аминокислоты связаны аналогичным способом, как в синтетических белках—полипептидах, имеет за собою основание в том, что при гидролизе белка выделены полипептиды, которые идентичны с синтетическими полипептидами.

Жиры, как сложные эфиры, также подвержены гидролизу, распадаясь с присоединением молекул воды на свои составные части—глицерин и жирную кислоту. Эфиры, как известно, можно уподобить солям, где щелочь заменена спиртом. Подобно тому, как из щелочи и кислоты получается соль с выделением воды, то из кислоты и спирта получается эфир.



Как соли подвержены гидролизу, так и эфиры претерпевают то же самое. Многие химические нейтральные соли, будучи растворимы в воде, например сода, цианистый калий, мыла, показывают щелочную реакцию, с другой стороны растворы других солей, как-то: хлористого цинка, сернокислой меди, хлористого железа, реагируют кисло. Вода разлагает соответствующие соли на их составные части—щелочь и кислоту, или, другими словами, соли претерпевают гидролиз.

То же самое наблюдается и при жирах, которые, будучи по своему химическому строению сложными эфирами, под влиянием воды, оснований, кислот претерпевают гидролиз, распадаясь на свои составные части.

Вода производит расщепление жира только при температуре выше  $100^\circ$  и притом при повышенном давлении ( $200^\circ\text{C}$  и 15 атмосфер давления), но так как высокая температура действует разрушающим образом на получающийся при этом глицерин и свободную жирную кислоту, то прибавление ничтожного количества извести или магнезии дало возможность понизить температуру до  $170^\circ$ — $180^\circ$  и давление до 8—10 атмосфер. Здесь гидролизующим агентом является тоже вода, а основания действуют каталитически. Точно так же расщепление жира происходит действием концентрированной серной кислоты при  $110^\circ\text{C}$ . Здесь получается с одной стороны глицерино-серная кислота, которая водою разлагается на глицерин и серную кислоту; с другой стороны сульфожирная кислота, которая играет роль эмульсионобразователя, распадаясь в дальнейшем в свою очередь на оксикислоту и серную кислоту. Таким образом и здесь серная кислота играет роль катализатора. Жиры нерастворимы в воде, тогда как всякая химическая реакция требует однородности среды. Последнее достигается эмульсированием жира, где мельчайшие частицы жира входят в тесное соприкосновение с водою. Получается более или менее однородная среда, но реакция идет медленно. Присутствие некоторых катализаторов—веществ, ускоряющих химическую реакцию—в данном случае оснований, кислот, способствует сравнительно быстрому течению реакции. Таким образом, для расщепления жиров нужны: эмульсионобразователь и катализатор. Роль катализаторов также играют ферменты. Ферментативное расщепление жиров технически осуществлено, при этом гидролизующим агентом является особый фермент—липаза, содержащийся в значительном количестве особенно в рициновом семени. Он встречается и в других семенах. Гидролиз жиров при посредстве липазы протекает при обыкновенной температуре и давлении. Точно так же действует расщепляющим образом на жиры сок панкреатической железы животного, где содержится особый фермент, обладающий способностью сполна расщеплять жиры, в отличие от липазы, расщепляющей 90% жиров.

Омыление жиров едкими щелочами есть частный случай расщепления их. Но здесь с одной стороны образуются жирнокислые соли щелочных металлов, а с другой—получается глицерин. Химический процесс производства мыла состоит в этой реакции, но здесь получают не свободные жирные кислоты, а их натронные или калийные соли, которые и носят название „мыл“. Этот метод расщепления жиров специфически принадлежит

мыловаренному производству и будет нами там рассмотрен, но здесь я должен указать только, что и в мыловаренном производстве за последнее время переходят на карбонатное омыление, заключающееся в омылении свободных жирных кислот углекислыми щелочами, как наиболее выгодное в экономическом отношении.

Теперь на всех благоустроенных заводах введено расщепление жиров, потому что при старом способе непосредственного омыления жира едкими щелочами—глицерин, представляющий в настоящее время ценный рыночный продукт, получался в мыльных щелоках, откуда трудно его было выделить в чистом виде, или он пропадал совершенно бесполезно, оставаясь в клеевых мылах.

Полное расщепление жиров и светлая окраска получаемого продукта— вот главнейшие условия, которым должен удовлетворять идеальный метод расщепления; к этому стремится заводская техника этого процесса.

Все методы расщепления жиров, в заводском масштабе, могут быть разделены на три группы:

1) Расщепление при помощи оснований;

сюда относятся:

- а) автоклавный способ,
- б) способ Кребица.

2) Расщепление при помощи кислот;

сюда относятся:

- а) сернокислый способ,
- б) способ Твитчеля,
- в) способ Петрова.

3) Ферментный способ.

Химическое обоснование расщепления жиров было положено еще Шевре-лем, когда им в 1825-м году вместе с Гей-Люссаком был взят патент на получение из жира жирных кислот и приготовления из них свечей, которые раньше готовились только из сала и воска. В прежнее время расщепление жиров производилось следующим образом: в деревянном, обложенном свинцом чане смешивали 1000 kg жира с 1500 kg воды, к смеси, нагретой паром до кипения, при постоянном перемешивании постепенно прибавляли 1000 kg извести и воды в форме известкового молока и всю смесь заставляли кипеть в течение 7—8 часов. По окончании омыления спускался глицериновый щелок (вода), а известковые мыла разлагались серной кислотой (280 kg разведенной водою до 10° Боме), при чем свободные жирные кислоты всплывали на поверхность, а образовавшийся гипс оседал на дно. Хотя по теории для полного омыления 100 частей жира требуется 9,5 частей извести, но брали избыток извести до 15%, так как практика указывала, что при избытке ее процесс омыления шел лучше и скорее. Но этот способ не нашел применения в практике, несмотря на то, что жирные кислоты получались хорошего качества, в силу того, что глицерин получался низкого качества и в незначительном количестве. Известковые мыла всегда удерживали большие количества глицерина, а затем при разложении мыл разведенный серной кислотой глицерин переходил в кислый раствор—в отброс. Кроме того, образующийся при реакции гипс, выделяющийся в виде осадка, обволакивал частицы известкового мыла и тем самым препятствовал полному его разложению, что вызывало потерю жирных кислот. Все усилия техников были направлены, чтоб ограничить количество извести, что и удалось *De Milly*, который первый показал, что прибавление извести может быть уменьшено до 2%—4%, если вести процесс омыления при более высокой температуре.

*Motard* и *De Milly* первые ввели в заводскую практику известковое омыление под давлением и тем самым положили начало автоклавному способу расщепления.

Закрытые котлы носят название автоклавов, они изготовляются из толстой меди. В настоящее время эта операция ведется следующим образом: в медный толстостенный автоклав вносится предварительно очищенный серной кислотой жир в расплавленном состоянии: 10—20% воды и 1—3% извести, считая от веса жира, во время процесса конденсируется воды до 40%. Последняя в виде известкового молока. Затем пускают пар при открытом воздушном кране; когда пар вытеснит из автоклава воздух, воздушный кран запирают и поднимают давление до 10—12 атмосфер и поддерживают его в течение 8—10 часов. Жир расщепляется при этом почти нацело (96%).

Когда взятая проба покажет, что процесс гидролиза закончился, тогда прекращают впуск пара в автоклав и оставляют его в покое 1—2 часа. После этого всю массу из автоклава спускают в отдельные железные, выложенные свинцом, чаны, где она отстаивается. Глицериновая вода собирается внизу, жирные кислоты всплывают наверх. Глицериновая вода спускается, а жирные кислоты для удаления известкового молока обрабатываются слабой серной кислотой при нагревании; в технике ведут расчет на 100 kg извести 200 kg серной кислоты в 66Б. Затем промываются несколько раз водою.

Так как полное удаление гипса от жирных кислот, вследствие малой растворимости его в воде затруднительно, то вместо извести стали применять магнезию или окись цинка, дающие растворимые в воде сернокислые соли. Магнезии берут  $\frac{1}{3}$ —1% от веса жира, а окиси цинка  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ % от веса жира. С целью получения более светлых жирных кислот прибавляют в автоклав также  $\frac{1}{4}$ % цинковой пыли, являющейся, как известно, восстанавливающим средством. Для мыловаренного производства, где не требуется почти полного расщепления жира, но где требуются более светлые жирные кислоты, хотя бы содержащие небольшую часть нейтрального жира, то здесь процесс расщепления в автоклавах ведут при более низком давлении до 8 атмосфер и менее продолжительное время. Известно, что гидролиз идет в начале процесса скорее, чем в конце. Считается, что в первый час работы получается свободных жирных кислот до 40%, тогда как в пятый час только 1%, а в десятый лишь  $\frac{1}{2}$ %. А так как продолжительное нагревание при высоком давлении в автоклаве темнит жирные кислоты, то при мыловаренном производстве стараются по возможности избегать этого. Следующая таблица дает представление о течении процесса омыления с 3% извести под давлением в 10 атмосфер. Бралось для омыления сало, получено через 1 час—38,6% жирных кислот, через 2 часа—77,4%, 3 часа—83,9%, 4 часа—87,5%, 5 часов—88,6%, 6 часов—89,3%, 7 часов—93%, 8 часов—97,5%, 9 часов—98,01%, 10 часов—98,6%. Полученный при автоклавном омылении глицерин без особой очистки—путем одного только фильтрования можно подвергнуть выпариванию; обыкновенно этот процесс ведут до густоты 28Б уд. вес 1,240, получается так называемый сапонификационный глицерин (сапонификацией называется расщепление жиров). Выход глицерина около 10%. На больших заводах выпаривание ведут в вакууме, на небольших—в плоских, открытых чанах, на дне которого помещается глухая паровая трубка. Что касается теории автоклавного омыления, его механизма, то существует взгляд, что в реакции омыления главнейшую роль играет вода, ибо одна вода при высокой температуре и давлении сама по себе гидролизует жиры. Применение же извести только ускоряет процесс расщепления, действует каталитически. Образующиеся при этом известковые мыла растворяются в жире, вызывают эмульсирование массы, благодаря чему облегчается взаимодействие жира с водою и тем самым увеличивается скорость реакции. Способ омыления

жиров одной водою под высоким давлением, несмотря на видимые преимущества, так как тут не вносятся никакие посторонних веществ, не нашел применения в технике; результаты были не настолько благоприятные, как при омылении известью или магнезией. Процесс расщепления идет крайне медленно. Под давлением в 12 атмосфер смесь воды и жира требует около 24 часов для полного разложения. Чем выше температура смеси, тем быстрее оканчивается расщепление. Высокая же температура оказывает вредное влияние на жирные кислоты, они получаются темными, что является большим недостатком.

Кроме того, эта реакция обратима, она не идет до конца, в жирных кислотах остается часть нейтрального жира, что понижает выход жирных кислот и глицерина. Автоклавный способ требует очень прочных автоклавов, способных выдержать большое давление до 12—15 атмосфер, они изготовляются из толстой меди. Первоначально они строились из железа, но оказалось, что железо раз'едается жирными кислотами и они окрашиваются от железа в бурый цвет. Величина автоклавов колеблется от 200—220 пудов. Автоклавный способ вообще требует сложной и дорогой аппаратуры—медные автоклавы, паровой котел высокого давления. Для получения необходимого давления в 12—15 ат с большим удобством пользуются трубчатыми и водотрубными котлами, так как такие котлы работают чрезвычайно экономно, занимают при большой площади нагрева мало места и обуславливают весьма быстрое парообразование—обстоятельство весьма важное при этой операции, а потому он не под силу мелким заводам, а главным образом применяется на крупных промышленного типа заводах, где затраты денег за оборудование не вызывает затруднений.

К способам расщепления жиров при помощи оснований относится также способ, предложенный в 1902 году Кребитцом (Kreibitz), но здесь не получается свободных жирных кислот, а получается с одной стороны натронная соль жирной кислоты (мыло) и с другой стороны глицерин. Процесс расщепления идет в две фазы. Сначала получается известковое мыло, из которого выделяется глицерин, а затем полученное известковое мыло путем реакции двойного обмена—кипячением с раствором углекислой щелочи переводится в натронное мыло, которое высаливается. Идея этого способа принадлежит Тардани (1873 г.), который получил патент в Англии, но до Кребитца (1902 г.) практически в заводском масштабе он не применялся. Так как при этом способе не получается свободных жирных кислот, а получается мыло, то он пригоден для мыловаренных заводов; тем более, он, благодаря дешевизне оборудования, по своей простоте, хорошему качеству мыла, может быть пригоден для небольших, кустарного типа мыловаренных заводов, которые интересуются добыванием глицерина.

Способ ведется следующим образом. В хорошо изолированный железный чан загружается около 12% свежееобожженной извести от веса жира и гасится тройным по весу количеством воды (по Кребитцу для омыления жира берут теоретически высчитанное по содержанию жирных кислот количестве извести  $\text{CaO}$ , с избытком самое большее в 0,6%). Затем добавляется расплавленный жир, и все тщательно перемешивается прямым паром. Температуру доводят приблизительно до  $96^{\circ}\text{C}$ , затем прекращают впуск пара, закрывают чан крышкой и матрацем и оставляют в покое. Через 12 часов в чане оказывается сухая пористая масса известкового мыла, которое измельчается на специальной дробилке в мелкую крупку. Эта крупка подвергается выщелачиванию горячей водою для извлечения глицерина. Воды берется до 80% от веса жира. Само выщелачивание ведется в особых железных чанах, снабженных двойным дном, из которых верхнее, сетчатое, покрыто сукном.

Через 12 часов спускают первую глицериновую воду, крепостью в  $4\text{--}5^{\circ}\text{B}$ , которая идет на упаривание. Затем вновь обрабатывают известковое

мыло горячей водою (здесь получают слабые глицериновые воды, которые идут вместо чистой воды на первое выщелачивание новой загрузки), после чего в нем остается не более 0,4% глицерина. Выщелоченное известковое мыло вносится порциями в мыловаренный котел, где кипятится раствор углекислой соды: 25% соды и 5% поваренной соли от веса жира в двойном количестве воды). По Кребитцу берется эквивалентное взятой извести количество воды с избытком в 4%. Происходит обменная реакция, в результате получается натронное мыло и углекальциева соль. Далее производят высаливание мыла обычным путем, прибавляя некоторое количество сухой поваренной соли.

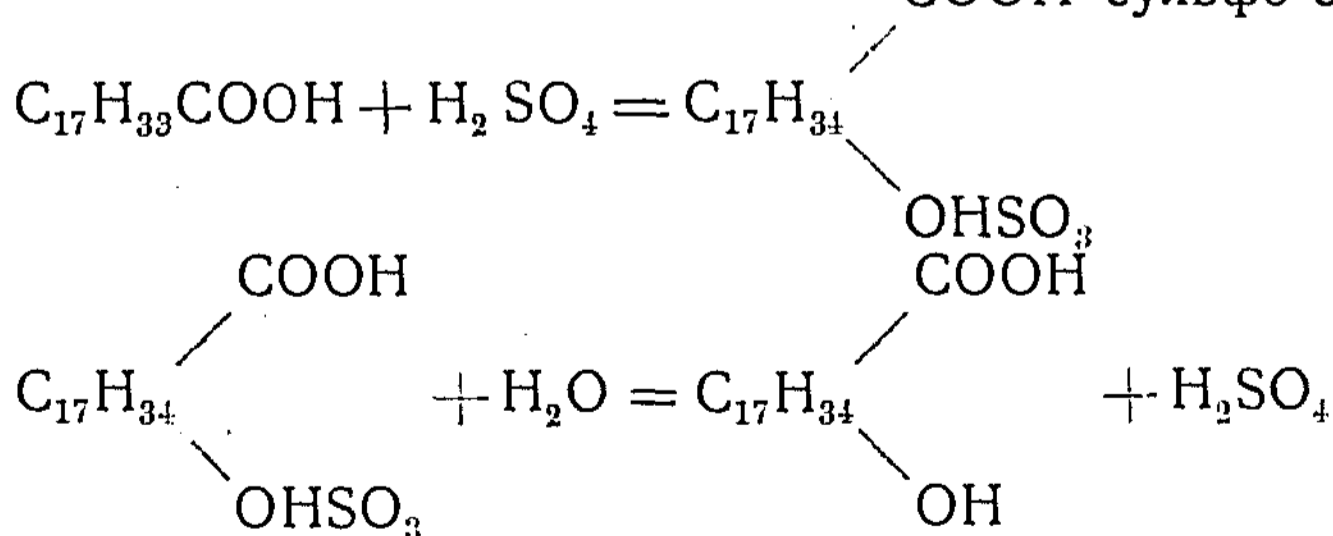
Осевший на дно котла мел увлекает с собою до 15% мыла, которое извлекается выщелачиванием горячей водою, которой берут такое количество, чтоб мыльный раствор получился в 6—7°Б, но не ниже 3°Б, ибо ниже наступает диссоциация натронной соли. Раствор пропускается через фильтр-пресс, где освобождается от мела и идет вместо свежей воды на обработку известкового мыла. Недостатком этого способа является то, что глицериновая вода получается слабой концентрации и требует много топлива на свое упаривание. Кроме того, часть мыла все-таки остается в меле.

Гидролиз жиров при посредстве серной кислоты главным образом применяется в стеариновом производстве, где он имеет за собою большие преимущества. При обработке жиров крепкой серной кислотой—66°Б, наблюдается сильное повышение температуры и образование сульфожирных кислот и глицерино-серной кислоты. Эти кислоты при кипячении с водою разлагаются на свободные жировые кислоты и глицерин с одной стороны, и с другой—на серную кислоту. Но здесь, кроме гидролиза, идет и другая реакция—превращение олеиновой кислоты в твердую, а именно: олеиновая кислота, будучи непредельной, присоединяет серную, получается олеино-серная кислота, которая кипячением с водою дает оксистеариновую. Но так как при сернокислом омылении продукты реакции получают темно окрашенными, то их приходится дистиллировать. При перегонке же перегретым паром жирных кислот оксистеариновая кислота, теряя частицу воды, переходит в изомер олеиновой кислоты и изоолеиновую, твердую кислоту.

Температура плавления:

олеиновой . . . . .	14°
оксистериновой . . . . .	83—85°
изоолеиновой . . . . .	44—45°

COOH сульфо-стеариновая кислота.



последняя дает изоолеиновую кислоту. Так как олеиновая кислота при обыкновенной температуре жидкая, а здесь продуктом реакции получается изоолеиновая—твердая, то обработкой крепкой серной кислотой часть жидких кислот переходит в твердые, и тем самым выход твердых кислот повышается, что имеет большое значение в стеариновом производстве для приготовления свечей. Увеличение выхода твердых жирных кислот при сернокислом омылении достигает по Stas'y—15—17% в сравнении с выхо-



дами при омылении известью. А потому этот способ до сих пор применяется в стеариновом производстве в комбинации с автоклавным способом. Серноокислый способ расщепления жиров слагается из трех операций:

- 1) Обработки жира серной кислотой (ацидификация).
- 2) Нагревание ацидифицированной массы с водою.
- 3) Дистилляция.

Обработка жира серной кислотой ведется в особом аппарате, называемом ацидификатором (Droux'a), представляющем цилиндр из литого железа, окруженный другим цилиндром, образующим с первым одну цельную отливку.

В пространстве между этими двумя цилиндрами циркулирует пар; во внутреннем цилиндре устроена мешалка с винтовыми лопастями. Аппарат снабжен отводной трубкой для удаления образующихся во время ацидификации газов. Внутренний цилиндр аппарата загружают жиром, в наружный впускают пар, и когда там температура достигнет  $110-120^{\circ}$ , приводят в движение мешалку и вносят  $2-5\%$  серной кислоты в  $66^{\circ}$  Боме и энергично перемешивают в течение  $\frac{1}{2}$  часа. При этом жировая масса окрашивается в фиолетовый цвет, затем коричневый, постепенно темнеет до черного; во время реакции выделяется сернистая кислота. Затем массу спускают в другой, обложенный свинцом, чан с водою и кипятят прямым паром в течение  $10-12$  часов.

Кипение воды должно быть возможно энергичнее, так как в противном случае очень трудно идет разделение слоев вследствие образования эмульсии. После отстаивания получают два слоя: верхний—жировой, нижний—глицериновый. К глицериновому щелоку прибавляется известь для нейтрализации серной кислоты; образующийся осадок гипса отфильтровывается, и прозрачная жидкость сгущается. По удалении глицеринового щелока жирные кислоты вновь промываются водою и затем переносятся в перегонный аппарат для дистилляции. Предварительно жирные кислоты должны быть высушены, что достигается высушиванием их при  $110^{\circ}$  на плоских сковородах. Жирные кислоты при обыкновенных условиях перегонки разлагаются. Они перегоняются под уменьшенным давлением, или при помощи перегретого водяного пара с применением вакуума или без него. Объясняют это обстоятельство тем, что перегретый водяной пар механически увлекает жирные кислоты. Помощью пара по Stas'у, перегоняется пальмитиновая кислота при  $170-180^{\circ}$ , олеиновая при  $200-210^{\circ}$ , стеариновая при  $230-240^{\circ}$ . С водяным паром переходит тем больше жирных кислот и перегонка тем энергичнее, чем выше температура пара.

На одну весовую часть жирных кислот требуется:

при $200-230^{\circ}$	—7	вес. частей	воды
„ $220-260^{\circ}$	—3—4	вес. частей	воды
„ $290-310^{\circ}$	—2	вес.	„ „
„ $325-350^{\circ}$	—1	вес.	„ „

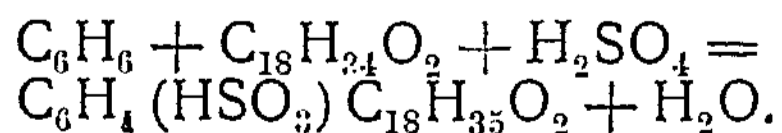
Жирные кислоты, перегоняющиеся ниже  $260^{\circ}$ , не окрашены, перегоняющиеся выше  $290-300^{\circ}$  оказываются уже заметно окрашенными в темный цвет. А потому при дистилляции стремятся вести ее при возможно низкой температуре при равномерном перегревании пара. По возможности избегают, чтобы при перегонке увлекаемые паром частицы жирных кислот проходили бы через очень большой слой перегоняемого вещества, в котором они могут вновь конденсироваться. В виду этого работу ведут в небольших аппаратах, где слой назначенного к перегонке вещества достигает лишь незначительной высоты. Перегонка производится следующим образом. Пере-

гонный куб загружается на  $\frac{2}{3}$  его емкости предварительно нагретыми до  $120^{\circ}\text{C}$  и тщательно высушенными жирными кислотами. Его нагревают до  $180^{\circ}$ . Впускают перегретый до  $250\text{—}300^{\circ}$  пар, тотчас начинается перегонка. Когда перегонка начинает ослабевать, то температура повышается и под конец достигает приблизительно  $350^{\circ}$ . На дне куба остается смолообразный продукт (гудрон), который затем спускается. В среднем, 100 частей сухих жирных кислот дают 95,8% перегнанных кислот, 3,32% гудрона и 0,88% — летучих продуктов разложения. В первой стадии дистилляции жирные кислоты получают чисто белого цвета, к концу же гораздо темнее. Находящийся в жирных кислотах нейтральный жир не перегоняется и остается в перегонном кубе, так что дистиллированные жирные кислоты получают освобожденными от неразложившегося жира. Но в то же самое время присутствие нейтрального жира в кислотах оказывает вредное влияние на них во время перегонки, ибо из него, благодаря высокой температуре, получается в большем или меньшем количестве неомыляемые вещества, углеводороды до 10% и более.

Высокое содержание углеводородов в жирных кислотах для мыловаренного производства является крайне нежелательным, так как от этого страдает качество мыла—оно становится мягким, потому-то цена на олеин, полученный перегонкой, была всегда ниже цены олеина, полученного одним расщеплением. По Kassler'у считается, что образование углеводородов начинается с того момента, когда в массе жирных кислот, находящихся в перегонном аппарате, содержание нейтрального жира достигнет приблизительно 12—15%.

Является вполне доказанным, что главным фактором в образовании углеводородов при перегонке служит нейтральный жир, а потому прежде всего надо иметь в виду, как это хорошо известно всякому технику в стеариновом производстве, что для дистилляции пригодны только такие жирные кислоты, в которых содержание нейтрального жира минимальное.

Роль серной кислоты при сернокислом методе расщепления чисто каталитическая, а эмульсатором является сульфостеариновая кислота, которая, растворяясь в жире, при обработке водою дает эмульсию, благодаря которой увеличивается поверхность соприкосновения жира с водою, что способствует гидролизу. В то время как при сернокислом способе эмульсатор образуется во время самого процесса (сульфожиры — кислоты), в способе американца Твитчеля, который представляет собою видоизменение сернокислого способа, эмульсатор вносится в готовом виде, в форме „реактива Твитчеля“, который представляет собою ароматическую сульфостеариновую кислоту, как продукт реакции сульфирования олеиновой кислоты и нафталина. А так как продажный реактив Твитчеля содержит всегда свободную серную кислоту, то последняя играет роль катализатора в процессе расщепления. Готовится реактив следующим образом. Смешивают в молекулярных отношениях олеиновую кислоту с нафталином или с другим каким-либо соединением ароматического ряда, например: бензолом, фенолом и пр. Смесь обрабатывают крепкой серной кислотой, после сульфирования избыток кислоты отмывают водою, и реактив получают в виде прозрачного масла.



Ароматическая сульфостеариновая кислота.

По сравнению с сульфожирыными кислотами предельного ряда реактив Твитчеля имеет то преимущество, что обладает большим постоянством—не разлагается водою и соляной кислотой и даже при нагревании лучше сохра-

няется; будучи растворим в жире, дает хорошую эмульсию, что способствует гидролизу. Самое расщепление ведут следующим образом.

В свинцовом чане жир предварительно кипятится прямым паром с 1—2% серной кислоты в 60°Б с целью удаления белковых веществ. Спускаемая после очистки кислая вода должна показывать для сала не менее 8°Б, для масел 15—22°Б. Промытый жир поступает в деревянный чан, плотно закрываемый крышкой, каковая служит для того, чтобы во время операции не было доступа воздуха к жирным кислотам, во избежание их потемнения. На дне чана имеется медная крестовина для впуска прямого пара. Сначала набирают 20% от веса жира воды и нагревают смесь до кипения. Когда из чана начинает появляться пар, прибавляют реактив по воронке, находящейся в крышке; реактив размешивают с водою; прибавляют его обычно 0,5% для чистого жира, для менее чистого 1% и для грязного до 3%. Кипение поддерживается непрерывно 26—30 часов. За это время получается 80—85% свободных жирных кислот. Затем впуск пара снизу прекращают и начинают впускать его через особую трубку на поверхность массы, так называемый „верхний пар“, чтобы не дать воздуху доступа к жирным кислотам. После отстаивания спускают первую глицериновую воду, концентрация которой должна быть около 5°Б, в свинцовый чан для нейтрализации и упаривания. Количество ее должно быть 50—60% от веса жира. Затем добавляют в расщепительный чан к жировой массе 25% свежей воды и кипятят еще 12—14 часов. В это время степень расщепления доходит до 94%. После спуска 2-й глицериновой воды, которая идет вместо свежей воды в первый период следующего расщепления, вводят через воронку углекислого бария до 0,2% для нейтрализации жирных кислот. Выход глицерина по способу Твитчеля—9,7%, он не уступает по качеству автоклавному. Жирные кислоты получаются слабо окрашенными хорошего качества.

Недостатком этого способа может служить очень продолжительное нагревание (весь процесс длится около 45 часов, в течение которых все время пропускается пар).

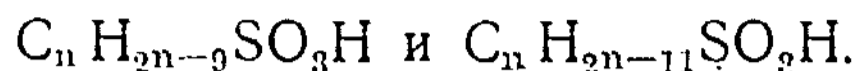
Способ Твитчеля нашел широкое применение в Америке на мыловаренных и стеариновых заводах, в Германии же применяется другой реактив— „стрела - кольцо“, который был выпущен на рынок в начале 1912 года фабрикой „Vereinigte Chemische Werke A. G. in Charlottenburg“.

Реактив этот представляет несколько видоизмененный реактив Твитчеля, где вместо олеиновой кислоты применяется гидрированное касторовое масло, которое вместе с нафталином сульфировается аналогичным способом. Расщепительный эффект у обоих реактивов одинаковый, и расщепление ведется при тех же условиях, как и реактивом Твитчеля. Цвет жирных кислот, полученных при помощи реактива „стрелы - кольцо“, немного лучше, чем при реактиве Твитчеля.

С середины 1913 года появился на рынке новый „кислый“ реактив для расщепления жиров— „контакт“, изобретенный русским химиком Г. С. Петровым. Это вещество представляет собою продукт, полученный из нефтяных сульфокислот. В то время как Твитчель получает свой эмульсатор, сульфидуя смесь жирной кислоты и нафталина, Г. С. Петров исходит из совершенно иного класса соединений и получает реактив с громадной эмульсирующей способностью, который обладает способностью, расщеплять жиры в 3½ раза быстрее, чем реактивы Твитчеля и „стрелы - кольцо“, и продукт расщепления получается значительно светлее. При очистке нефти серной кислотой, часть образующихся нефтяных сульфокислот остается в растворе углеводородов нефти. Эти-то сульфокислоты могут быть извлечены из нефти спиртом, ацетоном или метиловым спиртом. Они также

растворимы в воде. „Контакт“ и представляет собою 40% спиртово-водяную вытяжку этих сульфокислот, главным образом циклических углеводов, относящихся к классу нафтенон.

Образующиеся сульфопроизводные могут быть выражены общими формулами:



Работа с этим реактивом ведется так. Тем или иным способом очищенный жир в расплавленном состоянии поступает в расщепительный чан, деревянный или железный, но в последнем случае обязательно выложенный свинцом, снабженный свинцовой крестовиной с отверстиями для прямого пара. Предварительно в чан напускается 25—35% от веса жира воды, 0,1—0,3% серной кислоты в 66°Б и 1% реактива „контакт“. Все приводится в кипение паром. Масса сильно пенится. Вводят жир. В течение 9—12 часов ведут кипячение этой смеси. По истечении этого времени останавливают впуск пара, дают массе хорошо отстояться и спускают первую глицериновую воду, количество которой должно составлять около 50% от веса жира. Количество свободных жирных кислот достигает за это время 80—85%. Затем к жировой массе добавляют воды 20%, 0,1—0,2% серной кислоты и кипятят опять 3—4 часа. Дают массе отстояться и спускают вторую глицериновую воду, которая идет взамен свежей воды на следующее расщепление. После этого получается до 95% свободных жирных кислот. Из расщепительного чана хорошо отстоянные кислоты спускаются в другой чан, где к ним прибавляется 3—5% углекислой соды, растворенной в 1/2 ведра воды, считая на 100 пудов жира, для нейтрализации серной и сульфоновых кислот, находящихся в жирных кислотах. Дают смеси вскипеть, мутный отстой затем спускается. Жирные кислоты затем подвергаются высушиванию и продувке воздухом для осветления, для чего в чане устроена труба для глухого пара и крестовина с отверстиями для воздуха. В течение 2—3 часов через всю массу продувают сухой воздух, при этом поддерживается температура в 70—90°С. Этим заканчивается обработка жирных кислот. Важно, чтоб жирные кислоты долго не оставались на глицериновой воде. Она обыкновенно отстаивается довольно быстро, в 1—1 1/2 часа, и должна быть спущена.

Первая глицериновая вода нейтрализуется известью около 1% от веса воды, предварительно гашеной тройным количеством воды, при кипячении. Затем прибавляют к ней 1/4% углекислого бария, кипятят еще в течение 15 минут, не прекращая перемешивания массы и дают отстояться. Отстоянную глицериновую воду пропускают через фильтр-пресс и упаривают при помощи глухого пара до концентрации 15—20°Б, при этом выделяется большая часть солей, растворенных в глицериновой воде. Затем глицерин поступает в вакуум-аппарат, где окончательно концентрируется до 28°Б. Расщепление жиров в открытых чанах при помощи кислых реактивов, каким является „контакт“, имеет за собою перед всеми остальными способами расщепления много преимуществ, как то: простое оборудование, малый расход пара, значительный выход жирных кислот и глицерина, притом хорошего качества, возможность увеличивать загрузку до желаемой величины и расщеплять любой жир. Все эти обстоятельства говорят за то, что применение реактива „контакт“ имеет за собою громадную будущность и должно быть введено на каждом мыловаренном заводе, независимо от его величины, если хотят поставить дело экономно в направлении удешевления своего производства.

Таблица расщепления 1% реактива „контакт“.

Часы.	Кокосовое масло.	Хлопковое масло.	Салолнн.	Говяжье сало.	Баранье сало.
	Процент расщепления:				
1-й период.					
1	33,0	43,5	33,2	22,9	29,7
2	44,5	65,5	48,7	35,7	42,7
3	58,4	41,6	58,4	44,5	52,5
4	67,2	49,4	66,1	51,6	60,9
5	72,2	84,0	72,9	60,9	68,3
6	76,4	86,5	76,8	65,8	73,4
7	—	87,0	—	69,2	76,4
8	—	87,0	—	72,2	—
9	—	87,1	—	74,0	—
2-й период.					
1	84,8	91	85,7	86,8	84,0
2	87,8	92,5	90,1	90,0	87,0
	89,5	93	92,5	92	89,0
4	90,8	93,2	—	—	91,0

### Ферментный способ.

Давно было известно, что животные и растительные жиры при долгом хранении прогоркают, то есть распадаются на свободные жирные кислоты и глицерин. Некоторые жиры, напр. палмовое масло, с течением времени распадаются нацело. Это явление объясняется присутствием в жирах расщепляющего фермента, который, как вещество белкового характера, попадает в масло или жир при его добывании из мякоти семени. Роль фермента чисто каталитическая. Ферменты, как и другие катализаторы, не вызывают новых процессов, а ускоряют процессы, идущие и без них, в направлении распада веществ. Ферменты, ускоряющие расщепление жиров, находятся как в животных, так и в растительных организмах. В первых они известны под названием стеапсина, находящегося главным образом в соке панкреатической железы животного; они расщепляют жиры в щелочной среде. Растительные ферменты носят название „липаз“, они расщепляют жиры в слабо-кислой среде<sup>1)</sup>. При чем те жиры, которые содержат много глицеридов низших жирных кислот, расщепляются труднее. В технике, благодаря работам Конштейна, Гойера и Вартенбурга, нашел применение фермент, находящийся в клещевинном семени; по исследованиям русского химика Фокина, много работавшего над ферментным способом расщепления жиров, выяснили, что фермент „липаза“ находится и в других семенах растений, в особенности семена чистотела (*Chelidonium majus*) содержат липазу, равную по своей расщепительной силе липазе клеветчины. Самый способ расщепления ведется следующим образом. В свинцовый чан, снабженный свинцовым змеевиком с отверстиями для перемешивания массы воздухом и глухим змеевиком для пара, загружается жир и 35—40% воды. Интенсивное действие фермента проявляется при температуре 20—40°C. Поэтому для жидких жиров процесс ведут при температуре 25°C, а для твердых—при температуре по 2—3° выше точки их застывания. Если жир плавится выше 40°, то температуру плавления понижают прибавлением жидкого растительного жира, ибо выше 43—44° фермент теряет способность расщепления. Затем

<sup>1)</sup> Реакция обратима: в отсутствие воды идет синтез.

вводится фермент и вещество, усиливающее действие фермента, — „активатор“. Фермент вводится в виде растертого с водою лишенного оболочек клещевинного семени 5—10% от веса жира. „Активатора“ вносят 0,2%; прежде таким веществом являлась разведенная уксусная кислота до 0,6%, затем гипсовая вода, а теперь применяют различные соли:  $MnSO_4$ ,  $MnCl_2$ ,  $FeSO_4$ , особенно сильно действие серно-кислого марганца. Затем током воздуха тщательно перемешивают всю массу в течение  $\frac{1}{2}$  часа до образования тонкой эмульсии (эмульсеобразователем здесь являются белковые вещества семени) и, закрывши чан во избежание охлаждения, оставляют его в покое на 48 часов, изредка перемешивая в течение 5 минут. Расщепление идет само собою с выделением тепла 2—3°C. Расщепление сначала идет очень быстро — через 24 часа достигает 80%, через 48 часов — 85—90%. Когда расщепление закончено, поднимают температуру до 80—85°C, и, перемешивая воздухом, добавляют 0,2—0,3% слабой серной кислоты (25%). Затем оставляют массу отстаиваться 12 часов; получается три слоя: верхний — жирные кислоты, средний — мязга и нижний — глицериновая вода. Выход глицерина около 9% в 28°Б.

Благодаря тому, что весь гидролиз ведется при низкой температуре, жирные кислоты получаются совершенно светлые, но недостатком этого способа являются малые выходы их. Много (5%) жирных кислот остается в мязговом слое, из которого трудно их выделить. Оставшийся глицерин отмывается водою, а затем весь мязговый слой обрабатывается щелочью, получается мыло, которое затем высаливается серной кислотой для выделения жирных кислот.

Хотя кислоты, получаемые по ферментному способу, хорошего качества, однако он не получил большего распространения в силу своей сложности. Способ составляет собственность „Vereinigte Chemische Werke A. G. in Charlottenburg“.

В начале 1909 года в журнале „Zeitschrift für angew. Chemie“ появилась работа профессора Эмиля Баура (Baug) „о расщеплении жиров панкреатической железой“. Еще со времени работ Клод Бернара было известно, что в панкреатической железе животного содержится особый фермент, способствующий усвоению жиров, но в течение долгого времени оставалось невыясненным, расщепляет ли этот фермент лишь незначительную часть жира, поскольку это необходимо для образования тонкой эмульсии, или расщепляет весь жир. Только позднейшие исследования показали, что в двенадцатиперстной кишке совершается полное омыление. Первоначальные опыты с ферментами животного происхождения не имели успеха. Опыты Левковича с ферментом свиной печени дали расщепление жира до 3%, в опытах же с соком панкреатической железы приблизительно через 6 недель было достигнуто расщепление хлопкового семени 70—87% и свиного сала 23—47%. В своих работах профессору Бауру удалось установить, что одним из важнейших условий процесса расщепления является определенная, хотя и небольшая, щелочность раствора, в котором производится расщепление соком панкреатической железы.

При этих условиях расщепление идет очень быстро. Через 5 часов какосовое масло достигло расщепления в 86%, хлопковое — 75—80%, говяжье сало — 66%. Через день получилось полное омыление. Самый процесс расщепления ведут следующим образом. Расплавленный жир помещают в сосуд, снабженный мешалкой, и прибавляют в той или иной форме смешанный с водою фермент (5%), при чем вся масса эмульсируется. Спустя полчаса или час начинают приливать 5%-ный раствор соды, которого следует брать 25% от необходимого количества для нейтрализации жирных кислот. Все энергично перемешивают и оставляют в покое. Через 5 часов расщепление достигает, смотря по жиру, 60—80%. Важными условиями является темпе-

ратура, количество фермента и крепость раствора соды. Фермент вносится в виде однородной кашицы, получающейся в ступке при растирании с водою свежей железы, или при растирании препарата, который готовится особым родом из железы, в виде порошка.

В технике этот способ, несмотря на скорость расщепления, его полноту, чего нет ни в одном из известных способов, и общую его простоту, не нашел применения, потому что фермент панкреатической железы—стеапсин не представляется доступным и дешевым материалом.

Опыты Баура имеют больше научный теоретический интерес, они окончательно установили тот факт, что в сложных химических процессах живого организма играют роль ферменты, как в данном случае фермент сока панкреатической железы способствует процессу расщепления жиров, их усвоению живым организмом.

---

## ГЛАВА V.

### Добывание растительных масел.

Добывание растительных масел производится из плодов и семян растений двумя способами:

- а) прессованием;
- б) экстракцией.

Первый способ основан на механическом выдавливании масла из семян и плодов растений, второй—основан на экстрагировании масла при помощи растворителя. В том и другом случае семена и плоды подвергаются измельчению, и измельченная масса (мязга) подвергается или механическому сдавливанию или загружается в растворитель, который выщелачивает масло. Существует третий способ получения жиров—вытапливание при помощи нагревания, но он применяется при добывании животных жиров и будет нами рассмотрен во второй части нашего курса. Нагревание, как фактор, способствующий маслодобытию, применяется и при добывании растительных масел, так называемое „горячее“ прессование, где мязга нагревается в особых жаровнях, в противоположность „холодному“ прессованию. Всякое нагревание способствует большему выходу масла, ибо высокая температура изменяет консистенцию масла, оно делается жиже, а, с другой стороны, применяемый для нагревания пар, вступая в мязгу, разрывает оболочки растительных клеток и тем самым механически способствует большему вытеканию масла из клеток, содержащих масло. Растительные масла в старину добывались исключительно прессованием, при чем получение масел из семян относится к эпохам более поздним, чем получение масел из плодов растений. *Hefter* объясняет это тем, что с технической стороны добывать масло из плодов легче и проще, чем из семян, потому он считает, что оливковое масло раньше всех других масел вошло в употребление. Способ получения масла путем прессования теряется в глубокой древности. Путем всевозможных приспособлений, ударов по пакету, в который заворачивалась мязга, выжимание масла при помощи забиваемых деревянных клиньев, или при помощи ручных нажимных винтов пионеры маслостроения стремились получить масло. Да и теперь еще у нас в России существует масса „кустарных“ маслостроений, где фигурируют все способы добывания масла, которые прошли в своей истории маслостроение. Самое слово „маслостроение“—выбивать масло—указывает нам способ его получения, хотя в настоящее время оно стало анахронизмом.

Никакого „выбивания масла“ на заводах не существует, есть выжимание масла из семян путем прессования.

В истории маслостроения важным его этапом было изображение инженером *Josef Bramah* в 1795 г. в Лондоне гидравлического пресса, который в 1819 г. французским механиком *Montgolfier* был приспособлен для целей маслостроения. С этого момента маслостроение начало быстро развиваться.



Гидравлический процесс произвел целый переворот в технике добычи масла, и по настоящее время среди машин маслобойного завода он занимает центральное место. С введением гидравлического пресса, дающего возможность довести давление до 600 атмосфер, представилась возможность получать из семян большее количество масла, чем прежде ручным способом. И понятно, в маслобойное производство пошел крупный капитал, который создал крупные механические заводы, добывающие масло; к нему пришли на помощь машиностроительные заводы, которые в настоящее время выпускают маслобойные машины, удовлетворяющие всем требованиям техники.

Второй важный момент в истории масляной индустрии относится к середине прошлого столетия, когда *Deiss*'ом в 1856 году был введен в употребление способ добывания масла путем экстракции сероуглеродом, который был заменен *Richardson*'ом в 1864 году бензином, затем четыреххлористым углеродом в 1889 году братьями *Lever*. В настоящее время предложен целый ряд других растворителей масел, пригодных для экстракции заводским путем, но нужно сказать, что большие надежды на масло-экстракционное производство, которые возлагались на него в начале его применения, не оправдались. Причиной служил остающийся в масле запах растворителя, так что масло получалось худшего качества, чем масло, полученное путем прессования. По настоящее время для получения пищевых масел экстракция вовсе не применяется, ею пользуются лишь для добывания масел, идущих для технических целей. Но и тут техника настолько ушла вперед, что в настоящее время можно получать путем дезодорации масла, совершенно лишенные запаха, и технические усовершенствования заводских масло-экстракционных аппаратов дают нам возможность сказать, что масло-экстракционное производство становится грозным конкурентом маслобойного производства, механического способа добывания масел. А потому я буду рассматривать оба эти способа с достаточной полнотой, не оказывая предпочтения тому или другому способу. Оба способа пригодны для добывания масел в заводском масштабе, и оба способа дают масла безупречного качества.

### А. Маслобойное производство.

Современный маслобойный завод представляет собою совокупность маслобойных машин, сконструированных так, что каждая машина непосредственно связана в ходе производства с другой машиной; исключить какую-либо машину из производства нельзя,— поломка одной машины влечет за собою остановку всего завода. Существуют особого типа заводы, где все машины размещаются на одной чугунной плите, так-называемые „колониальные“; их впервые выпустила на рынок известная английская фирма *Rose Downs—Thompson* в Гулле. „Колониальным типом“ эта группа машин называется потому, что такие компактные заводы отправлялись в Индию и другие английские колонии, для переработки масличных семян и плодов. Вследствие отсутствия путей сообщения в африканских колониях, где сырье не может подвозиться к заводу, там пришлось, обратно, заводы подвозить к сырью. Переработав данное сырье, заводы переносились на другое место, а для этого необходимо было выработать такой тип завода, который был бы удобен для переноса и в то же самое время удовлетворял бы всем техническим требованиям. „Колониальный“ тип маслобойного завода вполне соответствовал этому, и у нас в России такие заводы имели бы громадное значение в Сибири для переработки кедровых орехов на масло. Оболочка кедровых орехов, также как оболочка кокосового ореха, не выносит в экономическом отношении дальнейшей транспортировки, ибо приходится перевозить древесину, которой везде много.

Подсолнечное семя—и то не может конкурировать с бескожурным семенем в этом отношении, и в России естественным путем создались центры подсолнечно-масляного производства.

Воронеж, Саратов, Кубань, а в дальнейшем помечалась Тургайская область, тогда как производство масла из бескожурного семени—лен, конопля и пр.—охватывало север, северо-запад и центр России.

С целью познакомиться с маслобойным производством мы возьмем для рассмотрения так-называемый „типовый завод“, состоящий из 4-х англо-американских прессов для переработки бескожурного семени—льна, конопля, производительностью 1200 пудов семени в сутки.

Мы рассмотрим детально каждую маслобойную машину, ее устройство и производительность для данного завода. Я должен сказать, что при устройстве завода надо всегда принимать во внимание дальнейшее его увеличение. Маслобойные машины сконструированы так, что если бы в дальнейшем явилась необходимость увеличить производительность завода, то тогда пришлось бы заказывать вновь весь комплект машин, а потому при постройке завода, хотя бы на один пресс—300 пуд. в сутки, вспомогательные машины надо ставить такие, которые в состоянии были бы обслуживать при увеличении производства—4 пресса, т.-е. 1200 пуд. в сутки. Кроме выгоды ничего нет. Машина с большою производительностью не так форсируется и экономна в своей работе.

Кроме того, поставив вспомогательные машины большой модели, в дальнейшем нужна будет только дополнительная постройка гидравлического пресса, и производительность завода увеличивается вдвое.

Цикл машин маслобойного производства для переработки бескожурного семени состоит из сортировки семени, сушилки, вальцев, жаровни, гидравлического пресса, насоса, обрезалки жмыхов, дробилки обрезков жмыха, фильтрпресса. Все эти машины, за исключением сортировки и сушилки, устанавливаются в машинном зале завода, будучи соединены между собою элеваторами (самотасками) или шнеками, для передвижения перерабатываемого материала.

Продуктами переработки масличных бескожурных семян являются масло и жмыхи.

В дальнейшем, когда я перейду к описанию каждого масла в отдельности, я буду указывать на особенности, какие встречаются при выработке их.

Семя поступает на завод из запасных хранилищ, каковыми могут быть элеваторы (силосы) и амбары. Лучше хранить семена в мешках, чем насыпью. В больших элеваторах, где семена подвергаются вентиляции воздухом, они могут лежать долго, не подвергаясь порче; в амбарах же насыпью, где семя лежит неподвижно, очень часто встречается самонагревание семени, особенно тогда, когда оно сложено в амбар недостаточно сухое. Сырая дождливая погода при уборке семени с поля дает сырое семя, и бывают годы, когда сырые семена доставляют заводчикам большие хлопоты в их хранении; в особенности „горят“ семена конопля, подсолнуха. А потому вообще рекомендуется хранить семена в мешках; здесь более удобно наблюдать за семенем во время его хранения. Сырые семена даже в мешках дают самонагревание, и тогда их надо тотчас убирать в работу. Небрежное хранение семян в амбарах может привести к полной гибели семян, как ценного продукта. Результатом „нагрева“ семени получается труха зольного цвета, никуда непригодная. В амбарах, где семя лежит насыпью в закромах, с целью наблюдения за семенем ставятся длинные шесты из сухого дерева, доходящие до центра или ниже насыпного семени.

Периодически вынимая эти шесты, на ощупь опытные рабочие узнают о процессе „нагревания семени“, и тогда немедленно надо перелопатить

семя, чем достигается, с одной стороны, охлаждение семени, с другой,—и провентилирование его. Конечно, лучше всего хранить семя уже высушенным, совершенно сухим: оно годами может лежать, не подвергаясь порче. Покупка масличных семян от производителей-крестьян носит сезонный характер. Масличные семена есть так-называемый „сезонный“ товар. Массовая их ссыпка в амбары заводами производится осенью. Некоторые заводы осенними месяцами обеспечивают годовую работу завода. Не обеспечив себя сырьем в свое время, многие заводы бывают принуждены встать на так наз. „ремонт“. Обыкновенно же этот „ремонт“ есть следствие недальновидности или неумения руководителей завода. При массовой ссыпке семян осенью, конечно, заводы не в состоянии заготовить только сухое семя, а потому и приходится обращать внимание на влажность заготавливаемого семени.

Существует у „практиков“ взгляд, что льняное семя при хранении в амбарах дозревает или, как говорят, „доходит“, ибо выходы масла из семян, перерабатываемых осенью, всегда меньше, чем из семян, взятых в работу после лежания в течение зимы, весной или летом.

Никакого процесса дозревания здесь не происходит, а просто при лежании испаряется влага, семя сохнет, и, конечно, из сухого семени выход масла с пуда семени будет больше, чем из сырого. При поступлении семян на завод—необходимо сделать анализы семени на сорность, влажность и содержание масла в семенах (далее будет указано, как производить эти анализы, необходимые для контроля производства). На каждом благоустроенном заводе должны быть автоматические весы („Хронос“) для взвешивания поступающего в работу семени. Семя засыпается в закроем, находящийся вне завода, около стены его. Закроем устроен на конус, где помещается железная сетка для удержания грубых случайных примесей в семенах, как то: камней, обрезок, веревок, мочал и пр. Элеватором семя подается на автоматические весы, автоматически взвешивается и с них поступает на сортировку—сита, где отделяется пыль, сор, сорные травы, масличная примесь: рыжик, сурепка и пр. Нужно обратить внимание, что автоматические весы взвешивают пыльное, неочищенное семя, а потому часто засоряются, и автоматический счетчик может показать неправильно. Надо за ним иметь наблюдение и хороший уход. Семена, помол, мязга подаются в заводе элеваторами (самотасками) или шнеками. Каждый элеватор состоит из двух головок, где на осях насажены шкивы, которые обхватывают пеньковый ремень с ковшами. Материал подводится к нижнему шкиву, где он захватывается пробегающими снизу вверх ковшами и переносится к верхнему шкиву, обогнув который высыпается из ковшей в отводящую трубу. Как ни прост по своему устройству элеватор, не всякий знает производительность элеватора: сколько силы он требует, каковы должны быть его размеры, сколько оборотов должны делать шкивы и т. д. По размерам элеваторы делаются двух типов: диаметр внутренних шкивов малого размера должен быть 15", а большого 24";

$$\text{ширина обода } H = \frac{D}{3} + 1\frac{1}{2}'';$$

$$\text{ширина ремня } h = H - \frac{1}{2}'';$$

$$\text{длина ковша } h_0 = H - 1''.$$

Размер ковша: ширина его  $a$  и глубина  $b$  делаются равными

$$a = \frac{h_0}{2} + 1'' \text{ и } b = a - \frac{1}{4}''.$$

Расстояние между ковшами делается:

$$R = \frac{D}{2} + 6''.$$

Трубы делаются из досок толщиной 1'', диаметры осей элеваторных шкивов 1 $\frac{1}{2}$ '' — 2''. Скорость элеваторного ремня должна быть не свыше 1,5 m/s. (полтора метра в секунду) для семян и не свыше 1 m/s. для мелкого помола. Этим скоростям соответствует число оборотов при диаметре шкива 15'' от 50 до 75 об. в минуту, при диаметре шкива 24'' от 35 до 50 об. в минуту.

Производительность элеваторов 15'' в час 75—100 пуд., а при 24''—250—300 пуд. в час, вычисляется она по формуле  $P = \frac{2}{3} q \cdot v \cdot z$ , где  $P$  = вес поднятого материала в час,  $q$  = вес единицы объема материала,  $v$  = объем ковша, определяемого по таблице:

Длина ковша . . . . .	4''	5''	6''	8''
Ширина „ . . . . .	2 $\frac{3}{4}$ ''	3 $\frac{1}{4}$ ''	4 $\frac{1}{8}$ ''	5 $\frac{3}{8}$ ''
Глубина „ . . . . .	3''	3 $\frac{1}{8}$ ''	3 $\frac{5}{8}$ ''	4 $\frac{3}{5}$ ''
Емкость „ . . . . .	13 $\frac{3}{4}$ ''	24 $\frac{1}{2}$ ''	46''	104''

и  $z$  = число ковшей, опоражнивающихся в час ( $\frac{2}{3}$  принимается потому, что считается, что при работе только  $\frac{2}{3}$  ковша наполняются материалом).

Расход силы, требуемый элеваторами, вычисляется по формуле  $N = T \cdot P \cdot H$ , где  $P$  — часовая производительность,  $H$  = высота под'ема и  $T$  — коэффициент. Если  $P$  выражено в тоннах и  $H$  — в метрах, то  $T = \frac{1}{42000}$ , если же  $P$  = в пудах, а  $H$  — в футах, то  $T = \frac{1}{210}$ .

Для правильной работы элеваторов требуется, чтобы ремни были достаточно натянуты; для этого устроены подвижные подшипники, трубы должны быть в вертикальном положении, наклон допускается 1:6, отводящая труба должна быть правильно насажена: она подвоится к трубе элеватора не выше уровня нижнего края верхнего шкива.

Передача семени или помола по горизонтальному направлению совершается при помощи транспортеров-шнеков (червяки). Они делаются глухие или открытые. Берется газовая труба и на нее прикрепляются винтообразно полосы котельного железа. Расстояние оборота винта называется „шаг“. Производительность высчитывается по формуле

$$F = \frac{\pi d^3}{4} = \text{если мы возьмем } \pi = 3,14,$$

высоту винта (диаметр) = 6'', диаметр газовой трубы 2'' и расстояние оборота винта  $8'' = \frac{3.14.36}{4} = 28$ ;  $f = \frac{\pi.4}{4} = 3$ ;  $28 - 3 = 25$ ;  $\frac{25}{2} = 12\frac{1}{2}$ , но так как

оборот винта захватывает материал не полно, на  $\frac{1}{3}$  меньше = 8;  $8'' \times 8 = 64$  куб. дюймов будет емкость „шага“, отсюда не трудно высчитать вес материала передвигаемого при одном обороте. Количество оборотов шнека колеблется от 40 — 60 оборотов в минуту.

Семя с рынка на переработку всегда получается более или менее засоренным. Очень редко можно было встретить 95% льняного семени, обыкно-

венно его качество было ниже. А потому анализ семени на сорность является необходимым для контроля производства.

Примеси бывают различные: песок, земля, сорная трава и так называемая масличная примесь: семя рыжика, сурепки и пр. Вред от этих примесей понятен сам собою; примеси песка, земли понижают выход масла, впитывая его в себя, понижают качество жмыха, как кормового продукта, вредно отражаются на машинах — вальцах, быстро изнашивая их.

Масличная примесь влияет на качество масла, ухудшая его. Присутствие 1 — 2% рыжика в льняном масле опытными людьми узнается по вкусу масла. Сорная трава, в особенности лебеда, окрашивают масло в зеленый цвет от хлорофилла. Цель очистки масличных семян — избавиться от всех этих примесей и дать в работу совершенно чистое семя. Очистительные машины по принципу своего устройства делятся на четыре группы:

1) Приборы, работающие просеиванием, отделяют семя от примесей по величине частиц от мелких: песку, земли и более крупных камней, соломы и пр. Таковы вращающиеся сита (бураты) и сита плоские (возвратно-качающиеся).

2) Машины, работающие отвеиванием. Они отделяют семя от более легких, чем семя, примесей, как то: солома, шелуха, лузга, пустые зерна. Отвеивание производится вентиляторами, нагнетательными и всасывающими: обыкновенно они комбинируются с плоскими ситами и с электро-магнитным аппаратом для удаления железных частей.

3) Третья группа — это триэры, служащие для разделения семян, одинаковых по величине и плотности зерна, но имеющих другую внешнюю форму его.

4) Четвертая группа — щеточные машины, или щеточные шнеки, они очищают семя с поверхности зерна от грязи, пыли, от плесени и пр.

Вращающиеся сита (бураты) изготавливаются круглые или четырех-шести-угольные; последние предпочитают. Барабаны обтягиваются железными ситами, ячейки которых различны по величине. По пути следования материала сперва ставят мелкую сетку, отделяющую песок, землю, вторую — отделяющую масличную примесь, третью для зерна, а крупные примеси падают в конце бурата. Производительность бурата считается 150—200 kg. семени в час на каждый квадратный метр поверхности сита. Наклон оси цилиндрического сита  $\frac{1}{12}$  —  $\frac{1}{15}$ , а при засоренном семени до  $\frac{1}{20}$ . Диаметры буратов делаются от 600 до 1000 mm., а длиной от  $2\frac{1}{2}$  до  $3\frac{1}{2}$  mt.

Скорость на окружности сита должна быть около 1,2 m/s. Наглядно служит таблица.

Диаметр барабана.	Длина барабана.	Число оборотов в минуту.	Производ. в час в kg.
600 mm.	2500	40	900
700 "	2500	35	1000
800 "	} 3000	30	1500
900 "		27	1600
1000 "	3500	24	2100

Сито плоское — возвратно-качающееся, отличается от бурата только тем, что роль ситчатого барабана здесь играет ситчатая плоскость. Их различают — с поперечным и продольным качанием, где материал движется в направлении качания сита. Приводятся они в движение посредством шатуна и кривошипа, или коленчатого вала, при чем рама с сеткой качается на упругих пружинах, или подвешивается.

Производительность сита выше бурата, ибо здесь используется вся площадь сетки, тогда как в бурате только нижняя часть. Считается, что единица площади сетки сита в 2—3 раза производительнее бурата.

Длина сита делается около 2 метров, а ширина около 1 метра, они делают триста качаний в минуту. Скорость поступательного движения  $\frac{1}{4}$  m/s., что при 200 оборотах в минуту соответствует ходу 39 мм., а при 300 оборотах 26 мм.

Веялки представляют собою комбинацию плоского сита и вентилятора. Принцип действия в том, что горизонтальная струя воздуха, направляемая на свободно падающее семя, отклоняет зерна от вертикального пути, в тем большей степени, чем легче зерна. Необходимые условия для правильной работы—равномерное дутье (или высасывание) воздуха и равномерная подача зерна, ровным слоем. Диаметры вентиляторов делаются от 600/700 мм., длина лопаток 800/1000 мм. Число оборотов в минуту 350—700.

Производительность веялки зависит от качества очищаемого материала. Считается, что один метр ширины вентилятора даст провеянного семени 1000—2000 kg в час.

Триеры. Эти машины служат для отделения зерен, например: имеющих круглую форму—от продолговатых. Таким образом отделяют из льняного семени—куколь, сурепку и другие круглые семена. Он состоит из вращающегося металлического наклонного цилиндра, имеющего на внутренней поверхности полукруглые углубления, и неподвижного собирателя—желоба, помещенного внутри этого цилиндра и снабженного транспортером, который выносит отсортированные круглые зерна. Размеры углублений зависят от примеси, какие желают отделить. Триеры изготавливаются длиной 1200—2400 мм, при диаметре от 300—600 мм, наклон оси  $\frac{1}{10}$  (10%). Скорость на поверхности не должна превосходить 0,30—0,35 м в секунду, что соответствует при диаметре 300 мм—20 оборотам, а при диаметре 600 мм—10 оборотам в минуту. Производительность равна 500 kg на  $m^2$  поверхности сита. Кроме указанных сортировок существуют еще очистительные машины, построенные на другом принципе, где круглые семена скатываются по наклонной плоскости, каковые, главным образом, применяются для очистки семян—круглых по форме, например: сурепки. Машина Озолинга и так называемая „змея“ у нас в России, на юге, где главным образом культивируется сурепка, рапс,—в большом ходу. Они очень удобны и практичны по своей конструкции.

Щеточные машины реже встречаются на заводах. Волосные и проволочные щетки не годятся: первые мягки, вторые царапают и разрушают оболочку зерна. Применяются щетки из растительного материала. Наиболее распространен из щеточных машин—щеточный транспортер. Очистка масличных семян щеточными машинами производится „в сухую“. Мокрый способ, применяемый для очистки пшеницы на мукомольных мельницах,—в маслобойном деле не применяется. Громадным злом на маслобойных заводах являются сортировочные отделения, которые всегда полны пыли, а потому приходится обращать самое строгое внимание на удаление пыли из этих помещений.

Сильные вентиляторы и „пылесосы“ отчасти смягчают это зло.

Очищенное от пыли, земли и сорных трав льняное семя поступает на сушилку. Не во всех заводах существуют сушилки, но это глубокое заблуждение. Сушилка—необходимая часть маслобойного завода.

Польза от сушки маслобойного семени громадна: в подсолнечно-масляном производстве она даст лучшую рушанку, в льняно-масляном производстве даст лучшее измельчение, большой выход масла и хорошо сохраняющийся жмых (не плесневет при транспортировке). Кроме того сушка семени

в льняно-масляном производстве иногда непосредственно связана с поджаркой семени. Льняное масло из-под жареного семени употребляется в пищу многими городами Поволжья. При поджарке семени получается обжиг оболочки зерна, получаются эфиробразные вещества, не поддающиеся анализу, но которыми обуславливается определенный запах и вкус льняного масла из поджаренного семени.

Такое льняное масло фигурирует на рынке как „столовое“, в противоположность „сырому“ льняному маслу, правда, обладающему не особенно приятным запахом („сырь“). Такое масло идет главным образом для технических целей, для изготовления олифы. Главным образом его вырабатывали „вяземские“ заводы. При различных опытах, проделанных для определения выходов масла из подсушенного семени и неподсушенного, выяснилось, что в пользу подсушенного семени получается от 1,5% до 1,75% лишнего масла. Да это само собою понятно: сухое семя лучше размалывается на вальцах, помол получается „тоньше“, отсюда и выхода масла больше.

Кроме того, производительность вальцов резко повышается от подсушенного семени, что также приходится принимать во внимание.

Существует несколько типов сушилок, но я останавливаюсь только на тех, которые применяются в маслобойных заводах.

Сушилка Виноградова. Она делается трех типов: а) огневая постоянная сушилка; б) огневая переносная; в) паровая сушилка.

Первая состоит из конического барабана, склепанного из листового котельного железа, который вставлен в кирпичную кладку, снабженную очагом. Барабан, расположенный наклонно, получает вращательное движение от привода. Для питания барабана служит воронка, из которой семя передвигается автоматически винтом, насаженным на циркуляционную трубу, назначение которой удалять из барабана влагу, выделяющуюся из семени. Горячие газы из очага обходят кольцевое пространство между барабаном и кладкой и выходят в дымовую трубу. Регулирование сушки семени производится при помощи винта, который поднимает и опускает подшипник, вследствие чего барабан получает больший или меньший уклон, а следовательно изменяется скорость движения семени.

Регулирование температуры производится при посредстве двух дымовых задвижек, одна из коих непосредственно сообщается с дымовой трубой.

Вторая переносная сушилка отличается от постоянной тем, что здесь, вместо кирпичной кладки, имеется второй неподвижный железный конический барабан. Очаг, отлитый из чугуна и снабженный коллектором, прикрепляется к наружному барабану болтами. Сушилка для удобного передвижения снабжена колесами.

Третья паровая сушилка состоит из двух конических барабанов, склепанных из котельного железа. Наружный барабан неподвижный, внутренний же получает вращательное движение от привода. Для нагревания внутреннего барабана в кольцевое пространство между барабанами поступает по трубе пар и выходит по одной из полых спиц в циркуляционную трубу, через которую вместе с тем уносится влага от семени из барабана.

Давление пара между барабанами не превышает при сушке зерна 10 ф. на кв. дюйм и масличных семян 60 фунтов; для предупреждения излишнего давления существует предохранительный клапан.

Сушилка Растригина (мастерская, село Промзино, Алатырского уезда, Симбирской губ.). Она представляет собою полукруглый барабан, внутри которого помещается ситчатое железо (оцинкованное), снабженное воробьями, передвигающими семя. Семя поступает сверху в воронку, снабженную регуляционной задвижкой. Огонь поступает из лежащей рядом особой печи, при чем огонь падает непосредственно на семя, высушивая и, в требуемых случаях, поджигая его. Это зависит от количества посылаемого семени в

сушилку. Дым вместе с паром от влаги пронизывается через слой семени на ситах и уносится посредством вентилятора в дымовую трубу. Сушилки делаются, смотря по величине, различной производительности: на 600 пуд., 1200 пуд. и 2500 пуд. высушенного семени в сутки. Они бывают двух типов: подвижные, на колесах, и постоянные.

В маслобойных заводах ставятся последние, при чем при конструировании их вносятся изменения, а именно: все деревянные части сушилки заменяются каменной кладкой. Это делает ее безопасной в пожарном отношении. Я считаю растригинскую сушилку для льняного и конопляного семени самой лучшей из всех систем, с которыми мне приходилось сталкиваться в своей практической деятельности. Я не знаю, применяется ли она в подсолнечно-масляном производстве, но считаю, что и там она нашла бы подобающее ей место потому, что масло из поджаренных на сушилке семян получается гораздо лучше, вкуснее, чем из „сырца“. Я имел случай видеть подсолнечное масло из семян, поджаренных на этой сушилке, при чем семена пропускались через сушилку после своего обрушивания и отсева излишней лузги. Масло было безупречного качества, гораздо вкуснее подсолнечного масла, обыкновенно котирующегося на рынке. Кроме указанного типа сушилок, в маслобойных заводах встречаются еще чугунные сковороды, обогреваемые огнем. Семя на них сушится двойко: или насыпается слоем толщиной приблизительно 75 мм и вращается воробами, или падает тонкой струей на нагреваемую сковороду и быстро скидывается с поверхности сковороды, чтоб оно не успело подгореть. Но эти сковороды в настоящее время выкидываются с заводов, как мало пригодные для своей цели; они слишком громоздки и в то же время мало производительны. После высушивания семени и после его охлаждения в закромах, семя поступает на вальцы, которыми оно размалывается.

Измельчающих приборов для семян существует несколько систем. 1. Фалевка (бегуны). Этот измельчающий прибор издавна существовал на маслобойных заводах, и в настоящее время в некоторых случаях: например, при измельчении обрезков жмыхов, он незаменим. Неудобство бегунов состоит в малой их производительности, громоздкости и большом расходе сил на их движение. Они представляют собою неподвижно лежащий жернов (мельничный камень)—лежняк, на котором катятся два других жернова (бегуны); качение бегунов сложно и вызвано тем, что общая горизонтальная ось обоих бегунов вращается на вертикальном валу, при чем она не укреплена, а пропущена сквозь прорез вертикального вала, вследствие чего бегуны могут приподниматься и отклоняться от горизонтального пути в зависимости от слоя материала на лежняке и его расположения.

Вместе с вертикальной осью движутся два скребка: один сгребает материал под бегуны, а другой после окончания работы отодвигает его к выпускному отверстию, закрываемому задвижкой. Камни располагаются на разных расстояниях от оси, чем достигается лучшее перемешивание; оба камня прокатываются по измельчаемому продукту разными путями. Камни, лежняк и бегуны приготавливаются из гранита или мелкого зернистого песчаника.

Диаметры бегунов бывают от 1000 до 2000 мм, при толщине 300—500 мм, число оборотов веретена 10—25 в минуту. Производительность их зависит от свойства материала и качества получаемого продукта. Делаются они с верхним или нижним приводом. Многие считают бегуны—анахронизмом и избегают их ставить на заводах, но я глубоко с этим не согласен. Я считаю, что бегуны должны быть необходимой машиной завода. Не говоря про то, что они безупречны в своей работе при измельчении обрезков жмыхов, давая мелкую муку, поступающую непосредственно в жаровню, при употреблении фалевки в заводе облегчается переработка так-называемо-



го отстоя (белковины) льняного масла, получающегося в процессе его выработки фильтрованием через фильтр пресса, или путем отстаивания в железных чанах. Этот отстой прекрасно перемешивается с обрезками жмыха и попадает в жаровню уже в готовом виде, и не даст тех пятен-лепешек коричневого цвета, которые часто наблюдаются в жмыхах при их изломе в тех случаях, когда, перерабатывая отстой, он плохо перемешан со свежей мязгой жаровни. Кроме того я считаю, что роль фалевки не исчерпывается только одним механическим измельчением материала, тут идут еще химические процессы, совершенно не изученные в настоящее время. Вообще нужно сказать, что маслостойное производство, будучи по своему существу механическим процессом, совершенно не изучено с химической стороны производства, тогда как я, как химик, работавший долгое время в маслостойном деле, должен сказать, что химические процессы в маслостойном производстве очень разнообразны, об них я буду говорить в своем месте, но они лежат более глубоко, чем это кажется при поверхностном взгляде на производство. Нагрев „томление мязги“ в жаровнях вызывает глубокие изменения в льняном масле, в его качестве. Оно много гуще, чем масло холодного прессования. Повидимому, здесь идут процессы полимеризации льняного масла, тогда как при работе на фалевке идут процессы окисления масла.

Не даром некоторые маслостойщики-практики, в особенности крестьяне-кустари, так упорно держатся фалевки, как измельчающего прибора, указывая, что масло с них получается лучшего качества. И, пожалуй, они правы.

Практическое их наблюдение, которое они не могут подтвердить научным анализом, имеет за собой свой *raison d'être*. При измельчении семян на фалевках, перетирании их на камнях, льняная мязга продолжительное время находится в соприкосновении с воздухом, и, конечно, влияние кислорода воздуха не остается без влияния на консистенцию, на вкус изготавливаемого масла.

Вальцы изготовляются двух родов:

- 1) Парные вальцы, которые бывают зубчатые, рифленые и гладкие.
- 2) Вальцы, где валы лежат непосредственно один на другом,—так-называемые „англо-американские“,—состоят из трех, четырех, а чаще всего из пяти валов, всегда гладкие. Они приводятся в движение исключительно ремнями. Прежнее, когда-то очень распространенное, приведение в движение посредством зубчатых колес в настоящее время оставлено. От трансмиссий движется нижний валец, а от него, например, при пятивальцовом поставе, получают движение ремнями третий средний и первый верхний вальцы.

Промежуточные второй и четвертый свободно, не имея приводов, катятся между приводимыми. Первый, третий и пятый вальцы, как и шкивы на их осях, имеют одинаковые диаметры, отсюда и скорость их одинакова.

Второй и четвертый меньшего диаметра; отсюда получается разница в скорости движения валов (дифференциация), и измельчаемый материал претерпевает не только измельчение, но и растирание. Каждый вальцовый постав питается семенем через воронку над поставом и через питательный бороздчатый валик. Регулируется питание посредством задвижки, прижимаемой винтами к валику. Питательный валик распределяет семя равномерно по всей длине вальцов. Привод от трансмиссии бывает с одной стороны, и с двух сторон в больших моделях англо-американского постава.

Размеры вальцов делаются различными.—Диаметр 200—600 мм., длина 200—1200 мм. Чем больше диаметр вальцов, тем лучше качество помола, ибо тут играет роль вес и давление больших вальцов. Обычные раз-

меры вальцов: диаметр 300—450 мм. и длина 500—1100 мм. Вальцы всегда делаются из зеркального чугуна, и твердый слой имеет глубину до 20 мм. Обрабатывают вальцы наждачным кругом, при чем обработка ведется медленно, чтоб валец не нагревался, ибо такой нагревавшийся во время обточки валец после охлаждения не имеет формы правильного цилиндра. Число оборотов вальцов должно быть таково, чтобы скорость на окружности была около  $3-3\frac{1}{2}$  м в секунду, что соответствует 150 оборотам в минуту вальца диаметром 450 мм.

Производительность англо-американского постава пропорциональна радиусам валов и зависит от качества семени. Сырое семя очень понижает производительность постава, сухое, особенно искусственно подсушенное перерабатывается легко и быстро. В среднем надо считать 200—250 кг семени в сутки на каждый сантиметр длины вальцов, при чем для малых диаметров (200—250 мм) производительность падает до 100 кг., а для самых больших поднимается до 350—400 кг. Например: пятивальцовый постав с диаметром вальцов 400—450 мм (1—3—5-й—450 мм, 2-й и 4-й в 400 мм) и длиной их в 1000—1200 мм перерабатывает в 24 часа до 30 тонн (1800 пудов) льняного и до 50 тонн подсолнечного обрушенного семени. (Питательный валик имеет борозды, разные для разных материалов: мельче для льняного семени и крупнее для подсолнечного).

Пятивальцовый постав длиной в 40" может переработать 1500 пуд. сырого и 2000 пудов сухого семени. Условия правильной работы вальцов таковы: семя должно дробиться, а не расплющиваться, оно должно быть сухое, валы должны двигаться с разными скоростями (дифференциация), поверхность вальцов должна быть равномерно нагружена, вальцы должны автоматически раздвигаться, если попадает твердый предмет.

Вальцы—это самая важная машина в маслобойном заводе. Если помол хороший, мелкий, то значительно повышается выход масла с пуда семени.

Колебания процентного содержания масла, оставшегося в жмыхах, достигают двух, трех процентов в зависимости от качества помола.

А потому надо обращать самое строгое внимание на работу вальцов в заводе. Аналитически исследуется качество помола следующим образом: взятая из-под вальцов проба муки пропускается через ряд сит, имеющих различный диаметр ячейки. Прибор обыкновенно состоит из 3-х сит, и помол делится на три сорта. Навеска берется 100 грамм, просеивается, и оставшиеся части муки на ситах дают процентное содержание каждого сорта: первый сорт—самый мелкий, второй—крупнее, третий—почти не раздробленное семя. Конечно, чем больше первого сорта, тем лучше работают вальцы, тем больше будет выход масла. Необходимо ежедневное аналитическое исследование помола, ибо вальцы скоро изнашиваются, каждые три месяца они должны обтачиваться на наждачном станке, тогда работа их будет безупречна. Кроме того, вальцы в заводе должны стоять в холодном (неотапливаемом) помещении, это одно из условий их правильной работы.

Когда семя содержит очень много масла: например, копра, а также в том случае, когда подвергается измельчению крупный масличный материал, например: арашит, применяются парные вальцовки, зубчатые или рифленые.

Обыкновенно их комбинируют в один постав сначала зубчатые вальцы, затем рифленые и гладкие. Иногда вместо зубчатых вальцов применяются особые механизмы—резалки, как например: для первого измельчения копры.

Здесь передача от вальца к вальцу идет через шестеренную передачу. Условия их правильной работы таковы: 1) Вальцы должны получать материал равномерно по всей длине. 2) Расстояние между вальцами должно соответствовать роду масличного (копра-жмыхи) и степени требующегося измельчения. 3) Скорость движения вальцов различна при равных диаметрах: они должны вращаться с разным числом оборотов. Масличный мате-

риал должен не только раздавливаться, но одновременно с этим разрезаться и перетираться. Зубчатые вальцы делаются из ряда дисков, которые в случае поломки зуба могут заменяться другими. Диаметр зубчатых вальцов от 300—450 мм (меньшие 120 мм, самые большие 600 мм). Длина вальцов 700—800 мм.

Производительность их зависит от длины вальцов, отчасти от диаметра. Считается, что на 1 метр длины вальца приходится около 50 тонн масличных в сутки. Число оборотов вальцов можно считать соответствующим скорости на окружности вальца около 0,6—0,75 м/с. для зубчатых вальцов и до 2-х м/с. для гладких. Разность скоростей вальцов одной пары составляет 5—10%.

Измельчатели, действующие ударами, применяются редко, главным образом для измельчения жмыхов. Таковыми служит ударная мельница, которая состоит из быстро-вращающегося (1800—2000 оборот. в минуту) диска с штифтами, гребнями, или из бил и неподвижной поверхности, которая снабжена штифтами. В том случае, когда обе поверхности вращаются в обратные стороны, тогда скорость делается вдвое меньше.

Также для измельчения служит дезинтегратор, или особого устройства дисковые мельницы, которые применяются в Америке для измельчения хлопчатникового жмыха. Производительность этих приборов в среднем при диаметре диска или била в 800 мм. равна приблизительно 40—50 тонн в сутки.

Необходимо при вальцах и дробилках ставить в подающем материал рукаве или питательной воронке магнит, независимо от того, что таковой имеется при сортировке. Этот магнит удерживает гвозди и другие железные части: например, гайки, случайно попавшие в семя по пути к поставу.

Для размалывания жмыха за последнее время стали применяться на заводах обыкновенные мельницы с вертикальными жерновами. Для завода в 4 прессы (1200 пуд. в сутки) достаточна мельница с камнями в 300 мм. диаметром, требующая 3—5 лошадиных сил.

## Ж а р о в н и.

Измельченное зерно (мука) из-под вальцовки поступает посредством элеватора в отдельные закрома, находящиеся над жаровнями, оттуда посредством прямого рукава с задвижкой спускается определенными порциями в жаровню, для нагревания. Нагревание „мятки“ считается самой важной операцией в масложитном производстве, ибо от правильного нагрева и увлажнения „мятки“ зависит выход масла, т.-е. от более или менее успешного нагревания остаток масла в жмыхах может быть от 6—11%. Если холодный помол масличного подвергнуть отжиманию, масла получается много меньше, и его останется в жмыхах около 20%, в нагретом же виде из того же масличного масла получается много больше с остатком его в жмыхах до 7% и менее. Затем масло, полученное из нагретой мязки, прозрачнее, чище, дает меньше отстоя, чем масло холодного прессования. Нужно сказать, что нагревание мязки, как техническая операция, очень сложная, и к тому же совершенно неисследованная в научном отношении. Микроскопического исследования нагретой муки (мязки) совершенно нет в технической литературе, тогда как таковое исследование могло бы пролить много света в эту „темную“ операцию масложитного производства. Только практические наблюдения из опытов дают нам возможность нарисовать картину того процесса, который совершается с мукой в жаровне при нагревании и увлажнении ее.

Действие нагревания выражается в большем выделении масла, в свертывании белковых веществ, слизей и т. п. примесей и в сообщении маслу требуемого запаха, вкуса (поджарка) и цвета. Последний всегда темнее

цзета масла холодного прессования. Видимо, повышение температуры влияет на красящие вещества, содержащиеся в оболочке семени, давая бурые пигменты, которые и окрашивают масла в темный цвет.

При высокой температуре масло делается жиже и потому легче отжимается; это особенно важно: например, при касторовом масле, которое при обыкновенной температуре очень густо. Время нагревания „мязги“ очень различно: от 30 минут до 40, 50 и даже 60 минут: это зависит от рода перерабатываемого материала. Замечено, кроме того, что мязга, пролежавшая в закромах более продолжительное время—24 ч. и более, легче выделяет масло при невысоком и непродолжительном нагреве, а также, если выдержать „мязгу“ при температуре 50° продолжительное время, это значительно повышает выход масла. Все это показывает, что в мязге при нагревании вместе с разжижением масла совершаются и другие процессы, совершенно не изученные, и которые известны в практике под названием „томление мязги“; об этом я буду говорить подробно в главе „Химические процессы“ масложитного производства. С другой стороны существует взгляд, по которому для успешного выделения масла необходимо быстрое, интенсивное нагревание мязги. Действительно, практика показывает, что при быстром нагревании мязги: например, струей горячего пара, пронизывающей всю мязгу, выход масла увеличивается. Но это понятно: здесь быстрое повышение температуры механическим образом действует на стенки маслосодержащих растительных клеток, которые разрываются и выделяют масло.

Роль нагревания для свертывания белков и осаждения слизей понятна—они остаются в жмыхах, почему масло горячего прессования чище, меньше содержит отстоя, чем масло холодного прессования. Температура свертывания белков около 60°—70° С; этой температуры и приходится держаться. Практически мязга по выходе из жаровни на формовочную машину не должна превышать 75°—80°. Это предел, выше которого идти не следует.

Кроме того, равномерность нагрева мязги является основным требованием, предъявляемым к жаровням. Кроме нагревания мязга в жаровнях увлажняется. Этому увлажнению придают разное значение. Практика убедила, что из увлажненной мязги получается жмых с меньшим содержанием масла, чем из мязги сухой. Какова здесь роль воды, тоже в достаточной степени не выяснено: чисто механическая ли, заключающаяся в том, что вода, как более плотное тело, вытесняет из клеток более легкое масло, или она способствует набуханию растительных клеток, и тем самым последние легче разрываются и освобождают масло, но, видимо, этим роль воды не ограничивается: констатировано, что при нагревании мязги вместе с увлажнением ее паром происходит особое взаимодействие пара на немасляные составные части мязги, и при прессовании в масло поступают такие слизистые вещества, которые затрудняют очистку масла. Это в особенности замечено в подсолнечном масложитном производстве, где они выпадают в виде осадка из профильтрованного масла после его остывания. В этом осадке анализом обнаружены жирные кислоты, слизи и неорганическая часть: Са, Mg и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и следы SO<sub>2</sub>. Из масла холодного прессования осадка не выпадает; он образуется при горячем прессовании, а именно: в присутствии воды. Каким образом вода при высокой температуре влияет на появление осадка, этот вопрос сложный; возможно, что она экстрагирует из семени слизистые вещества, легко в ней растворимые: а эти со свободными жирными кислотами и фосфорно-кислыми солями Са и Mg дают этот своеобразный осадок, или, может быть, пар химически действует на органическую часть зерна и дает продукты, растворимые в горячем масле и выделяющиеся при его охлаждении. Таким образом мязга в жаровне подвергается нагреванию и увлажнению.

Собственно нагревание мязки производится закрытым паром (так-называемой паровой рубашкой) и прямым через отверстия в лопастях мешалки. Увлажняется же мятка исключительно прямым паром; таким образом пар действует двояко: с одной стороны он нагревает мятку, с другой—увлажняет. Чем сырее мятка, тем меньше она требует времени для увлажнения. Степень влажности узнается жаровщиком (мастером) посредством осязания. Этот способ, несмотря на свою неточность и субъективность, тем не менее принят повсеместно. Этим же узнается спелость мязки.—Готовность ее к прессованию. Она узнается сжиманием комка мязки в руке: он должен сохранять свою форму и медленно разваливаться. При сжимании масло слегка выступает на поверхность кома. Подготовить мязгу к прессованию, чтоб она была достаточно нагрета и увлажнена, составляет большое искусство мастера-жаровщика, от его умения зависит многое в производстве, и лучший выход масла и меньший расход салфеток и пр. Здесь нужен большой практический опыт.

Найти возможность руководить работой жаровщика по манометру, термометру или другому аппарату до сих пор не удалось.

Жаровни по способу нагревания делятся на:

- 1) Огневые, в которых нагревают мязгу прямым огнем.
- 2) Паровые, где нагревание мязки производится как посредством паровой рубашки, так и прямым паром, проводимым в мязгу.

Огневые жаровни еще существуют на старых заводах, но, в силу несовершенства конструкции, они почти везде вытесняются паровыми жаровнями, а потому я буду говорить только о них.

Существуют два типа паровых жаровен: нагреватели сложные и обычные сложные состоят из двух или трех жаровен, из коих верхняя служит для предварительного нагревания и увлажнения, а нижняя—для окончательного приготовления к прессованию. Иногда одна верхняя служит для питания двух нижних, при чем емкость последних равна верхней. Здесь действие жаровен не изменяется. Если же, наоборот, одна нижняя жаровня получает предварительно подготовленный материал попеременно из двух верхних, каждая из которых равна нижней, то такой сложный нагреватель еще более совершенным образом нагревает и увлажняет мязгу. Нагревание мязки в сложных жаровнях совершается постепенно и равномерно, мязка получается равномерно увлажненной; вода, поступающая в мязгу в верхней жаровне, распределяется при продолжительном перемешивании и перепускании из одной жаровни в другую совершенно равномерно, и в случае поступления в работу слишком сырого материала, он высушивается интенсивно и равномерно.

Обычные жаровни ставятся при работе 2-х прессов, двойные—при 4-х прессах, тройные—при 6-ти прессах. В Америке для работы на многих прессах ставятся несколько жаровен в ряд вверху, а одна нижняя служит собирателем готовой мязки из верхних, в которую она подается посредством закрытого транспортера. Прежний способ нагревания мязки открытым паром через розетку в центре дна жаровни в настоящее время оставлен, ибо при мало-мальски мокром паре получался мокрый ком теста, препятствовавший дальнейшему действию пара. В новейших конструкциях этот недостаток устранен тем, что пар поступает снизу в ось мешалки, а оттуда через лопасти в мязгу. Выходя в сторону, обратную движению лопасти, рядом отверстий, расположенных по всей длине и над самым дном, он пронизывает постепенно всю массу мязки в том месте, где эта масса движением лопастей наиболее разрыхлена, в силу чего получается достаточно равномерное и в высшей степени интенсивное нагревание мязки. Принимая во внимание, что при давлении 4—5 ат. пар имеет температуру 150° С, ясно будет, что такая температура вполне достаточна для нагрева мязки; не-

обходимо только, чтоб пар был достаточно сухой. Если влаги, вносимой в мязгу паром, недостаточно, то в мязгу вводят воду, утилизируя для этого конденсационную воду из паровой рубашки, для чего служит трубка, радиально расположенная под жаровней. Крышки для жаровен делаются деревянные; некрашенные, они в работе разбухают и тем самым вполне удовлетворяют условиям нетеплопроводности и плотности. Железные делать нельзя—они ржавеют, приходится их лудить или цинковать. Давление пара в паровой рубашке держится от 2-х до 4-х атмосфер, для чего служит манометр. Если давление парового котла выше, тогда ставится при жаровне пароредукционный клапан. Размеры жаровни, т.-е. диаметр и глубина, определяются по об'ему мязги. Так, например, при плотности льняной мязги 0,6—0,7 для 4-х англо-американских 16-жмыховых прессов, емкостью каждый 120—130 kg мязги, получается об'ем для мязги равный около 800 dm<sup>3</sup>. Толщина слоя мязги в жаровнях допускается не выше 500 mm, отсюда глубину жаровни делают не больше 700 mm. Для 4-х указанных прессов размеры жаровни будут: диаметр 1500 mm, глубина 700 mm. Такая же жаровня для подсолнечной мязги, как более рыхлой, чем льняная, будет пригодна только для 3-х прессов. При конструировании жаровен по американскому способу, батареями, когда каждый резервуар предназначается для нагревания одной порции мязги, емкость этого резервуара должна соответствовать емкости пресса. Если в прессе закладывается 130 kg мязги, диаметр резервуара равен 1000 mm и глубина 600 mm. Нагревательная способность жаровни зависит как от поверхности нагрева и температуры пара, так и от количества и температуры вводимого в мязгу прямого пара. Вообще считается, что 1 dm<sup>3</sup> при давлении пара в 4 at готовит в нормальное время 20—30 минут  $\frac{2}{3}$  kg мязги. Число оборотов мешалки в зависимости от диаметра лопасти равно от 23 до 35, а в последнее время до 50 в минуту. Питательный прибор для закрытых прессов делает в минуту 6 оборотов. За последнее время внимание техников-конструкторов было обращено на постройку непрерывно действующей жаровни. Слабая сторона существующей жаровни состоит в том, что нагревание мязги производится порциями, и каждая порция спелой мязги выпускается из верхней в нижнюю жаровню, откуда она расходуется в прессы через формовочную машину. Но стремления сконструировать такую жаровню, где мука непрерывно бы подготавливалась для прессования, не увенчались успехом. Существует такая непрерывно действующая жаровня, изобретение Т. М. Руденко, представляющая собою горизонтальный двухстенный цилиндр с так устроенными мешалками, что нагреваемый материал перемещивается и подвигается постепенно вдоль цилиндра по направлению к выпускному отверстию, снабженный приспособлениями для увлажнения и подсушивания мязги и для регулирования температуры, но она не нашла практического применения.

### Формовочная машина.

Из жаровни готовая мязга поступает в формовочную машину. По своей конструкции эти машины делятся на паровые и гидравлические, по работе—ручные и автоматические. Последние отличаются тем, что заряд мязги для получения пакета вносится из жаровни в раму формовки не руками рабочего, а автоматически, силой пара. Это достигается тем, что самодействующая питающая коробка скользит в направляющих и доставляет на подпрессовочный стол порцию мязги для одного пакета; автоматически поднимается стол и поджимает пакеты, в то время как питающая коробка набирает новую порцию мязги из жаровни. Управляет жаровней один рабочий при посредстве двух рычагов. Назначение формовки—изготовление

пакетов для гидравлического пресса. Мязга заворачивается в салфетку, изготовляемую из верблюжьей шерсти (прессовое сукно), и пакет слегка подпрессовывается—выступает небольшое масляное пятно на пакете. Этот пакет лежит на противне из листового железа. Рабочий берет его с формовочной машины и заряжает пресс, т.-е. сдвигает пакет на плиту гидравлического пресса. При диаметре поршня паровой формовочной машины в 450 мм при давлении пара 6 атмосфер давление на пакет приблизительно равно 50-ти атмосферному давлению, производимому на пакет поршнем гидравлической формовки диаметром в 165 мм и ходом в 70 мм получается масляное пятно на пакете. Рабочий выдерживает пакет под давлением не более двух секунд. Правильное формование пакетов имеет большое значение, {потому в настоящее время предпочитают ставить, вместо паровых, ручных машин,—гидравлические, автоматические. Медленное формование паровой формовки, требующей ручного передвижения каретки вместе с трудностью задвигать между плитами неровные пакеты, влечет за собою пониженную производительность завода и вместе с тем отражается на выходах масла, ибо при медленном формовании мязга остывает. Продолжительность формования одного пакета в среднем для паровой формовки—20 секунд, а для автоматической—10 секунд, время загрузки одного пресса в первом случае 7—8 мин., во втором 3½—4 мин. Кроме того, автоматическое формование дает меньше россыпи при этой операции, дает аккуратные пакеты, которые при сжимании в прессе меньше дают россыпи, грязи, обрезков. Автоматическая формовочная машина может дать в час около 360 пакетов, которые получают равномерной толщины и хорошо уплотнены. Быстрое выпадение мязги из жаровни в формовку и быстрое наполнение пресса не дают мязге остывать, что отражается на выходах масла. Таковы преимущества автоматических формовочных машин.

### Гидравлические пресса.

Основным моментом маслостойного производства является в прессовании, так как все остальные операции: очистка, измельчение, нагревание и др.—только подготовительные к прессованию. Тем не менее однако прессование представляет собою операцию не настолько сложную, как нагревание. От неудачного нагревания, вообще от неудачной подготовки мязги зависит весь успех маслостойного производства, здесь же, при прессовании центр тяжести лежит в конструктивных особенностях пресса. В измельчении и нагревании масличных все сводится к тому, чтобы возможно большее число маслосодержащих клеточек было разрушено и чтобы получаемый помол был увлажнен и нагрет до известной степени; при прессовании же важно, чтобы при лучшей конструкции пресса, с меньшими затратами и расходами производства (расходом салфетки) получить максимум выхода масла с пуда семени. Известно, что приготовленная надлежащим способом в жаровне мязга или формуется в пакеты, которые укладываются между стальными плитами, или она засыпается в коробки с прослойками стальными листами и прокладкой салфетки. В том и другом случае слой пакетов или столб мязги в коробке сдавливается с большой силой и выделяет масло. Отсюда существуют две системы гидравлических прессов: англо-американские открытые и цилиндрические закрытые, отличающиеся друг от друга только способом помещения прессуемого материала (мязги). Пресс, к какому бы типу он ни принадлежал, состоит из гидравлического цилиндра, внутри которого движется поршень нижней и верхней головок пресса и 4-х колонн. В пространстве между головками пресса и колоннами помещается мязга. В открытых прессах мязга, завернутая в пакеты, укладывается на полках (плитах). В закрытых прессах мязга помещается в цилиндре слоями, перело-

женными металлическими, а иногда, кроме того, волосяными или суконными прокладками. Что касается того, какие пресса лучше, открытые или закрытые, мнения по этому вопросу расходятся. Считается: все семена с содержанием масла не свыше 35% лучше работать на англо-американских прессах. Вещества сильно маслянистые—прессуются в закрытых прессах. Давление на англо-американских прессах равно 300, а при закрытых прессах доводится до 600. Для правильного распределения гидравлического давления необходимо:

1) Чтобы давление, во избежание удара, изменялось постепенно от 0 до того максимального своего значения, на которое рассчитан пресс.

2) Чтобы по мере возрастания давления поднятие поршня совершалось все с меньшей скоростью, ибо в противном случае отжимаемое масло не успеет стекать. Давление около 200 kg на  $\text{cm}^2$  прессуемого материала, необходимое для наивыгоднейшего выхода масла, соответствует давлению гидравлической жидкости в 300 at на англо-американских прессах. Попытки изготовлять открытые пресса на большое давление до 450 at—не дали положительных результатов. Увеличение стоимости самого пресса не оправдывалось большим выходом масла. Ничтожное количество масла, которое удается отжать при давлении свыше 300, не окупается, считая большую стоимость пресса. Относительно деталей пресса нужно сказать, что гидравлический цилиндр самая существенная часть пресса, от него требуется особая прочность и плотность, и он отливается из стали. Вверху вытачивается канавка для манжета, который прокладывается между стенкой цилиндра и поршнем, чтобы не пропускать гидравлическую жидкость, какой может быть вода, а лучше минеральное цилиндрическое масло. Манжет изготовляется из самой лучшей кожи (хребтовой). Он тем плотнее прижимается к поршню и стенке цилиндра, чем выше гидравлическое давление; он представляет собою кожаное согнутое пополам цилиндрическое кольцо, выдавленное из одного куска кожи. Трение манжета уменьшает полное давление на поршень на 5—15%, так что полезное давление на прессуемый материал составляет в среднем около 0,9 полного давления воды на поршень. Размеры канавки для манжета обыкновенно; высота (по направлению оси цилиндра)—40—55 mm, глубина 16—20 mm.

Поршень (ныряло) гидравлического цилиндра должен иметь совершенно гладкую поверхность, без раковин и пор. Малейшая неровность наружной поверхности поршня влечет за собою быстрое изнашивание манжета. Делается он из более мягкого материала, чем гидравлический цилиндр. В последнее время его делают из мягкого чугуна.

Колонны маслбойных прессов бывают двоякого рода: с головками и с гайками. Последние предпочтительны, ибо имеют за собою некоторые преимущества, а именно: 1) При часто неравномерном вытягивании колонны, гайки дают возможность регулировать (или выравнять) рабочую длину колонны, чего нельзя делать у колонн с головками. 2) Крышки, прижимающие колонны с головками, при первом же давлении сдвигаются, и колонна опирается на раму только одной стороной закраины головки; в то время как гайке передается давление равномерно со всех сторон. Затем конструкция пресса с гайками лучше сопротивляется боковым изгибающим колонны силам, и пр. Колонна должна быть сделана из вязкого материала. Большая часть поломок колонн обыкновенно совершается у основания головки. Головки прессов обыкновенно отливаются из чугуна. На нижнюю головку опирается гидравлический цилиндр, а в верхнюю, тем или иным способом, упирается прессуемый материал. Верхняя головка делается в настоящее время или полою или с ребрами. Нижняя головка иногда служит и собирателем отжимаемого масла, тогда ей придают форму поддона, дно кото-



рого имеет уклон в одну сторону с соответствующим отверстием для спуска масла.

В англо-американских прессах мязга, завернутая в пакеты, укладывается на полках (плитах). Существенную роль в работе прессов имеют плиты. От их конструкции, рисунка поверхности, от способа их зажима между верхней головкой и нижней плитой зависит расход прессового сукна (салфетки). Смотря по способу подвешивания плит, различают два типа англо-американских прессов: с подвешиванием на ступенчатых лирах и с подвешиванием на кольцах. Последние постепенно вытесняют все другие конструкции. Они удобны в работе, ибо дают возможность поднимать и опускать плиты по направляющим пластинам, приклепанных к колоннам пресса. Главную роль на расход салфеток играет подвижность плит. Необходимые условия, чтоб при прессовании плиты поднимались равномерно друг под другом, чтоб не было движения их в ту или другую сторону. Устройство прореза в плитах не дает этой возможности; а потому главное внимание техника должно быть обращено на это. С этой целью теперь рекомендуются колонны не круглые, а 4-х-гранные, по граням которых устроены прорезы, не позволяющие плитам „ерзать“. Плиты не могут двигаться ни вперед, ни назад, ни в боковых направлениях: они могут только подниматься и опускаться равномерно друг под другом. В настоящее время в англо-американских прессах применяют исключительно плиты с волнистой поверхностью. Они бывают либо составные, либо простые. Первые представляют собою железный лист, на котором с обеих сторон наклепаны стальные волнистые накладки, вторые делаются из одного куска стали, либо литые, либо прокатные. От рисунка поверхности плиты многое зависит в расходе салфеток. Во-первых, волнистая поверхность должна иметь амплитуду волны очень пологую, равную 25 мм, глубиною 3 мм. Через волнистую поверхность допускается только в ширину плиты четыре продольных канавки, не более.

Все другие рисунки, как-то, например, елкой, должны быть оставлены. Клейма завода для жмыха тоже не следовало бы допускать, но это неизбежное зло—требование рынка. Если его уже делать, то не большой величины. Поверхность плиты время от времени должна насекаться, т.е. быть шероховатой. От времени работы, от трения плиты принимают блестящую поверхность; это большой вред для салфеток. Чтобы сделать поверхность плиты шероховатой, их насекают зубилами, но такой способ не может быть рекомендован. Самое лучшее иметь в заводе два комплекта плит, один в работе, а другой отсылать в машиностроительный завод для обработки поверхности плиты струею песка, направляемой под большим давлением на плиту, от чего плита приобретает равномерную, шероховатую поверхность.

Толщина стальной плиты должна быть определенной величины—26 мм, чтоб она при нажиме поршня, при прессовании не могла давать изгиба. Изгиб плит при прессовании оказывает громадное влияние на расход салфеток: его нельзя допускать. В этом отношении машиностроительные заводы мало обращают внимания на указания практиков, а экономя на стоимости плит, и, следовательно, пресса, дают такие плиты, которые очень часто после некоторого времени работы начинают изгибаться. Приходится самому маслостроительному заводу вырабатывать модель плиты и давать ее на отливку, иногда даже приходится выкидывать одну плиту из пресса и работать на 15 вместо 16-ти плит, ибо при известной толщине плиты все 16 плит не помещаются в прессовочном пространстве между головками пресса. Необходимо при заказе пресса увеличивать длину колонок, чтобы работать на 16-ти плит. Длина плиток англо-американских прессов обыкновенно 900 мм, ширина при литых 450 мм, при составных 600 мм. Тол-

щина последней в середине около 20 мм, средний лист 8 мм и накладки по 6 мм и у краев на 5—6 мм толще.

Чтобы пакеты свободно помещались между плитами, расстояние между ними должно быть не менее 60 мм и не более 65 мм. Обычный размер жмыха 31" — 33" длина и 11" — 13" ширина; вес обрезанного льняного жмыха 12—14 футов. Емкость одного 16-жмыхового пресса будет  $16 \times (12-14) = 192-224$  фунта обрезанного жмыха. Так как выход масла из льняного семени колеблется от 28 до 30%, а потери при очистке с поправкой от влажности в среднем можно принять 2% от семени, т.-е. выход жмыха равным 68—70%, то емкость одного пресса на семя будет 280—320 фунтов, т.-е. один пресс в одну нагрузку, или, как говорят, в один заклад берет 7—8 пудов семени. Время оборота пресса, т.-е. его загрузка, разгрузка, время нахождения под действием напорной жидкости, считается 30 минут, т.-е. два заклада в час; за последнее время даже переходят на 40-минутный оборот, ибо замечено, что при медленной работе пресса выход масла больше, и что с переходом от более быстрой к более медленной работе этот выход масла в более заметной степени возрастает, чем при увеличении температуры нагревания или давления в прессе. Поэтому надо считать 30—40-минутный оборот прессования наиболее подходящим, и соответственно этому исчисляется производительность пресса. Она будет 1000—1250 пудов семени в сутки на 4 англо-американских 16-жмыховых пресса, или максимум 300 пудов в сутки на один пресс льняного семени. Для подсолнечного семени она будет больше—до 500 пудов в сутки. Общая формула для определения производительности будет:

$$A = 51600 \frac{P}{am}, \text{ где}$$

A — производительность одного пресса на семя в сутки в пудах,

P — вес обрезанного жмыха в фунтах,

a — время полного оборота прессования в минутах,

m — выход жмыха в % семени и  $V = 516 \frac{ap}{am}$ , где V искомая производительность одного пресса на масло; p = выход масла в % семени.

В среднем для подсолнечного семени:

$$P = 11-13$$

$$a = 30$$

$$m = 40 \text{ и поэтому } A = 500$$

$$n = 24 \qquad \qquad \qquad V = 120$$

В подсолнечно-масляном производстве издавна применялись закрытые прессы, известные под названием „тигельные“, но в виду значительного количества масла—до 12%, которое оставалось в жмыхах в сравнении с открытыми англо-американскими прессами, где масла остается в жмыхах не более 8%, заставляло заводы переходить на открытые прессы. Но последними усовершенствованиями техники в области конструирования закрытых прессов дается возможность поднять давление до 600 ат с применением так-называемых вращающихся коробок „карусельные пресса“. За последнее время подсолнечные масляные заводы вновь стали переходить на закрытые пресса, ибо последние имеют за собою такие большие преимущества перед открытыми, англо-американскими, которые неоспоримы. Отсутствие формовки, обрезалки жмыха, малый расход салфеток—все это говорит в пользу закрытых прессов. И, кроме того, производительность их значительно выше. Все они построены по типу ординарных закрытых, четырехколонных прессов и имеют по одной постоянной в прессе коробке. Пресс состоит из верхней и нижней головки, 4-х

колонн, цилиндра отдельного или отлитого заодно с нижней головкой, поршня в цилиндре, упора под верхней головкой и коробки. Во время разгрузки и нагрузки коробки упор отводится по направляющим в сторону, а во время прессования занимает место над коробкой, упирая в коробку и ее содержимое, сжимаемое поднимающимся поршнем. Нагрузка коробки мязгой производится вручную с некоторым уплотнением мязги в коробку ручными колотушками. Выгрузка из коробки жмыха производится гидравлическим поршнем цилиндра. Коробка высотой в 40" дает 15 жмыхов, квадратных  $16\frac{1}{2}" \times 16\frac{1}{2}"$  с закругленными углами, весом в каждом жмыхе 8—9 фунтов. Внутри коробок находятся каналцы, по которым масло попадает в собиратель, охватывающий поршень, и оттуда стекает в резервуар. Между каждыми двумя прессами устанавливается один 6-ти-поршневый гидравлический насос; каждые три поршня: большой (диаметром около 2"), средний (диаметром  $1\frac{3}{4}"$ ) и малый (диаметром  $\frac{3}{4}"$ ) одной стороны предназначены для прилегающего прессы. Закачивание начинают всеми тремя поршнями; по достижении в прессе давления 50 ат большой поршень выключается, и продолжают работать два остальные; при 350 ат выключается средний, а малый дает давление 600 ат. Рабочий выключает последний поршень при 600 ат и вновь включает, когда давление упадет до 550 ат. Затем при вторичном достижении до 600 ат опять выключает и повторяет это до момента, назначенного для окончания прессования. Обыкновенно на каждом прессе делают 2— $2\frac{1}{2}$  прессований в час, что при выходе жмыха в 40% соответствует суточной производительности на 2 прессы 800—1000 пудов подсолнечного семени. Расход сукна в закрытых прессах падает от  $\frac{3}{4}$  до  $1\frac{3}{4}$  коп. на пуд отжатого масла, тогда как в открытых—англо-американских этот расход выражается не менее 5—6 коп. на пуд масла при цене сукна довоенной 42—45 рубл. за пуд. Уменьшенный расход сукна представляет собою главное преимущество закрытых прессов. Закрытые прессы высокого давления с двумя поворотными коробками—„карусельные прессы"—за последнее время все более и более вытесняют обычные „тигельные". Они отличаются от них присутствием другой коробки, большей высотой коробок и приспособлениями для поворота коробок и механического уплотнения мязги, они также называются компаунд-пресса. Обычный размер коробки: высота 1400 мм при поперечных размерах, соответствующих жмыхам  $425 \text{ мм} \times 425 \text{ мм}$  с закругленными углами. Высота насадки 350 мм. Диаметр главного цилиндра 407 мм (16"), цилиндра-выталкивателя 270 мм и цилиндра-компрессора (уплотнителя) 120 мм. Общее давление на жмых при 600 ат гидравлического давления в главном цилиндре 780 тонн, или около 48,000 пудов. Число отводящих масло круглых отверстий в коробках доведено до 50—60 тысяч в Зейере квадратного сечения  $425 \times 425$  и высотой 1400 мм. Разгрузка и нагрузка одной коробки вместе с поворотом коробок продолжается около 12 минут.

Нагрузка производится в таком порядке: плита, сукно, мязга, сукно, плита, сукно, мязга, сукно, плита и т. д. Прессований в час делают три, не более 4-х, в коробку помещается около 30 жмыхов, весом до  $8\frac{1}{2}$  фунтов каждый. Таким образом производительность прессы при 3-х прессованиях в час (на обеих коробках) и при выходе жмыхов в 40%, будет около 1200 пудов, считая на подсолнечное обрушенное семя. Один такой пресс с 2 поворотными коробками соответствует, следовательно, по производительности для подсолнечного семени  $2\frac{1}{2}$  16-жмыховым англо-американским.

Постановка таких закрытых прессов для переработки льняного, конопляного семени не рекомендуется потому, что льняное масло, как высыхающее, оболифливает каналцы коробок, и тем самым затрудняется в дальнейшем вытекание масла. Насколько это справедливо, сказать трудно. Главным образом закрытые прессы ставятся для подсолнечно-масляного

производства и для переработки богатых маслом семян, например для копры. Одним из крупных недостатков открытых прессов является россыпь прессуемого материала у формовочной машины, у прессов, грязь (мязга пропитанная маслом) в поддонах, отстой в баках и обрезки жмыхов. Все это возвращается при работе в жаровню и тем самым, конечно, понижает производительность завода. Чтобы иметь представление о количестве материала, поступающего во вторичную обработку, имеются данные известного среди маслобойцев инженер-механика И. Т. Зябицкого, которые таковы:

- 1) Вес необрезанного льняного жмыха . . . . .  $16\frac{1}{4}$  фунт.
- Вес обрезанного льняного жмыха . . . . .  $12\frac{1}{2}$  фунтов.
- Вес обрезков на один жмых . . . . .  $3\frac{3}{4}$  фунта.

2) Россыпи у формовочной машины по загрузке 4-х 16-жмыховых прессов получилось всего 87 фунтов, на один жмых это составляет  $1\frac{1}{3}$  фунта.

3) Россыпи у прессов и возле распределителей сметалось 12 пудов в смену, что составляет на 1 жмых— $\frac{1}{4}$  фунта.

4) В прессовых поддонах собиралось после заряда 76 жмыхов—8 пудов. На один жмых это составляет  $4\frac{1}{3}$  фунта.

5) В подпрессовочных баках получалось отстоя, считая на один жмых,— $\frac{1}{2}$  фунта.

Всего на один жмых получается отбросов  $9\frac{3}{4}$  фунта. Это значит, что для получения одного жмыха в  $12\frac{1}{2}$  фунтов расходуется из жаровни почти 28 фунтов мязги, из коих только 18 фунтов превращаются в жмых и масло, а остальные 10 фунтов возвращаются обратно в жаровню для вторичного нагрева, формования и прессования. Применение автоматических формовок, правильное образование пакетов, хорошая конструкция плит, аккуратная работа на прессах и внимательная обрезка жмыхов, правда, уменьшает эти потери, но все-таки сравниться с закрытыми прессами в этом отношении, где ничего подобного нет, открытые прессы не могут. Это—их недостаток. Значительный расход прессового сукна (салфеток) на открытых прессах—второй их недостаток. Все исследования жмыхов, полученных прессованием без салфеток в открытых и закрытых прессах, показали, что первые содержали масла на 1—2% больше последних.

При работе в закрытых прессах без суконных прокладок (салфеток) полученные жмыхи содержали масло: без салфеток 11,2%, с салфетками—8,6%. Что касается материала и рода салфеток в закрытых прессах, то салфетки толстые, волосяные или комбинированные из волоса и шерсти, грубо плетенные нужно предпочесть салфеткам тонким из верблюжьей шерсти. Новые прокладки должны быть настолько меньше поперечного сечения коробки пресса, чтобы, вытянувшись при работе, они еле заслоняли коробку, ибо в противном случае будет защемление ткани между плитами и стенками коробки. Салфетка должна иметь толстые края, хорошая правильная подготовка мязги в жаровнях сохраняет салфетки, которые в этом случае легко снимаются со жмыха. Сдирать их никак нельзя крючками или острым ножом. На расход салфеток, я уже указал, влияет главным образом конструкция плит, но кроме того есть и другие причины. Салфетки перед работой надо вымыть и высушить. Мытая салфетка дольше служит. Салфеткам надо давать отдых. При 3-сменном комплекте рабочих, если каждому мастеру жаровщику выдается свой комплект салфеток, то здесь само собою салфетки и „отдыхают“ 18 часов. Практика вполне подтвердила этот факт. Температура мязги из жаровни на формовочной машине не должна превышать  $75^{\circ}$ — $80^{\circ}$  С, при более высокой температуре салфетка быстро перегорает и превращается в труху. При заряде пакета в пресс надо строго следить, чтобы

места загиба салфетки были свободны от мязги, т.-е. чтобы загиб был снаружи плиты пресса и не попадал бы в зажим между плит. Как только пакет положен на свое место, рабочий-сажалщик должен особыми крючками несколько оттянуть вперед загиб салфетки, чтоб она была вне нажима плит. С этой целью предлагалось разрезать салфетки и класть их снизу и сверху пакета мязги на формовке, но этот способ оказался очень неудобным. Чинка салфеток должна производиться на особых штопальных швейных машинах, а не вручную. Это оказывает большое влияние на износ салфетки. Хорошо штопанная салфетка служит в работе во много раз дольше, чем салфетка, чиненная руками работницы.

Покупка такой машины окупается в течение короткого времени. Конечно, на расход салфеток имеет влияние само качество прессового сукна. Оно изготовляется из овечьей, верблюжьей шерсти, а также из человеческого волоса. Прочность его зависит от длины волокна, из которого она сделана, и от пряжи. Хорошее волокно белой овечьей шерсти имеет в длину до 35 см. Верблюжья ткань изготовляется из смеси длинных, жестких и более коротких мягких волокон; длина их доходит до 25 см. По своей фильтрующей способности и по теплостойкости, ткани различаются: в первом отношении овечья шерсть стоит выше других, а по теплостойкости, наоборот, лучшей считается ткань из человеческого волоса. В России наиболее распространенная—верблюжья ткань. Необходимое условие, которое нужно предъявлять к прессовому сукну,—чтоб оно было мягко и оставалось мягким в работе. Вес сукна в аршине бывает очень различен, что также приходится принимать во внимание при его покупке. Ибо салфетка в работу выдается по длине, а не по весу. Например, аршин сукна, марка Standart, шириною 13", весит 1 ф. 82,23 зол., шириною 14", весит 2 ф. 7,36 зол., аршин сукна марка Dugabí, шириною в 14", весит 2 ф. 18,66 зол., а шириною в 13" весит 2 ф. 8,19 зол. Относительно расхода прессового сукна на русских маслобойных заводах, трудно сказать, в какой стоимости это выражается. Считается: на 1000 пудов льняного семени расход салфетки 15—20 фунтов, подсолнечного семени на открытых англо-американских прессах от 9—12 фунтов. За границей на маслобойных заводах существует обычай выдавать в день на пресс одну салфетку, что равно приблизительно 2-м копейкам на пуд масла; у нас в России обходится дороже: от 6—8 коп. на пуд масла, считая довоенные цены на сукно. Для понижения расхода на сукно можно посоветовать—заинтересовать в его сбережении—мастера-жаровщика. Последнее средство дает всегда хорошие результаты, если разумно установить невысокую норму нормального расхода и назначить не слишком низкую премию.

Когда маслобойные заводы находились в частной собственности, к этому прибегали многие заводчики, и ничего, кроме хорошего, не получалось. Теперь же, когда маслобойные заводы представляют собою госмаслопромышленность,—премию для сбережения сукна мастерам-жаровщикам надо ввести повсеместно.

За последнее время западно-европейская техника вновь выдвинула вопрос о конструировании непрерывно-действующих прессов. Еще в 1892 году Берг-Грюн патентовал прибор, который послужил прототипом тех конструкций, какие в настоящее время применяются в непрерывно-действующих прессах. В основу их положен принцип червяка. Подготовленная мязга поступает в червяк, заключенный в особый кожух, где она при вращении лопастей червяка сжимается. Непрерывно действующий пресс Берг-Грюна состоит из вертикальной конической решетчатой ступы, в которой вращается вертикальный вал с прочными расположенными винтом лопастями. Помол масляного или мязга поступает сверху в ступу и проходит ее донизу под все увеличивающимся давлением, пока не достигнет нижнего отверстия,

откуда выпадает в более или менее обезжиренном виде. Масло проникает через отверстие в стенках ступы и отводится в резервуар.

Принцип Берг-Грюна лег в основу непрерывно-действующего пресса американского инженера Андерсона. Здесь также нажимной червяк, расположенный горизонтально, вжимает прессовочный материал через кольцеобразное выпускное отверстие, которое при помощи конуса предварительно устанавливается на известную толщину жмыхов. Эти пресса в настоящее время изготавливаются заводом Круппа „Грузонверк“ в Магдебурге, который их рекламирует. Крупп указывает, что 5—6 прессов подобного типа могут обслуживаться одним рабочим; производительность каждого пресса равна 300 пуд. в сутки. Содержание масла в жмыхах не превышает 5—6%. Как будто они вполне удовлетворяют своему назначению и потому должны вводиться в практику маслобойными заводами. В своем проспекте Крупп указывает, что им за последние годы изготовлено было 200 прессов Андерсона и что работа их безукоризненна, но у нас в России пока их нет (как будто один пресс был установлен в 1912 году где-то на одном из южных маслобойных заводов). Пресса Андерсона называются также „экспеллерами“.

Таким образом, машиностроительные заводы созданием непрерывно действующих червячных жаровен (типа Руденко) и прессов (типа Андерсона) как бы разрешили задачу непрерывного процесса добывания масла из семян, но у нас в России пока нет заводов, где был бы проведен этот принцип.

Напорная система при гидравлических прессах состоит из гидравлических насосов и аккумуляторов. Она должна быть во всех своих частях правильно рассчитана и правильно построена, т.-е. насосы должны давать определенный объем жидкости, соответствующий наибольшему расходу, трубы, особенно спускные, не должны стеснять выхода жидкости и т. д.

Напорная система должна давать следующие результаты:

- 1) Поднятие пресса и прессование при низком давлении до 50 ат должно продолжаться не больше 2-х минут.
- 2) Выдержка при 50 ат должна продолжаться некоторое время.
- 3) Поднятие давления от 50 до 300 ат должно происходить медленно в течение не менее 2-х минут.
- 4) Опускание поршня должно происходить быстро, 2—3 минуты.

Для 4-х прессов при нормальной работе требуется 1 насос с 4 поршнями, из коих 2 поршня диаметром 50—60 мм и ходом 150—180 мм для низкого давления и два поршня диаметром 20—25 мм и ходом 150—180 мм для высокого давления. При работе без аккумуляторов необходимо одной парой поршней работать на два пресса, и другой парой на другие два пресса. Этот насос делает 60 оборотов в минуту. Коэффициент полезного действия насоса (напорной системы) 60% теоретической производительности. При этом ход поршня пресса будет не более 700 мм в минуту до 50 ат и 100 мм до 300 ат. Всякий насос дает, как известно, сам по себе толчками, прерывистую струю. Таковой бы она получалась, например, из пожарной трубы, если бы здесь не было регулирующей струи воды воздушного колпака. Вода при нагнетании ее в пожарную трубу заходит в этот воздушный колпак, сжимает в нем воздух, который затем в моменты всасывающего хода поршней своею упругостью выталкивает часть попавшей в колпак воды и тем поддерживает непрерывность струи, выбрасываемой из трубки. В гидравлическом насосе, применяемом к прессам, работа ведется точно так же, как во всяком насосе, толчками; сжатие, нажим производится только во время хода плунжеров вниз, а при обратном всасывающем ходе

поршень пресса остается неподвижным. Получается прерывистый, толчками, подъем поршня. Чтобы сделать подъем более или менее постепенным и тем ускорить его, прибегают к помощи особого прибора, называемого аккумулятором, действие которого совершенно аналогично действию воздушного колпака пожарной трубы.

Аккумуляторы делаются: с дисками из чугуна, или с барабанами, в который насыпается всякий железный, чугунный лом, так называемые — насыпные. Первые во всяком случае лучше вторых, они компактнее, устойчивее и более удобны для установки. Для 4-х англо-американских прессов ставится пара аккумуляторов, диаметром поршней 200 мм для низкого давления (50 ат) и 75 мм для высокого давления (300 ат) и общим ходом 1500 мм. Одна пара аккумуляторов и один 4 поршневый насос составляет напорную систему для 4-х англо-американских прессов обычного размера с одной гидравлической формовочной машины с диаметром поршня 175 мм и ходом 70 мм.

Выгоды аккумуляторов состоят в следующем:

1) Поднятие прессов и возрастание давления происходит ровно, без толчков, с особою постепенностью. Доведя давление в прессе до наибольшего его значения, аккумуляторы во все время, пока пресс не выключен из системы, поддерживают давление. Это имеет своим последствием увеличение выхода масла.

2) Возрастание давления за пределы наибольшего значения не допустимо, что обеспечивает завод от поломок (разрыва колонн и головки).

3) Автоматическое действие аккумуляторной системы устраняет из завода специальных рабочих для управления насосами.

4) Аккумуляторы при известных размерах запасают напорную жидкость, которая расходуется в моменты наибольшего ее потребления.

5) Аккумуляторная напорная система, вообще, более экономна в смысле расхода силы.

### Обрезальная машина.

После прессования пакеты со жмыхом вынимаются из пресса и кладутся на стол, где жмых освобождается от салфетки. Края жмыха содержат много масла, они маслянисты и рассыпчаты. Их необходимо обрезать, для чего и служит обрезальная машина. Она представляет собою самую простую, несложную машину маслобойного завода. Острый нож, полукруглой формы, вставлен в особые салазки,двигающиеся по направляющей.

Жмых руками рабочего придвигается к ножу, который обрезает край жмыха, сначала с одной стороны, затем с другой и т. д. Обрезальные машины делаются ординарные или двойные; в последнем случае на одном столе помещаются два ножа, с той и другой стороны, только при значительном числе прессов, а для 4-х прессов вполне достаточно одинарная обрезальная машина. Обрезки жмыха падают в желоб, который выносит обрезки в особый ящик, из которого они или падают прямо на жмыхо-дробилку или кладутся для измельчения порциями на фалевку.

Будучи измельчены, обрезки вновь поступают в жаровню, здесь они перемешиваются со свежей мязгой и идут вновь для прессования. Будучи простой машиной, обрезалка мало привлекает внимание техника завода, тогда как она играет значительную роль в производительности завода. Производительность завода падает при неаккуратной обрезке жмыха. На многих заводах мне приходилось видеть, как обрезаются жмыхи, и в большинстве случаев эта операция ведется кое-как. Рабочий совершенно машинально подкладывает жмых к ножу, и нож срезывает края дальше, чем следует. Эти обрезки содержат масла, конечно, менее свежей мязги, а будучи смешаны с ней — по-

нижают общее количество выработанного масла за сутки. А потому я рекомендую на обрезальную машину обращать больше внимания, чем ей оказывают. Жмых с нее должен получаться „ровный“, а не узкий и короткий. Я считаю, что жмых должен быть обрезан не более одного дюйма со своего края. Аккуратно обрезанные жмыхи имеют и лучший внешний вид, что имеет значение при его продаже.

### Ф и л ь т р - п р е с с а.

Масло из пресса поступает в подпрессовочный бак, из которого насосом подается в отстойные чаны. Нужно сказать, что в подпрессовочных баках ставятся перегородки и масло переливается через верх из одного помещения в другое. Вся мязга, попадающая с пресса в масло, будучи тяжелой, падает на дно бака, который время от времени очищается от нее. Мутное масло перекачивается насосом в отстойные чаны, и прежде такое масло отстаивалось в них более или менее продолжительное время. Чем выше температура складочного помещения, где стоят отстойные чаны, тем скорее идет процесс отстаивания масла, и оно делается прозрачным. Отстой садится на дно чана, из него после слива чистого масла поступает на фалевку вместе с обрезками жмыха, где с ними перетирается, а на некоторых заводах прямо поступает в жаровню. Этот способ очистки масла от взвешенных в нем твердых частей в настоящее время на всех благоустроенных заводах оставляется. Он понижает качество масла.

От высокой температуры помещения, требуемой для скорейшего отстаивания, масло, особенно льняное, конопляное, быстро прогоркает и делается негодным для потребления. В настоящее время все заводы, интересующиеся качеством масла, переходят на фильтр-прессы. Правда, в первое время фильтр-прессы не встречали сочувствия среди маслобойщиков; указывалось, что получаемое с них масло опять мутнело и требовало отстоя. Причина этому лежала не в недостатках конструкции фильтр-пресса, а в излишней экономии хозяина завода. Необходимо на маслобойном заводе, даже 2-прессовом, ставить фильтр-пресс самой большой модели, и масло должно фильтроваться самодавлением, а не посредством насоса. Обыкновенно заводы, приобретая из экономии малого размера фильтр-прессы, пропускают через него масло посредством нагнетания его насосом. Понятно, твердые частицы проталкивались через фильтрующую ткань, и масло получалось мутное. Необходимо масло из подпрессовочного бака подавать в чан, который ставится на самом верху завода (под его крышей), и оттуда масло самотеком поступает на фильтр-пресс. Масло из-под пресса должно остыть до обыкновенной температуры. При соблюдении этих условий масло получается совершенно прозрачное, годное тотчас же для транспортирования. Тканью, служащей для фильтрования, может быть простая бумага, только плотная. Специально изготовляемые для фильтр-пресса ткани—дороги и не имеют каких-либо преимуществ перед бумагой.

Фильтр-пресса делаются двух родов: камерные и рамные. Последние предпочтительней.

Фильтр-пресс состоит в общих чертах из системы пластин особой конструкции, заключенных между двумя крепкими металлическими досками и покрытых фильтровальной тканью. Вся система пластин может быть сжата при помощи нажимного винта, и получается ряд сообщающихся между собою камер. Фильтруемое масло протекает через вентиль, проходит через фильтровальную ткань, на которой задерживается грязь (мязга) и другие слизистые вещества, и совершенно чистым вытекает из кранов, которые имеются у каждой камеры. Если какая-либо камера пропускает мутное масло, за чем следит рабочий-фильтровщик, тотчас запирается соответствующий



щий кран. Когда фильтр покрывается значительным слоем осадка, то фильтрование замедляется и, наконец, вовсе прекращается. Тогда раздвигают камеры, осторожно снимают фильтровальную ткань, кладут на стол и аккуратно сдвигают деревянной лопаткой осадок, после чего фильтровальная ткань помещается на свое место, фильтр-пресс сжимается и фильтрование опять возобновляется. Эту операцию можно повторить несколько раз, а затем ткань необходимо мыть. Употребляют ее до тех пор, пока она, благодаря мытью, не потеряет своей плотности.

Камерные фильтрпресса имеют тот недостаток, что имеют в середине пластины отверстие, через которое поступает масло, тогда как у рамных фильтр-прессов это отверстие находится с боку пластины (вверху). При сжатии фильтр-пресса получается сквозная труба, по которой поступает масло. Фильтровальная ткань натягивается совершенно целая, а не имеет в середине дыры, которую приходится поджимать особою гайкою. В рамных фильтрпрессах чередуется фильтрующая камера с краном и полая рама. В этой последней осадок может скапливаться в большем объеме, чем в камерных прессах, а потому его реже приходится очищать. Я советую на заводах ставить рамные фильтр-прессы: они гораздо удобнее; ставить надо самую большую модель фильтр-пресса, размером камеры не менее одного квадратного метра, один фильтр пресс: в 36 камер на 2 англо-американских пресса. Только в том случае можно быть спокойным за качество масла.

Для большого уплотнения осадка, получающегося на фильтровальной ткани, чтобы тем самым меньше масла возвращать в жаровню, под конец фильтрования, перед очисткой фильтр-пресса пропускают струю воздуха из компрессора через весь фильтр-пресс. Тогда масло, находящееся в осадке, под давлением воздуха быстрее начинает вновь фильтроваться, как бы вытесняется из осадка, и остаток получается более твердой консистенции. Воздух проводится в ту трубу, по которой поступает масло в фильтр-пресс.

Масло должно фильтроваться совершенно холодное, ибо горячее масло, выходя из фильтра совершенно прозрачным, мутнеет при охлаждении, выделяя из себя растворенные, благодаря нагреванию, слизистые и другие примеси. Влажность масла играет при последующем образовании мути весьма значительную роль; весьма возможно, что небольшое количество воды способствует переходу в раствор примесей, которые потом выпадают в особенности это замечается в подсолнечно-масляном производстве.

### **Химические процессы маслобойного производства.**

Принято считать, что добывание растительных масел есть процесс чисто механический, получается ли оно из масличных семян путем прессования или путем экстракции: но это только кажется людям недостаточно близко знакомым с делом. Это заблуждение, к сожалению, разделяется многими. Химические процессы, — я сказал бы — химия добывания масла, — лежат более глубоко в процессе переработки семян, чем это наблюдается при поверхностном знакомстве с работой маслобойных заводов. Ведь так прост с первого взгляда процесс добывания масла: семя размалывается, нагревается мязга, прессуется гидравлическим прессом, и получается масло. Но если способ добывания прост, то это не говорит еще за то, что самый процесс переработки также прост. Обратное — он очень сложный, но, к сожалению, он совершенно не разработан наукой.

Химические процессы начинаются с самого момента подготовки семян к размолу и прессованию. Льняное семя, будучи отсортировано от пыли и сора, поступает на зерносушилку; здесь оно поджаривается голым огнем до известного предела.

Вкусовые ощущения при употреблении масла, как пищевого продукта, обуславливаются образованием особых химических соединений, относящихся к простым или сложным эфирам или другого рода органическим соединениям. Например, мы не пьем кофе из сырых зерен. Сначала зерна поджариваются до степени почти обугливания, и только тогда, будучи размолоты в порошок, кофе употребляется, как напиток. Здесь совершаются очень сложные химические процессы, результатом коих получается тот или другой привкус кофе.

То же самое наблюдается и при поджаривании льняного семени. Эфиробразные вещества, получающиеся при поджаривании оболочки семени, придают определенный вкус льняному маслу. В довоенное время сырое, неподжаренное (Вяземское) льняное масло не употреблялось, как таковое, в пищу. Оно, главным образом, шло на технические надобности, для изготовления олифы, клеенки, линолеума, а также как материал для фальсификации конопляного, подсолнечного масла, когда рыночная цена его была дешевле цены последних. Сырое льняное масло не удовлетворяло вкусовую потребность потребителя: особый крайне неприятный запах сырого масла, привкус „сырости“, пониженная в сравнении с маслом из поджаренного семени, его вязкость, в обиходе так-называемая „масляничность“ (первое жиже, второе гуще)—все это препятствовало употреблению его как пищевого продукта.

Химические изменения оболочки льняного семени от поджигания его огнем придавали маслу приятный запах и вкус „поджарки“. Такое льняное масло в большом количестве находило сбыт, как „столовое“ льняное масло, в особенности в Поволжье.

Кроме того, масло из поджаренного семени много „прочнее“ при его сохранении. Известно, что льняное масло, как высыхающее, быстро прогоркает на воздухе за счет олеиновой кислоты; сам глицерид льняно-масляной кислоты никогда не горкнет. Причиной прогоркания считается хотя бы ничтожное присутствие белковых веществ, содержащихся в большинстве растительных жиров. Самый процесс заключается, собственно, в отщеплении глицерина и последующего окисления выделяющихся в свободном виде жирных кислот, преимущественно олеиновой кислоты, в летучие жирные кислоты, например масляную и т. д. Здесь идет ферментное расщепление, где гидролизующим агентом является фермент „липаза“, содержащийся в значительном количестве в рициновом семени. Исследование льняного семени показало, что оно также содержит фермент, обладающий расщепляющей способностью, но лишь в очень небольшой степени.

При поджаривании, при высокой температуре белковые вещества свертываются, и потому их количество в масле из поджаренного семени значительно меньше. Фермент при высокой температуре разрушается и потому „столовое“ масло не так быстро прогоркает, как сырое. Столовое льняное масло чище и гуще, при повышенной его вязкости, „масляничности“. Перейду к конопляному маслу. Здесь также химические изменения начинаются с момента подготовки зерна к размолу. Всем известно конопляное масло. Это тягучая жидкость зеленого цвета; но если вы конопляное зерно до размолу поджарите на сушилке, масло получается темно-зеленого цвета, трудно просвечивающее с темно-бурой флуоресценцией при непрямом свете. Что же за причина? Температура—120° С—это предел получения светло-зеленого конопляного масла. Крестьянские кустарные маслобойки всегда дают жидкое светло-зеленое масло потому, что там идет почти холодное прессование (мязга нагревается „пока рука терпит“). При холодном прессовании и заводы промышленного типа дают то же самое, но стоит продержать мязгу в жаровне при давлении пара выше двух атмосфер, выше 120°С, как масло получается иного вкуса, иного цвета. Здесь идет разру-

шение зеленого пигмента—хлорофилла. Обесцвеченное окислами азота конопляное семя дает масло желтого цвета, как льняное. Сваренная из него олифа при 120°—светло-вишневого цвета, как и льняная, но если сварить олифу при 150°C, то олифа получается темно-бурого цвета, такого же колера, как сваренная из масла необесцвеченного семени. Получается при разрушении хлорофилла бурый пигмент, придающий окраску маслу. Перехожу к подсолнечному семени. Здесь наблюдается то же самое. Сырое подсолнечное масло употребляется в пищу, но изготавливается оно также из поджаренного семени. Но здесь вкусовые ощущения маскируются запахом подсолнуха. Сырое так же вкусно, как и поджаренное. Химических исследований—которое из двух масел прочнее при хранении—нет. Принадлежит к полувывсыхающим маслам, подсолнечное масло слабо прогоркает при доступе воздуха и света в сравнении с льняным и конопляным, а потому поджаривание не так необходимо, как при получении последних, как пищевого продукта.

Следующим процессом после размола зерна следует нагревание мязги в жаровне. Громадную роль здесь играет температура нагрева на качество масла. Кроме чисто механической роли—разрыва оболочки растительной клетки, заключающей в себе масло,—параллельно с этим идет химический процесс. Сущность его—полимеризация масла. На это мало обращают внимания потому, что полимеризация масла мало изучена в химическом отношении. До сих пор мы не знали точного химического анализа полимеризованного масла в силу того, что не изучены различные фазы полимеризации.

Мы знаем обыкновенное льняное масло, его физические и химические константы, знаем константы литографской и типографской олифы, как технического материала, но проследить все фазы полимеризации, с момента нагревания масла, заключенного в растительной клетке, до последнего предела типографской олифы—густо-сваренного льняного масла—в научной литературе нельзя. Не лежит ли причина различного удельного веса, различного иодного числа и проч. льняного масла, получаемого на том же самом заводе, из одного и того же сорта семени, идущего в работу, именно в том, что нагревание мязги, ее продолжительность и высота температуры колеблется в условиях заводской работы. Есть факты, подтверждающие это. Константы масла холодного и горячего прессования различны. Масло, добытое экстракцией и механическим прессованием, различно по своим физическим и химическим константам. Правда, не значительно, но химия привыкла оперировать с точными цифрами. Это здесь не наблюдается.

В прежнее время, когда добыча растительных масел находилось всецело в руках кустарей, мы знаем, что существовал особый способ нагревания мязги, называвшийся „томлением“. Размолотое зерно мязги нагревалось в деревенских глиняных корчагах в русской печи в течение ночи или нескольких ночей. Это составляло секрет кустаря. Сверху корчага закрывалась крышкой и замазывалась тестом из ржаной муки. Масло, действительно, получалось по своим качествам, как пищевой продукт, много выше существующего.

Теперь, когда добыча масла приняла массовый характер на промышленного типа заводах, пришлось отказаться от этого метода. „Томление“ мязги безусловно было связано с полимеризацией масла. Это—факт, не требующий подтверждения в глазах химика. И вот нам, химикам, стремящимся, конечно, возможно более улучшить качество масла, как пищевого продукта, приходится входить в контакт с механиками о конструировании особого аппарата, назначением которого было бы „томление“ мязги.

Будучи хорошо знаком с заводской работой, я глубоко убедился в том, что между размолом зерна и нагреванием мязги в жаровне должна существовать промежуточная фаза,—нельзя пускать только что размолотое зерно

тотчас в жаровню. Мязга в массе должна претерпеть известное химическое изменение и только тогда может идти на формовочную машину гидравлического пресса. В Америке, в льняномасляном производстве принят следующий способ приготовления мязги. На два обыкновенных 16 жмыховых англо-американских пресса ставят 4 жаровни: одна с правой стороны, другая с левой; четвертая поставлена под второй и третьей так, что из обеих ее боковых отверстий мязга высыпается во вторую и третью жаровни, а из них уже поступает в нижнюю жаровню. Над верхней жаровней помещается транспортер с паровой рубашкой, и все жаровни герметически закрыты, так что воздух в них не попадает. Здесь мязга нагревается в продолжение нескольких часов при температуре не выше 40°C. Только в нижней, последней, жаровне температуру быстро доводят до требуемой высоты.

Действительно, жмыхи из приготовленной таким образом мязги содержат в себе масла 4%. Почему продолжительное нагревание способствует лучшему отделению масла; ответить на это возможно после детального изучения всех обстоятельств, не исключая микроскопического исследования мязги. Не напоминает ли американский способ — способ наших „кустарей“, с их „томлением“ мязги в корчагах, где также мязга нагревалась без доступа воздуха. В Воронежской губернии применялся другой способ. Помол собирался в кучу на полу заводского помещения, взбрызгивался водою, покрывался холстом и оставался в таком виде в течение одного или двух дней и тогда только поступал в жаровню. В результате, тоже при прессовании получалось больше масла.

Видимо, „томлением“ мязги можно, действительно, при всех условиях получить больше масла.

Всем известно, насколько легче выделяется масло из подсолнечной мязги, если рушенка случайно пролежала в запасном под вальцами ящике в течение 1—2 дней. Химические изменения, совершающиеся с мязгой при ее лежании, при невысокой температуре, как 40°C, — бесспорны, но в каком направлении они идут, совершенно не исследовано. Нагревание мязги, как фактор свертывания белковых веществ, общеизвестен. Белковые вещества от высокой температуры свертываются и тем самым масло горячего прессования, пройдя через фильтрацию, чище, имеет меньше так называемого отстоя, что имеет громадное влияние на качество масла при его сохранении, с чем мною указано выше. С другой стороны масло, освобожденное в большей степени от белковых веществ, более пригодно для дальнейшей его переработки, таковы химические процессы при добывании масла. После фильтрации масло поступает непосредственно в продажу или подвергается в дальнейшем химической очистке и отбелке, методам которой я посвящаю отдельную главу.

Все технические процессы переработки масла — есть процессы химические. Возьмите олифоварение, приготовление сиккативов, сульфирование масла (ализариновое масло), полимеризованные масла (литографская и типографская олифа), продутые масла (оксидация), приготовление линолеума, клеенки и проч., гидрогенизация жиров, их расщепление, мыловарение — все перечисленные мною отрасли техники требуют знаний химика и специалиста, если только хотят вести производство в плоскости требований научной мысли, а не рецептуры производства.

### **Анализ семени жмыхов.**

Вопрос о выходе масла есть кардинальный вопрос маслобойного производства. Вся заводская работа оценивается прежде всего своей продуктивностью, в данном случае количеством масла, которое получено и которое должно получиться при правильной работе всех машин завода. Единственным

критерием этого может служить только химический анализ масличных исходных материалов и получаемых жмыхов на содержание в них жира.

Цель анализа получить цифру среднего содержания масла в данной партии семени, поступившего в переработку, а также какое количество масла осталось в жмыхах от той же партии семени. Само собою разумеется, что производство химических исследований предполагает наличие хотя бы небольшой лаборатории. В этом отношении почему-то укоренилось совершенно неосновательное мнение, что устройство и оборудование такой лаборатории стоит дорого и очень сложно. В действительности—совершенно неверно. Устройство лабораторий при заводе, пользуясь с завода паром, сильно упрощает и облегчает такое устройство. Если принять во внимание всю огромную важность аналитического контроля над производством, то устройство небольшой лаборатории должно считаться одним из главных условий его правильной постановки. Бояться затрат на оборудование лаборатории—ничего, все это вернется с большой лихвой.

Аналитические исследования распадаются на определение влажности семени, его сорности, определение содержания масла в семени и жмыхах, определение в жмыхах влажности, содержания в них протеина и клетчатки.

При всяком исследовании имеет большое значение—взятие пробы исследуемого материала. Здесь я буду излагать чисто практические навыки, которые пришлось приобрести мне после многолетней работы в заводском деле.

Средняя проба семени берется из каждого мешка щупом сверху и снизу из двух мест, ибо весь сор (земля, песок и пр.) скапливается всегда на дне мешка. Льняное семя очень текуче: например, песок, земля и другой сор в семени, находящемся насыпью в возу, всегда собирается на дне полога, в который насыпано семя. Взятая проба не должна помещаться в мешочке, а обязательно в стеклянную бутылку, совершенно сухую и чистую, или в железное ведро, чтобы пыль или сор не могли впитываться материалом стенок, их заключающих. Как только проба семени принесена в лабораторию для исследования, то немедленно должна быть взята навеска для определения влажности. Замечено: если принесенная проба пролежит, в особенности зимой принесенная с холоду, 2—3 часа в лаборатории, то содержание влаги в семени падает от 2 до 3%. Это очень значительный процент. Летом также проба быстро высыхает, и, следовательно, результат анализа на влажность будет не верен. Навеска берется—25 грамм, она рассыпается тонким слоем на часовом стеклышке и тотчас ставится в сушильный водяной или паровой шкаф, где навеска сушится 2—3 часа, до постоянного веса. Количество влаги определяется из разности веса сырого и сухого семени. Затем приступают к определению сорности. Известно, что льняное семя всегда содержит примеси не только земли, песка и пр., которые называются „мертвым сором“, но и примеси всякого рода сорных трав и масличных семян другого вида, как-то: рыжика, сурепки и проч. На рынке, при покупке льняного семени принято определять все эти примеси в процентах, и при заключении сделок всегда указывается, какого качества льняное семя за продается, при чем масличная примесь в процентах считается 2% за один, т.-е. 2% другого масличного равноценны одному проценту льняного семени,—так и ведется денежный расчет за купленное семя. В различных местностях России семя поступает на рынок различных процентов своего качества: например, Самарское семя—95%, Вятское 92½%, Камское 85—90%, всегда с большою примесью рыжика, Вяземское—87½%, Сибирское 92—95%. Для определения качества семени пользуются особым прибором, представляющим собою аптекарские весы с разновесками, на

которых нанесены цифры: 100%, 50%, 20%, 10% и т. д. Здесь я должен указать, что если у кого имеются такие весы, то обязательно необходимо проверить их гирьки, чтобы, например, две гирьки в 50% равнялись 100%, две гирьки по 20% + 10% равнялись 50% и т. д. Этого никто не делает, доверяя фирме, изготавливающей эти весы. Горький опыт указал мне, как строго нужно относиться к этому. Пропустив через эти весы громадные партии покупаемого семени для завода, и производя за него денежные расчеты, заводу при неверности весов могут грозить большие убытки. А потому гораздо лучше производить взвешивание пробы на обыкновенных технических весах лаборатории с обыкновенными разновесками в граммах. Иногда поневоле приходится пользоваться аптекарскими весами агентам завода, которые командированы на приемку семени, но тогда обязательно следует их проверить. Для определения сорности проба берется так же, как всегда берется проба у сыпучих тел. Хорошо перемешанный материал сгребается в правильной формы кучку, и эта кучка в двух перпендикулярных направлениях разделяется на 4 по возможности равные части, из коих две противоположные удаляются, а из двух других частей после перемешивания вновь составляется кучка, но уже наполовину меньшая, чем первоначально взятая. Эту кучку опять делят на 4 части, две удаляют, а над другими двумя оперируют попеременно и т. д., повторяя сложение и деление до тех пор, пока не получится количество, приблизительно требующееся для исследования. При льняном семени делается несколько иначе. Проба семени, взятая из мешков, пропускается через железную воронку, утвержденную на ножках.

Полученная конусообразная кучка делится на две или четыре части. Затем семя переносится на стекло, вделанное в деревянную раму, размером 12×8 вершков, при чем высота края рамы 1 сантиметр. Семя разравнивается по стеклу ровным слоем при помощи деревянного валика или линейки. Все после делится на квадратные вершки, и из каждого вершка берется особым совочком часть семени для требуемой навески. Затем навеска пропускается через ряд (обыкновенно 3) ситечек и разбирается на бумаге по своему качеству: на чистое зерно льна, на масличную примесь, на сорные травы—„живой сор“ и на сор (песок, земля и пр.)—„мертвый сор“. Взвешивая отдельно каждую составную часть, получаем в процентах искомую величину.

Определение масличности ведется в экстракционном аппарате Сокслета. Растворителем масла берется серный эфир или петролейный эфир; тот и другой имеют свои недостатки. Серный эфир кроме масла извлекает растворимые в нем смолы, которые встречаются в семенах, а также из влажных веществ значительное количество воды, а потому навеску необходимо подсушить в эксикаторе над серной кислотой не менее суток. Петролейный эфир в этом отношении лучше серного эфира, но с другой стороны редко можно встретить петролейный эфир хорошего качества: всегда почти в нем присутствуют высококипящие фракции углеводородов. Необходимо употребить петролейный эфир, перегоняющийся ниже 80°C.

Измельчение семян или жмыха производится в стальной ступке, но перед этим предварительно надо пропустить некоторое количество исследуемого материала для того, чтобы стенки ступки обмаслились, тогда не будет наблюдаемой потери масла через прилипание к стенкам ее. Так как навеска обыкновенно берется из размельченных семян, то при растирании следует первые порции их всегда отбрасывать; рекомендуется для измельчения семян—обыкновенные кофейные мельницы или специально для семян устроенные мельницы Лемана, которые могут быть вставлены вместе с размолотой пробой непосредственно в экстрактор Сокслета,—я их не рекомендую.

Потеря масла при них значительна, обыкновенная стальная ступка вполне соответствует своему назначению. Величина навески должна сообразоваться с содержанием масла в исследуемом продукте. Чем больше масла, например в семенах, тем меньше надо брать навеску. Нужно иметь в виду, что при большой навеске вещества для полного удаления из него жира требуется слишком продолжительное время, с другой стороны полное удаление растворителя из больших количеств жира очень затруднительно. Приблизительно при анализе жмыхов и семян в маслостойном производстве следует брать навеску—10 грамм. Необходимо всегда заряжать экстрактор накануне, с вечера. В течение ночи экстрактор стоит полный, происходит выщелачивание жира, и тогда утром, на другой день, вся экстракция продолжается 1—1½ часа, в противном случае экстракцию приходится вести 5—6 часов. Проба на полноту экстракции берется так: капля раствора из экстрактора, по улетучивании на фильтровальной бумаге не должна давать исчезающего, масляного пятна. На этом даже основывается „метод настаивания“ для определения жира. Он употребляется в том случае, если у нас под руками нет аппарата Сокслета (например, разобьется). Тогда навеска масляного ставится на сутки с растворителем, часто взбалтывается и на другой день фильтруется, растворитель отгоняется. Ошибка получается очень незначительная, и, при коэффициенте поправки, можно вполне удовлетвориться результатом анализа. После экстракции, эфирный раствор фильтруется, эфир отгоняется и остаток высушивается в воздушной, нагреваемой паром, бане. Если экстрагируемое масло окисляется на воздухе, как в данном случае—льняное (все высыхающие), то подсушивание в бане производят в атмосфере угольной кислоты. Для этого в колбочку, снабженную пробкой с 2 отверстиями, вставляются две стеклянные трубочки: одна, длинная, доходит почти до дна колбочки, в нее впускают сухой углекислый газ; другая, короткая, служит для отвода газа. Сушить надо приблизительно 2—3 часа.

После высушивания остаток взвешивается и определяется процентное содержание масла в исследуемом продукте. При анализе жмыха нельзя допускать высушивание навески до экстракции в воздушной (паровой) бане. Подобное высушивание ведет к значительному понижению данных анализа; напр., Bässler наблюдал (Фарион), что при экстракции льняных жмыхов серным эфиром получается гораздо меньше содержания масла, в том случае, если навеска предварительно была подвергнута высушиванию при 100°C. Два образца жмыхов при высушивании на воздухе (под эксикатором) дали 8,0% и 10,3% масла, а после нагревания до 100° в течение 6 часов—дали всего 3,7% и 7,7%. Это понятно, ибо при нагревании льняное масло переходит в олифу, дает линоксин, не растворимый в эфире. Я обращаю на это внимание потому, что им пользуются некоторые „аналитики“, которым это нужно, и тем самым вводят в заблуждение ответственных по производству лиц. Подобно тому, как очень часто бывает в заводах, что виновато не семя в получении низкого выхода масла, в несоответствии выхода масла с натурой и масличностью, а яма, в которую всыпано не то количество семени, которое показано конторскими или приказчиными книгами. Всякому известно, как трудно проконтролировать количество семян, поступивших в яму завода. Коррективом могут служить только автоматические весы, о которых я говорил в начале своего курса. Средняя проба жмыха для анализа на масличность и влажность тоже берется своеобразно. Плитка жмыха делится по диагоналям ручной пилой, крошки собираются и измельчаются в ступке, точно так же можно брать пробу из плитки коловоротом в шахматном порядке. Это делается с тою целью, что при анализе жмыхов нельзя брать навеску из одного места плитки, ибо в них масло распределено очень неравномерно (на краях значительно больше, чем в середине). Точно также

при исследовании экстракционной муки нужно принимать во внимание, что в разных местах экстракционная мука может содержать не одинаковое количество масла. Так как содержание влаги в жмыхах и в семенах варьирует в широких пределах (от 4 до 15% и более), то параллельно с анализами на масло нужно определять и содержание влаги, переводя затем содержание масла на сухое вещество (100%) жмыха или семени, или отнеся к определенной влажности, например к 8%. Кроме масличности еще определяют натуру семени; но я должен сказать, что не натура, а только масличность, определенная химическим анализом, может дать бесспорные руководящие указания относительно качества семени. Между натурой и масличностью нет никакой зависимости, по крайней мере для льняного и конопляного семени. Относительно подсолнуха этого определенно сказать нельзя. Некоторые наблюдения говорят, что такое соотношение существует, о чем я буду говорить в следующей главе. Относительно льняного и конопляного семени такой правильности в этом отношении, как у подсолнуха, не наблюдается, но приблизительно по натуре семени можно судить о качестве его. Натура определяется совершенно чистого, освобожденного от пыли и сора, льняного и конопляного семени. Для определения ее служат пурки, которые употребляются при определении натуры зерновых хлебов. Их существует несколько систем: голландская, венская, берлинская, но принцип их устройства один и тот же. На хлебных рынках главным признаком доброкачественности семян считают высокий объемный вес; из двух партий хлебных семян, однородных по всем другим признакам, та ценится дороже, у которой объемный вес больше. Но так как определение объемного веса зависит от механических приемов,—как-то: условий наполнения пурки при насыпании зерна, более или менее энергичного уравнивания поверхности зерна деревянным валиком,—то необходимо, при определении натуры делать не менее трех взвешиваний и брать среднюю величину.

ПЕРЕВОДНАЯ ТАБЛИЦА

весовой меры пурки на весовую меру четверти в пудах и фунтах.

Весовая мера пурки.	Равна весовой мере четверти.		Весовая мера пурки.	Равна весовой мере четверти.		Весовая мера пурки.	Равна весовой мере четверти.	
	Пуд.	Фунт.		Пуд.	Фунт.		Пуд.	Фунт.
70	5	09	85	6	13	100	7	16
71	5	12	86	6	16	101	7	21
72	5	15	87	6	19	102	7	24
73	5	18	88	6	22	103	7	27
74	5	21	89	6	25	104	7	30
75	5	24	90	6	28	105	7	33
76	5	27	91	6	31	106	7	36
77	5	30	92	6	34	107	7	39
78	5	33	93	6	37	108	8	02
79	5	36	94	7	37	109	8	05
80	5	39	95	7	03	110	8	08
81	6	02	96	7	06	111	8	11
82	6	05	97	7	09	112	8	14
83	6	08	98	7	12	113	8	17
84	6	10	99	7	15	114	8	20

Примечания. 1) Вес казенной меры надо множить на 8 и делить на 3, получим золотники.

2) Обратно: золотники надо множить на 3 и делить на 8, получим вес казенной меры. Наприм. 120 зол. умножить на 3 = 360; 360 : 8 = 45 ф. = 1 п. 5 ф. (8 мер четверти 45 8—9 пуд. четверти.



Вещества протеиновые (белковые) в жмыхах не могут быть определены непосредственно взвешиванием, содержание их устанавливается помощью перечисления количества азота, найденного в данной навеске жмыха путем перемножения на коэффициент 6,25. Само определение азота производится по способу Кьельдаля.

Определение общего количества азота 1<sup>г</sup>—2 грамма измельченного материала обливаются в кьельдалевской колбе из иенского (тугоплавкого) стекла—20 смт крепкой серной кислоты, туда же прибавляют щепотку чистой окиси меди (или 2 капли ртути). Колбочка нагревается вначале на небольшом огне, как для предупреждения пригорания нерастворившегося еще в серной кислоте вещества, так и во избежание вспучивания. Через некоторое время пламя усиливается так, чтобы серная кислота начала кипеть, и кипячение продолжают до тех пор, пока черная вначале жидкость не станет совершенно светлой. Тогда колбу снимают с огня и к горячей еще жидкости осторожно присыпают тонко измельченный порошок марганцево-кислого калия до тех пор, пока жидкость и при помешивании сохранит зеленый цвет. (Если берется ртуть, тогда употребление марганцево-кислого калия излишне). После окисления азот находится в жидкости в форме сернокислого аммиака, и определение азота производится путем перегонки этой жидкости с едкой щелочью и поглощения переходящего аммиака титрованным полунормальным раствором серной кислоты (индикатор метил-оранж.). При помощи обратного титрования серной кислоты щелочью устанавливается количество поглощенного аммиака, из которого уже легко вычислить количество азота. Для перегонки употребляется эрленмейеровская колба, при чем горло колбы закрывается каучуковой пробкой с двумя отверстиями; в одно из них вставляется стеклянная воронка с краном, в другое специальный прибор-предохранитель, служащий для задержания щелочи, могущей быть механически перенесенной во время перегонки жидкости. Этим прибором колба соединяется с холодильником, через воронку приливают 30% щелочи и нагревают до кипения; другую выходящую часть холодильника вставляют в меньшую колбочку, в которой находится отмеренное количество титрованной серной кислоты (если для облегчения окисления бралась ртуть, необходимо в колбу после щелочи прибавить раствор сернистого кали или натра для разложения двойных ртутных соединений аммиака). Для предупреждения толчков при кипячении, в колбу кладут несколько кусков цинка, развивающего с горячей щелочью водород. Перегонку продолжают до тех пор, пока не перейдет половина жидкости. Перемножив найденное при этом определение содержание азота на 6,25, получают так называемый сырой протеин. Называется он так потому, что найденное число на самом деле не соответствует действительному содержанию протеиновых веществ, ибо часть азота исследуемого материала содержится в форме азотистых веществ небелкового характера, так-называемых амидов. Поэтому в тех случаях, когда желательнее определение азота, содержащегося только в протеиновых веществах,—применяется метод Штутцера определения белкового азота при помощи гидрата окиси меди, осаждающего белки. Если из содержания всего азота вычесть содержание азота протеиновых веществ (белкового азота), то остаток представляет то количество азота, которое находится в форме амидов.

Для определения клетчатки наиболее употребителен способ Геннеберга и Штомана: 3 грамма сухого, измельченного вещества (обезжиренного; лучше всего брать жмых после экстракции) обливаются в стакане 200 смт серной кислоты, крепостью 1,25% (50 гр. серной кислоты на литр водного раствора; из этого раствора берут 50 гр., разбавляют водою 150 смт), кипятят в течение получаса. Испаряющуюся при этом воду доливают до первоначального

об'ема. Затем дают осадку отстояться и жидкость сливают декантацией. Осадок промывают водою; для этого кипятят его с водою два-три раза. Когда остаток будет освобожден от кислоты, прибавляют 200 см<sup>3</sup> натронной щелочи, крепостью в 1,25%, с которой остаток тоже кипятят  $\frac{1}{2}$  часа при возмещении испаряющейся воды. После этого осадок промывают несколько раз горячей водою. Освобожденный от щелочи остаток промывают холодной водою, спиртом и эфиром, сушат при 105° и взвешивают.

При более точных определениях, готовят две порции древесины; в одной определяют азот по способу Кьельдаля, а в другой—количество золы. Вес того и другого вычитают из найденного количества клетчатки. Разность представляет собою искомый вес клетчатки.

Для определения лужистости в подсолнечном жмыхе Техническим Отделом Наркомпрода („Продов. Газета“ 1923 г. 27/ix, № 35) был предложен следующий метод: 5 грамм измельченного жмыха обрабатывают петролейным эфиром (или серным) для удаления жира. Обезжиренное вещество вместе с фильтром обливают в эрленмейеровской колбе 3% раствором соляной кислоты (200—300 см<sup>3</sup>) и кипятят на слабом огне в течение 2-х часов, добавляя воду по мере ее испарения до прежнего об'ема. При этом все составные части зерна, кроме лузги (клетчатки) переходят в раствор. Слив жидкость декантацией, несколько раз промывают осадок от кислоты. Затем фильтруют, сушат и взвешивают. Так как осадок содержит, кроме лузги, нерастворимую в соляной кислоте клетчатку из оболочек самого зерна в количестве около 2,5%, то для получения правильного результата эту величину вычитают из полученного процентного содержания лузги жмыхе.

Безазотистые экстрактивные вещества определяются из разности, или самостоятельно, посредством фелинговой жидкости.

Зола определяется обычным путем посредством сжигания определенной навески жмыха.

### **Технический и производственный контроль производства.**

Для получения наибольшего выхода масла при отжимании семян на гидравлических прессах опыт устанавливает определенное наивыгоднейшее время одного оборота прессов, время их нагрузки и разгрузки, время минимального и максимального давления, время выдержки спрессованного материала под напором гидравлической жидкости. Для контроля правильности работы и исправности механизмов важно иметь в системе прессов такой аппарат, который с точностью часов записывал бы начало и конец каждого изменения в работе пресса и степень этого изменения в количественном отношении. Такие аппараты существуют и представляют собою усовершенствованные манометры, снабженные саморегистрирующим аппаратом, который по диаграмме дает полную картину работы каждого пресса в течение всего действия завода и отмечает как упущения рабочих, так и недостатки и неисправности прессов и напорной системы. На горизонтальной линии диаграммы отмечается время—часы, а на вертикальной — давление в атмосферах. Когда барабан прибора, с надетым листом бумаги, на котором нанесены две системы линий—горизонтальная и вертикальная, вращается посредством часового механизма, штифт чертит на бумаге кривую линию, дающую непрерывный ряд записей давления с указанием времени, к которому это давление относится.

Таким образом мы получаем на листе бумаги, после полного оборота барабана, автоматическую запись числа произведенных за это время прессований, продолжительность каждого прессования, продолжительность каждого периода в отдельном прессовании, величины гидравлического давлени-

в каждый момент, количество остановок или простоев, продолжительность каждого простоя и проч. Одним словом—самые подробные сведения о работе пресса.

Читая такую диаграмму, можно легко отличить упущения умышленные, которые произошли по вине рабочего, от тех, которые, находясь вне круга действий рабочего, произошли вследствие неисправности пресса и напорной системы.

Уход за контрольным аппаратом в высшей степени прост и сводится к ежедневной, в определенные часы, смене бумаги на барабане.

Устанавливается прибор на кронштейне возле пресса и соединяется с трубкой, идущей от манометра при прессе. Конечно, аппарат должен быть помещен под стеклянный колпак на замке. В настоящее время появились на рынке электрические саморегистрирующие аппараты для контроля работы прессов, по патенту инженера *Грашица* (Grashitz), которые можно устанавливать вне стен завода и, например, в конторе завода, что еще больше упрощает контроль.

Пользуясь данными химической лаборатории по анализу семени и жмыха и диаграммой, указывающей нормальную работу прессов, устанавливается производственный контроль завода. Я здесь приведу пример, как производится этот контроль, пользуясь фактическими данными одного маслобойного завода.

### Производство конопляного масла.

Принято на заводе семени . . . . .	18635 п.	5 ф.
Сдано в склад масла . . . . .	4711 "	35 "
То же жмыха . . . . .	12149 "	20 "
Осталось переработанного товара . . . . .	86 "	
То же нефильтованного масла . . . . .	55 "	
Таким образом получилось из принятого семени:		
Масла . . . . .	4711 п.	35 ф.
Жмыха . . . . .	12149 "	20 "
Непереработанного товара . . . . .	86 "	
Нефильтованного масла . . . . .	55 "	
<hr/>		
В С Е Г О . . . . .	17002 п.	15 ф.,

т.-е. нехватки против полученного семени получилось:

$$18635 \text{ п. } 05 \text{ ф.} - 17002 \text{ п. } 15 \text{ ф.} = 1632 \text{ п. } 20 \text{ ф.}$$

По лабораторным определениям влажность принятого в заводе семени в среднем из 5 определений найдена 13,94% влаги; если исключить из веса принятого семени 13,94% влаги, что составит на 18635 п.—2598 пудов, то сухого семени принято в заводе 16037 пудов.

Влажность сданного в склад жмыха в среднем из 15 определений найдена 8%. Если исключить из веса сданного жмыха 8% влаги, что составит 972 пуда, то сухого жмыха сдано в склад 11177 пудов.

Полученная при производстве нехватка в 1632 пуда объясняется тем, что принятое в заводе семя содержало влаги больше, чем сданный в склад жмых, а именно: принято было с семенем 2598 пуд., а сдано с жмыхом 972 пуда, т.-е. при производстве было утрачено в виде испарившейся воды 2598 — 972 = 1626 пудов. На самом деле трата получилась 1632 пуда, т.-е. на 6 пудов больше, что лежит в пределах ошибок при взвешивании и при анализах.

В сухом семени в среднем из 5 определений найдено 35,1% масла, что составит на 16037 пудов сухого семени 5629 пудов.

В сухом жмыхе найдено в среднем из 15 определений 7,57% масла, что составит на 11177 пуд.—846 пуд., т.-е. теоретически масла должно быть получено  $5629 - 846 = 4783$  пуда.

На самом деле получено 4711 пуд. и осталось нефильтрованным 55 пуд.—всего 4766 пуд., т.-е. против теоретического расчета недополучено 17 пуд., что также лежит в пределах ошибок и возможной при производстве траты.

Считая на сырое конопляное семя, выход чистого масла определился в 25,28 пуда с каждых 100 пудов сырого семени.

### Производство льняного масла.

Принято на заводе семени . . . . .	115079 п.	14 ф.
То же семени рыжикового . . . . .	2193	„
То же старого жмыха . . . . .	350	„
Всего переработано материалов . . . . .	117622	„
Сдано в склад масла . . . . .	34261	„ 13 ф.
То же жмыха . . . . .	73476	„ 33 „
Осталось в заводе нефильтрованного масла	100	„
Отвеяно земли . . . . .	690	„

Таким образом получилось из принятых материалов:

Масла . . . . .	34261 п.
Жмыха . . . . .	73476 „
Грязи . . . . .	100 „
Земли . . . . .	690 „

В С Е Г О . . . . . 108527 п.,

т.-е. нехватки против полученных материалов получились:

$$1117622 \text{ п.} - 108527 \text{ п.} = 9095 \text{ пуд.}$$

По лабораторным определениям влажность в среднем из 36 определений принятого в заводе льняного семени найдена 11,72%. Если исключить из веса принятого льняного семени 11,72% влаги, что составит на 115079 п.—137487 пуд., то сухого льняного семени принято на заводе 101592 п.

В рыжиковом семени средняя влажность определена также 11,72%. Если исключить из веса принятого рыжикового семени 11,72% влаги, что составит на 2193 пуд.—257 пуд., то сухого рыжикового семени принято на заводе 1936 пуд.

В старом жмыхе средняя влажность найдена 12,92%. Если исключить из веса принятого жмыха 12,92% влаги, что составит на 350 п.—48 пуд., то сухого жмыха принято на заводе 302 пуда.

Влажность сданного в завод жмыха в среднем из 74 определений найдена 8,26%.

Если исключить из веса сданного жмыха 8,26% влаги, что составит на 73476 пуд, 6069 пуд., то сдано сухого жмыха 67407 пудов.

Полученная при производстве нехватка в 9095 пуд. должна об'ясняться, во-первых, тем, что принятые в заводе материалы содержали влаги больше, чем сданный в склад жмых, а именно: семя льняное, рыжиковое и старый жмых содержали влаги 13792 пуда, а сдано со жмыхом 6069 пуд., т.-е. при производстве было утрачено в виде испарившейся воды  $13792 - 6069 = 7723$  п. Действительная нехватка оказалась 9095 пуд. Разница между действительной нехваткой и вычисленной теоретически составляет 1372 пуда. Таковую значительную разницу можно об'яснить тем, что в льняном семени имеется много мелкой пыли, отвеваемой вентиляторами, количество которой учту

не поддается. Нехватка эта падает на пуд переработанных материалов в количестве 0,47 фунта.

В сухом льняном семени в среднем из 6 генеральных проб найдено 37,73% масла, что составит на 101592 пуда сухого семени 38330 пуд.

В сухом рыжиковом семени найдено 34,05% масла, что составит на 1936 пудов сухого семени 559 пудов масла.

В сухом переработанном жмыхе найдено 11,6% масла, что составит на 302 пуда сухого жмыха 35 пудов.

А всего в переработанных материалах содержалось 38924 пуд. масла.

В сухом жмыхе найдено в среднем из 74 определений, 6,6% масла, что составит на 67407 пуд. сухого жмыха 4448 пуд., т.-е. теоретически должно быть получено масла  $38924 - 4449 = 34476$  пудов.

На самом же деле получено 34261 пуд. чистого масла, да осталось в заводе нефильтрованного масла 100 пудов с содержанием в нем масла около 75%, т.-е. получено всего масла 34336 пудов.

Против теоретического расчета недополучено 140 пудов, что лежит в пределах ошибок и возможной при производстве траты.

На каждые 100 пудов сырого семени, не исключая отвейной земли, получилось масла 29,3 пуда.

Для более точного контроля между выходами масла с пуда семени и масличностью, мною составлена таблица выходов льняного масла при масличности, влажности, сорности льняного семени в процентах и при среднем содержании оставшегося масла в жмыхах = 8%.

Таблица З. М. Таланпева

выходов льняного масла, в зависимости от содержания масла в семени, жмыхе при нормальной влажности.

Натура льняного семени	% содерж. масла в семени	Чистота семени										% содержания в жмыхе масла	% влажности
		95%		92,5%		90%		87,5%		85%			
		Фунт.	%	Фунт.	%	Фунт.	%	Фунт.	%	Фунт.	%		
108/109	30	10	25	9,75	24,35	9,5	23,75	9,25	23,15	9	22,5	8	8—10
110	31	10,4	26	10,15	25,35	9,9	24,75	9,65	24,15	9,4	23,5		
111	32	10,8	27	10,55	26,35	10,3	25,75	10,05	25,15	9,8	24,5		
112	33	11,2	28	10,95	27,35	10,7	26,75	10,45	26,15	10,2	25,5		
113	34	11,6	29	11,35	28,35	11,1	27,75	10,85	27,15	10,6	26,5		
114	35	12	30	11,75	29,35	11,5	28,75	11,25	28,15	11	27,5		
115	36	12,4	31	12,15	30,35	11,9	29,75	11,65	29,15	11,4	28,5		

Примечания: 1) Четыре пуда семени дают 2,5 пуда жмыха. Найдено масла: в семени 32%, в жмыхе 8%;  $8 \cdot 2,5 = 20$ ;  $128 - 20 = 108 : 4$  получаем  $27\% = 10,8$  ф. с пуда семени.  $32 \cdot 4 = 128$ .

2) 25 ф. жмыха с пуда семени 62,5%; 26 ф. — 65%; 27 ф. — 67,5%; 28 ф. — 70%.

Таблица 3. М. Таланцева

ВЫХОДОВ КОНОПЛЯНОГО МАСЛА, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ МАСЛА В СЕМЕНИ, ЖМЫХЕ (НАТУРЕ ПРИ НОРМАЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ).

Натура семени в казен. мере		% содержания масла в семени	Ф у н т ы	% <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	% содерж. в жмыхе масла	% влажности
золотники						
78	29 —	25	8	20	} 8	8—10
81	30 —	26	8,4	21		
84	31 —	27	8,8	22		
86	32 —	28	9,2	23		
89	33 —	29	9,6	24		
92	34 —	30	10	25		

Примечания: 1) Вес казенной меры надо множить на 8 и делить на 3—получим золотники.

2) Обратно: золотники надо множить на 3 и делить на 8,—получим вес казенной меры, 120 зол, умнож. на 3 = 360; 360 : 8 = 45 ф. = 1 п. 05 ф. (8 мер в четверти 1 п. 05 ф. умнож. на 8 = 9 п. в четверти).

Такая же таблица для конопляного семени.

Я должен оговориться, что между натурой и масличностью льняного и конопляного семени нет строгой зависимости; мною натура поставлена в таблицах только потому, что у нас еще до сих пор принимают льняное семя и в особенности конопляное по его натуре, которая может дать возможность приблизительно судить о качестве семени.

Более строгая зависимость существует у подсолнечного семени. Подсолнух встречается разной природы, начиная от 55 до 75 золотников, доходя даже, как исключение, до 80 золотников. Содержание масла колеблется от 24% до 32%. Разница эта обуславливается не только сортом семени, натурой его, но и местом разведения—почвой и климатическими условиями. На практике качество семени определяют по натуре: чем выше натура, тем больше в семени масла и наоборот. Инженер-технолог И. Т. Забицкий дает следующую таблицу зависимости масличности от природы:

Натура зол.	Масличность %	Натура зол.	Масличность %	Натура зол.	Масличность %	Натура зол.	Масличность %
50	24,66	60	26,86	70	29,06	80	31,26
51	24,88	61	27,08	71	29,28	81	31,48
52	25,10	62	27,30	72	29,50	82	31,70
53	25,32	63	27,52	73	29,72	83	31,92
54	25,54	64	27,74	74	29,94	84	32,14
55	25,76	65	27,96	75	30,16	85	32,36
56	25,98	66	28,18	76	30,38	—	—
57	26,20	67	28,40	77	30,60	—	—
58	26,42	68	28,62	78	30,82	—	—
59	26,64	69	28,84	79	31,04	—	—

из которой видно, что повышение масличности растет по 0,220 на золотник.

Таблица И. Т. Зябицкого. Важнейшие соотношения в подсолнечно-масляном производстве.

Натура семенн зол. Содержание ядла в семени нормальной влажности 0/0. Содержание масла в семени нормальной влажности 0/0.			Выхода и содержание протеина в жмыхах при:																																							
			Содержание лузги в рушанке.																																							
			00/0		50/0		100/0		150/0		200/0		25%		30%		350/0		40/0		450/0																					
			и содержание масла в жмыхах.																																							
Выхода в 0/0 от семени нормальной влажности 0/0.			00/0		7%		7,40/0		7,80/0		8,20/0		8,60/0		90/0		9,40/0		9,80/0		10,20/0																					
			Выхода	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.	Выхода.	Качество жмыха.																				
50	49,32	24,66	Масла	22,02	22,41	22,04	21,55	21,16	20,59	19,92	19,16	18,20	17,09																													
—	—	—	Жмыхов	26,70	28,90	32,15	35,78	39,89	44,56	49,93	56,12	63,44	72,00																													
—	—	—	Лузги	49,28	46,49	43,81	40,57	36,95	32,85	28,15	22,72	16,36	8,91																													
55	51,52	25,76	Масла	23,01	23,42	23,04	22,62	22,11	21,52	20,82	20,02	19,02	17,86																													
—	—	—	Жмыхов	27,91	30,20	33,60	37,39	41,68	46,56	52,17	58,64	66,29	75,23																													
—	—	—	Лузги	47,08	44,38	41,36	37,99	34,21	29,92	25,01	19,34	12,69	4,91																													
60	53,72	26,86	Масла	24,00	24,43	24,03	23,60	23,06	22,44	21,72	20,88	19,84	—																													
—	—	—	Жмыхов	29,12	31,51	35,05	39,00	43,48	48,56	54,42	61,16	69,14	—																													
—	—	—	Лузги	44,88	42,06	38,92	35,40	31,46	27,00	21,86	15,96	9,02	—																													
65	55,92	27,96	Масла	24,99	25,44	25,02	24,57	24,01	23,37	22,62	21,75	20,66	—																													
—	—	—	Жмыхов	30,32	32,82	36,00	40,61	45,28	50,57	56,66	63,68	71,99	—																													
—	—	—	Лузги	42,69	39,74	36,48	32,82	28,71	24,96	18,72	12,57	5,35	—																													
70	58,12	29,06	Масла	25,98	26,45	26,01	25,55	24,97	24,30	23,52	22,61	21,11	—																													
—	—	—	Жмыхов	31,53	34,12	37,96	42,23	47,08	52,57	58,91	66,20	75,23	—																													
—	—	—	Лузги	40,49	37,43	34,03	30,22	25,95	21,13	15,57	9,19	—	—																													
75	60,32	30,16	Масла	26,97	24,46	27,00	26,52	25,92	25,22	24,42	23,47	22,22	—																													
—	—	—	Жмыхов	32,74	35,43	39,41	43,84	48,88	54,58	61,15	68,72	77,24	—																													
—	—	—	Лузги	38,29	35,11	31,59	27,64	23,20	18,20	12,43	5,81	—	—																													
80	62,52	31,26	Масла	27,96	28,47	28,00	27,50	26,87	26,15	25,32	24,33	23,22	—																													
—	—	—	Жмыхов	33,95	36,74	40,86	45,45	50,68	56,58	63,40	71,24	80,18	—																													
—	—	—	Лузги	36,09	32,79	29,14	25,05	20,45	15,27	9,28	2,43	—	—																													
85	64,72	32,36	Масла	28,95	29,48	29,00	28,47	27,82	27,08	26,22	25,22	24,22	—																													
—	—	—	Жмыхов	35,16	38,04	42,32	47,07	52,48	58,59	65,65	73,43	82,22	—																													
—	—	—	Лузги	33,89	30,48	27,68	22,46	17,80	12,33	5,63	—	—	—																													
			Содержание протеина около 50		питательность его 59		Содержание протеина около 46 1/2		питательность его 53 1/2		Содержание протеина около 42		питательность его 49 1/2		Содержание протеина около 38		питательность его 46		Содержание протеина около 34 1/2		питательность его 42 1/2		Содержание протеина около 31		питательность его 39 1/2		Содержание протеина около 28		питательность его 37		Содержание протеина около 25 1/4		питательность его 34 3/4		Содержание протеина около 22 1/2		питательность его 32 1/2		Содержание протеина около 20 1/4		питательность его 30 1/4	

Подсолнечное семя, переработанное на заводе, дает в результате масло, жмыхи и лузгу. При отвеивании лузги часть ядра, так-называемый перенос, нормально от  $\frac{1}{2}\%$  до  $1\%$  от веса лузги, уносится вместе с лузгой (чем семя выше натурой, тем оно мельче и тем труднее оно обрушивается на рушилных приборах).

Остальное количество ядра вместе с известным количеством лузги, так называемая рушанка, поступаеет в работу. Лозунги оставляют в рушанке приблизительно около  $10\%$ , при меньшем ее содержании наблюдается, уменьшение выхода масла, как будто лузга служит дренажем, облегчающим выделение масла. По опытам установлено, что с увеличением содержания лузги в рушанке  $\%$  масла в жмыхах тоже увеличивается: существует как бы определенный optimum, переходить который не следует.

В довоенное время некоторыми биржевыми комитетами были установлены торговые правила при покупке и сдаче подсолнуха. Так, Ростовский-на-Дону Биржевой Комитет руководствовался следующим: „Качество подсолнечных масличных семян определяется в золотниках взвешиванием на рижской пурке. Средним нормальным качеством считается от 68 до 70 золотников натуре, при  $2\%$  земли и посторонних примесей, при чем допускается не более  $2\%$  примеси межеумка (среднее между грызовыми и масличными семенами). Доплата и скидка производятся по следующему расчету: за каждый золотник и пуд: 1 копейка, если цена за пуд 75 копеек,  $1\frac{1}{2}$  копейки при цене от 75 коп. до 1 рубля и 2 копейки при цене выше 1 рубля. За  $\frac{1}{2}$  золотника натуре и  $\frac{1}{2}\%$  земли продавец не доплачивает и примесь межеумка и грызового выше  $2\%$  имеет половинную стоимость“.

## **Б. Масло-экстракционное производство.**

Несмотря на то, что патент на способ добывания растительных жиров при помощи растворителей (экстракция) был выдан в Англии французу Дейссу в 1856 году, до последнего времени этот способ не нашел широкого применения. Вначале на экстракционный способ добывания масла возлагались большие надежды, ибо представлялась возможность при меньших материальных затратах, чем при прессовании, извлекать из семян почти весь содержащийся в них жир, но эти надежды не оправдались. Причиной этому служили как самый процесс экстракции, который был мало изучен, экстракционные аппараты имели большие дефекты, так и применявшийся растворитель (сначала сероуглерод, затем бензин) не удовлетворял своему назначению. Масло и жмыхи (экстракционная мука) были неудовлетворительного качества благодаря запаху, остававшемуся в них от растворителя. Это обстоятельство сразу вызвало резко отрицательное отношение к экстракционному способу, и в течение слишком сорока лет, с улучшением техники производства, экстракционному способу приходилось бороться с создавшимся предубеждением против него. В настоящее время, как известно, господствующим способом добывания масла является способ прессования, но он имеет один существенный недостаток. При прессовании нельзя сполна извлечь все масло из семян, до  $5\%$  масла всегда остается в жмыхах, тогда как экстракционный способ дает возможность почти сполна извлечь все масло, содержащееся в семенах. Конечно, внимание техников было направлено на его усовершенствование и после целого ряда улучшений, как в самом способе экстрагирования, в конструкции экстракционных аппаратов, так, главным образом, в применении, наряду с бензином и петролейным эфиром (канадолом) негорючих растворителей „три“ и „тетра“, как сокращенно называют трихлорэтилен и тетрачлормэтан, для экстракции



масла,—все эти факторы послужили к тому, что в настоящее время техника экстракционного способа достигла весьма высокого совершенства. С применением способа „дезодорации“ явилась возможность получить масла, совершенно лишенные запаха и вкуса. Главным образом экстракционный способ дает возможность получать в настоящее время экстракционную муку, лишенную всякого постороннего запаха и вкуса, представляющую вполне безукоризненный кормовой материал.

Прежде всего я скажу о самом процессе экстракции, на чем он обосновывается, а также о тех методах, которыми пользуются при экстракции в заводском масштабе. В основе процесса экстракции лежат явления осмоса. Масло в растительной клетке заключено в клеточной оболочке, через которую проникает растворитель, или, как говорят, диффундирует в масло, и обратно—масло из клеток диффундирует в растворитель. Этот процесс прохождения жидкости через перепонку (Грэм) будет продолжаться до тех пор, пока не установится известное равновесие между содержанием жира внутри и вне клетки, пока не получатся по обеим ее сторонам растворы одинаковой концентрации. Если теперь слить раствор жира и налить вновь чистый растворитель, диффундирование жира из клетки будет продолжаться. Сменяя несколько раз растворитель, можно извлечь почти весь жир. На этом основан метод выщелачивания жира. Если при прессовании одной из задач является возможно лучшее измельчение прессуемого материала, чтоб тем самым разрушить клеточную оболочку и дать свободный выход маслу, при экстракционном способе семя грубо измельчается главным образом лишь для облегчения проникновения растворителя. При экстракции масляных семян в заводских условиях, извлечение масла не бывает полным. Всегда остается от  $\frac{1}{2}\%$  до  $1\%$  жира в экстракционной муке. Извлечение масла сполна значительно удорожает производство, а потому этот процесс не доводится до конца, к тому же требование, предъявляемое рынком к экстракционной муке, как кормовому материалу, допускает в нем  $2\%$  жира, согласно указаний зоотехники.

Добывание жиров экстракцией слагается из следующих операций:

1) Предварительное измельчение масличных семян и нагревание мязги до  $75^{\circ}$  С.

2) Собственно экстракция, состоящая в процессе диффузии и одновременно выщелачивании масла из мязги растворителем.

3) Отделение масла от растворителя, т.-е. его отгонка, и удаление растворителя из экстракционной муки.

4) Подсушка муки и раффинирование (дезодорация) полученного масла.

Способ экстракции распадается: на способ, известный под названием „метод вытеснения“, который представляет собою простое выщелачивание сырого материала до полного истощения в одном аппарате, и способ методического или систематического выщелачивания. В последнем случае растворитель циркулирует не в одном аппарате, а проходит через целую систему таких аппаратов и на своем пути последовательно обогащается жиром. Здесь идет непрерывное экстрагирование на принципе „противотока“, т.-е. наименее насыщенный раствор приходит во взаимодействие с наиболее обезжиренным веществом, ибо последние остатки масла легче всего могут раствориться именно в растворителе, вовсе не содержащем жира, и наиболее насыщенный жировой раствор приходит в соприкосновение со свежим экстрагируемым материалом, т.-е. содержащим наибольшее количество жира. Относительно направления, в котором совершается приток растворителя при непрерывном экстрагировании находится в зависимости от удельного веса растворителя. Если его удельный вес легче масла, то

он поступает сверху, а если тяжелее, то снизу. Каким из этих двух способов наиболее выгодно пользоваться в заводском масштабе, какому способу отдать предпочтение, на практике это решается в зависимости от размеров производства. У нас в России обыкновенно ставят аппараты небольшие Merz'a, потому, что ими пользуются, главным образом, для экстракции обрезков салфеток. Аппараты же непрерывно действующие Wegelin и Hübner я встретил только на одном заводе в Саратове—бывш. Шумилова.

В аппаратах первого типа, работающих по способу вытеснения, приток свежего растворителя и спускание обогащенного жиром раствора происходит автоматически и относительно непрерывно, подобно тому, как идет экстракция на аппарате Сокслета. Здесь экстрагируемый материал постоянно приходит в соприкосновение со свежим растворителем, и первоначальная максимальная концентрация жирового раствора последовательно понижается. Недостатком этого способа является то, что жировой раствор получается жидким, ибо требует большее количество растворителя. Уббелоде указывает, что в однокорпусном аппарате с большим трудом удается получить лишь 20%-ные растворы, тогда как на 4-батарейном экстракторе, непрерывно действующем, легко получаются растворы, содержащие до 60% масла.

С другой стороны, достоинство первого способа состоит в том, что экстракция идет быстро в виду того, что постоянно поступает свежий растворитель. При большом производстве, безусловно надо ставить непрерывно действующие батарейные аппараты.

Аппараты, работающие по способу вытеснения, отличаются сравнительно меньшими размерами и меньшей производительностью; они требуют большого расхода растворителя и топлива на его отгонку. Аппараты же второго типа обладают большей производительностью, в них расход растворителя и топлива доведен до минимума. Они много экономнее.

Что же касается способа удаления остатков растворителя из экстрагируемого материала, то здесь применяется водяной пар, при отгонке растворителя из масла пользуются глухим паром, для удаления же растворителя из экстракционной муки—голым паром. Обязательно необходимо, чтобы пар был совершенно сухой; с этой целью, до выпуска его в экстрактор, его нагревают до сравнительно высокой температуры, несколько ниже 160° С. При несоблюдении этого условия, часть пара конденсируется, что делает почти невозможной полную регенерацию растворителя и ведет к клейстеризации экстракционной муки.

Все экстракционные аппараты состоят из следующих частей: экстрактора, в который загружается сырой материал, дистиллятора, где происходит отгонка растворителя из масла, и конденсатора, служащего для конденсации паров растворителя.

Я опишу аппарат Merz'a. Здесь растворитель поступает из запасного резервуара в экстрактор, пропитывает обрабатываемый материал и, поднявшись выше сифонной трубки, переходит по ней в служащую дистиллятором нижнюю часть экстрактора, которая отделена от собственно экстрактора перегородкой. Выделяемые здесь пары растворителя проходят кверху между стенками аппарата, нагревают экстрактор, в котором находится экстрагируемый материал, и, встречая вверху змейку холодильника, отчасти сгущаются и падают обратно на экстрагируемый материал. Когда уровень растворителя поднимается выше сифона, он опять переливается в дистиллятор. Несгустившиеся от змейки пары растворителя переходят по трубе в конденсатор. Там они окончательно сгущаются, и растворитель спускается в запасный резервуар.

Таким образом, процесс идет непрерывно, по принципу аппарата Сокслета, при чем время от времени приходится пополнять из запасного резер-

вуара постепенно испаряющийся в экстракторе запас растворителя. Когда экстракция доведена до конца, с помощью крана жидкость из экстрактора спускается в дистиллятор. Прекращают приток холодной воды в змейку, и тогда все пары растворителя поступают в конденсатор, где сгущаются в жидкость и переливаются в запасный резервуар. В конце концов масло и экстрагируемый материал прогреваются прямым паром и окончательно освобождаются от остатков растворителя. По данным Merz'a потеря бензина в его аппарате составляет от 0,25% до 0,5% относительно экстрагируемого материала.

Очень важным преимуществом аппарата Merz'a, сравнительно с другими аппаратами того же типа, является употребление сифонной трубки, при помощи которой жидкость в экстракторе поддерживается на определенном уровне, что весьма важно, ибо весь материал в течение всего процесса экстрагирования погружен в растворитель.

Процесс работы на непрерывно-действующих аппаратах несколько иной. Они представляют собою батарею экстракторов, не менее четырех, соединенных между собою посредством труб. Эти аппараты напоминают собою непрерывно-действующие аппараты для очистки посредством угля вина. В современной химической технике, построенные на принципе „противотока“ аппараты находят широкое применение в самых разнообразных ее областях.

Экстракторы, в зависимости от свойств перерабатываемого материала, делаются различной величины, но считается более практичным применять экстракторы небольших размеров: 50—60 пудов своей емкости. Экстрагируемый материал помещается не прямо на дно, а на решетку, или сетку, покрытую сукном; делается даже несколько сеток, так что экстрагируемый материал помещается как бы слоями в экстракторе. Самое важное условие при экстракции—чтобы загружаемый сырой материал был бы равномерно по всей массе нагрет до 75°C, что делается в особых жаровнях; на это приходится обращать самое строгое внимание, ибо от этого зависит вся успешность работы.

Схема работы на батарейных аппаратах Wegelin и Hübner такова. Батарея состоит из четырех железных экстракторов, при чем если применяется для экстракции четыреххлористый углерод, или другие аналогичные растворители, внутренняя поверхность экстрактора обкладывается свинцом. Экстракторы загружаются подогретой мукой. Свежий растворитель пускается в дальнейшем в тот экстрактор, который дольше всех был в работе, где мука наиболее обезжирена. Затем растворитель, переходя постепенно, например: из 1-го на 2-й, а из 2-го в 3-й экстрактор, в своем пути обогащается маслом и оттуда поступает в дистиллятор. А 4-й в это время, совершенно готовый, разгружается и затем вновь нагружается свежей мукой. Когда 4-й экстрактор наполнен, его герметически закрывают и выкачивают воздушным насосом воздух, доведя разрежение до 500 мм.

Вследствие полученного разрежения, растворитель из 3-го экстрактора устремится в 4-й, а его место займет растворитель из 2-го, а во втором— из 1-го экстрактора. Получается таким родом непрерывный ток растворителя через экстракторы. 1-й экстрактор к этому моменту уже обезжирен, и доступ свежего растворителя к нему закрыт. Когда 4-й экстрактор наполнится на половину своего объема и соответственно с этим 1-й экстрактор на половину опорожнится от жидкости, в батарее к этому моменту обыкновенно наступает равновесие, в силу чего всасывание 4-м экстрактором прекращается. Тогда пускают в 1-й экстрактор прямой пар и поддерживают в нем давление в 5—6 фунтов до тех пор, пока весь растворитель не будет вытеснен из 1-го экстрактора. После этого его выключают, соединяют с холодильником и начинают пропаривать экстракционную муку пря-

мым паром. Пропаривание продолжается от 1 часа до  $1\frac{1}{2}$ . Затем он разгружается. Экстракционная мука, благодаря пропариванию, получается компактной массой, содержащей в себе влаги до 25%. Путем подсушивания на сушилках содержание влаги в муке доводится до 10%, при чем если мука получается комистая, она измельчается на особых аппаратах.

Насыщенный жировой раствор из свежее загруженного (4-го) экстрактора поступает в дистиллятор, который представляет собою перегонный куб, имеющий у дна змеевик для глухого пара и такой же для прямого пара. В дистилляторе из раствора глухим паром отгоняется растворитель, а полученное масло пропаривается прямым паром для удаления запаха растворителя. В дальнейшем масло подвергается рафинировке путем дезодорации или другими способами. Я уже указывал, что на последних аппаратах жировой раствор получается более концентрированным, чем на первых аппаратах: до 60% вместо 20%.

Потому-то последний метод экстракции выгоднее первого, так как при нем требуется гораздо меньше пара, чем при первом. Относительно расхода пара в масло-экстракционном производстве можно найти исчерпывающие данные в статье инженера-технолога С. М. Геллерштейна (В. Ж. В.— 1906 года). Он указывает, что суточный расход пара в масло-экстракционном заводе, производительностью 1200 пудов в сутки, при двух батареях экстракторов, по 4 экстрактора в каждой, выражается в 20.000 kg.

Переводя это количество пара на топливо, например на нефть (1 kg нефти дает полезного пара, за вычетом расхода на форсунки около 10 kg), мы получаем 2000 kg, или 125 пудов нефти.

Как ни совершенны современные экстракционные аппараты и хорошо разработаны рассмотренные выше способы экстракции и регенерации растворителя, тем не менее потеря его хотя и может быть доведена до известного минимума, но не устранена совсем. Теоретически почти все экстракционные аппараты должны работать с одним и тем же количеством растворителя; на практике же всегда неизбежны потери, зависящие от неполной непроницаемости аппаратов, неполной конденсации паров. В хороших экстракторах потеря растворителя может быть доведена до 0,5% и ниже. Полная отгонка растворителя из экстрагируемого материала и полная конденсация его паров представляет особые трудности при употреблении таких растворителей, которые, подобно бензину, не представляют одного определенного химического соединения, а являются смесью отдельных жидкостей, имеющих различные температуры кипения. Работы с растворителем „три“ и „тетра“ значительно облегчаются именно благодаря тому, что эти соединения имеют постоянную температуру кипения. Для наиболее успешного и выгодного ведения экстракции масла необходимо, чтобы растворитель обладал вполне определенными свойствами, а именно:

1) Растворитель должен легко и быстро извлекать содержащееся в семени масло и совершенно не растворять других составных частей семени.

2) В условиях экстракции растворитель должен оставаться вполне химически индифферентным по отношению к маслу и экстракционной муке, т.-е. не должен вступать с ними в какие-либо реакции и изменять их состав и свойства, или оставлять в них после своего удаления какие-либо посторонние примеси; равным образом он не должен оказывать разрушающего действия на аппараты.

3) При удалении из масла и остатков, растворитель должен нацело перегоняться и конденсироваться без остатка и разложения, не сообщая экстрагируемому материалу никакого запаха.

4) Растворитель и его пары должны быть безопасны в отношении воспламеняемости и взрывчатости и не должны оказывать вредного влияния на здоровье рабочих.

В настоящее время не существует такого растворителя, который удовлетворял бы всем этим требованиям, но некоторые растворители в большей или меньшей степени удовлетворяют главнейшим из этих требований.

Кроме того, очень важно с экономической точки зрения, чтоб растворитель был не слишком дорог. Я опишу некоторых растворителей, применяющихся в настоящее время при экстракции масел.

Первым, по времени, был применен для экстракции—сероуглерод. позднее—нефтяные дистилляты, а в настоящее время, благодаря быстрому развитию химической промышленности, применяется целый ряд новых растворителей: „три“, „тетра“ и пр., оказавшихся более выгодными в сравнении с первыми.

Хотя сероуглерод был открыт давно (1796 г.), но техническое его получение в больших размерах началось только со второй половины прошлого столетия. Он и был применен Дейссом для экстракции масел. С этого времени и начинается быстрое развитие производства сероуглерода. В настоящее время этот продукт получается при действии паров серы на раскаленный уголь. Образующийся при этом сероуглерод содержит от 6 до 10% серы, сероводород и некоторые органические сернистые соединения, благодаря которым и получается неприятный запах сероуглерода. Для его очистки применяют—промывку известковой водою с последующей перегонкой в присутствии 1% какого-нибудь жирного масла и некоторого количества раствора свинцового сахара.

Сырой сероуглерод представляет желтоватую жидкость, уд. веса 1,293. Очищенный сероуглерод—бесцветен, прозрачен, легкоподвижен, нейтрален, обладает эфирным запахом, напоминающим запах хлороформа. Он имеет удельный вес при  $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$  1,2922 и кипит при  $46^{\circ}$  С.

Сероуглерод горюч и представляет легко воспламеняющуюся жидкость. Достаточно поднести какой-нибудь нагретый предмет (напр. проволоку) к поверхности сероуглерода, чтобы пары его тотчас же воспламенились. Пары его с воздухом образуют сильно взрывчатую смесь. Вообще сероуглерод считается одним из наиболее огнеопасных веществ. Под влиянием света он разлагается с выделением серы, при чем вновь окрашивается в желтый цвет и приобретает вновь неприятный запах сырого продукта. Для экстракции должен применяться самый чистый сероуглерод, ибо жиры обладают способностью поглощать все содержащиеся в нем вонючие примеси, при чем этот запах чрезвычайно трудно из них удалить.

Сероуглерод и его пары ядовиты, вредно действуют на организм рабочего, вызывая половую импотенцию. Это обстоятельство послужило к массовому уходу рабочих с масло-экстракционных заводов в Америке, когда впервые сероуглерод был применен для экстракции, и благодаря несовершенству экстракционных аппаратов, пары которого проникали в заводское помещение.

Качественными реакциями на чистоту сероуглерода могут служить:

1. Испаряя 50 см<sup>3</sup> сероуглерода, получается осадок серы (ее должно быть только следы).

2. Проба на сероводород. Он взбалтывается с углекислым свинцом, который в присутствии  $H_2S$  окрашивается в темный цвет.

3. Для определения растворенной в сероуглероде серы, последний взбалтывается с небольшим количеством металлической ртути; если есть сера, то ртуть окрашивается в черный цвет.

4. Присутствие свободных кислот (серной или сернистой) определяется лакмусом. Хороший сероуглерод должен быть совершенно нейтрален.

Бензин не представляет собою определенного химического типа, он представляет собою смесь различных углеводородов, получаемых при пере-

гонке нефти и имеющих температуру кипения не выше 150°C. Существуют различные названия его: канодоль, нетролейный эфир, газолин и пр., в зависимости от температуры кипения первых фракций из нефти; по своей температуре кипения и удельному весу бензин подразделяется:

	Удельный вес.	Высшая температура кипения.	Главное применение.
Легкий . . . . .	0,64 — 0,67	85°	Для освещения.
Средний . . . . .	0,675 — 0,72	100°	Для двигателей.
Тяжелый . . . . .	0,725 — 0,75	120°	Как растворитель.

Группа легких фракций, кипящих при 80°, называется петролейным эфиром. При перегонке первой фракции нефти, кипящей до 150°, получается так называемый „сырой бензин“, который, однако, содержит значительное количество продуктов, кипящих выше 150°C. „Сырой“ бензин подвергается фракционированной перегонке и очистке крепкой серной кислотой и раствором едкого натра. При перегонке отдельные фракции отбираются по температурам кипения и по величине их удельного веса. В продаже бензин сортируется и квалифицируется по своему удельному весу, между тем как для экстракции масел очень важно иметь бензин, кипящий в возможно узких пределах, более или менее однородный, ибо присутствие в бензине высококипящих составных частей сильно затрудняет дальнейшую очистку масел. В этом отношении бензин всегда будет уступать растворителям, представляющим определенное химическое соединение, так как последние обладают определенной, постоянной температурой кипения.

Состав бензина, как известно, зависит от состава сырой нефти, из которой он получен; например: бензин Нобеля дает при фракционной перегонке в пределах температуры от 60° до 100° отгона до 94% своего веса, а остальное кипит при значительно высшей температуре от 100° до 140°; грозненский бензин в пределах той же температуры дает отгона только 60%, а остальные 40% кипят выше 100°C. Конечно, последний совершенно непригоден для экстракции.

Бензин представляет собою легкоподвижную, бесцветную, летучую жидкость своеобразного запаха, обладающего громадной растворяющей способностью масел (за исключением касторового масла). Одним из крупных недостатков бензина является его чрезвычайно легкая воспламеняемость и его способность давать с воздухом взрывчатую смесь, при содержании бензина в воздухе—2,5%.

В химическом отношении бензин является веществом индифферентным по отношению к кислотам, щелочам и металлам.

Качественные реакции на его чистоту следующие:

1. При выпаривании фракции кипящей ниже 100° (удельн. вес 0,71) не должно получаться какого-либо осадка.

2. Он должен быть совершенно бесцветен.

3. Не должен на бумаге давать жирного пятна.

4. 10 ссм бензина взбалтывают с 5 ссм H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (удельн. вес 1,53) в течение трех минут, смесь не должна окрашиваться в желто-коричневый цвет.

5. 300 ссм бензина смешивается с 10 ссм нейтральной лакмусовой настойки и взбалтывается в течение трех минут. Смесь не должна окрашиваться в красный цвет.

Четыреххлористый углерод (тетрахлормэтан) получается при хлорировании мэтана, при действии хлора на сероуглерод, при взаимодей-

ствии сероуглерода и хлористой серы. Для очистки четыреххлористого углерода его обрабатывают щелочью и затем перегоняют. Он представляет собою летучую, бесцветную, тяжелую жидкость нейтральной реакции, напоминающую по запаху хлороформ. Удельный вес  $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}\text{C}} = 1,6913$ , температура кипения  $76^{\circ}\text{C}$ .

Он не горюч и не взрывчат. В этом его громадные преимущества в сравнении с бензином и сероуглеродом.

По своей способности растворять жиры четыреххлористый углерод не уступает бензину и сероуглероду.

Его недостатком является раз'едающее действие на стенки аппаратов, так как в присутствии воды происходит разложение четыреххлористого углерода с образованием соляной кислоты, почему приходится аппараты лудить или покрывать свинцом.

Для испытания на чистоту служат реакции:

- 1) При испарении 50 ест его, не должно получаться никакого осадка.
- 2) При взбалтывании с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не должны окрашиваться в желтый или коричневый цвет.
- 3) С азотно-кислым серебром не должен давать мути.
- 4) Чтобы обнаружить присутствие свободного хлора, жидкость взбалтывается с иодистым калием, при чем раствор не должен окрашиваться в фиолетовый цвет.

Четыреххлористый углерод в технике называют сокращенно „тетра“ подобно тому, как

Трихлорэтилен называется сокращенно „три“. Последний по своим свойствам очень близко подходит к четыреххлористому углероду и относится к негорючим и невзрывчатым растворителям и прекрасно растворяет масло. Главным препятствием введения названных растворителей для экстракции масел служила их относительно высокая стоимость, но за последнее время благодаря успехам электро-химической промышленности электролизу поваренной соли—цены их на рынке значительно понизились. Другие растворители, как-то: бензол, ацетон, хлороформ и серный эфир, не нашли применения в технике экстракций. Бензол представляет легко подвижную, бесцветную жидкость с точкой кипения  $79,8^{\circ}$  удельного веса при  $0^{\circ}$ —0,899. Легко воспламеняется. Ацетон, в отличие от остальных жировых растворителей, легко смешивается с водою. Хлороформ—бесцветная жидкость удельный вес при  $15^{\circ}$ —1,502, кипит при  $62,5^{\circ}\text{C}$ . Применяется при исследовании жиров.

Серный эфир, жидкость удельный вес 0,7285, кипит при  $35^{\circ}\text{C}$ . Он горюч и весьма огнеопасен, пары взрывают. Нашел широкое применение при анализе жиров и масел, употребляется в лаборатории при экстракции в аппарате Сокслета.

Исходя из тех соображений, что задача маслобойщика состоит в возможно полном извлечении масла из семян, нужно считать, что в этом отношении экстракционный метод является самым совершенным. В способе прессования в жмыхах всегда остается, в зависимости от качества семян и постановки работы на заводе, от 6 до  $10\%$  масла, тогда как при экстракции остаток масла в экстракционной муке может быть доведен до  $0,5$ — $1\%$ . Приведенная ниже таблица дает возможность судить о количестве извлекаемого масла из семени путем прессования, при  $10\%$  масла в среднем в жмыхах.

Таблица содержания масла в семени, его выходов и потери при прессовании.

Название масличных.	Содержание масла в %	Средние выходы в %		Потери масла в % от со- держания его в семени.
		от семени	от содержан. масла.	
Льняное семя . . . . .	34—36	28	75	25
Конопляное семя . . . . .	30—35	25	76	24
Подсолнечное семя . . . . .	29—34	23	74	26
Рыжик . . . . .	28—30	21	81	28
Сурепное семя . . . . .	39—42	33	82	18
Рициновое семя . . . . .	45—55	45	90	10
Сезамовос . . . . .	51—53	47	90	10
Соя . . . . .	17—19	10	55	45
Хлопковое семя . . . . .	23—25	17	67	33
Копра . . . . .	64—66	61	94	6
Виноградные зерна . . . . .	16—18	8	47	53

Как видно из таблицы, потери масла при прессовании достигают различной величины, до 53% от содержания масла в семени. А потому в таких случаях единственным рациональным способом получения масла может служить только экстракционный способ. В настоящее время, благодаря значительным успехам, которые достигнуты в конструкции экстракционных аппаратов, благодаря применению растворителей „три“ и „тетра“, совершенно безопасных в пожарном отношении (их пары даже сами тушат огонь), и применению „дезодорации“ для устранения запаха растворителей,—экстракционные масла получают безупречного качества, и экстракционный способ добывания растительных масел должен занять подобающее ему место. Единственным препятствием введения его у нас в России может служить только отсутствие на заводах научно-образованного технического персонала.



## ГЛАВА VI.

### Очистка жиров и масел.

Добываемые различными способами—прессованием или экстракцией, жиры и масла никогда не бывают химически чистыми, а всегда содержат в себе различные примеси, которые по своему происхождению бывают присущи самим семенам, как-то: белковые вещества, красящие или пахучие вещества, или являются продуктами разложения жиров при их хранении, или механически увлекаются при самом процессе работы добывания масла. Между тем для многих производств жиры должны удовлетворять известным требованиям. Например, пищевые жиры требуют самой тщательной очистки, или должны быть совершенно нейтральны, лишены всякого постороннего запаха и пр. Для производства олифы и лаков—масла должны быть совершенно чистыми от отстоя, совершенно прозрачными и не давать при нагревании какого-либо осадка. Для освещения они должны быть совершенно лишены смолистых веществ, слизи, так как эти вещества во время горения засоряют поры светильни и тем уменьшают ее всасывающую способность. В мыловарении ценятся жиры светлые и без запаха, для парфюмерии идут жиры совершенно чистые и без запаха, способные долго сохраняться без разложения. Смазочные масла в свою очередь должны быть лишены продуктов осмоления, всяких механических примесей и свободных жирных кислот. Таковы различные требования, предъявляемые к жирам и маслам, как сырью, идущему в дальнейшую переработку в различных производствах жировой индустрии.

Примеси, встречающиеся в маслах, могут быть разделены на три порядка:

1) Механические примеси, нерастворимые в жирах; сюда относятся всякие взвешенные вещества, встречающиеся в маслах, как то: оболочки растительных клеток, свернувшиеся от нагревания белковые вещества, пыль, грязь.

2) Вещества эмульсированные в жирах; сюда относятся: водные растворы белковых веществ, камедей, слизистых веществ, растворы мыла и углекислых щелочей.

3) Вещества растворимые в жирах. Сюда относятся красящие, пахучие вещества и пр.

Для очищения жиров применяются весьма различные способы, в зависимости от тех требований, которые предъявляются к жиру. Многие из применяемых методов очистки стремятся удалить в каждом отдельном случае вполне определенные примеси, понижающие качества получаемого конечного продукта переработки жира. Эти методы очень разнообразны, их существует бесконечное число, трудно их все указать. Они зависят также от свойств самого жира, подвергаемого очистке: например, один

метод очистки пригоден для одного жира, а для другого—нет; температура, время очистки различными реактивами варьируются в больших пределах для различных масел, а потому, прибегая к тому или иному способу очистки, приходится сначала лабораторно установить метод очистки. Суммарно их можно разделить на физические и химические методы. К физическим относят: отстаивание, фильтрацию, нагревание, промывание, дезодорирование и проч.

К химическим—окисление, восстановление, нейтрализацию, осаждение и разрушение примесей действием серной кислоты, беление масел различными реактивами.

Neftier подразделяет все методы на следующие 7 главнейших групп:

- 1) Методы для удаления механических примесей,
- 2) „ для удаления растворенных белковых веществ, смол, растительной слизи,
- 3) для удаления свободных жирных кислот (нейтрализация),
- 4) для удаления красящих веществ (отбелка),
- 5) для удаления пахучих веществ (дезодорация),
- 6) Методы, служащие для улучшения вкуса, увеличения стойкости продукта и прочее.
- 7) Методы, повышающие температуру плавления или понижающие температуру застывания.

Для удаления механических, взвешенных частиц, находящихся в масле, применяется отстаивание масла в чанах, или фильтрование через фильтр пресса, о чем я уже говорил. Отстаивание жидких растительных масел ведется в чанах при обыкновенной температуре, или немного выше, а животных твердых жиров—при нагревании до 45—50° С.

Отстаивание масла способствует не только выделению взвешенных частиц, но и разложению эмульсий, которые образуются при очистке масла химическими реактивами. Нужно отметить, что образование эмульсий почти всегда сопряжено с химическими способами очистки, а иногда эмульсии получаются настолько прочными, что приходится прибегать к посторонним веществам, чтоб ее уничтожить; такими средствами может служить—прибавление поваренной соли, которая, растворяясь в воде, увеличивает ее удельный вес и тем способствует распаду эмульсий. Рекомендуется для разрушения эмульсированного жира—перемешивание его с серной кислотой, крепостью 30—40° Б (5—10%), которую потом надо отмыть.

A. Rost рекомендует употреблять для уничтожения эмульсии формальдегид до 3%. Образование эмульсий при очистке масла большое зло, с которым трудно бороться и они делают много хлопот техническому персоналу, наблюдающему за очисткой масла.

Отстаивание ведется в железных чанах, снабженных кранами на различном уровне высоты чана для спуска осветленного масла. Обладающие большим удельным весом и более крупные примеси выпадают в осадок на дно быстрее, чем более мелкие и легкие, которые иногда собираются на поверхности масла, образуя пену. В таких случаях прибавляют какие-нибудь порошкообразные индифферентные вещества, которые обладают способностью обволакиваться примесью и тем самым увлекают их на дно чана. Такими средствами, ускоряющими процесс осветления, могут служить инфузорная земля (кизельгур), боксит и проч.

О фильтрации масла посредством фильтрпрессов я говорил в маслобойном производстве. Это—лучший способ очистки масел от взвешенных, механических примесей. Он гораздо быстрее, чем отстаивание, и качество масла получается лучше, ибо при отстаивании масло долгое время находится при высокой температуре, а последняя способствует более быстрому прогорканию—разложению жира. На практике часто встречаются случаи,

когда приходится отделять, кроме твердых взвешенных частиц, воду, находящуюся в жире в мелко раздробленном состоянии, а именно — после рафинирования следует всегда промывка масла водою, тогда в качестве фильтрующего материала берут вещества, способные впитывать воду, например: лен, пакля, хлопок. При чем содержащее воду масло поступает в особый фильтр по направлению снизу вверх, а не наоборот, тогда вода, будучи удельно тяжелее масла, всегда остается в нижних частях фильтра и впитывается фильтровальной массой. Промывание жиров водою имеет целью отмыть растворимые в воде вещества, и применяется не только после рафинирования, но и непосредственно к сырцу.

С этой целью жир загружается в особый чан, приливается горячая вода около 10% и пускается прямой пар, который плавит жир, если он твердый, и перемешивает его с водою. Перемешивание паром продолжается около часу, затем дают жиру отстояться. Иногда требуется высушивание жира или масла, чтобы сделать его более стойким при хранении. Тогда помещают его в котел, снабженный паровой рубашкой, нагревают до 100° С и все время пропускают через расплавленный жир ток углекислоты, которая механически увлекает с собою содержащуюся в жире влагу.

Кроме удаления механических примесей, жиры и масла подвергаются химической очистке, которая называется рафинированием. Цель ее очистить масло от белковых веществ, присутствие которых, как я уже говорил, является главной причиной их прогоркания. Белковые вещества удаляются двояко: просто нагреванием масла, где они выпадают в осадок и удаляются фильтрованием, или они разрушаются воздействием концентрированных минеральных кислот, главным образом серной кислоты. При нагревании белковые вещества образуют хлопьевидный осадок, который удаляется. Этот процесс называется коагуляцией. Если быстро нагреть льняное масло до 250° С, то наблюдается помутнение, а при охлаждении масла образуется осадок. Но на практике этот способ редко применяется, так как всякое излишнее повышение температуры плохо влияет на качество масла, а обыкновенно прибегают к очистке масла серной кислотой, где серная кислота не только обугливает белковые и т. п. вещества, но и отнимает воду. При прибавлении серной кислоты происходит выделение черных хлопьев, постепенно оседающих на дно, при чем само масло значительно осветляется.

Пользоваться серной кислотой надо осторожно. Излишне взятое количество, продолжительное нагревание или перемешивание могут оказать неблагоприятное действие на масло: оно может подвергаться разложению, так-называемому кислому расщеплению. Операцию очистки ведут в железных, выложенных рольным свинцом, чанах, или деревянных, покрытых кислотоупорным лаком; количество взятой кислоты не должно превышать 1% от веса жира, при концентрации ее в 66° Б. Кислота должна вливаться медленно, тонкой струею, при сильном перемешивании ее с маслом. Последнее ведут посредством продувки воздуха компрессором. Чтобы не ослабить действие серной кислоты, воздух должен быть сухой. Относительно температуры, при которой ведется очистка масла, нужно сказать, что чем ниже температура, тем лучше идет очистка. При высокой температуре серная кислота очень энергично действует на жир и разрушает его. Если приходится для твердых жиров температуру держать выше точки плавления очищаемого жира, тогда сокращают время обработки. Обыкновенно ведут перемешивание около одного часа, считая время с начала приливания кислоты. Здесь приходится руководствоваться теми изменениями, которые наблюдаются с маслом. Оно сначала зеленеет, а затем темнеет и начинают выделяться довольно обильные хлопья. Когда они легко начнут отделяться от масла (берется проба на стекло), перемешивание прекращают и дают маслу отстояться не менее

2-х—3 часов. Затем отстой спускают, а масло переводят в другой чан, где оно промывается горячей водою, которой берут не менее  $\frac{1}{3}$  от веса жира. При этом вся масса энергично перемешивается струею воздуха из компрессора и нагревается до  $100^{\circ}\text{C}$ . Перемешивание воздухом продолжается недолго, 10—15 минут. Затем масло отстаивается, и если только оно показывает кислую реакцию, то операцию промывки водою повторяют несколько раз, чтобы масло совершенно освободить от кислоты. Нужно сказать, что для каждого сорта масла требуется различное количество кислоты и время очистки; это устанавливается предварительными опытами в лаборатории.

Метод нейтрализации — очистки масел едкими щелочами — служит для нейтрализации свободных жирных кислот, которые ими омыляются. Образовавшееся мыло, выпадая в виде хлопьевидного осадка, вместе с тем увлекает с собою другие примеси масла — красящие, белковые и слизистые вещества чисто механически и таким образом способствует общему осветлению масла. Следовательно, при щелочной рафинации, наряду с удалением примесей, происходит также и нейтрализация жирных кислот. При работе с щелочами является только опасность, чтобы и самый жир не мог подвергнуться омылению, особенно если обработка ведется при нагревании, а потому приходится очень осторожно и умело пользоваться этим способом. Обработанные щелочью жиры совершенно не содержат свободных жирных кислот. В особенности важна очистка едкой щелочью хлопкового масла, где из темно-бурого, сырого хлопкового масла получается, после обработки его едкой щелочью, светло-желтое масло, идущее, как пищевой продукт, для консервов. Обыкновенно очистка щелочами ведется следующим образом. Сначала в лаборатории определяется кислотность очищаемого масла, и по общей формуле  $0,0014 \cdot A \cdot K$ , где  $A$  = количество масла в килограммах, взятого для очистки,  $K$  — найденное кислотное число, показывающее какое количество щелочи надо взять для нейтрализации свободных жирных кислот. Берут, обыкновенно, на 3—5% больше. Во время прибавления щелочи, масло энергично перемешивается и подогревается до  $60—70^{\circ}\text{C}$ . Затем дают отстояться, и масло фильтруется через фильтрпресс. Концентрация щелочи берется в  $30^{\circ}$  Боме, и перемешивание продолжается около часа. Для очистки хлопкового масла несколько меняют этот способ. Берут щелочь в избытке, концентрацией в  $9—10^{\circ}$  Боме, 5—6% к весу взятого масла. Если качество масла низкое, тогда увеличивают концентрацию раствора (до  $25^{\circ}\text{B}$ ) и количество щелочи до 12%. Приливают медленно через сито раствор щелочи, который не должен быть нагрет выше  $30^{\circ}\text{C}$ , через полчаса начинают масло подогревать до  $50^{\circ}$  паровым змеевиком, находящимся в чане. При этом выделяется только коричневый осадок в виде хлопьев. Перемешивание ведут до тех пор, пока при фильтровании пробы через фильтровальную бумагу не получится масло требуемого качества. Затем масло оставляют в покое, омыленная часть — осадок, так-называемый „soap stock“ — зопсток собирается на дне в темную красноватую или зеленоватую массу, состоящую из омыленных смолистых веществ, масла и примесей. Отстоявшееся масло слегка подогревается в особом резервуаре, так-называемом finishing tank для удаления воды и затем фильтруется. Количество зопстока получается 5—12%, иногда и больше; этот продукт утилизируется на мыловаренных заводах при фабрикации темных, дешевых сортов мыла. Иногда масло после обработки щелочью приобретает особый мыльный вкус, который может быть уничтожен промыванием водою с поваренной солью (5%). Для очистки сурепного масла темного грязно-зеленого цвета, я могу рекомендовать следующий способ, испытанный на практике и дающий масло светло-желтого цвета. Количество щелочи берется 5—7% в  $12^{\circ}\text{B}$ . Мелким дождем вливается раствор едкого натра при постоянном энергичном помешивании масла. Когда

будет влит весь раствор, температуру масла медленно поднимают до 40—50°, а затем быстро до 60°C.

Затем дают маслу отстояться. Осадок спускают, а масло фильтруют. Здесь также, как при очистке серной кислотой, требуется предварительно лабораторными опытами устанавливать количество щелочи, ее концентрацию и температуру очистки для каждого сорта масла, ибо различные масла требуют для своей очистки различные условия.

Вместо едкой щелочи применяют также для нейтрализации углекислые щелочи; применяются они в сухом порошкообразном виде. Они, как известно, не действуют на жиры-глицериды, а только на свободные кислоты; их омыляют; при нейтрализации выделяется пена вследствие выделения угольной кислоты  $\text{CO}_2$ ; это составляет неудобство этого способа.

Способы отбелики (обесцвечивания) масла играют важную роль в жировой промышленности, ибо главное внимание, при переработке продуктов ее, обращают на их цвет. Светлые сорта жирных кислот, белый цвет сала имеет больше значения в мыловаренном производстве. Колер олифы, ее светлые сорта имеют значение при окраске белыми красками. Для отбелики жиров и масел предложено очень много способов, которые тоже распадаются на физические методы (абсорбция) и химические (окисление и восстановление). Нужно заметить, что для разных масел применяются разные способы в зависимости от характера красящих веществ, при чем некоторые жиры после отбелики вновь восстанавливают прежнюю окраску.

В настоящее время абсорбция (поглощение) все более и более вытесняет из практики химические способы. Последние направлены к разрушению красящих веществ химическими реактивами, путем окисления или восстановления. Разрушая красящие вещества, применяемые химические реактивы оказывают вредное действие на само масло, тогда как при абсорбции применяются совершенно индифферентные вещества.

Из них первое место занимает флоридин (флоридская земля) и искусственные отбеливающие порошки, которых за последнее время много выпускали заграничные химические фабрики под разными названиями: „бланкит“, „тонсил“, „люцидоль“ и пр. К абсорберам относят также древесный и животный уголь (продукт обугливания костей) и так-называемые „углистые“ обесцвечивающие порошки — остатки от производства желтой кровяной соли, которые также применяются для обесцвечивания масел, но в меньшей степени, чем первые. Флоридин по своему химическому составу представляет собою алюминий-магний-гидросиликат, большие залежи которого были найдены в 1893 году в С. Америке в штате Флорида, откуда он и получил свое техническое название. Этот продукт в настоящее время приобрел широкую известность под именем „силикатного порошка“ и ввозится в больших размерах в Европу.

Его состав:

Кремнекислоты . . . . .	56,5%
Окиси алюминия . . . . .	11,5
Магнезии . . . . .	6,7
Окиси железа . . . . .	3,3
Извести . . . . .	3,1
Щелочей . . . . .	1,3
Воды . . . . .	17,9

В свежем состоянии флоридин представляет влажную зеленоватую массу. Ее сушат на солнце, где она теряет до 50% своего веса. Будучи высушена, она становится пористой и тогда легко измельчается. Затем пускается на сито, имеющее различное количество отверстий в квадратном

дюйме, и на них сортируется на несколько сортов, от самого мелкого помола до крупного. Мелкий помол поступает на рынок под маркой XXF средний XXS, а более крупные сорта имеют марки S и B.

Флоридин очень гигроскопичен. Влажность сильно понижает активность его, а потому его приходится перед употреблением прокалить. От степени прокалки зависит весь процесс отбелики масла. При 120°C удаляется гигроскопическая вода, но этого мало—температуру прокалки доводят до 300—500°C, где улетучивается химически связанная вода. Чем безводнее флоридин, тем скорее и энергичнее идет процесс отбелики. Также нужно обращать внимание, чтобы жир или масло были безводные. Присутствие воды в мелко-раздробленном состоянии в жире также понижает активность флорида.

В сухом виде „силикатный порошок“ уже при обыкновенной температуре отбеливает большинство животных и растительных жиров, при нагревании же его энергия значительно увеличивается, при чем он не только отбеливает, но обезвоживает масла и удаляет слизистые и другие примеси. Какой процент флорида требуется для данного масла, при какой температуре лучше всего идет процесс отбелики, как долго необходимо перемешивать флоридин с маслом (продолжительность)—все эти вопросы должны быть разрешены предварительными опытами, потому что каждое масло или жир, в зависимости от их качества, требует определенных условий. Выработанные для одного масла, они не пригодны для другого. Некоторые жиры даже не отбеливаются совершенно порошком: например, шерстяной жир, масло земляных орехов. Для успешного ведения процесса отбелики необходимо не только держаться правильной температуры, но главное внимание должно быть обращено на возможно тесное перемешивание порошка с маслом. Он удельно тяжелее масла; при плохом размешивании, он садится на дно чана и не дает желаемых результатов. Чтобы это предотвратить, нужно, чтобы порошок во все время работы оставался суспендированным в масле. При таких условиях процесс отбелики протекает весьма быстро. По окончании операции содержимое чана спускается в ниже стоящий конический резервуар, где происходит быстрое осаждение порошка. Через короткое время, когда порошок осядет на дно, верхний слой масла, содержащий еще около 1% порошка, пропускают через фильтрпресс, а твердый остаток идет на экстракцию. Никогда не следует брать флорида больше, чем требуется: избыток не дает никакого эффекта. Обыкновенно берут его от 2% до 10%. Флоридин, которого требуется для отбелики свежего масла более 10%, считается плохим. При отбелике флоридин поглощает по весу масла столько, сколько взято его для работы, которая называется его „маслоемкостью“. В общем, при употреблении флорида надо соблюдать следующие условия:

- 1) Никогда не брать порошка более чем требуется.
- 2) Масло и флоридин должны быть обезвожены.
- 3) Порошок энергично должен перемешиваться с маслом.
- 4) Перемешивание должно продолжаться до тех пор, пока смесь совершенно не сойдет на фильтр, если только нет предварительного отстаивания.
- 5) Должен быть найден optimum температуры для данного масла и количества флорида.

Существуют два способа применения его: или смешивают масло с порошком,—тогда берут наиболее мелкий помол его (марка XXF), или пропускают масло через фильтрующий слой флорида,—тогда берут крупный (марку S и B). При первом способе подогревают масло до 70—80°C, прибавляют порошок и энергично мешают 15—30 минут, а затем фильтруют.

Отбелика пищевых жиров производится при обыкновенной температуре. При втором способе пользуются паровой рубашкой для нагревания жира.

Вообще же для отбелики растительных масел пользуются первым способом (способ смешения), а второй (способ фильтрации) применяется редко, главным образом он применяется для очистки глицерина. Многие масла, после применения флорида и вообще после обработки их отбеливающими порошками, испытывают некоторые изменения вкуса, приобретают землистый вкус, для устранения которого прибавляют при пищевых жирах  $\frac{1}{2}$ — $1\%$  двууглекислого натра, или промывают их  $10\%$  раствором поваренной соли. После окончания отбелики, остаток подвергают экстракции бензином, при чем, чтобы облегчить доступ экстрагирующего растворителя, полученную тягучую жировую массу смешивают с песком. После выделения жира флоридин регенерируется прокаливанием до  $500^{\circ}\text{C}$  и снова может идти на обесцвечивание, при чем в этом случае всегда прибавляют  $10$ — $20\%$  свежего флорида. Вообще нужно сказать, что регенерация большинства отбеливающих средств почти никогда не возвращает сполна их первоначальной силы. Считается, если регенерированный продукт утратил около  $\frac{1}{3}$  своей первоначальной силы, то это—хорошо.

Из других абсорбирующих отбельных порошков заслуживает внимания выпущенный в Германии фирмой Topverk Moosburg (близ Мюнхена) препарат под названием „тонсил“, который благодаря своей громадной отбеливающей способности, несмотря на сравнительно высокую цену, в короткое время занял одно из первых мест среди аналогичных продуктов.

Достоинство „тонсила“ то, что он не гигроскопичен и его маслоспособность почти вдвое ниже флорида; кроме того, количество для отбелики порошка вдвое меньше флорида. „Тонсила“ берут от  $1$  до  $5\%$ . „Тонсил“ представляет собою тот же алюминий—гидросиликат и характеризуется очень высоким содержанием гидрата кремневой кислоты. Тонсил имеет небольшой удельный вес, и потому является возможность достигнуть более тесного смешения его с отбеливаемым маслом. При хранении тонсил не подвергается никаким изменениям, как то: высушивания, просеивания и пр. Наконец обработка „тонсилом“ не оказывает вредного влияния на вкус масла. В особенности он пригоден для отбелики растительных масел. Например, рафинированное, хорошо высушенное хлопковое масло обрабатывается при температуре  $80$ — $85^{\circ}\text{C}$  и постоянном перемешивании тонсилом марка АС в течение  $1$  часа. Количество тонсила изменяется в зависимости от сорта масла и требуемой степени отбелики—от  $\frac{1}{2}$  до  $1\%$ . Для отбелики кунжутного масла берут еще меньше, всего  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}\%$  тонсила марка АС при температуре  $90$ — $95^{\circ}\text{C}$ . Для отбелики соевого масла тонсил незаменим и его предпочитают всем другим отбеливающим порошкам. Баденской фабрикой был выпущен на рынок отбеливающий порошок под названием „бланкит“, представляющий собою натронную соль гидросернистой кислоты  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , и фабрикой Vereinigte Chem. Werke в Шарлоттенбурге—люцидол, представляющий собою перекись бензола  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Действие этих препаратов основано на том, что, будучи прибавлены к нагретому маслу, они при известной температуре разлагаются с выделением кислорода, который и действует *in statu nascendi* отбеливающим способом. При отбелике „люцидолом“ очень важно, чтобы масло не содержало свободных жирных кислот, а потому лучше всего вести отбелику после рафинации масла щелочами. Масло нагревается до  $70$ — $75^{\circ}\text{C}$  и в него всыпают порошок „люцидола“ при медленном перемешивании, затем температуру повышают до  $100$ — $105^{\circ}$  и продолжают перемешивание в зависимости от количества масла от  $\frac{1}{2}$  до  $1\frac{1}{2}$  часов. Следует иметь в виду, что и здесь для каждого масла есть свой optimum температуры и продолжительности перемешивания. Характерно, что здесь воздушные или вращающиеся с большой скоростью механические мешалки не пригодны, так как в этом случае часть кислорода выделяется из масла, не производя действия. Масло после отбелики люцидолом приобре-

тает кисловатый вкус, который исчезает при нагревании его в вакууме прямым паром, или после промывки масла слабым раствором поваренной соли. Для большинства масел достаточно бывает 1 kg люцидола на 1000 kg масла.

Абсорбирующими средствами, как давно известно, обладает свежее прокаленный древесный уголь в мелкораздробленном состоянии. Еще лучшие результаты дает животный уголь — продукт обугливания костей без доступа воздуха, но они редко применяются для обесцвечивания масел и жиров. Из них еще животный уголь находит применение в жировой технике, главным образом при отбеливании глицерина. Употребляется он двояко: или в виде порошка, или в виде кусков, величиною с орех. В первом случае порошок 2—5% смешивается с маслом при 70—80°C и после отбеливания прямо фильтруется; во втором случае идет фильтрация подогретого до 70—80°C жира через слой угля, которым наполняются несколько цилиндрических железных колонн, соединенных между собою; масло протекает последовательно через все колонны и получается отбеленным.

Для обесцвечивания масел применяются еще так называемые „углистые черные порошки“, остатки производства желтой кровяной соли. Для ее получения обугливают в присутствии щелочи или поташа различные органические отбросы: обрезки кож, волос, рогов и пр. После извлечения из сплава цианистых соединений (желтая кровяная соль) водою остается уголь, смешанный с окисью железа, сернистым железом и кремнекислыми соединениями. Он обладает абсорбирующею способностью. Он гигроскопичен, содержит до 30% воды, так что перед употреблением его надо хорошо высушивать при 110°C. Процесс отбеливания ведется так же, как при отбеливающих порошках; одно его неудобство состоит в том, что его нельзя регенерировать, так как при этом он теряет свою белящую способность.

Химические методы, применяемые для обесцвечивания жиров и масел, распадаются на методы окисления и методы восстановления. В первом случае красящие вещества разрушаются, во втором они переводятся в бесцветное соединение.

Если действовать на масло или жир свободным или лучше *in statu nascendi* кислородом, то красящие вещества обесцвечиваются и тем самым масло или жир приобретают светлую окраску, или делаются совершенно бесцветными. Отбеливающее действие солнечного света на жиры и масла известно с давних пор, но сущность самого процесса отбеливания инсоляцией до настоящего времени недостаточно выяснена. В присутствии и воздуха и влажности, по всей вероятности, происходит озонирование кислорода воздуха; возможно также, что под влиянием света часть воды разлагается и получается перекись водорода. Тот и другой, озон и перекись водорода, — сильные окислители, и они разрушают красящие начала масла или жира. С другой стороны, бесспорно действие самих лучей солнца. Зимой отбеливание идет не так интенсивно, как летом; прямой солнечный свет энергичнее действует, чем рассеянный. Понятно, что при этом отбеливаемый продукт должен иметь возможно большую поверхность, подверженную действию солнечных лучей, а потому отбеливание ведут в широких, неглубоких, открытых сосудах. Рабье, специально занимавшийся исследованием отбеливания инсоляцией, находит, что продолжительность процесса зависит от следующих факторов:

- 1) от содержания в продукте воды;
- 2) влажности воздуха;
- 3) поверхности инсоляции;
- 4) температуры;
- 5) силы света.

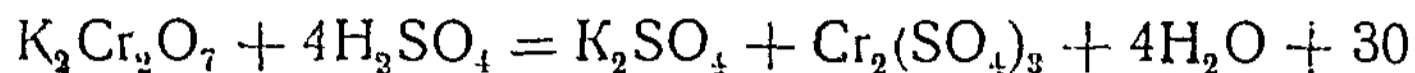


Совершенно сухой продукт требует почти в два раза больше времени для своей отбелки, чем продукт, содержащий около 5% воды. Наиболее благоприятная температура лежит в пределах между 20—35°C. Видимо, при инсоляции влияет вся совокупность факторов вместе взятых: влага, кислород (озон воздуха и сами лучи солнца). Беление продолжается 3—5 недель. Влияние кислорода воздуха еще более сказывается при применении продувки масел и жиров воздухом, где воздух вдувается в жировую массу компрессором. Здесь играет роль температура, при которой ведется эта операция, и интенсивность перемешивания. Чем выше температура во время процесса, чем продолжительнее действие воздуха и чем интенсивнее перемешивание, тем энергичнее идет процесс. Но здесь существует опасность изменения химической структуры самого масла. Не высыхающие масла при температуре 100°C не испытывают почти никаких изменений, тогда как высыхающие масла резко меняют свою консистенцию, делаются гуще и приобретают новые химические свойства. Вместо воздуха употребляют также чистый кислород или озон. Последний, как известно, получается при пропускании электрических искр через слой воздуха, в больших размерах — при пропускании через воздух тихого разряда. Такой воздух содержит до 5—10 гр. озона в 1м<sup>3</sup>. Для отбелки льняного масла по Ропсо требуется на 1000 кг масла—310—315м<sup>3</sup> озонированного воздуха. Продувкой льняного масла озоном готовится так-называемая „озонированная“ олифа, почти бесцветная, не содержащая никаких сиккативов. Чистая перекись водорода, как таковая, редко применяется для отбелки масел, вместо нее употребляется перекись натрия или кальция. Способ Birton'a состоит в применении перекиси натрия с эквивалентным количеством серной кислоты. Масло вносится в котел и нагревается до 20°. В масло медленно приливается  $\frac{1}{4}$ % серной кислоты уд. вес. 1,75 и после перемешивания прибавляется  $\frac{1}{4}$ % перекиси натрия Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> небольшими порциями. Затем в течение 12 часов вся масса медленно перемешивается, после чего масло промывается сначала горячей, потом холодной водою. При этом способе важно держать соответствующую температуру, ибо при высокой температуре перекись натрия очень быстро разлагается, и выделяющийся при этом кислород пропадает безрезультатно. Чем медленнее прибавляется Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> к маслу, чем ниже температура и чем интенсивнее перемешивание, тем лучше идет процесс отбелки. При размешивании отбеливаемого масла струею воздуха, серная кислота не употребляется, но тогда, при реакции под влиянием влажности и углекислотеи воздуха, образуется NaHO и Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>, которые омыливающим образом действуют на масло; потому предпочитают вести работу в кислых растворах. При работе с перекисью натрия надо принимать меры предосторожности, т. к. перекись натрия, попадая на дерево, бумагу или солому, производит такое энергичное окисляющее действие, что эти вещества воспламеняются; на воздухе перекись натрия разлагается с выделением кислорода и образованием едкого натра с водою, при нагревании, сопровождаемом иногда взрывом, дает NaHO и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При применении чистой перекиси водорода прибавляют к маслу 1% двенадцати-процентного раствора перекиси водорода, тщательно перемешивают и дают несколько дней стоять.

Обычный продажный продукт считается 3% раствором перекиси водорода (= 10 об'емным процентам); препарат же, известный под именем пергидрола, считается 30% раствором (= 100 об'емным процентам). Обозначение 3-х или 30% раствора означает весовое процентное содержание H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в данном растворе. Обозначение 10 или 100% по об'ему указывает на тот об'ем газообразного кислорода, который может быть выделен из 100 гр. данного раствора (3-х или 30%-ного), а именно: из обычного препарата 1000 см<sup>3</sup> (1L), из пергидрола 10,000см<sup>3</sup> (10L); иными словами, взятое коли-

чество раствора должно дать в десять или сто раз больший объем кислорода. Так, препарат с обозначением 12 объемных процентов соответствует содержанию 3,6 весовых %  $\text{H}_2\text{O}_2$  и дает в двенадцать раз больший объем кислорода. Так как водные растворы перекиси водорода легко разлагаются, то рекомендуется прибавлять к нему ничтожное количество веществ из группы дубильных кислот (галлоловой, или пирогалловой кислоты), напр. таннина.

Часто применяется беление хромовой смесью по реакции



Масло тщательно перемешивается при 15—20°C с концентрированным раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в количестве от  $\frac{1}{2}\%$  до 2%, который смешан с соответствующим количеством разбавленной серной кислоты (на 1 kg двуххромового калия 2 kg серной кислоты в 66° Б). Ведение операции при обыкновенной температуре дает то преимущество, что реакция протекает медленно и весь выделяющийся при этом кислород вступает в реакцию.

По окончании отбелки масло промывается горячей водой несколько раз до полного удаления серной и хромовой кислоты.

Совершенно аналогично ведут отбелку масла марганцевокислым калием и соляной кислотой. На 100 kg масла берут 3%  $\text{KMnO}_4$ , растворенного в 10 Lit воды, раствор медленно вливают в масло и оставляют стоять 48 часов. После этого прибавляют 6% соляной кислоты в 20° Б и оставляют стоять 24 часа. По окончании отбелки отмывают избыточную кислоту теплой водой. Jolles указывает, что отбеленные этим способом масла приобретают коричневый оттенок, который легко уничтожить действием сернистой кислоты.

При этом способе отбелка масла идет хлором, который выделяется по реакции  $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{Cl}$ .

Беление хлором есть в сущности то же окисление, так как свободный хлор *in statu nascendi* действует на воду и выделяет кислород, который и производит окисление.

Для отбеливаемого хлором масла и жиров применяют также и калийные и натронные соли хлорноватистой кислоты ( $\text{HClO}$ ), хлорную известь, легко выделяющую хлор при нагревании, еще легче при действии кислот.

При белении хлором требуется особая осторожность, так как жиры обладают способностью удерживать хлор, вступая непосредственно с ним в реакцию, давая с одной стороны свободные жирные кислоты, с другой хлоргидрины глицерина.

Гораздо реже для беления жиров и масел применяются методы восстановления. Объясняется это тем, что красящее вещество в этом случае не разрушается, а только переводится в бесцветное соединение, которое часто через некоторое время под влиянием воздуха снова окрашивается. В качестве восстановителей применяются или сернистый ангидрид  $\text{SO}_2$  или растворы сернисто-кислых щелочей ( $\text{NaHSO}_3$ ), которые с серной кислотой выделяют  $\text{SO}_2$ .

Тоже энергично действует, как восстанавливающее средство, гидросернистая кислота  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , которая образуется при взаимодействии водных растворов  $\text{SO}_2$  и  $\text{Zn}(\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_2)$ .

Кислота эта быстро разлагается, выделяя выдор, который и действует восстанавливающим образом.

Работая над вопросом обесцвечивания масел, мною был выработан новый способ отбелки конопляного масла, исходя из другого принципа, чем обыкновенно. Всегда отбеливают масло, как таковое, не обращая внимания, что красящее начало масла лежит иногда в оболочке семени. Уничтожив окраску семени тем или другим способом, возможно получить светлое

масло непосредственно из семян, что вполне подтвердилось на моих опытах (В. Ж. В. 1915 г.) с конопляным семенем, в оболочке которого находится хлорофилл, придающий маслу зеленый цвет. В Америке также поступают с хлопковым семенем. Как известно, сырое хлопковое масло грязно бурого цвета, и только после рафинации щелочами оно получает светло-желтый цвет.

Красящее вещество содержит оболочка семени. Чтобы ее устранить, семя мочут в воде, когда оно немного разбухнет, подвергают быстрой сушке, оболочка сморщивается. Подвергают семя обрушиванию, и затем на ситах отделяют свободно отстающую оболочку от ядра. Из одного ядра масло получается желтого цвета, уже не требующего в дальнейшем рафинации.

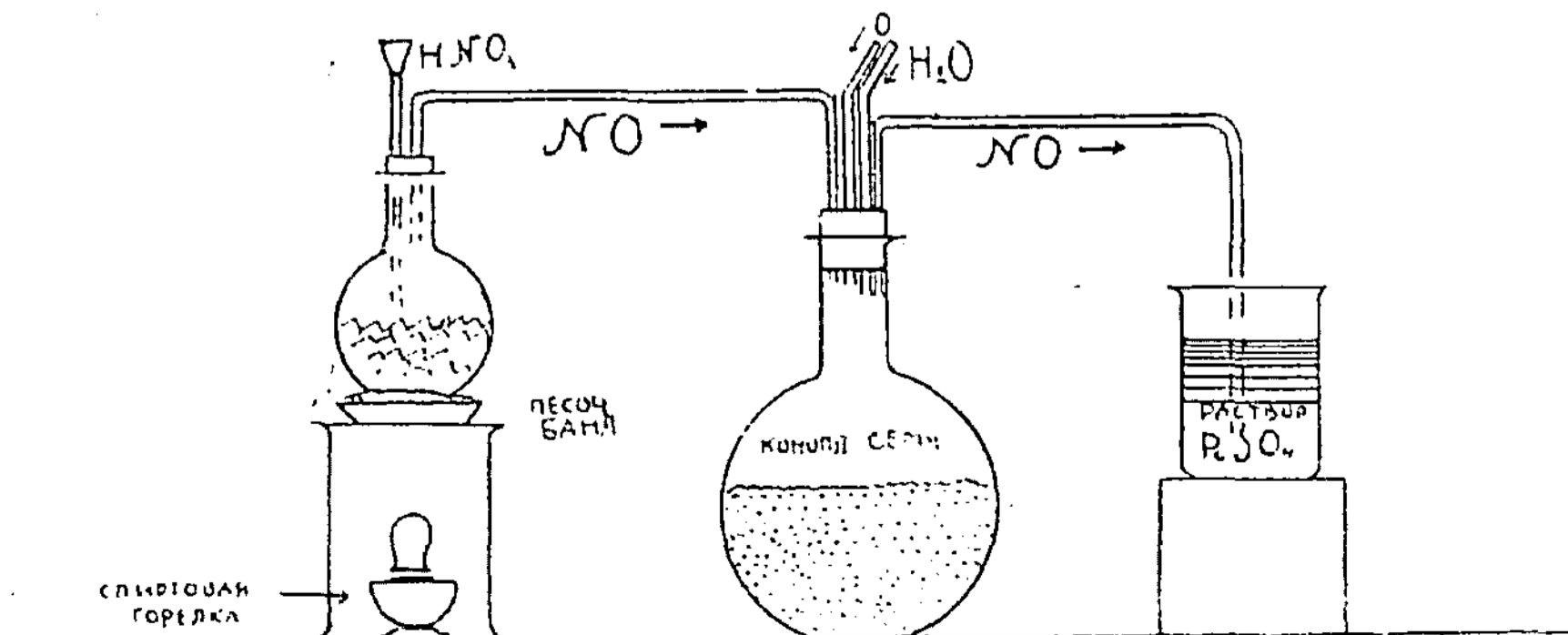
Как известно, конопляное масло путем прессования или экстракции получается зеленого цвета; цвет этот обуславливается содержанием в оболочке семени хлорофилла, который, будучи хорошо растворим в масле, при работе путем прессования или экстракции—переходит в масло, придавая ему светло-зеленую окраску. Исходя из того, что хлорофилл содержится только в кожуре—оболочке конопляного семени, а само ядро белого цвета, я предпринял опыты, поставив себе целью, что если можно разрушить хлорофилл в кожуре, то тогда масло должно получиться светло-желтого цвета. Действительно это подтвердилось моими опытами, и мне удалось получить масло светло-желтого цвета при отжимании непосредственно из семени конопли.

Для получения обесцвеченного конопляного семени я применил окислы азота, так как окислы азота являются сильным окислителем в присутствии кислорода воздуха и воды и тем самым должны разрушить хлорофилл.

Для получения окислов азота я взял реакцию окисления железного купороса азотной кислотой, как более дешевую и тем самым более пригодную в заводской технике. К тому же при пользовании этой реакцией не получается никаких отбросов при заводской работе, что также имеет немаловажное значение.

### Лабораторная постановка опыта.

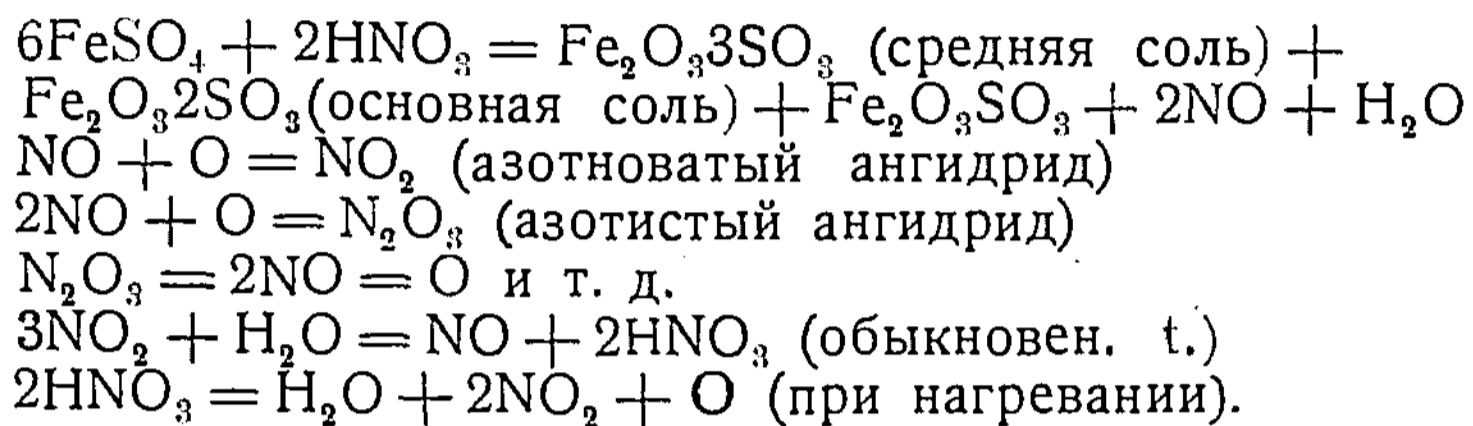
Была взята двухлитровая колба, закрытая пробкой, через которую проходили четыре стеклянные трубки; в одну из них шли окислы азота из реакционной колбы, в которую насыпался железный купорос, и через стеклянную воронку наливалась азотная кислота 26°Б, небольшими порциями, смотря по ходу реакции; в другую—вдувался воздух резиновым пульверизатором; в третью шли водяные пары, и четвертая служила отводной трубкой для окислов азота, не вошедших в реакцию, при чем конец этой трубки помещался в концентрированный раствор того же железного купороса.



(В этом случае получается бурое соединение состава  $(\text{FeSO}_4)_2\text{NO}$  очень непостоянное, при нагревании легко разлагающееся. Окись азота может поглощаться растворами многих кислот, например серной, азотной, винной, уксусной, а также раствором многих солей, в особенности солей, образованных закисью железа, к ним и относится железный купорос.

В заводской работе можно пропускать не вошедшие в реакцию окислы азота также в азотную кислоту; я указываю на железный купорос и азотную кислоту, потому что оба эти вещества входят в применяемую мною реакцию, так что не получается траты окислов азота, — они сполна утилизируются).

Ход реакции.

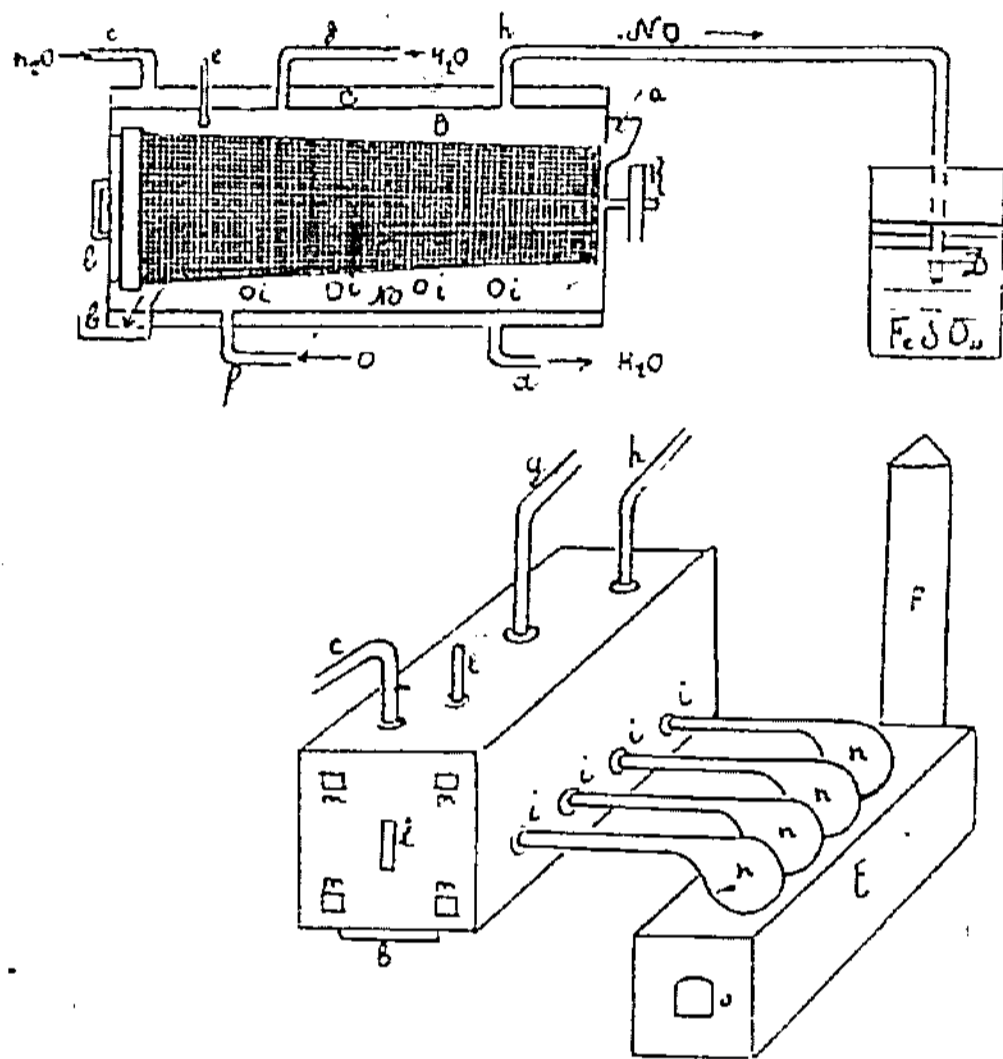


Конопляным семенем наполнялась половина колбы. Во время реакции семя сильно встряхивалось. От тщательности этой операции зависит скорость обесцвечивания семени. Прежде всего пускался в колбу пар, чтобы увлажнить семя, ибо увлажнение семени способствует быстрому его обесцвечиванию, затем пар снимался, так как мною было замечено, что излишек пара оказывается вреден. Затем поступали окислы азота, при чем вдувался воздух во все время реакции для получения  $\text{N}_2\text{O}_3$  азотистого ангидрида; приблизительно через час реакция оканчивалась, семя получалось желтое, вполне обесцвеченное; при этом, конечно, приходится наблюдать и прервать реакцию обесцвечивания семени в тот момент, когда окислы азота, подействуя на оболочку семени, разрушив хлорофилл, не затронули самого зерна, к чему практически можно присмотреться. Семя получалось желтое. Обесцвеченное семя из колбы рассыпалось тонким слоем на бумагу для проветривания; через сутки запах окислов азота совершенно исчезал; затем семя размельчалось в ступе, мязга нагревалась до  $120^\circ\text{C}$ , прессовалась, масло получалось светло-желтого цвета, как льняное. При этом выяснялся факт, что масло из обесцвеченного семени получается светло-желтого цвета, при холодном прессовании мязги, а при нагревании мязги до  $150^\circ\text{C}$  масло получалось темно-бурого цвета, а потому при заводской работе нельзя нагревать мязгу в жаровне выше  $120^\circ\text{C}$ . В особенности влияние температуры сказывается при варке олифы: олифа, сваренная из масла холодного прессования при  $120^\circ\text{C}$ , получается светлая, ярко-вишневого цвета, как льняная, тогда как олифа, сваренная из масла горячего прессования  $150^\circ\text{C}$ , получалась темная и по своему колеру ничем не отличалась от олифы, сваренной из масла зеленого цвета. А потому при варке олифы нельзя переходить эту границу варки  $120^\circ\text{C}$ , и одновременно также нагрев мязги в жаровне не должен превышать  $120^\circ\text{C}$ . Видимо, при повышении температуры мязги происходит осмоление: желтый пигмент разрушается, переходя в бурый цвет, и тем самым придает маслу темно-бурюю окраску.

### Заводский способ работы.

Для массовой работы в заводе необходимо было сконструировать такой аппарат, чтобы процесс обесцвечивания семени шел непрерывно; для этой цели я могу предложить нижеследующий способ работы на аппарате схематически изображенном на рисунке 2 и 3.

По выходе обесцвеченного семени из аппарата, необходимо его проветрять; для этой цели пускают семя на вентилятор с продувкой воздухом, чтобы струя воздуха была постоянная, идущая навстречу падающему семени, с целью совершенно удалить из семени запах окислов азота; можно применить те же вентиляторы, которые употребляются на мукомольных мельницах, где пшеница смачивается сначала водой, сушится и одновременно продувается воздухом. Затем обесцвеченное семя поступает в работу завода обычным порядком. Мелется, нагревается в жаровне до  $120^{\circ}\text{C}$ , прессуется, и масло, пропущенное через фильтрпресс, получается светло-желтого цвета, а не зеленого. Преимущества этого способа состоят в том, что масло получается совершенно чистое, тогда как при применении других известных



- А. Барабан, обтянутый железной сеткой с ячейками менее конопляного семени.
- В. Железный ящик с двойными стенками.
- С. Паровая рубашка.
- Д. Чан с раствором железного купороса ( $\text{FeSO}_4$ ) или азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) для улавливания не вошедших в реакцию окислов азота.
- Е. Печка с 4 ретортами, помещенными в песочную ванну.
- Ф. Дымовая труба.
- а. Поступление семени.
- б. Выход обесцвеченного семени.
- с. Вход мягкого пара в паровую рубашку.
- д. Выход пара и конденсата.
- е. Термометр.
- ф. Вход воздуха от нагнетательного насоса.
- г. Вход пара для увлажнения и нагрева семени.
- h. Выход окислов азота.
- и. Отверстие для горла реторты.
- к. Шкив.
- l. Заслонка.
- м. Стеклообразные глазки для наблюдения за реакционным пространством.
- п. Реторты.
- о. Топка.

химических способов очистки непосредственно масла, как то: двухромового калия и серной кислоты и пр., всегда при повторной промывке водою получается эмульсия, отделяющая масло и воду, благодаря чему происходит большая трата масла. Здесь потери не получаются никакой:—конечный продукт—масло, полученное обычным путем заводской работы, и колоб-жмых. В сравнении со способом очистки конопляного масла флоридином (*Aluminium-magnesiumhydro-*

silicat), тоже преимущество на стороне моего способа, потому что при обработке масла флоридином значительное количество масла остается в порошке-силикате, и его приходится экстрагировать бензином, и все-таки значительный процент масла остается даже при экстракции в порошке. Затем флоридин необходимо регенерировать путем прокалки. Все это вместе взятое создает в заводской работе много хлопот, и тем самым удорожает способ очистки. При моем же способе обесцвечивания семени все побочные операции по очистке масла отпадают, получается сразу чистое масло, готовое к употреблению. Так как зеленый цвет конопляного масла является во многих технических производствах, напр. мыловаренном, тормозом более широкого применения конопляного масла в технике, то, я думаю, мой способ дает возможность использовать конопляное масло в более широком масштабе для всевозможных технических целей, где колер масла играет большую роль, как, например, при олифоварении, лаковом производстве и пр., в особенности в те годы, когда льняное семя бывает значительно дороже конопляного, как было в два последние года. Стоимость моего способа обесцвечивания конопляного семени составит не более 20 коп. на нуд масла; но если отбросы производства, получаемые при моем способе, считать по продажной цене, то стоимость моего способа сводится только к амортизации произведенных затрат. При работе моим способом, как отброс производства, получается в ретортах сернокислое железо, концентрации 32° Боме. Техническая сернокислая окись железа употребляется, как протрава; она представляет собою водный раствор смеси средней и основной соли и в технике, как известно, ошибочно называется „азотнокислым железом“, также называют его на русских красильных заводах „растравкой“. Эта соль железа применяется в промышленности, как протрава для шелка, при окраске его в черный цвет. Ее готовят самостоятельно при красильных фабриках, причем там окислы азота являются отбросами производства и выделяются в дымовую трубу, а при моем способе, как мы видим, получается обратное: окислы азота утилизируются, а отбросом получается сернокислое железо; кроме того, эта соль может идти для очистки фабричных вод вместо квасцов, а также для очищения речной воды (Бунге) и проч.

Кроме указанного мною способа получения окислов азота, реакцией азотной кислоты на железный купорос, свободно можно также применить получение окислов азота непосредственно из воздуха, действием электричества (большой вольтовой дуги) на атмосферный воздух. Другие способы получения окислов азота, например реакция азотной кислоты на медь (стружки), очень дороги и потому в заводской технике не могут найти применения.

### Дезодорация.

На ряду с белковыми, слизистыми веществами, свободными жирными кислотами и красящими веществами, находящимися в большинстве жиров и масел, имеет громадное значение также их запах. С одной стороны пахучие вещества присущи самим жирам, например запах бараньего сала, с другой — тот или другой запах получается, как результат изменения жира, например при его разложении или прогоркании, или как последствие работы с маслом, например при экстракции, от примененных для этой цели растворителей. Так или иначе пахучие вещества должны быть удалены; первые трудно удаляются, вторые сравнительно легко. Одним из методов служит дезодорация, которая за последнее время все более и более применяется в жировой индустрии, являясь одной из главных операций по очистке жиров. Ведется она при помощи перегретого пара. Так как вещества, придающие запах маслу, по большей части летучи, то они уносятся при продувке, и масло получается лишенное запаха. Так как пар отчасти при этом разла-

гает жир, то применяют для продувки индифферентные газы: азот, углекислоту, водород, и даже воздух, несмотря на его окислительное действие. Для этой цели употребляются особые резервуары, склепанные из железа и снабженные манометром. Они соединены с вакуум-насосом. После получения определенного разряжения в чане, при уменьшенном давлении пускается струя индифферентного газа через слой масла. Дезодорирование этим путем идет очень быстро, и результаты получаются прекрасные, лучше, чем при обыкновенном давлении. Так как при разложении жиров, или прогоркании, образуются свободные жирные кислоты, то сначала их обрабатывают щелочами, а затем через нагретый жир пропускают струю пара или углекислоты, которые удаляют пахучие вещества, содержащиеся в нем. Относительно других способов очистки масел, служащих для увеличения стойкости их при хранении, улучшения вкуса и т. п., я не буду входить в их описание, ибо этих способов предложено очень много, и все они не достигают сполна своей цели. В технике имеет еще значение получение жиров с более высокой точкой плавления. Для этой цели прибегают к частичному отделению путем кристаллизации богатых стеарином фракции жиров от жидкой части, содержащей главным образом олеин. В жировой промышленности применяют для этого прессование или центрофугирование застывшего жира. При производстве маргарина таким родом получают олеомаргарин, вытекающий из пресса, а спрессованная масса—стеарин—поступает на изготовление свечей и мыла; при производстве пищевого твердого кокосового масла (кунероль, коковар и пр.) обратно-твердые, высоко плавящие составные его части идут как искусственные растительные масла, как суррогат коровьего масла, а жидкие—перерабатываются на мыло. Из хлопкового масла, богатого стеарином, путем охлаждения, выделяют его и получают так-назыв. „зимнее“ масло (Winteröl), идущее главным образом для рыбных консервов, где имеет значение масло, свободное от твердых глицеридов.

---

## Олифоварение и приготовление сиккативов.

Как известно, льняное масло, будучи нанесено тонким слоем один миллиграмм на  $1 \text{ см}^2$  на какую-нибудь поверхность, высыхает под влиянием кислорода воздуха в течение 3—5 дней. Конечно, этот срок весьма продолжителен для технических целей, ибо окрашивание приходится производить два-три раза, и необходимо второй слой краски наносить на первый, когда он же высыхает, иначе окраска стирается; при наружных работах влияние атмосферных условий, например дождь, ветер, пыль и т. д., неблагоприятно сказывается на покрытую краской поверхность предмета. Для ускорения высыхания масла употребляют такие вещества, которые, будучи прибавлены к нему, значительно сокращают время высыхания с 3—5 дней до 4—5 часов и скорее. Такие вещества называются сиккативами или сушкой. Льняное масло, содержащее сиккативы, и будет льняная олифа. Известный исследователь олифоварения М. Вегер так определяет ее: „льняной олифой называется препарированное кислородом или переносящими кислородом веществами льняное масло, высыхающее в тонком слое на воздухе в промежуток времени не более 24 часов“. Аналогично М. Вегер определяет так сиккатив:

„Сиккативы—это вещества, сообщаемые какому-нибудь высыхающему маслу способность высыхать быстрее, чем оно может высохнуть само по себе“.

Прежде предполагали, что для получения олифы надо варить льняное масло с сушкой; в настоящее время этот взгляд оставлен. При изготовлении олифы никакой варки масла не происходит. Единственно нагревание применяется для того, чтобы растворить сиккатив в масле, но можно приготовить олифу и холодным способом, без всякого нагревания, пользуясь растворимыми жидкими сиккативами. Нагревание применяется, чтобы получить олифу определенной консистенции, ибо при нагревании происходит полимеризация и оксидация масла, в результате которых масло делается гуще, его вязкость значительно повышается и тем самым олифа, как покровный материал, приобретает более ценное свойство. „Олифа не должна спадать с кисти“, т.-е. стекать—как говорили маляры-практики,—и это свойство является одним из существенных.

Жидкая олифа непригодна для малярных работ, почему „вареная“ олифа предпочитается „холодной“ олифе. Последняя идет для тонких работ, когда уже имеется предыдущий покровный слой олифы. Нагревание масла необходимо также, чтобы удалить влагу из масла. Ничтожное количество влаги в масле оказывает вредное влияние на олифу—она дает муть. При растворимых сиккативах придерживаются температуры  $140\text{—}150^\circ \text{C}$ , ибо при этой температуре есть гарантия, что вода, присутствующая в масле, будет совершенно удалена. Практически—это наблюдается по характеру пены



масла. Как известно, масло при нагревании пенится, сначала значительно, и „глазок“ пены мутный, потом пена начинает исчезать и „глазок“ делается все более и более прозрачным. Это указывает на удаление из масла влаги. При олифоварении нагревают масла, во-первых, для того, чтобы получить олифу определенной консистенции, во-вторых—удалить воду из масла и в-третьих—растворить в масле сиккатив. Последнее имеет также существенное значение. Нерастворившийся в масле сиккатив—недействителен, он не повышает скорость высыхания олифы и пропадает совершенно непроизводительно. Олифа получается мутная, требующая отстоя. В этом состоит главное различие производства олифы по старому способу, где в качестве сиккативов применяются окислы металлов или неорганические соли, так называемые „порошки“, от нового способа, где сиккативом служат соли органических кислот. Первые требуют для своего растворения высокую температуру—200—250°, тогда как вторые 140—150°C, и при высокой даже температуре окислы металлов и неорганические соли не сполна растворяются в масле: они осаждаются при отстаивании олифы, почему при фабричном способе требуются громадные помещения—баки для отстаивания олифы, тогда как при втором способе, при пользовании так-называемых растворимых сиккативов, олифа получается совершенно прозрачная тотчас после своего изготовления и годная для транспортировки тотчас после своего охлаждения. В этом ее достоинство, ее преимущество перед олифой, изготовленной по старому способу. Отсюда и сорта олиф получают различные названия. Олифа, сваренная по старому способу, называется „окисная“ олифа (*oxid-finiás*), ибо для ее изготовления главным образом идут окиси металлов (глет, сурик, перекись марганца и пр.); олифа, сваренная на растворимых сиккативах, называется линолеатная и резинатная, в зависимости на каких солях органических кислот она сварена: на солях льняномасляной кислоты или абиетиновой, составной части гарпиуса, смолы. Также в зависимости от сорта сиккатива олифы делятся на: свинцово-марганцевые, чисто-марганцевые, кабальтовые и пр. По способу изготовления: „огневая“, „паровая“; к первой относится окисная олифа, ибо она изготавливается при высокой температуре 200—230°, варится огнем; ко второй, паровой, относятся все олифы, сваренные на растворимых сиккативах, которые требуют температуру 140—150°, что достигается давлением парового котла 6—7 ат.

Сиккативы по своему отношению к маслу делятся на два класса:

- а) нерастворимые,
- б) растворимые.

К первым относятся окислы металлов свинца, марганца, цинка, соли минеральных и низших органических кислот (например, щавелево-кислый марганец); в эфире, хлороформе, скипидаре они не растворимы; в льняном масле растворяются лишь после продолжительного нагревания до 240—250°C. Ко вторым относятся соли высших органических кислот жиров и смол, главн. образом соли льняномасляной кислоты (линолеаты), соли абиетиновой кислоты (резинаты). За последнее время появились в продаже сиккативы соли жирных кислот из экзотических масел: периллового, тунгового, откуда они получают название „периллаты“, „тунгаты“. Одни из растворимых сиккативов растворяются в эфире, другие в хлороформе и все в скипидаре; в льняном масле они растворяются на холоду или при незначительном нагревании до невысокой температуры 120—150°C. Существует правило при испытании этих сиккативов: „что растворимо в холодном эфире и хлороформе, то растворимо в горячем льняном масле“. Для ускорения процесса высыхания имеет значение только та часть металлов, которая находится в соединении с жирной или смоляной кислотой, соли которых растворимы в масле. Не вошедшая в реакцию, при изготовлении растворимых

сиккативов, часть металлов, при производстве олифы, будучи нерастворима в масле при низкой температуре, выпадает в виде порошка; она не только бесполезна, но и вредна, потому что олифа получается мутной и требует отстоя.

Я начну с описания первой группы потому, что те же самые соли тяжелых металлов, их окислы применяются для изготовления второй группы сиккативов. Впервые для ускорения высыхания льняного масла были применены окислы свинца, глет и сурик. Первая олифа (в 14 веке) была получена в средние века голландским художником Ван-Дейком, который нагревал льняное масло при  $220^{\circ}$  с глетом, но тогда не знали роли сиккативов в процессе высыхания, предполагали, что для получения олифы необходимо нагревание, т.-е. варка льняного масла; нагревание считалось главным фактором, ускоряющим высыхание, а сиккативу отводили второстепенную роль.

Теперь выяснено как раз обратное. Для получения олифы не нужно нагревание, а необходимо, чтобы металл был растворен в масле, где он играет роль катализатора. При старом, огневом способе внесенные в нагретое масло глет или сурик, своим присутствием, частью обмыливали масло, давали льнянокислые соли свинца, которые, будучи растворены в масле, каталитически действовали в процессе высыхания. Но для непосредственного обмыливания масла глетом требуется высокая температура: часть его переходит в раствор, другая часть выпадает. На этом принципе основано приготовление сплавленных линолеатов, т.-е. солей льняномасляной кислоты. Здесь путем сплавления сначала готовят льнянокислую соль (линолеат) в более концентрированном виде, а затем уже, как таковую, вносят в масло, в котором она растворима.

### Соединение свинца.

Глет ( $PbO$ )—окись свинца встречается в двух модификациях. Первая—зильберглет—оранжевого цвета, чешуйчатые кристаллы, которые растираются на краскотерках в мелкий, нежный порошок. В таком виде он применяется для изготовления сиккативов и олифы. Другая—массикот—порошок желтого цвета, который при красном калении переходит в глет. Он получается из металлического свинца в особой конструкции пламенных печей. Фальсификация глета тяжелым шпатом, охрой узнается обработкой его азотной или уксусной кислотой, в которых глет растворим, мелом—по выделении углекислоты. На рынке встречаются тот и другой сорт глета. Английский глет почти всегда зильберглет—оранжевый, немецкий глет—массикот—желтый. По своей практике считаю, что зильберглет легче растворяется в масле, чем массикот, а потому и рекомендую при изготовлении сиккативов пользоваться английским глетом, хотя и из массикота сиккатив получается хороший.

Сурик  $Pb_3O_4$  соединение окиси с перекисью  $2PbO \cdot PbO_2$ —ярко-красный порошок; при обработке азотной кислотой окись свинца переходит в раствор, а остающаяся перекись свинца растворяется только в избытке азотной кислотой со спиртом. Чистый, не фальсифицированный сурик должен сполна растворяться в смеси азотной кислоты и спирта. Применяется вместо глета для изготовления сиккативов, но только сиккатив получается более темный, чем из глета, отсюда и олифа получается темнее. Применяется для уничтожения зеленого цвета конопляной олифы, при чем последняя приобретает красно-бурую окраску.

Свинцовые белила - основная углекислая соль свинца  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  отличается от всех белых красок своею замечательною красящею способностью, фальсифицируется тяжелым шпатом ( $BaSO_4$ ).

Уксуснокислый свинец—средняя соль  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  называется свинцовый сахар, фабричным путем получается через растворение глета или

металлического свинца в уксусной кислоте. Кристаллы белого цвета с точкой плавления  $75^{\circ}\text{C}$ , но если удалить кристаллизационную воду путем сплавления (Kalzinieren), он затвердевает в массу, которая уже плавится при  $280^{\circ}$ . Только в таком сплавленном виде он употребляется для приготовления сиккативов и лаковом производстве. При прокаливании распадается на углекислый свинец и ацетон. Очень ядовит.

Свинцовый уксус — основная соль  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ , получается через сплавление 3-х частей свинцового сахара и 1 части глета на водяной бане. Обрабатывается затем 10 частями воды, фильтруется, раствор и есть свинцовый уксус, при стоянии на воздухе выделяет муть (углекислый свинец).

Борнокислый свинец — порошок белого цвета, получается через осаждение водных растворов раствором буры. Встречается в торговле обыкновенно в смеси с борнокислым марганцем и вместе с ним, как „сиккативный“ белый порошок, употребляется для изготовления олифы.

Марганцевокислый свинец —  $\text{Pb}(\text{MnO}_4)_2$  — темнокоричневый порошок. Выпущен в продажу сиккативными фабриками (Wilhelmi—Leipzig), как препарат вполне заменяющий глет и марганец, при изготовлении сплавленного свинцово-марганцевого резината. Обладает весьма значительной „силой высыхания“. Его достаточно 0,1% для получения скоросохнущей олифы.

### Соединения марганца.

Гидрат окиси марганца  $\text{Mn}(\text{HO})_2$  — темно-коричневый порошок; при его прокаливании получается окись марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Встречается в природе в виде манганита, получается через окисление гидрата закиси марганца на воздухе, а также при разложении сернокислой окиси марганца избытком воды. Для получения олифы его достаточно брать 0,2%; он легче растворим в масле, чем перекись марганца или перелюзит. Главным образом его применяют при изготовлении сплавленных смоляно-кислых солей марганца (резинатов). Продажные сорта содержат 35—60% марганца.

Перекись марганца —  $\text{MnO}_2$  пиролюзит, браунштейн. Руда. Очень трудно растворим в масле. Руду измельчают в мелкий порошок на шаровых мельницах и только в таком мелко смолотом виде (порошком) употребляют для изготовления олифы и сиккативов. Природный пиролюзит содержит перекиси марганца в среднем 55%, а искусственный 90%. Его части фальсифицируют песком. Для определения его качества пробу пиролюзита нагревают с слабой серной кислотой, прибавляют немного сахара и кипятят, пока не исчезнет черный цвет порошка. На дне получается песок. Чем больше песка, тем хуже пиролюзит.

Искусственно получается прокаливанием азотнокислого марганца при  $150—160^{\circ}$ .

Закись марганца —  $\text{MnO}$  получается через нагревание щавелево или углекислого марганца без доступа воздуха — зеленоватый порошок.

Гидрат закиси марганца —  $\text{Mn}(\text{HO})_2$  получается через обработку солей закиси марганца едкой щелочью. Например берут 100 частей хлористого марганца ( $\text{MnCl}_2$ ) в  $14^{\circ}$  Боме, нагревают до  $80^{\circ}\text{C}$  и прибавляют 20 частей, тоже нагретого до  $80^{\circ}$   $\text{NaHO}$  в  $25^{\circ}$  Боме. Нагревают до кипения, полученный осадок прессуют и сушат при низкой температуре. Белый порошок на воздухе быстро окисляется, переходя в высшую форму окисления. Нужно заметить, что искусственно приготовленные гидраты окислов марганца легче растворимы в масле, и при более низкой температуре, чем естественные. Они узнаются по своему виду при помощи микроскопа, по удельному весу, содержанию воды и по сопровождающим их хлористым и сернокислым примесям.

Борно-кислый марганец —  $\text{MnB}_4\text{O}_7$  — белый порошок.

Получается из пиролюзита, который измельчается в порошок и нагревается с крепкой соляной кислотой до прекращения выделения хлора. Раствор исследуют на содержание железа, ибо оно всегда есть в пиролюзите, для чего к нему прибавляют раствор соды: в присутствии железа получается осадок зеленого или желтоватого цвета. Если железа нет, то осадок должен быть белого цвета. Железо необходимо удалить содой, ибо оно очень вредно для олифы. Когда выпадет все железо и осадок будет получаться белый, прозрачный, раствор осаждают бурой. Осадок промывают горячей водою и высушивают. Продажные сорта борно-кислого марганца содержат различные количества марганца. Максимальное количество его 22%. Их различают: химически чистый, борно-кислый марганец—порошок белого цвета, технический—темнее, розовато-белого цвета. Для изготовления олифы первого берут  $\frac{3}{4}\%$  до 1%, технического  $1\frac{1}{2}$ —2%. Получается очень светлая олифа. Употребляется он или в виде пасты, будучи смешан или растерт с маслом или в виде порошка, насыпанного в мешочек, который погружается в горячее масло и с ним варится. Борно-кислый марганец по Rütgers'у растворяется в глицерине, и такой раствор прибавляется к льняному маслу.

Азотно-кислый марганец— $Mn(NO_3)_2$  при нагревании с льняным маслом разлагается с выделением окислов марганца при  $150^{\circ}$ — $170^{\circ}$ .

Углекислый марганец— $MnCO_3 \cdot H_2O$  в природе встречается в виде шпата—красные кристаллы. Искусственно получается осаждением солей закиси марганца содой: получается белый порошок, трудно растворимый в масле при  $250$ — $280^{\circ}C$ . Из солей марганца с низшими органическими кислотами применяется при олифоварении.

1) Щавелевокислый марганец— $MnC_2O_4$ —белый порошок получается из водных растворов щавелевой кислоты солями закиси марганца. Пригоден для светлых сортов олифы, ибо при  $150^{\circ}C$  легко разлагается.

2) Уксуснокислый марганец— $Mn(C_2H_3O_2) \cdot 4H_2O$ —розового цвета. Употребляется его  $1\frac{1}{2}\%$ , растворяется в масле при  $180^{\circ}$ , дает светлую олифу, но она очень медленно сохнет, около 15 часов.

### Соединения цинка.

Окись цинка— $ZnO$  цинковые белила, известные под названием шнеевейс—белый порошок. Растворяется в масле при нагревании до  $220$ — $250^{\circ}C$ , употребляется для приготовления цинковых сиккативов. Получается при прокаливании цинка, образуя белую, хлопьевидную массу. Употребляется обыкновенно при олифоварении в смеси с борно-кислым марганцем, как сиккативный порошок. Олифа с белыми красками не дает потемнения покрывного слоя, но зато цинковая олифа плохо сохнет.

Серно-кислый цинк— $ZnSO_4$ —получается растворением цинка в серной кислоте. Кристаллизуется с 7 молекулами воды. Перед употреблением его надо ее удалить, что достигается сплавлением (kalzinieren). Употребляется обыкновенно в смеси с глетом. Легко растворим в масле и смолах.

### Кобальтовые соединения.

Как минеральные соли, так и окислы кобальта непосредственно для изготовления олифы не применяются, а применяются для изготовления кобальтовых растворимых сиккативов, линолеатов и резинатов кобальта, которые за последнее время все более распространяются в олифоваренном деле и совершенно вытесняют свинцовые и марганцевые сиккативы.

## Уксуснокислый кобальт.

Кристаллы розового цвета. Находит большее применение как для изготовления непосредственно олифы, так главным образом для изготовления жидкого кобальтового сиккатива. Для олифы достаточно его брать 0,25% до 0,3%. Олифа с ним получается при нагревании до 160° С и даже при 125° С, очень светлая, безупречного качества.

## Линолеаты.

Линолеаты—соли тяжелых металлов льняномасляной кислоты. Они относятся к группе растворимых сиккативов. Они давно были известны в лаковом производстве, где свинцовые и марганцевые мыла льняномасляной кислоты, т.-е. жирных кислот льняного масла, и абиетиновой кислоты, канифоли растворялись в скипидаре и прибавлялись к лакам. Для изготовления олифы растворимые сиккативы стали применяться в 80-х годах прошлого столетия, быстро вошли в употребление и почти совсем вытеснили нерастворимые сиккативы. Кроме линолеатов были предложены, как сиккативы, соли олеиновой кислоты (олеаты), пальминаты (соли пальмитиновой кислоты), но они не нашли широкого применения, а употребляются в частных случаях лаковарения: например, пальминат алюминия для получения матовых лаков. Большим распространением в настоящее время стали пользоваться периллаты и тунгаты, соли жирных кислот периллового и тунгового (древесного) масла, но и они, несмотря на некоторое преимущество, не могут конкурировать с линолеатами, приготовляемыми из льняного масла, по случаю своей более высокой стоимости в сравнении с линолеатами. Кроме того, с прогрессом техники линолеаты в настоящее время выпускаются фабриками, например *Wilhelmi-Leipzig* или *Ol. Häen Hannover*, безупречного качества, обладающими высокой „силой высыхания“. В зависимости от способа изготовления, растворимые сиккативы делятся на два класса: сплавленные и осажденные. Первые получают путем сплавления кислот и оснований, вторые—реакцией двойного обмена, осаждением водного раствора, натронной соли льняномасляной или абиетиновой кислот водным раствором соли тяжелых металлов. При изготовлении сиккативов надо стараться связать всю кислоту. Из практики известно, что масло и гартус обмыливаются меньшим количеством окисей металлов и их солей, чем оно требуется по теории для получения совершенно нейтрального сиккатива. В настоящее время готовятся сиккативы, в которых нет ни излишка основания, ни избытка кислот. Всякий избыток окисей металлов, которые при 150° в масле не растворимы, выпадают, делают олифу мутной, недостаток их дает свободную кислоту, чем тоже понижается достоинство сиккативов, т. к. их приходится употреблять больше, чтобы получить требуемую „степень высыхания“ олифы. Линолеаты представляют собою твердую массу, которая должна сполна раствориться в масле при 120—150° и скипидаре при 135°. Они тверды, хрупки и ломки, непорошкообразны; при их изготовлении они прямо наливаются в бочки, где застывают, представляя собою компактную массу. При употреблении для олифы, они раскалываются на мелкие кусочки, величиною в лесной орех, и непосредственно задаются в масло, нагретое до 140—150° С, берется их 1—2% от веса масла. Обладают значительной „силой высыхания“. Будучи растворены в скипидаре, употребляются, как „жидкие“ сиккативы для изготовления олифы холодным способом, без нагревания. Сплавленные линолеаты и соответствующие им соли жирных кислот других масел изготовляются или непосредственно из масла путем обработки его при высокой температуре окисями металлов—глет, сурик, перекись марганца, гидрат окиси марганца и пр., или обработкой

свободной льняномасляной кислоты, которая, как таковая, встречается в продаже.

В практике под названием „льняномасляной кислоты“ считается смесь жирных кислот, выделяющихся при расщеплении льняного масла, в состав которой входят олеиновая, линолевая, линоленовая, изолиноленовая и часть твердых кислот: пальмитиновая и стеариновая кислоты, с точкой плавления  $17-24^{\circ}\text{C}$ , —застывания  $13-17,5^{\circ}\text{C}$ . Иодное число по Holde между 178—192. Фабричным путем она готовится следующим образом. В железный котел с паровой змейкой берут 75 частей масла и обрабатывают его при нагревании 75 частями едкой щелочи в  $20^{\circ}$  Боме, таким образом обмыливают масло. Затем прибавляют 400 частей воды, продолжают кипятить, пока раствор станет совершенно прозрачным. При испарении воды—ее надо прибавлять. Этот мыльный раствор, кипящий, медленно вливают в другой чан, выложенный свинцом со свинцовой змейкой, в котором находится раствор серной кислоты—18 весовых частей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $66^{\circ}$  Боме на 75 частей воды. Кипятят, происходит разложение масла, дают отстояться. Жирные кислоты всплывают вверх. Их промывают горячей водой от  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают для удаления влажности. Как таковая, льняномасляная кислота находит применение в лаковом производстве—до  $5\%$  ее прибавляют к спиртовым лакам для их эластичности. Затем ее берут вместо масла для грунтовки пола, так как она дает более прочную грунтовку, которая не отскакивает. Операцию ведут так: свежую грунтовку sprыскивают водою для удаления щелочи; когда она подсохнет, грунтуют льняномасляной кислотой, которая является как бы цементом, связывающим грунтовку наиболее прочно. И наконец льняномасляная кислота употребляется для приготовления сиккативов.

Для приготовления сплавленных линолеатов существует много рецептов, в которых варьируется соотношение между окислами одного металла или смеси металлов. А потому приходится самому вырабатывать рецепт и им пользоваться. В железный котел при пятикратном объеме емкости берут 7 весовых частей масла, 2 части глета, 2 части сурика, и порошки начинают медленно засыпать в масло при температуре  $175^{\circ}$  и поднимают ее до  $220-230^{\circ}\text{C}$ . Масса сильно пенится, затем пена исчезает, красный цвет массы постепенно переходит в темно-бурый. Все это варится до тех пор, пока масса (взятая проба на стекле) быстро будет затвердевать и делается ломкой, при чем она в тонком слое должна быть совершенно прозрачной. Точно так же готовится марганцевый линолеат, где вместо глета, сурика берут гидрат окиси марганца, перекись марганца, борнокислый марганец в различных отношениях, которое вырабатывается практикой. Я здесь приведу один рецепт, лично мною испробованный, из комбинации свинца, марганца, извести, 5 пудов масла, 24 фунтов глета, 6 фунтов гидрата окиси марганца, 2 фунтов извести (окиси кальция). Температура задачи  $170^{\circ}\text{C}$ , конец варки  $250^{\circ}\text{C}$ , продолжительность  $4\frac{1}{2}$  часа. Можно получить свинцовый линолеат и холодным способом. Для этого берут 120 весовых частей льняномасляной кислоты и 10 частей уксуснокислого свинца, кальцинированного, в порошке. Смешивается и смесь при частом взбалтывании выставляется в стеклянной посуде на солнце.

Осажденные линолеаты изготовляются реакцией двойного обмена. Берут 100 частей масла и обмыливают его 15 частями едкой щелочи, растворенной в 200 частях воды до тех пор, пока раствор будет совершенно прозрачен. Затем медленно в него приливают раствор уксуснокислого свинца (60 частей на 150—200 частей воды). Получается осадок—линолеата свинца. Его промывают и сушат. Для изготовления марганцевого линолеата берут хлористый марганец.

Линолеат свинца встречается в торговле в кусках желтого цвета, которые с поверхности приобретают темную окраску от своего окисления

на воздухе. Его употребляют от 1% до 1½%. Если препарат получен при сравнительно низкой температуре, то осажденные линолеаты свинца имеют светлую окраску и пригодны для светлой олифы. Обыкновенно льнянокислый свинец употребляется в комбинации с льнянокислым марганцем, изготавливается сиккатив-свинцово-марганцевый линолеат.

Линолеат марганца очень пригоден для изготовления так называемой марганцевой олифы, свободной от свинца. В некоторых случаях приходится пользоваться чисто марганцевой олифой, так как присутствие свинца темнит покровный слой белых красок (от сероводорода), тогда как цинковые белила на марганцевой олифе дают белую окраску, которая не желтеет и не темнеет от времени, точно так же при изготовлении клеенки олифа, приготовленная на линолеате марганца, имеет за собой в том же отношении большие преимущества в сравнении с другими. Употребляется он в количестве 1%, самое большее 2%; применять его лучше в виде „экстракта“, т.-е. заранее приготовить расплавленный в 1½-м количестве льняного масла раствор препарата.

Кобальт-линолеат. За последнее время он совершенно вытесняет другие сиккативы в олифоваренном деле, благодаря своим большим преимуществам. В сухом состоянии представляет собою коричнево-красную, немного липкую, мягкую массу, с запахом льняного масла. В торговле он обыкновенно встречается в жидком состоянии, в виде темной, коричнево-красной густой массы, которая легко растворяется как в холодном, так и нагретом масле. Это и дает ему большие преимущества для изготовления светлой олифы, так как, будучи растворим при 120°, он дает безупречного качества светлую олифу, сохнущую в 4 часа. Его берут от 1% до 1½%. Все кобальтовые сиккативы действуют на масло осветляющим образом. Кобальтовая олифа, будучи выставлена в стеклянной посуде на солнце, быстро обесцвечивается до светло-желтого цвета. Другое его преимущество состоит в том, что при его употреблении вносится в олифу минимальное, в сравнении с другими сиккативами, количество минеральных составных частей, для получения того же самого эффекта процесса высыхания. Как известно, в клееночном производстве применялись главным образом марганцевые сиккативы, но за последнее время кобальтовые сиккативы заняли первое место. При употреблении их не наблюдается потемнения и покраснения покровного слоя олифы. В особенности это сказывается при изготовлении светлой белой клеенки. Здесь с течением времени белая клеенка приобретает коричневою окраску, но при употреблении кобальтовых сиккативов получают светлые сорта клеенки, не изменяющие с течением времени своего тона.

Линолеат алюминия. Он встречается в продаже в виде желтых смолообразных кусков и употребляется главным образом для изготовления матовых лаков. Количество применяемого линолеата зависит от требуемой интенсивности матовой поверхности лака. Обыкновенно—4—8% препарата смешивается с равным количеством скипидара и растирается в пасту. Последняя смешивается с одной третью приготовленного лака, пропускается через краскотерку и смешивается с остальной частью.

После этого готовый лак разводится скипидаром до требуемой консистенции. Кроме того, линолеат алюминия находит применение при повышении густоты минеральных масел, где его употребляют от 5 до 8%, а также при приготовлении непромокаемых тканей.

Льнянокислая медь—медный линолеат имеется в продаже в виде твердой массы зеленого цвета. Имеет специфическое применение для изготовления олифы, идущей для окраски днищ морских пароходов. Окрашенная такой медной олифой поверхность днища наиболее продолжительное время остается свободной от всякого рода водорослей и моллюсков, которые пристают к дну парохода и являются большим злом для него, отражаясь на

ходе и прочности днища, почему приходится периодически очищать от них днища пароходов в доках. Медные соли, будучи ядовитыми, уничтожают живые организмы и тем самым не дают возможности им покрывать дно парохода. Лично мне приходилось готовить такую медную олифу для окраски пароходов Волжско-Каспийского флота, но должен заметить, что медная олифа медленно сохнет. Для повышения силы высыхания „приходится“ прибавлять немного свинцово-марганцевого сиккатива.

### Резинаты.

Резинаты—соли абиетиновой кислоты, главной составной части канифоли. До сих пор химический состав канифоли (гарпиуса) не выяснен. По Tschisch, в американском гарпиусе есть три абиетиновых кислоты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , формулу которых он дает  $C_{19}H_{28}O_2$ . По Фариону—главной составной частью есть кислота  $C_{20}H_{30}O_2$ , названная им сильвнновой, которая идентична с абиетиновой. Абиетиновая кислота относится к ароматическому ряду. По Фариону содержит две двойных связи, являясь как бы аналоган-линолевой кислоты, из которых одна связь склонна к автооксидации. Канифоль несколько тяжелее воды, ее плотность—1,07—1,09. Точка плавления  $120^{\circ}$ . Растворима в спирте, эфире, бензине, бензоле. При обработке едкими или углекислыми щелочами дает мыло, которое хорошо пенится, почему применяется в мыловаренном производстве. На рынке канифоль встречается различных сортов, которые обозначаются „марками“, судя по цвету. Например: американская канифоль имеет следующие марки: WW (wasserweiss—белая, как вода), WG (wasserglas—белая как стекло). Эти сорта наиболее светлые, просвечивающиеся, лимонно-желтого цвета, и наиболее дорогие. Затем идут „N“ (extra blass—бледный), „M“ (blass), „K“ (wenig blass): „I“ (gut № 1), „H“ (№ 1), F (gut № 2), „E“ (№ 2), „D“, „C“, „B“ и „A“ (schwarz)—черная. Для нас наиболее важны марки „I“ и „H“, так как только эти сорта идут для изготовления сиккатива. По своему происхождению гарпиус различают на американский, французский и русский. Для сиккативов употребляется только американский. Русский (вологодский) очень темен, хотя и дает тоже хороший сиккатив, но только темного цвета, почему олифа из него получается колера более темного.

Ни в коем случае нельзя применять для варки сиккатива—французский гарпиус. Это составляет большой секрет сиккативных фабрик. В технической литературе Запада нигде нет указаний на этот факт (авторы статей об этом умалчивают). Но жестоко может пострадать фабрикант сиккативов, если будет работать на французском гарпиусе. Мне лично горьким опытом пришлось испытать, и потому я сообщаю этот факт для общего сведения. Олифа, сваренная на резинате из французского гарпиуса, делается мутной, никуда не годной. Если вы нальете олифу в стеклянную посуду, она будет стоять совершенно прозрачной несколько лет, точно так же и в железных баках она стоит совершенно прозрачной; но стоит вам налить олифу в деревянную посуду—бочки для транспортирования, хотя бы хорошо эмалированные, как через несколько дней—8—10 дней, олифа мутнеет и содержимое бочки превращается в какую-то гущу, наподобие квасной гущи. Конечно, такая олифа не пригодна для работы. Но стоит вам муть, содержимое бочки, вновь нагреть, как она вновь растворяется в масле, и олифа делается совершенно прозрачной. Что за причина этому явлению, я до сих пор не знаю. Я предполагал, что причиной этого явления служит вода, она делается мутной, и при нагревании, когда вода испарится, олифа делается прозрачной. Одна капля воды на рюмку олифы вызывает муть. Я брал бочки совершенно с сухой эмалировкой, которую покрывал слоем густой олифы, давал высохнуть, и тогда наливал олифу—результаты получились те же



самые. Видимо, причина этого явления лежит в самом химическом составе смолы, что не поддается аналитическому исследованию. Есть разница между американским и французским гарпиусом, которая также сказывается в мыловаренном производстве. Мыло с примесью французского гарпиуса получается мягкое, почему также там всегда берут американский гарпиус. Но почему олифа мутнеет только в деревянной посуде, бочках,—а этого не наблюдается в стеклянной или железной, ибо пробы олифы стояли у меня в лаборатории несколько лет, оставаясь совершенно прозрачными,—я не могу объяснить. Тут нужны были научные исследования, которые не могли быть предприняты в заводской лаборатории. Как практик, работавший 18 лет в олифоваренном деле, я сообщаю об этом факте, чтоб предостеречь других—французский гарпиус ни в коем случае для варки сиккативов применять нельзя.

При сухой перегонке канифоли по Lash'y получают следующие дистилляционные продукты:

1) Пинолин (смоляная эссенция), удельный вес 0,885—0,900 с точкой кипения 150—175°. Жидкость светло-желтого цвета. Его выход 6—8%.

2) Смоляное масло светло-желтого цвета, удельный вес—0,900—0,950, с точкой кипения 230—240°. Выход его 50—55%. Оно находит разнообразные применения; из него готовится так называемая — искусственная олифа.

3) Голубое смоляное масло. Выход 15—20%.

4) Зеленое смоляное масло—6%.

5) Шлак—10—12%.

6) Газообразных продуктов—6—7%.

„Искусственная олифа“ получается из второй фракции перегонки канифоли—из смоляного масла, после его рафинации. Прибавляют к смоляному маслу с удельным весом приблизительно соответствующим льняной олифе—15—20% льняной олифы, чтобы замаскировать запах смоляного масла олифой. Это и есть „искусственная“ олифа, находившая „сбыт“ на рынке по случаю своей дешевизны. Аналитическим методом определения искусственной олифы может служить определение скипидарного числа (Terbenthenzahl), которое у чистой олифы—3, а у искусственной—49,7 по методу Kliment'a. Берут чистый скипидар (левый пинен) и приливают из бюретки раствор брома (определенное количество) в хлороформе до обесцвечивания. Это число принимается—100. С ним сравнивают количество израсходованного брома на испытуемый материал. Это и есть „скипидарное число“. Чистый скипидар 100, „русский“ до 68, смоляное масло 52—62, керосин 1,5.

Этот метод может служить для определения подмеси минерального масла в смоляном вместе со способом Finkener'a, который рекомендует смесь из 10 объемов спирта (0,8182 уд. вес) и 1 объема хлороформа: один объем смоляного масла совершенно растворяется в 10 объемах этой смеси, в то время как минеральное масло нерастворимо даже в 100 объемах этой смеси.

Резинаты, также как и линолеаты, имеются в продаже

а) сплавленные,

б) осажденные.

Первые поступают в продажу в виде более или менее окрашенных кусков, хрупки, вторые—порошкообразные. Брать их для изготовления олифы приходится больше линолеатов—3—4%, чтобы получить ту же самую „степень высыхания“ олифы, которая получается при линолеатах—при 1—1½%. Их употребляют или непосредственно бросая мелкие куски резината в нагретое до 150° масло, где они растворяются, или употребляют в виде „экстракта“, который готовится следующим образом: берут 1 часть

сиккатива и расплавляют в 2 или 3 частях льняного масла в отдельном котле. Расплавленную массу уже вливают в горячее—150° масло. Размешивают,—получается олифа.

Сплавленный резинат свинца. Рецептов для изготовления резинатов предложено много; здесь зависит от того, какие окислы металлов или соли применяются для насыщения абиетиновой кислоты. При изготовлении резината свинца применяют глет, сурик, кальцинированный уксусно-кислый свинец. Предпочитается брать глет. Берут канифоль 100 весовых частей, расплавляют ее и при температуре 160° медленно начинают засыпать порошкообразный глет 10% через металлическое сито. Температуру постепенно поднимают до 200—220°. При этом энергично перемешивают как механической мешалкой (50 оборотов в минуту), так и продувкой воздуха. Следят, чтобы образующаяся пена не перешла через край котла. Готовность сиккатива узнается на стекле, на котором он должен давать совершенно прозрачную массу. Затем он спускается в деревянные бочки, где и застывает в компактную массу. Количество применяемого глета, сурика варьируется от 10 до 20%; необходимо его брать, чтоб связать всю кислоту. Для изготовления олифы его применяют от 2,5 до 3%, и обыкновенно в виде экстракта. Осажденный резинат свинцом готовится следующим образом: 200 kg канифоли, 320 kg воды и 30 kg едкого натра нагреваются в котле, пока не произойдет полное обмыливание канифоли. С этой целью лучше прибавлять небольшими порциями канифоль в кипящий щелок.

Очень важно, чтобы не было необмыленной канифоли, ибо тогда она пропадает бесцельно. Когда мыльный раствор будет совершенно прозрачен, прибавляют 200 kg уксуснокислого свинца, растворенного в 840 kg воды (при 100°C) при температуре 50—60°C. Получается осадок резината свинца, который промывается водою и сушится. Получается порошкообразный продукт. Его применяют для олифы до 1,5%. При применении свинцовых резинатов наблюдается при хранении олифы выпадение сиккатива (пальминово и стеариново-кислого свинца), в особенности под влиянием воздуха и света; хотя благодаря этому олифа делается светлее, но зато понижается „сила высыхания“. Все свинцовые олифы обладают одним существенным недостатком: покровный слой олифы, в особенности с белыми красками, желтеет и темнеет от сероводорода, который всегда есть в жилых помещениях, а потому их всегда избегают при внутренней отбелке жилых зданий. Марганцевый резинат—сплавленный. Способ его приготовления совершенно аналогичен свинцовому резинату. Берутся окислы марганца: гидрат окиси марганца, перекись марганца. Температура задачи 165°, конечная температура варки 220—230°C. Количество варьируется 6% перекиси марганца, 5% гидрата окиси марганца, 10% гидрата закиси марганца. Сильно пенится. При задаче порошка приходится соблюдать осторожность, чтобы пена не перешла через край котла.

Осажденный марганцевый резинат готовится следующим образом:

Берут 100 частей гарпиуса, воды 356 частей и 35 частей NaHO в 25° Боме и кипятят до полного растворения образующейся на поверхности желтой смоляной пены. После этого прибавляют еще 620 литров воды, чтоб общее ее количество было около 1000 Lit.-Во время нагревания испаряющаяся вода добавляется вновь. Когда раствор мыла будет совершенно прозрачен, приливают в котел горячий раствор хлористого марганца 14° Боме (35 частей кристалла на 350 частей воды)—200 частей. Вначале образуется очень густая, едва поддающаяся перемешиванию масса, но после того как весь раствор хлористого марганца слит, и смесь нагрета до кипения, содержимое котла вновь становится жидким. Получается осадок марганцевого резината (всплывает на поверхность желтыми, быстро темнеющими на воздухе ко-

мьями, а свинцовый—оседает на дно в виде липкой и тягучей массы), промывают водою, сушат при 70—80°C и измельчают в порошок. Осажденные резинаты должны растворяться в масле на холоду при 15—18°C. Если для изготовления осажденного резината применяют кальцинированную соду, то нужно иметь в виду, что образуется при этом обильная пена; для ссаживания ее необходимо иметь под руками рукав от крана с водою, и в случае сильного поднятия пены, надо впрыскивать ее водою. Количество щелочи, необходимой для омыления гарпиуса, определяется заранее путем определения числа ее обмыливания, которое производится следующим образом: берется 1 грамм мелко истолченной смолы и нагревается с обратным холодильником с 20 см<sup>3</sup> нормального спиртового раствора КНО в течение полчаса, одновременно ведут вторую пробу, но без смолы. Титруют обе пробы  $\frac{1}{2}$  NогHCl. Разница показывает то количество щелочи, которое пошло на обмыливание гарпиуса. Например: 1,05 гарпиуса + 20 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$ Nог KHO дали 15 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$ NогHCl, в то время как 20 см<sup>3</sup> КНО соответствует 21 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$ NогHCl.

1,05 гр. гарпиуса = 6 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$ NогHCl  $\times$  0,028 = 0,168 гр. КНО; число обмыливания  $\frac{168}{1,05} = 160$ ; для перечисления на едкий натр берут

$$160 : x = 56.40, x = 114,3.$$

Следовательно, в данном примере надо взять для обмыливания 1 kg гарпиуса 114 гр. едкого натра. Всегда надо руководствоваться, что лучше иметь избыток гарпиуса, чем щелочи, ибо последняя при приливании хлористого марганца будет давать гидрат окиси, а последний не будет сполен на холоду растворяться в масле. Для изготовления олифы марганцево-резината сплавленного берут до 3%, а осажденного—1½%.

Обыкновенно в практике пользуются комбинированным сиккативом, содержащим свинец и марганец вместе, с какою целью изготовляют сплавленный марганцево-свинцовый резинат. Берут на 100 частей гарпиуса 2 части перекиси марганца и 6 частей глета (количество варьируется). Конечная температура варки 220—230°C. За последнее время стали применять марганцево-кислый свинец (на 100 частей гарпиуса 10 частей марганцевого свинца), который более пригоден для этой цели. Конечная температура 270°C; особенно светлый сиккатив получается при сплавлении 100 частей гарпиуса при 220°C с 2,5 частями кальцинированного уксусно кислого свинца и 5 частями борно-кислого марганца. Выяснилось, что олифа, сваренная на сиккативах, скорее высыхает, чем сваренная на каждом сиккативе порознь. Такой сиккатив—сплавленный марганцево-свинцовый резинат—встречается в продаже в виде кусков, слабо или сильно окрашенных в темно-коричневый цвет, и известен в продаже под названием „универсального“ сиккатива, в особенности хорош universal-siccativ (Extra hell) фабрики Wilhelmi-Leipzig.

Аналогично изготовляются кобальтовые сиккативы. Для сплавленного кобальтового резината употребляется 5% окиси кобальта или 9—10% уксусно-кислого кобальта, по расчету реакции двойного обмена. Резинат кобальта представляет собою в осажденном виде серовато-белый порошок, в сплавленном состоянии—встречается в продаже в кусках, окрашенных в красно-розовый цвет; легко растворяется в масле при 120°. Будучи растворен в масле или скипидаре, употребляется как жидкий сиккатив, для изготовления олифы холодным способом. Берется его 2,5%, олифа получается совершенно прозрачная, без всякого отстоя.

В продаже встречается препарат „Kogesin“ (Wilhelmi), представляющий собою сплавленный кобальт-резинат светло-красного цвета, легко растворяющийся 3% в масле при 120°C, обладающий высокой „степенью высыхания“. Особенно пригоден для жидких сиккативов. За последнее время

кобальтовые сиккативы совершенно вытеснили свинцово-марганцевые сиккативы в клееночном производстве, так как они при белых сортах клеенок не дают в дальнейшем потемнения или пожелтения ее цвета.

Цинк-резинат изготавливается главным образом осаждением раствора смоляного мыла раствором какой-либо цинковой соли, обыкновенно серно-кислого цинка. Берут 20 весовых частей углекислой соды, 100 частей гарпиуса и 250 частей воды, доводят до кипения и медленно мало-помалу прибавляют гарпиуса, при чем выделяется обильная пена. В полученный раствор медленно вливают раствор 25 весовых частей  $ZnSO_4$  в 100 частях воды, получается осадок—смоляно кислый цинк, который промывается водою и высушивается при  $30—35^{\circ}C$ . В продаже встречается в виде нежного белого порошка. Цинковые сиккативы вообще обладают плохой „силой высыхания“, и как сиккативы одни не применяются, а обыкновенно в комбинации с другими сиккативами употребляются с целью придать большую твердость и глянец окрашиваемой поверхности. За последнее время смоляно-кислый цинк стал применяться в лаковом производстве для так называемого „облагораживания“ канифоли. Последняя, будучи сплавлена с цинком, обладает большей твердостью, чем одна, а потому такая „облагороженная канифоль“ стала применяться вместо копала в дешевых сортах лаков.

Сплавленный цинк-резинат получается сплавлением 100 частей гарпиуса  $5—7\frac{1}{2}$  частей окиси цинка. Работа сопряжена с большими трудностями; при температуре  $185^{\circ}C$  сплавленная масса быстро затвердевает, при чем выделяется значительное количество удушливых газов. При дальнейшем нагревании начинает разлагаться гарпиус. Полученную массу размалывают к употреблению в виде порошка. Нужно заметить, чтобы избежать затвердевания массы при  $185^{\circ}$ , следует употреблять цинк (5%) с негашеной известью, 2,5%; при сплавлении этой смеси затвердевания не наблюдается. Ту же роль, как цинковый сиккатив, играют в лаковом производстве известковые препараты. Главная цель введения извести придать покровному слою олифы большую твердость и блеск. С этой целью прибавляют известь при изготовлении сплавленных свинцово-марганцевых резинатов; считают, что присутствие извести уничтожает наблюдающуюся отлипь олифы, но я считаю, что хорошая олифа сама по себе не должна давать отлипи, а если таковая наблюдается, то потому, что мастера-олифовары-практики употребляют при изготовлении сиккатива свинец и марганец не в определенных между собою отношениях, о чем речь будет ниже, а по известной им рецептуре. По-моему, присутствие извести в олифе делает покровный ее слой более хрупким, менее эластичным, а это—отрицательное качество олифы. Но все-таки, в некоторых случаях, а именно при применении для олифоварения полувывсыхающих масел, как-то: подсолнечного, сурепного и пр., олифа из которых характеризуется последующей отливью, полезно употреблять известковые сиккативы в комбинации с другими, в данном случае все равно олифа из полувывсыхающих масел должна рассматриваться как суррогат льняной и конопляной олифы.

Главным образом известь применяется в лаковом производстве для придания большей твердости канифоли для ее „облагораживания“. Канифоль сплавляется с известью, обладает большей твердостью, теряет свою липкость и могла бы служить идеальным суррогатом копала, если бы смоляно-кислая известь не обладала одним неприятным свойством: она от присутствия воды разлагается на свои компоненты,—смолу и известь. Как сиккативы, известковые препараты не применяются, ибо обладают ничтожной „силой высыхания“. Употребляются они в сплавленном и осажденном виде. Сплавленный—приготавливается сплавлением 100 частей канифоли с  $7\frac{1}{2}—10\frac{1}{2}$  частями негашеной извести при  $160—170^{\circ}C$ . Известь должна быть сухая, свежее-обожженная и в мелко размолотом состоянии. Прибавляют ее к каии-

фоли небольшими порциями и смотрят на стекло, прибавляя следующую порцию извести тогда, когда на стекле расплавленная канифоль не будет содержать белых крупинок извести. Осажденный известковый резинат готовится осаждением мыльного смоляного раствора хлористым кальцием. Он встречается в продаже, как сиккативный порошок, в смеси, обыкновенно, с цинковым резинатом, а за последнее время с осажденным кобальт-резинатом, так как сам по себе он не обладает „хорошей силой высыхания“. Олифа сохнет 12 часов.

### Жидкие сиккативы.

К ним относятся встречающиеся в продаже сиккативы в жидком виде. Они представляют собою растворы металл-линолеатов и резинатов в масле, скипидаре и бензине. Нужно различать два рода их: так-называемые сиккатив-экстракты, и собственно жидкие сиккативы, которые изготовляются таковыми непосредственно.

Сиккатив-экстракты (к ним относится также так-называемый „теребин“) представляют собою концентрированные растворы линолеатов и резинатов в скипидаре, масле и бензине в различном соотношении. Каковые бывают: 1:1, 1:2, 2:3. При варке олифы на резинатах обыкновенно последние, перед своим употреблением, растворяются в масле, в отношении 1:3, и в таком виде задаются в горячее — 150°C льняное масло; линолеаты и резинаты, растворенные в скипидаре, дают жидкие сиккативы, которые прибавляются к льняному маслу на холоду, т.-е. при изготовлении олифы холодным способом, а также к их помощи прибегают маляры, чтобы получить быстро сохнущую олифу в том случае, если таковая сама по себе плохо сохнет, что почти всегда наблюдается с олифой, изготовляемой старым огневым способом. Добавляя к такой олифе „теребин“, маляры повышают ее „скорость высыхания“ и тем самым улучшают ее качество. Но прибавлять эти жидкие сиккативы—„теребины“ к олифе, сваренной на линолеате или резинате, не имеет никакого смысла, ибо излишний сиккатив, внесенный в олифу, выше требуемой нормы его, дающий максимум высыхания, не только не приносит никакой пользы, но оказывает вред. Жидкие сиккативы встречаются в продаже под различными названиями, даваемыми им фабриками, напр. „Брунолеин“ есть раствор льняно-кислого свинца в скипидаре; Siccoprestol и Rhäpomen относятся к кобальтовым сиккативам, „Сикколин“—марганцево-свинцовый препарат и пр. Все эти жидкие сиккативы—экстракт-сиккативы обладают одним присущим им недостатком: при изготовлении олифы их приходится брать по весу больше, чем сухих сиккативов, чтобы получить одну и ту же „скорость высыхания“ олифы. Они пригодны лишь только для улучшения качества плохой олифы. Хорошая олифа, сохнущая в 4—5 часов, не нуждается в их применении.

Но есть другой род жидких сиккативов, которые изготовляются непосредственно из соли, или окиси металла и масла, и ничего общего не имеющие с экстракт-сиккативами.

В настоящее время на рынке такой сиккатив имеется—это жидкий кобальтовый сиккатив. Способ его изготовления держится в секрете, будучи запатентованным. Он имеет громадные преимущества среди линолеатов и резинатов в том отношении, что, будучи в жидкой форме, вносится при изготовлении олифы в масло, нагретое до 120°C, тогда как первые требуют температуру 140—150°C для своего растворения. Здесь же сиккатив—жидкий, вливается в масло, размешивается, и олифа готова. Олифа получается светлая, совершенно прозрачная, без всякого отстоя, прекрасно сохнущая при 3% сиккатива. Лично мною такой сиккатив был выпущен в продажу из кобальта, и кобальтовая олифа имела большой успех среди потребителей. Способ изготовления такого жидкого сиккатива пока не может быть опубликован.

## Оценка достоинства сиккативов.

Качество сиккатива не может определяться тем содержанием металла, которое найдено аналитическим исследованием, при сжигании пробы сиккатива. Для олифы имеет значение только та часть металла, которая связана с льняно-масляной или абиетиновой кислотой. А потому только тот сиккатив хорош, который сполна растворяется в горячем масле. Существует правило: то, что растворимо в эфире или хлороформе, или горячем скипидаре, то растворимо в горячем льняном масле. Этим пользуются при определении качества сиккативов. Растворяют пробу в эфире, в присутствии же свинца в хлороформе, и если сиккатив сполна растворился, то можно считать, что такой сиккатив сполна растворится в масле, и олифа из него получается совершенно прозрачная. Сиккативы—осажденные—резинаты растворяются в масле при обыкновенной температуре (15—18°C). Смешивают их с льняным маслом 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% и часто взбалтывают, оставляют стоять 24 часа. Сплавленные резинат-сиккативы, напротив, не растворяются в льняном масле при обыкновенной температуре, а требуют температуру 140—150°C. Сиккативы в порошке исследуются под микроскопом; если они сплавленные, то наблюдаются под микроскопом прозрачные частицы смолы. Кроме того сплавленные сиккативы безводны, тогда как осажденные содержат около 6% воды. Качественное и количественное определение металлов ведется общим аналитическим методом.

Проба сиккатива сжигается, определяется общее количество золы. Но она может содержать кроме металла песок; производится прежде качественное определение состава золы. Определив, какие металлы входят в состав сиккатива, приступают к их количественному определению. Если содержится только марганец, или кобальт, то растворяют пробу в холодном эфире, в присутствии же свинца—в хлороформе: таким родом определяют содержание растворимых в масле солей свинца и марганца кобальта. В золе, полученной от сжигания нерастворившейся части определяется свинец, марганец - кобальт. Содержание же растворимых солей вычисляют из разности.

Можно непосредственно определить марганец, кобальт из жирного раствора, испарив эфир, остаток сжигая, но свинец нельзя, ибо хлороформ при выпаривании удаляется не сполна, а при температуре красного каления. Здесь получается хлористый свинец, а он летуч, получается его потеря. Чем выше содержание растворимого металла при отсутствии нерастворимых его солей, тем лучше сиккатив и тем меньше его придется прибавлять к льняному маслу для превращения его в олифу. Практически анализ золы ведется следующим образом:

Берется навеска 2—5 гр. и сжигается. Зола берется для качественного определения. С этой целью зола растворяется в азотной кислоте, нерастворившаяся часть—представляет песок, который частью встречается при резинатах, [в целях фальсификации к сиккативам часто подмешивается тяжелый шпат ( $B_2SO_4$ )]. Профильтрованный раствор выпаривается досуха. Остаток обрабатывается соляной кислотой. Нерастворившийся осадок — хлористый свинец, разбавив водою — все вместе ставится под сероводород, получается черный осадок сернистого свинца. В фильтрате определяют марганец-кобальт, алюминий обычным путем, осаждая их сернистым аммонием, усреднив аммиаком; в фильтрате после сернистого аммония определяют кальций — щавелево-кислым аммонием, а в присутствии бария — обычным путем. При количественном анализе точно взвешенная в фарфоровом тигле проба сиккатива осторожно сжигается, обрабатывается азотной кислотой, нерастворившаяся часть — песок—взвешивается, а затем в фильтрате определяются содержащиеся в нем металлы.

Сиккативы хорошего качества не должны сильно окрашивать масло в темный цвет, нормальная окраска обыкновенной олифы светло-вишневого цвета (чем больше свинца в олифе, тем она краснее), они не должны оставлять в олифе мути или осадка; полученная льняная олифа не должна давать с течением времени никакого осадка, должна быстро сохнуть, 4 — 5 часов, и по высыхании не давать отлипа и обладать эластичностью. На высыхание олифы влияет количество взятого сиккатива; по исследованиям Вегера: 1) высыхающая способность олифы возрастает пропорционально количеству сиккатива, 2) для каждого сиккатива существует максимум высыхающей способности, которая при дальнейшем прибавлении сиккатива остается постоянной, 3) после достижения максимума высыхающая способность начинает падать. Считая, что optimum высыхания наблюдается в олифе, при содержании марганца около 0,12% и свинца 0,45%, отношение 1:4, что соответствует их атомным весам (марганец 55 и свинец 207; то же самое наблюдается при цинке optimum — 0,15% (Zn = 65,4), для кальция 0,09% (Ca = 40), для кобальта 0,13% (Co = 59). Вот это дает нам основание, чем нужно руководствоваться при изготовлении сиккативов в отношении количества необходимых для его изготовления окислов и солей металла, чтобы олифа получилась хорошего качества, без отлипа. Обыкновенно олифовары-практики варят олифу и сиккативы по известным им рецептам, мы же, химики, должны руководствоваться научными основаниями. Атомные веса металлов дают нам основание для приготовления хорошего сиккатива. Если олифа дает отлип, то говорят, что олифа переварена. Масло никогда нельзя переварить: от продолжительности варки олифа только может быть гуще, повышается ее вязкость, а если наблюдается отлип ее, то причину надо искать в сиккативе, который изготовлен не по научным требованиям, а по рецептуре; например, избыток свинца всегда вызывает отлип в олифе, что легко узнается на стекле при испытании олифы на высыхание. При размазывании олифы тонким слоем на стекле, наблюдается в данном случае образование пены, которая и служит указанием, что в олифе находится избыток свинца. При изготовлении сиккатива необходимо точно определить содержание металла в покупаемом продукте, ибо технические препараты окислов металлов и их солей содержат различное, варьирующее количество металла. Вегер дает следующую таблицу:

	Молекулярн. вес.	Тефетическое содержание металл.	Среднее содержание металл. в продажных препаратах.
Перекись марганца . . . . .	87	63,22	(30) 55 (60)
Гидрат окиси марганца . . . . .	176	62,50	от 35
Гидрат перекиси марганца . . . . .	105	52,38	до 55
Гидрат закиси марганца . . . . .	89	61,80	—
Борно-кислый марганец . . . . .	—	—	(5) 15 (22)
Глет . . . . .	—	92, 8	92
Сурик . . . . .	—	91, 2	91
Свинцовый сахар крист. . . . .	—	54, 6	54
Уксусно-кислый кобальт . . . . .	—	—	26

А потому, зная, например, что optimum высыхания олифы при употреблении свинцово-марганцевого резината получается, если отношение марганца к свинцу равно 1:4 или 1:5; нельзя взять, например, на 25 пудов гарпиуса и 25 пудов масла — один пуд гидрата окиси марганца и четыре пуда глета, а на один пуд марганца надо взять 2 пуда (maximum 2½ пуда) свинца, ибо в гидрате окиси марганца среднее содержание марганца 45, тогда и в глете 93. Если бы мы взяли, согласно отношения 1:4, на один

пуд марганца 4 пуда глета, то тогда взяли бы свинца ровно вдвое, чем требуется, и, конечно, такой избыток свинца скажется отрицательно на олифе. Это соотношение приходится всегда соблюдать при изготовлении сиккативов тогда, когда в его состав входят различного рода металлы. Для сиккативов предложено много комбинаций, из коих лучшая считается: марганец-свинец-кальций для олифы, лишенный свинца, кобальт-марганец-цинк или кальций. По данным анализа встречающихся в продаже сиккативов Meister даст такие числа. Сплавленный резинат марганца содержит обыкновенно 2,5—3% Мп 45—55% марганцевой соли абиединовой кислоты. Сплавленный свинец-марганец содержит по большей части 1,5%—1,8 Мп и 9—10% Рl, т.-е. около 24% марганцевой соли и 40% свинцовой соли абиединовой кислоты. Осажденный резинат марганца содержит 5,7—6,5% Мп, т.-е. около 80% марганцевой соли абиединовой кислоты, осажденный свинцовый резинат 20—23% Рl, т.-е. около 80% свинцовой соли абиединовой кислоты. Марганцевый линолеат 9—9,5% Мп; свинцовый линолеат 26,9% Рl. Из этих чисел видно, почему льняно-кислые соли металлов применяются при варке олифы в меньшем количестве на половину и более в сравнении с резинатами, а последние осажденные меньше сплавленных. Обыкновенно резинаты применяются в количестве 3%, осажденные 1½%, а линолеаты 1% от веса взятого для варки олифы льняного масла. В продажных сиккативах-резинатах встречается свободная смола, не насыщенная сполна. Она не может считаться подмесью, так как при прибавлении к льняному маслу 2%—3% сиккатива содержание свободной смоляной кислоты в готовой олифе будет ничтожно. Допускается, чтобы коэффициент кислотности олифы, считая в том числе и гарпиус, не превышал 12, т.-е. для нейтрализации содержащихся в олифе свободных кислот не должно расходоваться более 12 миллиграммов едкого кали на один грамм олифы. Присутствие свободной смолы в сиккативе даже способствует растворению сиккатива в льняном масле,—иначе говоря, понижает температуру растворения. В настоящее время сиккативы в большинстве случаев готовятся совершенно нейтральными, в которых нет ни излишка основания, ни избытка кислот. Сущность приготовления олифы заключается в том, чтобы растворить в масле такие вещества, которые способны поглощать кислород воздуха и передавать его маслу. Такими каталитически действующими веществами и являются сиккативы. Они не изменяют процесса высыхания, а лишь ускоряют его. Процесс высыхания масла есть реакция окисления масла, происходящая сама собою, как только масло приходит в соприкосновение с кислородом, но эта реакция идет слишком медленно. Сиккативы служат катализаторами, т.-е. теми особыми веществами, которые одним своим присутствием увеличивают скорость этой естественной реакции окисления. Их действие продолжается до тех пор, пока масло не высыхает, т. е. пока покровный слой не сделается твердым. Льняное масло само по себе сохнет зимой—7 дней, летом—3 дня, в присутствии же катализаторов процесс высыхания заканчивается в несколько часов. Различные металлы в этом отношении проявляют различную активность. Наиболее активен—кобальт, затем следует марганец, свинец. По исследованиям Фокина, металлы в своей каталитической окислительной способности располагаются как раз в обратном порядке их восстановительной способности:

Co, Мп, Рl, Cr, Ni, Pt, Pd.

Это вполне подтвердилось на практике. Кобальтовые сиккативы являются наилучшими по своей „силе высыхания“, а затем следует свинцово-марганцевые сиккативы, в отношении 1:4, в виде сплавленного резината. Вообще, нужно сказать, резинаты обладают большей силой высыхания, чем линолеаты, и на линолеате нельзя приготовить быстро сохнущую олифу в



течение 3—4 часов, тогда как резинаты дают эту возможность. Почему-то считают, что быстро сохнувшая олифа хуже медленно сохнущей. Этот взгляд объясняется тем, что мастера-олифовары-практики просто не умеют готовить такую олифу, которая бы сохла в летнее время  $3\frac{1}{2}$ —4 часа.

### Фабрикация олифы.

Льняное масло, идущее для изготовления олифы, должно быть безупречного качества, если хсят получить хорошую олифу. Олифа при применении растворимых сиккативов-линолеатов и резинатов должна быть абсолютно прозрачная, без всякого отстоя. Если наблюдается в олифе муть, необходимо исследовать масло. Мутное масло дает мутную олифу, требующую отстоя. А потому при варке олифы главное внимание должно быть обращено на чистоту льняного масла. Оно должно быть тщательно профильтровано и совершенно прозрачное. Как известно, льняное масло на многих заводах очищается отстаиванием. Здесь можно брать для работы только долго отстаивавшееся масло, совершенно лишенное слизи и проч. Потому-то долгое время считалось, что для варки олифы необходимо предварительное продолжительное отстаивание масла; этот взгляд совершенно верен постольку, поскольку требуется для варки олифы чистое, прозрачное масло. В настоящее время это достигается другими средствами—масло, профильтрованное на фильтрпрессах самодавлением, дает чистую олифу и ни в чем не уступает по своему качеству маслу, осветленному отстаиванием. Только фильтрование должно идти самодавлением, а не посредством нагнетания в фильтрпресс масла насосом. Такое масло не пригодно, ибо оно все-таки недостаточно прозрачно. На качество олифы, ее высыхание оказывают большое влияние слизистые вещества льняного масла. Не говоря про то, что масло, содержащее слизистые вещества, при варке сильно пенится, такое масло дает олифу долго не высыхающую. Удаление их—необходимое условие для получения хорошей олифы. Они удаляются фильтрацией, но есть другой способ их удаления, но дорогой. Это охлаждение масла до температуры  $0^{\circ}+3^{\circ}$ . Олифа из охлажденного масла, отстоянного на холоду или профильтрованного, получается безупречного качества. Скорость ее высыхания при всех других равных условиях из такого масла выше других. Но применять этот способ при массовом производстве олифы, конечно, не мыслимо. Приходится ограничиться фильтрацией масла. Сырое льняное масло, чисто профильтрованное, дает олифу хорошего качества, вполне удовлетворяющую требованиям рынка. Но иногда наблюдается появление мути в олифе, которая первоначально была совершенно прозрачная. Здесь надо искать причину—в воде. Присутствие ничтожных количеств воды, влаги в олифе вызывает в ней муть, дающую осадок. На это мало обращают внимания при сливе олифы в деревянные бочки. Иногда наливают олифу даже прямо в не эмалированные клеи бочки, а нарочно их пропаривают. Можно себе представить, что при этом получается. Конечно, олифа будет мутная, а так как потребители привыкли получать олифу, приготовленную по старому способу, редко прозрачную, считают, что это в порядке вещей. Нет. Олифа должна быть абсолютно прозрачная, без всякого отстоя. Если олифа мутная от воды, то ее легко регенерировать. Выпавший от воды сиккатив вновь растворяется при  $150^{\circ}$ , если такую олифу вновь нагреть до этой температуры. Влага испаряется, и олифа вновь будет прозрачная. А потому при отпуске олифы с завода необходимо обращать строгое внимание на посуду. Она должна быть хорошо отэмалирована, и эмалировка должна хорошо просохнуть, тогда только можно дать гарантию, что олифа придет к месту своего назначения безупречного качества. До чего отсутствует знание свойства

олифы у лиц, иногда близко стоящих у олифоварения, может служить взятие пробы олифы. Берут пробу в бутылку, но не просушенную. Лучше взять в грязную бутылку, чем в чистую, только что вымытую. Всегда в пробе получится муть. А иногда этой пробой руководствуются в оценке качества олифы.

Чисто профильтрованное или отстоенное масло поступает в олифоварочный котел, где оно нагревается до температуры растворения сиккатива.

Здесь играет роль продолжительность нагревания льняного масла: можно быстро нагревать масло, или медленно подымать температуру. На высыхание олифы продолжительность нагревания не оказывает никакого влияния, но оно сказывается на физических свойствах масла. При продолжительном нагревании масло делается гуще, его вязкость увеличивается, а известная констанция олифы, чтобы она не спадала с кисти,—одно из существенных требований, предъявляемых к олифе. Увеличение вязкости масла достигается двояким способом—продолжительным нагреванием (полимеризация), или, сокращая последнее, продувают масло воздухом (оксидация). Я придаю по личному опыту громадное значение продувке масла воздухом. Для этого пригодны сильные компрессора. У нас среди олифоваров мало внимания обращают на продувку, употребляя слабосильные, иногда ручные воздушные насосы; это не достигает цели. Масло при продувке воздухом должно „кипеть“: настолько энергично должна идти продувка. При этом оно вспенивается, и пена должна разбиваться или вручную—металлическими щетками, или особыми механическими приспособлениями,—тоже представляющими собою щетку, только от привода. При наполнении олифоварочного котла  $\frac{3}{4}$  емкости—пена от продувки должна доходить до края котла. Количество воздуха, поступающего в масло, регулируется краном, трехпроходным, поставленным при олифоварочном аппарате так, что, при известном повороте крана, часть воздуха, излишняя, поступает на „волю“. Устройство циферблата со стрелкой—на кране дает возможность точно и правильно поставить кран для нагнетания воздуха в различные моменты варки масла. Известно, что масло в начале нагревания пенится от присутствия влаги, а затем выше  $130^{\circ}$ , когда влага улетучивается, пена исчезает; тогда необходимо увеличивать приток воздуха поворотом крана. Вообще необходимо, чтобы пена достигала края олифоварочного котла. Продувка воздухом ведется без сиккатива. Сиккатив-линолеат или резинат вносится тогда, когда температура масла достигнет  $150^{\circ}$ — $155^{\circ}$ . Тогда прекращают продувку воздухом, ибо олифа сильно темнеет в своем колере, если продувать ее воздухом после того, как внесен сиккатив. Практически варка ведется следующим образом: при емкости котла в 100 пудов масла, варка продолжается не менее 4-х часов, при большей емкости—300 пудов—7—8 часов. В первом случае нагревание ведется так: через час температура должна быть  $120^{\circ}$ , следующий час— $130^{\circ}$ , через час— $140^{\circ}$ , и последний час— $150^{\circ}$ — $155^{\circ}$ . В этот момент задают сиккатив. По внесении его прекращают продувку воздухом и только механической мешалкой размешивают сиккатив в течение одного часа или полутора часа. После этого олифа готова. Она должна быть совершенно прозрачная и спускается в приемный чан, где охлаждается.

По способу производства олифа бывает огневая и паровая. Первая варится голым огнем, вторая—паром. Существенной разницы той и другой при употреблении растворимых сиккативов нет никакой, ибо безразлично, каким путем достигается требуемая температура. Огневая варка только опаснее, ибо масло может перелиться через край и попасть в топку котла и вспыхнуть, потому при огневой варке необходимо топку котла устраивать из другого помещения за каменной стеной, где вокруг котла делать особый

желоб, в который стекало бы перелившееся масло и посредством трубы отводилось в запасный бак. При паровой варке пользуются обыкновенным или перегретым паром. Применяемые при паровой варке котлы бывают снабжены либо кожухом—паровой рубашкой, либо змеевиком; первые предпочтительнее, ибо змейки, если они не сделаны из цельно-тянутых труб, часто пропускают пар, т.-е. воду, в масло, а это вызывает муть в олифе. Давление в паровом котле должно быть не менее 7—8 ат. При работе с растворенными сиккативами, где требуется температура 150°, паровые олифоварочные котлы вполне удовлетворяют своему назначению.

Огневая варка применяется при изготовлении сиккативов, где требуется высокая—200°—220°—температура, или при изготовлении олифы, так называемой „oxyd-firnis“, где масло варится с непосредственно вносимыми в него окислами металлов, или их минеральными солями. Этот способ называется „старым“, ибо в большинстве случаев в настоящее время он редко встречается на заводах, где олифа вырабатывается в значительном количестве, вводятся растворимые сиккативы—линолеаты и резинаты, требующие паровой варки, и емкость одного котла достигает 500 пудов, тогда как огневые котлы более 100 пудов емкости не делаются. Огневая варка олифы на окислах металлов должна считаться анахронизмом, ибо качество ее много ниже резинатной или линолеатной олифы. Не в смысле степени высыхания, ибо и старым способом можно получить хорошую олифу, но ее крупный недостаток состоит в том, что такая олифа требует отстоя. Окислы металлов и их минеральные соли никогда сполна не растворяются в масле. Они при отстаивании выпадают на дно чана, и только чистая олифа спускается для отправки. А отстой употребляется для приготовления замазки, или выкидывается. Такой „угар“ при варке олифы достигает 2% на пуд взятого масла, тогда как при растворимых сиккативах никакого угара при варке олифы не получается, в особенности если она ведется с продувкой воздуха. А „угар“ масла при старом способе составляет большой накладной расход при производстве олифы, почему все заводы и переходят на растворимые сиккативы. В особенности сейчас, когда все маслобойные заводы составляют государственную собственность, нужно стремиться, чтоб работа олифы шла на растворимых сиккативах, ибо „угар“ довольно соблазнителен и не должен вводить в искушение лиц, заведующих олифоварением. „Угара“ масла при олифоварении не должно быть—это основное требование, которое должно предъявляться к олифовару, работающему на растворимых сиккативах. Олифа может быть приготовлена холодным способом, т.-е. без всякого нагревания. Для этой цели употребляются жидкие сиккативы на скипидаре или на льняном масле. Резинаты или линолеаты растворяются в отношении 1:1 или 2:3, в горячем скипидаре или масле, и вливаются в холодное льняное масло, размещиваются. Полученная олифа выдерживается несколько дней отстаиванием для осветления. Рекомендуется резинат или линолеат вносить в предварительно нагретый скипидар, чтобы избежать желатинации, которая часто наблюдается в холодных скипидарных растворах сиккатива. Количество сиккатива для изготовления олифы берется 5—6%, иногда эту операцию ведут с продувкой воздуха, с одной стороны для более энергичного размешивания, с другой—для окисления. Олифа, полученная холодным способом, все таки не нашла широкого применения, потому что такая олифа, по наблюдениям, дает недостаточно эластичный высохший слой. За последнее время на рынке появилась так-называемая озонированная олифа, которая изготавливается с помощью озона. Способ приготовления основан на том, что все жирные масла, как высыхающие, так и невысыхающие, обладают способностью в большей или меньшей степени фиксировать озон. При пропускании совершенно сухого озонированного воздуха через льняное масло, последнее поглощает озон, а из масла выделяется уже обыкновен-

ный воздух. Для озонирования льняное масло помещают в высокий цилиндрический сосуд, снабженный паровым змеевиком для нагревания масла до 40—50°, воздух накачивают насосом через озонатор и затем в масло. Льняное масло изменяется в своих свойствах: оно становится светлым, густым, получается олифа почти бесцветная, не содержащая никаких сиккативов, но сохнет она медленно, потому для рядовых малярных работ непригодна. Она употребляется там, где требуется светлая, бесцветная олифа, не изменяющая тона краски. Применение озонированной олифы очень ограничено.

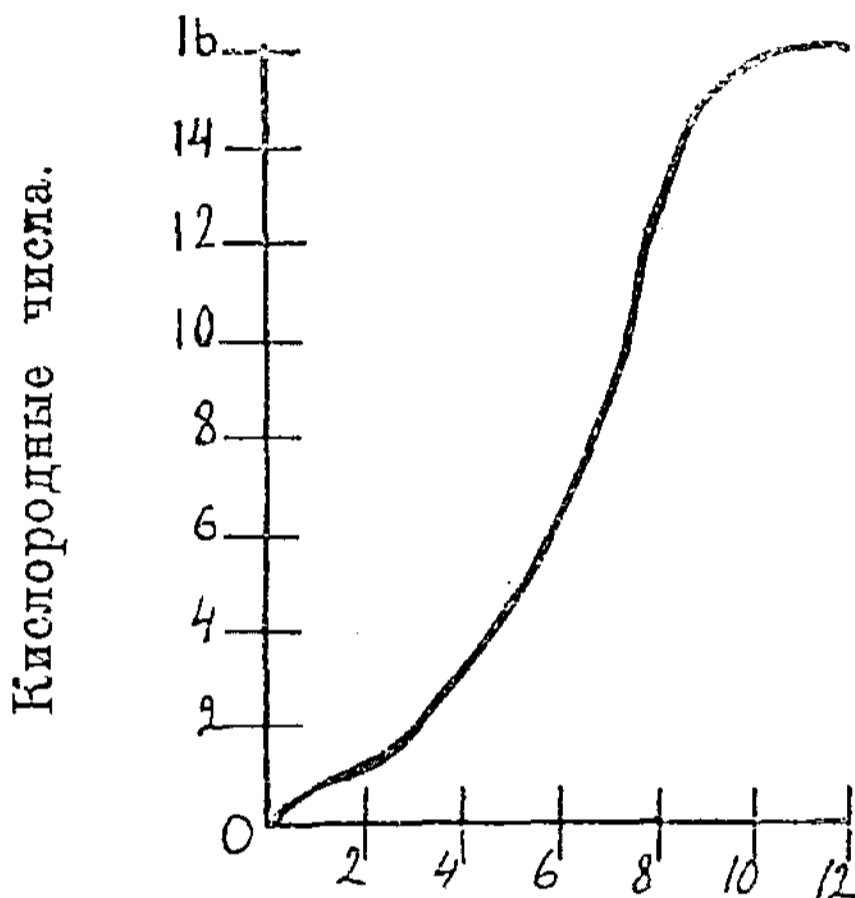
Самым важным признаком при оценке качества олифы является, конечно, продолжительность ее высыхания. Для определения продолжительности высыхания служит так называемая проба на высыхание. С этой целью несколько капель олифы намазывают сухой чистой кисточкой, или лучше просто пальцем, на сухую чистую стеклянную пластинку приблизительно так, чтобы на 1 см<sup>2</sup> приходилось 1 мг олифы. Пластинку, при обыкновенной температуре, кладут на стол, лучше на белую бумагу, в защищенном от пыли и прямых солнечных лучей месте, и наблюдают сначала через каждый час, а под конец и через более широкие промежутки времени, как подсыхает нанесенный слой олифы. При этом различают две фазы процесса: „подвысыхание“ и „полное высыхание“; первое наступает через несколько часов, второе через 24 часа. Полным высыханием считается, когда высохший слой олифы совершенно не дает отлипа при сильном давлении на него пальцем. Так как отлип в олифе обуславливается многими причинами, то правильнее руководствоваться пробой „подвысыхание“, — она вернее указывает на качество олифы, и ею обыкновенно руководствуются. Две различные олифы могут быть точно сравнены между собою в том случае, если они были одновременно намазаны на пластинку и поставлены в равные внешние условия. С этой целью готовят так называемую контрольную олифу, достоинства которой всесторонне исследованы. Она служит контролем на высыхание изготовляемых олиф. Так как на высыхание имеют влияние различные условия, как то: температура, влажность окружающего воздуха, освещение и пр., то одна и та же олифа при различных внешних условиях засыхает различно, потому необходимо иметь для сравнения под руками контрольную олифу. Сравнение с ней той же олифы, которая испытывается, дает возможность судить о качестве последней. Среди техников выдвигался вопрос о так называемой нормальной олифе для сравнительных исследований, но изготовление такой олифы сопряжено с большими трудностями, так как на качество олифы, кроме взятого, хотя бы и определенного сиккатива и в определенном количестве, влияет качество самого льняного масла, которое, как известно, очень различно. Для определения скорости высыхания применяется еще способ — определение так называемого кислородного числа, т. е. увеличение веса масла (или олифы) при высыхании, выраженное в процентах от взятого количества масла (или олифы). Пределы кислородных чисел нормальной олифы, по Липперту, лежат между 12 и 16. Так как установлено, что сиккативы лишь ускоряют процесс высыхания, то можно было а priori ожидать, что кислородное число олифы должно быть несколько ниже кислородного числа льняного масла, потому что олифа содержит менее 100% льняного масла, что фактически и подтвердилось. Кислородное число льняного масла 17—18.

Weger дает такие числа для олифы, приготовленной на 3% свинцово-марганцевом резинате.

Часы.	Кислородные числа.
1 . . . . .	0,0
2 . . . . .	1,4
3 . . . . .	4,1

Часы.	Кислородные числа.
4 . . . . .	6,9
5 . . . . .	10,1
6 . . . . .	13,8
7 . . . . .	15,3
8 . . . . .	16,1
9 . . . . .	16,1
10 . . . . .	16,1

При графическом выражении этих чисел получается кривая, напоминающая французскую букву S, если на оси абсцисс отложить время, а на оси ординат—увеличение веса.



Все подобные кривые вначале медленно, затем быстро поднимаются кверху, медленно переходят через максимум, более или менее продолжительное время остаются на этой высоте, затем дают резкий скачок вниз и наконец, медленное понижение. Момент наибольшего увеличения веса как раз совпадает с моментом засыхания или „подсыхания“, как я указывал выше. Опыт ведут следующим образом:

Берут стеклянную пластинку, весом в 25 гр., поверхность которой приблизительно равна  $80 \text{ см}^2$ , и на нее наливают каплями олифу, по расчету  $1 \text{ мг}$  на  $1 \text{ см}^2 = 80 \text{ мг}$ . Размазывают тонким слоем и взвешивают ее через определенные промежутки времени. На скорость и величину поглощения кислорода оказывают влияние температура, влажность, освещение и т. д. Одно и то же масло (или олифа) поглощают различные количества кислорода в туманную, холодную погоду и в ясную и теплую. С повышением температуры понижается нарастание веса, потому что усиливается потеря улетучиванием. Нужно иметь в виду, что определяется в данном случае кажущееся „кислородное число“, которое представляет разность между увеличением веса, вследствие поглощения кислорода, и уменьшением его, вследствие выделения летучих веществ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ). При процессе высыхания прирост веса, вследствие поглощения кислорода, уменьшается на величину потери веса, вследствие выделения летучих веществ. „Истинным же кислородным числом“ следует считать выраженное в процентах масла общее количество кислорода, вошедшее при окислении масла в реакцию. Отсюда ясно, что „истинное кислородное число“ может быть получено только газометрическим способом. По опытам Genthé „истинное кислородное число“ почти вдвое кажущегося.

	I	II	III
Кажущееся кислородное число . . . . .	17,7	17,0	18,3
Истинное . . . . .	33,7	29,7	32,3

Определение „кажущегося“ кислородного числа вполне достаточно при аналитических исследованиях олифы, тем более, что при заводской работе прибегают только к определению скорости высыхания олифы посредством высыхания ее на стеклянных пластинках, не взвешивая их. „Скорость высыхания“ олифы понятие относительное (контрольная олифа); на него влияют различные факторы, к описанию влияния которых мы и перейдем.

Солнечный свет оказывает большое влияние на высыхание олифы, а потому исследование олифы на высыхание надо вести при рассеянном свете; ни в коем случае нельзя класть пластинки, где бы они непосредственно подвергались действию прямых солнечных лучей. Здесь кроме света влияет еще теплота. В темноте высыхание идет медленнее, чем на свету, а потому пробу на высыхание надо производить рано утром, не позднее 9—10 часов. Опыты указывают, что высыхание на свету идет почти вдвое скорее, чем в темноте. Также получается разница в высыхании зимой и летом; та же самая олифа зимою сохнет медленнее, чем летом. Тут влияет не только температура окружающего воздуха, ибо при одной и той же комнатной 15°С температуре олифа зимой сохнет медленнее. Здесь играет роль солнечный свет, более богатый красными лучами (с длинной волной) летом, чем зимой, а стекло, как известно, поглощает инфракрасные лучи. Олифа в январе сохнет 7—8 часов, в марте 5—6 часов, в июле 3—4 часа.

Температура окружающего воздуха оказывает влияние на высыхание, ускоряя процесс высыхания. Вегер дает следующие числа:

Льняное масло, высушенное зимой при комнатной температуре в 5—7 дней и летом в 3—4 дня, высыхает в сушильном шкафу при 50°—12 часов, при 95°—один час, при 120°— $\frac{1}{2}$  часа. Свинцово-марганцевая олифа, нормально сохнувшая 9 часов, высыхала при 95°—45 минут, при 120°—20 минут.

Влажность окружающего воздуха, вообще сырая погода, сильно уменьшает скорость высыхания олифы. Чем больше водяных паров в атмосфере, тем медленнее идет сушка. А потому при варке олифы весной или осенью приходится в процентном отношении прибавлять сиккатива, чтобы получить ту же самую „степень“ высыхания, как и летом. Личные наблюдения мне подтвердили, что чем суше окружающий воздух, тем скорее сохнет олифа. При 30° морозе, зимой, когда воздух очень сух, олифа почти так же быстро сохнет, когда в жаркую погоду. Липперт в своих опытах нашел, что марганцевая олифа в сухую погоду лучше сохнет тогда, как содержание марганца в них более высоко, а в сырую погоду обратно: чем меньше содержание марганца, тем скорее идет их процесс высыхания. Как бы содержание влаги в воздухе и содержание марганца в олифе по отношению к ее высыханию диаметрально противоположны.

В свинцовых олифах содержание свинца не играет никакой роли, они сохнут одинаково как в сухом, так и во влажном воздухе, при том же содержании свинца.

По Вегеру, высыхающая способность олифы возрастает пропорционально количеству взятого сиккатива, при чем для каждого сиккатива существует максимум высыхающей способности, которая остается при дальнейшем прибавлении сиккатива постоянной. Потому не целесообразно прибавлять сиккатива в олифу выше известного предела. Все равно он пропадает бесследно, а если оказывает какое-нибудь влияние выше своего максимума, то оно настолько ничтожно, что нет никакой выгоды его прибавить в олифу—это только удорожает ее стоимость.

Излишний сиккатив не удерживается олифой, он выпадает, и кроме того слишком большие количества сиккативов вредно отражаются на твердости и прочности высохшего слоя. Считается: при применении резинатов максимальное содержание марганца в олифе 0,25%, или свинца 0,5% и 0,1% марганца в свинцово-марганцевом сиккативе. По моим личным наблюдениям, резинатная олифа скорее сохнет, чем линолеатная, при том же самом содержании металла. Комбинация металлов сиккатива оказывает большее влияние на сушку, чем каждый металл порознь. Считается, что свинцовые олифы сохнут лучше марганцевых, но за последнее время среди олиф первое место занимает кобальтовая олифа. По Вегеру, марганцевая олифа отличается постоянной высыхающей способностью, тогда как свинцовая и свинцово-марганцевая, во время хранения, ее теряют, она ослабевает. Но последнее обусловливается выпадением части сиккатива, под влиянием воздуха, что наблюдается у свинцовых олиф. По моим личным опытам, пробы олифы в склянках, затыкнутых пузырем, стояли годами, и скорость высыхания их нисколько не падала. Что касается внешних свойств олифы, то хорошие олифы должны быть светлые; олифа тем темнее, чем больше она нагревалась и чем более продувалась воздухом при высокой температуре. Количество сиккатива также оказывает влияние на цвет олифы. Она краснее, чем больше в ней свинца. Нормальный цвет обыкновенный—свинцово-марганцевой олифы—вишнево-красный. Другие сорта олифы имеют различные цвета: например, кобальтовая олифа, будучи вначале светло-красного цвета, мало-по-малу обесцвечивается и получается совершенно светлая олифа; здесь, как известно, кобальтовые сиккативы оказывают отбеливающее влияние на олифу. Английская олифа—так называется самый высокий сорт ее—совершенно бесцветная, с желтоватым оттенком. Цвет, колер олифы в довоенное время играл большую роль в оценке качества олифы. Чем светлее была олифа, тем большим предпочтением она пользовалась среди потребителей. Кроме того, хорошая олифа должна быть совершенно прозрачная, без всякого отстоя и мути. Удельный вес льняной олифы колеблется в пределах 0,935—0,945. Примесь канифоли смоляного масла повышает, а минерального масла и ворвани понижает удельный вес олифы. Типографская и литографская олифа имеют удельный вес 0,970—0,980 и больше. Для последних большое значение имеет определение вязкости. Определение ведется на аппарате Энгера или Valenta. Последний удобнее. Он представляет собою вертикально установленную стеклянную трубку, длиною около 60 см, диаметром в 13 мм, в который падает с определенной высоты серебряный шарик, диаметром 9 мм. Момент, когда шарик опускается на дно, определяется метрономом, который в минуту делает 120 ударов. Высчитывается время спуска шарика в вязкой жидкости, например касторового масла, или в воде, и по отношению к ним определяется вязкость испытуемой олифы. Чем гуще олифа, тем медленнее опускается шарик по стеклянной трубке. Сравнительный опыт ведется при одной и той же определенной температуре 20°C. Для обыкновенного сорта олифы результат определения вязкости относят к воде, время падения шарика в который принимается за 1, для густых олиф—к касторовому маслу, время падения в котором равно 33 секундам.

Valenta дает следующую таблицу вязкости литографской олифы:

	Время падения при 20°C	
	вода 1	касторовое 1
Касторовое масло . . . . .	33	1
Литографская олифа:		
Жидкая . . . . .	68	2,06
Средняя . . . . .	341	10,23

Литографская олифа:

Густая . . . . .	390	11,81
Очень густая . . . . .	1980	60,00
Blattgold firnis . . . . .	2640	80,00

Одним из важных методов определения чистоты льняной олифы является определение рефракции. Коэффициент рефракции для чистой льняной олифы колеблется в пределах 81,3—86,2 при 25°C, при чем нагретое и продутое масло имеет большую рефракцию. Это дает возможность определить, холодным или горячим способом приготовлена олифа. Примесь смоляного масла и канифоли резко увеличивает коэффициент рефракции в три раза больше, чем примесь минерального масла. Олифа, которая показывает рефракцию выше 90°, считается фильсифицированной.

Weger дает следующие данные:

Льняное масло . . . . .	81,3
Продуктовое масло при 150°C	
в течение 20 часов . . . . .	92,6
"   "   25   "   . . . . .	95,0
Нагретое быстро до 360" . . . . .	102,3
"   "   "   280" . . . . .	82,1
"   "   "   в течение часа при 150" . . . . .	86,7
Льняная олифа при 1%	
Свинцово-марганцевый резинат . . . . .	81,6
при 3% . . . . .	83,6
при 5% . . . . .	85,8
Литографская олифа . . . . .	99,3

Отношение олифы к поляризованному свету может также служить указанием на чистоту льняной олифы, ибо чистая олифа не вращает плоскости поляризации, тогда как присутствие канифоли и смоляного масла вращают ее, и очень сильно. Линолеатные олифы, дают минимальные отклонения, резинатные олифы несколько большие, для олифы, содержащей смоляное масло, Filsinger получил вращение от +25° до +30°. При испытании темной олифы он рекомендует разбавлять олифу двумя объемами хлороформа и 1 объемом абсолютного спирта.

Определение химических константов льняной олифы дает возможность судить о ее чистоте, а также о способе ее изготовления. Кислотное число льняного масла 3, льняной олифы максимум 12, в большинстве же случаев она бывает около 7. Резинаты всегда повышают кислотное число, ибо они всегда содержат свободную канифоль. Слишком высокое кислотное число указывает на подмесь к ней смоляного масла, которое имеет кислотное число—60. Кислотное число у олиф, полученных с продувкой воздухом, тоже выше, чем у непродутых. Вообще оно повышается, чем дольше продувалось и нагревалось льняное масло.

Коэффициент обмыливания льняного масла почти не изменяется при варке олифы. Для нормальной олифы он находится между 190—195 и может быть в среднем принят за 193. Если находит слишком низкое число омыления, например 170, при высокой рефракции 96—98, это указывает на подмесь смоляного масла. В присутствии минерального масла, число омыления еще больше падает—до 130. Считается, что если коэффи-



циент омыления падает ниже 175, то это служит несомненным признаком фальсификации олифы. Иодное число олифы ниже льняного масла. Чем больше и выше нагревалось, чем больше продувалось воздухом масло при его варке, тем ниже иодное число. Иодное число льняного масла 190—195 падает до 172—163, а у густо сваренной олифы, как, например, ложкарной (продутой) или типографской (полимеризованной) оно падает до 70. Высокое иодное число указывает, что олифа приготовлена холодным способом. Очень низкое 130 иодное число обыкновенной олифы указывает на подмесь смоляного масла. Гексабромное число олифы сильно падает при продолжительном нагревании льняного масла. Сырое льняное масло 24,17, олифа крепкой варки 13,03. Неомыленные вещества; допустимым максимумом их считается 2%.

Имеет значение при олифе определение оксикислот. Количество оксикислот почти не увеличивается при варке без доступа воздуха, но заметно возрастает при продувании и хранении в открытых сосудах. Хорошо сваренная олифа совершенно не должна иметь оксикислот, или ничтожное их количество, при продувке ее воздухом. Увеличение их начинается с того момента, когда олифа нанесена на какой-нибудь предмет,—когда она начинает высыхать. Фаринг дает таблицу, которую я здесь приведу. Иодное число у жидкой олифы 101,3, у средней 77,3, у густой 73,7. Кислотное число у жидкой 13,4, средней 24,9, у густой 32,7. Содержание оксикислот у жидкой 0,5%, у средней 4,1%, у густой 7,6%. Но стоит вам только нанести на стеклянную пластинку эти сорта олифы и через 8 часов снять с поверхности стекла высохший покровный слой и сделать ему анализ, то вы увидите, что содержание оксикислот в жидкой олифе поднялось до 30,6, в средней 20,8 и густой 16,4. Вы спросите, почему у густо сваренной олифы оно поднялось только до 16, тогда как у жидкой до 30. Это понятно. Иодное число показывает на степень густоты олифы, а густая олифа, будучи нанесена на стеклянную пластинку, дала более густой слой, который недостаточно еще окислился в сравнении со слоем жидкой олифы за один и тот же промежуток времени. Определение содержания металла в олифе ведется обычным путем качественного и количественного анализа золы. После сжигания пробы олифы и прокалки полученной золы, вес последней не должен превышать 0,75%.

### Линоксин.

Та эластичная пленка, которая получается после высыхания олифы, нанесенной на какой-нибудь предмет, называется—линоксином.

Линоксин—это конечный продукт самоокисления льняного масла, он получается в результате тех химических процессов, которые совершаются с олифой с того момента, когда она нанесена на какую-нибудь поверхность. До этого момента не замечается химического изменения в структуре вареного льняного масла (олифы), но как только слой олифы вошел в соприкосновение с воздухом, то под влиянием кислорода воздуха начинаются химические процессы, выражающиеся в поглощении кислорода линоленовой, изолиноленовой, линолевой кислотой, другие кислоты—олеиновая, пальмитиновая, стеариновая не принимают участия в процессе высыхания, часть глицерина отщепляется и, разлагаясь, улетучивается, другая часть вступает в соединение со вновь образовавшимися оксикислотами, и в конце процесса получается линоксин, представляющий собою смесь триглицеридов гексаоксилиноленовой и тетраоксилинолевой кислоты; образовавшаяся при высыхании олифы пленка не представляет собою чистого, в химическом отношении, линоксина потому, что она содержит незначительное количество металла, который вносится в олифу в качестве сиккатива, а при употреблении резинатов некоторое количество канифоли. Присутствие металлов

придает твердость покровному слою и вместе с тем окраске. Присутствие же канифоли, внесенной в виде резината, придает хрупкость, при чем при ее избытке наблюдается появление трещины в покровном слое в роде сетки.

Присутствие в составе льняного масла—пальмитиновой и стеариновой кислот придает покровному слою эластичность и мягкость. Кроме того при окраске предмета в олифу прибавляются те или другие минеральные краски, которые не всегда индифферентно относятся к олифе, а действуют на нее обмыливающим способом, в случае основного их характера. Роль олифы при окраске двойкая: с одной стороны она является как бы цементом, связывающим отдельные частицы краски, фиксируя их, с другой—она дает эластичную пленку, защищающую окрашиваемый предмет от атмосферных влияний. Линоксин—нерастворим в эфире,—это характерное его свойство,—но в то же самое время он очень гигроскопичен; но, несмотря на свою гигроскопичность, он обладает ценным свойством—непроницаемостью против жидкостей и газов. Потому-то он и находит столь широкое применение в технике. Картон, смоченный олифой с суриком, служит спайкой труб, делая их непроницаемыми для влаги и газа. На линоксин неблагоприятно действует свет, влага, а также кислород воздуха. А потому для устранения этих влияний линоксин, т.е. покровный слой окрашенного олифой с краской предмета, покрывают лаком. Лак покрывает линоксин и тем самым предохраняет его от разрушения. Покрытие окрашенных полов жилых помещений лаком преследует цель предохранить линоксин от влаги, от воды при мытье полов, ибо он очень гигроскопичен; кроме того, кислород воздуха продолжает свое действие и после высыхания, вследствие чего распадается олеиновая кислота, и продукты распада улетучиваются: слой краски твердеет. Затем тем же изменениям подвергаются пальмитиновая и стеариновая кислоты, при чем краска еще более твердеет, и, наконец, как самый линоксин, так и краска разрушаются. Химически линоксин в то же самое время претерпевает изменения. По опытам Reid'a—линоксин в течение 2—5 лет превращается в густую, вязкую жидкость, названную Reid'ом „переокисленным льняным маслом“, которая тяжелее воды, нерастворимую в эфире, но легко растворимую в спирте и значительно растворимую в воде. Вот почему в конце концов линоксин разрушается, вместе с тем разрушается и тот цемент, который связывал мельчайшие частицы краски; линоксин смывается дождевой водою или водою, которою мы моем полы, а вместе с ним смывается и минеральная краска. Предмет лишается окраски и требует ее возобновления.

Процесс, который мы называем процессом высыхания, состоит в поглощении кислорода из воздуха и в образовании таких веществ, которые обладают свойством, присущим линоксину. Факт увеличения окислот явился подтверждением этого взгляда. По опытам Фариона на замше получилось:

Окислот олифы было . . . 0  
Иодное число . . . . . 175,8,

а через несколько недель иодное число упало до 66,1 а количество окислот увеличилось до 41,1%; то же самое наблюдается при продувке масла воздухом. По данным Левковича, который продувал масло различное время при 120°.

	2 часа	4 часа	6 часов	10 часов
Удельный вес . . .	0,9334	0,9403	0,9446	0,9460
Окислот . . . . .	1,2%	1,7%	5%	7,1%

По данным Фариона, при продувке масла воздухом при  $155^{\circ}$  в течение 35 часов, сырое масло—иодное число 181.

Оксикислот . . . . . 0,2%

Продутое масло:

Иодное число . . . . . 115,5

Оксикислот . . . . . 21,5%

При дальнейшем окислении масла, когда оно поглощает максимальное количество кислорода, получается гибкая, твердая масса, называемая— „твердым“ маслом, „окисленным“. При анализе этого „твердого“ льняного масла получают такие данные, по Левковичу: иодное число . 52,7,  
оксикислот . . . 53%

Твердое льняное масло тяжелее воды, нерастворимо в эфире, хлороформе и сероуглероде, оно и есть линоксин, который получается в результате процесса высыхания покровного слоя олифы.

Линоксин в эфире нерастворим, но при продолжительной обработке бензолом линоксин разбухает подобно каучуку и отчасти переходит в раствор. Ulzer и Vaderle обрабатывали линоксин бензолом под давлением (в запаянной трубке в течение 1 часа при  $150^{\circ}$ ); при этом происходило полное его растворение. На этом основано аналитическое определение цемента в линолеуме (линоксина + неокисленное льняное масло + канифоль), которого в продажных сортах линолеума бывает до 30%.

Линоксин переходит в раствор при нагревании с водою или спиртовой щелочью, потому для определения его (включая и неокисленное льняное масло) в высохшей окраске можно применить простое омыление и сделать анализ, но этот способ не пригоден при исследовании линолеума, ибо при обработке щелочью переходит в раствор большая часть пробковой муки. Химическую природу линоксина определяют многие химики. Гацура считал линоксин пентаоксилиноленовой кислотой, но Фарион, продолжая опыты в этом направлении путем анализа полимеризованного льняного масла, нашел гексаоксилиноленовую кислоту, состава  $C_{18}H_{30}O_8$ . Сопоставляя данные анализа „линоксина“ Мульдера и вычислив формулу глицеридов, Фарион пришел к выводу, что линоксин есть не что иное, как смесь триглицеридов гексаоксилиноленовой и тетраоксилинолевой кислоты, а именно:  $C_3H_5(C_{18}H_{30}O_8)_2$  и  $C_3H_5(C_{18}H_{32}O_6)_2$ . Подобно тому, как жиры есть смесь глицеридов предельных и непредельных жирных кислот, так точно линоксин есть смесь глицеридов оксикислот.

### Теория процесса высыхания масел.

Впервые взгляд относительно природы высыхания масел был высказан голландским химиком Мульдером в 1867 году, в его книге „Химия высыхающих масел“. До него предполагали, что химические изменения в льняном масле происходят при варке его. Несомненно, что во время варки, т.-е. под влиянием высокой температуры, происходит частичное разложение глицеридов масла, на что указывает образование акролеина, но аналитические исследования показали, что если и происходит разложение, то очень незначительное, ибо они дают почти теоретические выходы глицерина; отсюда следует, что „вареное“ масло-олифа сохраняет характер глицеридов. Предполагали, что при варке масла происходит окисление его, но это тоже не подтвердилось, ибо содержание оксикислот в только что сваренной, готовой олифе ничтожно—0,5%. При продолжительном нагревании масла происходит полимеризация его, выражающаяся в изменении

физических свойств масла: оно делается гуще, повышается его вязкость, повышается рефракция и падает иодное число.

Химические изменения в масле происходят только с момента нанесения покровного слоя олифы на тот или другой предмет,—безразлично нанесено ли сырое льняное масло, или „вареное“—олифа. „Препарированное“ льняное масло начинает высыхать, как только оно вошло в соприкосновение с кислородом воздуха, оно начинает изменяться в своей химической структуре и в результате дает ту эластическую пленку, которую мы называем линоксином, и которая покрывает поверхность предмета.

Мульдер предполагал, что при высыхании масел происходит расщепление триглицеридов и окисление глицерина в акриловую, муравьиную, угольную кислоту и воду. По его мнению, линолевая кислота (ее старая формула  $C_{32}H_{52}O_4$ ) превращается сначала в свой ангидрид ( $C_{32}H_{27}O_3$ ) и затем в конечный продукт окисления, названный им линоксином— $C_{32}H_{27}O_{11}$ .

Остальные жирные кислоты масла совершенно не изменяются и не играют никакой роли в процессе высыхания.

Здесь наступает период химического покоя, после чего процесс окисления переходит во вторую стадию. Сначала окисляется олеиновая, затем пальмитиновая и миристиновая в летучие вещества, потому высохший слой делается хрупким. Затем, благодаря дальнейшему окислению, постепенно превращается в летучее вещество—линоксин, которое за собою влечет разрушение красящего слоя. Краска, не имея в себе уже цемента, под влиянием воды смывается, и таким образом весь покровный слой, нанесенный на ту или другую поверхность, уничтожается.

Взгляды Мульдера очень долго господствовали в науке, но в 1888 году появился целый ряд работ над жирными кислотами нашего химика А. М. Зайцева, профессора Казанского университета, и немецкого химика Гацур, которые проливают новый свет на процессы высыхания.

Их общий вывод: высыхание масла состоит в поглощении кислорода, и следовательно высыхательная способность у масел будет тем выше, чем больше в химическом составе масла содержится линоленовой кислоты, как обладающей шестью свободными сродствами  $C_{18}H_{30}O_2$  (высыхающие масла); затем следуют масла, содержащие в своем составе линолевую кислоту  $C_{18}H_{32}O_2$ , имеющую четыре свободных сродства (полувысыхающие), и наконец масла, содержащие олеиновую кислоту,—не высыхающие.

Относительно самого процесса высыхания Назига и Вауег указывали, что никакого больше распада глицеридов не происходит, а обратно—сам линоксин сохраняет характер глицерида, который они назвали оксилинолеин. При этом образуются продукты окисления, содержащие гидроксильные группы, и конечным продуктом окисления линоленовой кислоты Назига считал нектаоксилиноленовую кислоту  $C_{18}H_{30}O_7$ . Сущность химического изменения, происходящего при высыхании масла на воздухе, сводится к поглощению кислорода, т. е. к самоокислению, или, как принято говорить, к „аутооксидации“. В дальнейшем появились работы Фариона, который показал, что при высыхании вареного масла часть жирных кислот переходит в оксикислоты, что образование их в процессе высыхания масла настолько характерно, что они могут служить мерилем степени окисления. Олифа их не содержит, но, будучи намазана тонким слоем на стеклянную пластинку, она дает их до 20% и более. В особенности процесс аутооксидации протекает гораздо быстрее, при пропитывании маслом пористых веществ, например замши, а в присутствии волокнистых веществ аутооксидация вызывает сильное повышение температуры и может вызвать самовоспламенение масла; например пакля, пропитанная олифой, часто служит причиной пожара при употреблении ее для оболифливания кровельного железа, заготовляемого для покрытия здания.

Такое же действие, как волокнистые вещества, производит на масло продувание его воздухом или кислородом; повышение температуры усиливает этот процесс. Сам по себе один воздух, продуваемый через масло, без всякого внешнего воздействия тепла (например, огонь), вызывает значительные повышения температуры, в особенности выше  $150^{\circ}\text{C}$  (ложкарная олифа). Льняное масло, когда оно поглощает максимальное количество кислорода, дает гибкую твердую массу, называемую „твердым маслом“ или „окисленным льняным маслом“ (линоксин). Твердое масло характеризуется высоким содержанием „оксикислот“ до  $53,0\%$ . Оно тяжелее воды и нерастворимо в эфире, хлороформе и сероуглероде. В дальнейшем линоксин превращается в густую вязкую жидкость, названную Reid'ом „переокисленным“ льняным маслом, растворимую в воде. Отсюда понятно разрушительное действие атмосферы (дождя) на слой олифы скраской от времени. Химическое строение линоксина, как я уже указывал, было выяснено Фарионом, — он представляет собою смесь триглицеридов гексаоксилиноленовой и тетраоксилинолевой кислот состава  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8)_3$  и  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6)_3$ . Если нам стала ясна химическая природа линоксина, то мы не можем это сказать про механизм окисления. Некоторые химики, во главе которых стоит Фарион, высказывают взгляд, что при высыхании происходит постепенное присоединение кислорода по месту двойных связей; но одна двойная связь, как у линолевой, так и у линоленовой кислоты, присущая олеиновой кислоте, остается индифферентной к кислороду воздуха и способна лишь к полимеризации. Вегер, много работавший в олифоварении, говорит, что в данном случае происходит присоединение по месту каждой двойной связи по два атома кислорода. В 1900 году Engler выдвинул свою известную „теорию аутооксидации“, позднее (в 1904 году) подробно разработанную вместе с J. Weissberg'ом. Согласно этой теории, при действии кислорода воздуха на неопределенные соединения к углеродным атомам, связанным двойными связями, присоединяются не атомы кислорода, а молекулы. При этом первоначально образуются перекиси, обладающие свойством легко отдавать половину поглощенного ими кислорода другим, способным к окислению, телам, так называемым „акцепторам“. Эти легко подвижные атомы кислорода получили название „активного кислорода“.

При известных условиях ненасыщенное соединение может функционировать само в качестве акцептора, т. е. сначала оно поглощает молекулу кислорода, дает перекись, а затем поглощает атомный кислород из образовавшейся перекиси. Если же налицо нет такого акцептора, то перекиси могут употребить свой активный кислород для „собственного внутреннего окисления“, иными словами перекиси подвергаются некоторой молекулярной перегруппировке; к ним-то и относится Фарион „оксикислоты“, как продукты молекулярной перегруппировки первично образующихся перекисей. Вместо такой перегруппировки или на ряду с нею может также наступить и полимеризация. Что касается процесса аутооксидации льняного масла при продувании его воздухом, то, повидимому, этот процесс носит тот же характер, как и при высыхании масла, с той, однако, разницей, что под влиянием высокой температуры образующиеся перекиси тотчас же подвергаются перегруппировке.

Выяснилось таким образом, что при высыхании первоначально образуются перекиси и поглощаются молекулы кислородом. Поглощение кислорода замечается прежде всего у линоленовой кислоты, затем уже у линолевой; олеиновая кислота совсем не принимает участия в процессе высыхания. Это подтверждено опытами нашего химика Е. Орлова, который нашел в линоксине иодное число 15. Если вы сделаете подсчет, то как раз эта цифра совпадает с  $18\%$  олеиновой кислоты, находящейся в льняном масле. Таким образом мы себе представляем химизм процесса высыхания, но сам

по себе он протекает очень медленно. Мульдер предполагал, что для льняного масла переход его в линоксин требует несколько месяцев. Это правильно для толстых слоев масла. При одном миллиграмме на квадратный сантиметр льняного масла скорость его высыхания от 3-х до 7 дней, но на практике требуется сокращение срока высыхания; отсюда применение сиккативов, которые увеличивают скорость высыхания, сокращая продолжительность этого процесса. Какую же роль играют сиккативы в процессе высыхания?

Мульдер объяснял действие сиккативов простой передачей кислорода маслу; как пример, он приводил: если взять буру и осадить сернокислую закись марганца, то при промывании водой осадка, последний приобретает с поверхности бурую окраску вследствие поглощения кислорода из воздуха. Подобное же действие, по Мульдеру, оказывает борно-кислая закись марганца на льняное масло: оно поглощает из воздуха кислород и передает его льняному маслу. Объяснение довольно простое, но не верное. Оказывается, что льняное масло при сиккативах поглощает кислорода не больше, чем без них, сиккативы не изменяют процесса высыхания, они только его ускоряют. Вегер указал, что способность высыхания не возрастает пропорционально количеству взятого сиккатива, но существует известный предел — оптимум. Сиккатива требуется ничтожное количество в сравнении со взятым количеством масла, например 0,1% марганца, но он обладает замечательной способностью в ничтожных количествах производить громадную химическую работу. Явления этого рода известны под названием — „контактных“, или каталитических явлений. Если мы возьмем, например, получение кислорода из бертолетовой соли, при нагревании мы увидим, что эта реакция протекает при температуре  $351^{\circ}\text{C}$ , но прибавив ничтожное количество перекиси марганца  $\text{MnO}_2$ , которое в свою очередь отдает кислород при  $400^{\circ}\text{C}$ . Температура, при которой получается кислород из бертолетовой соли с перекисью марганца, понижается до  $200^{\circ}\text{C}$ . Теперь под именем „катализаторов“ подразумевают такие вещества, которые своим присутствием обуславливают только изменение скорости реакции; под „катализом“ же понимают ускорение медленно протекающей реакции под влиянием посторонних веществ. Влияние это может быть положительное, т.-е. ускорение, и отрицательное, т.-е. замедление. Рассматривая сиккативы с этой точки зрения, мы можем сказать: „процесс высыхания масла есть реакция окисления масла, происходящая сама по себе, как только масло переходит в соприкосновение с кислородом воздуха, но эта реакция протекает очень медленно; сиккативы служат катализаторами, т.-е. теми посторонними веществами, которые своим присутствием увеличивают скорость этой естественной реакции. Энглер и Вейсберг объединяют в особую группу такие каталитические явления, которые имеют место при аутооксидации и обозначают их, как „аутооксикатализ“. Таким образом аутооксикатализ есть процесс, в основе которого лежит перенос молекулярного кислорода на какое-либо тело „В“, при посредстве другого тела „А“ — „аутооксикатализатора“. Названные авторы различают, далее, атомный и молекулярный аутооксикатализатор (т.-е. сиккативы). В первом случае (т.-е. сиккативы) поглощает молекулярный кислород из воздуха в виде атомов, передает его акцептору (т.-е. маслу). Молекулярный аутооксикатализ авторы рассматривают, как косвенную аутооксидацию, при которой реагирующее с кислородом вещество (косвенный аутооксидатор) образуется только благодаря некоторой предварительной реакции какого-либо тела.

В этом случае сиккативы являются лишь „псевдокатализаторами“; под последними подразумеваются такие вещества, которые вызывают образование способных к реакции атомов, в свою очередь приводящих к аутооксидации. Такими атомами являются по большей части водородные атомы, которые в качестве косвенных аутооксидаторов вступают в соединение с молекулами кислорода

и дают перекиси. Genthe говорит, что перекиси являются собственно катализаторами, ускоряющими процесс высыхания, все же остальные сиккативы представляют собою лишь „псевдокатализаторы“, ускоряющие образование первых. Интересно, что Genthe,—изучая скорость поглощения кислорода воздуха маслом при различных условиях, во всех случаях, изобразив графически числовые выражения, получает при этом, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат поглощение кислорода,—получил кривую одного и того же порядка, по своей форме напоминающую букву S, которая является характерной для всех аутокаталитических процессов. А потому процесс высыхания масла представляет собою аутокатализ, где аутокатализаторами являются перекиси, а сиккативы нужно рассматривать, как псевдокатализаторы, которые своим присутствием оказывают лишь ускоряющее действие на образование аутокатализатора.

В. Оствальд считает, что высыхание масла, даже при отсутствии сиккатива,—аутокатализ, при чем катализатор образуется в самом масле при нагревании его на воздухе; свет ускоряет этот процесс.

Таким образом, если прежде считали, что процесс высыхания масла есть обычный химический процесс, то теперь научные исследования говорят, что высыхание масла на воздухе есть процесс каталитический. Нужны новые исследования, новые методы, которые может дать физическая химия, чтобы окончательно выяснить этот вопрос.

### Суррогаты олифы.

За последние годы, перед войной, в виду все большего вздорожания на мировом рынке льняного масла, делались попытки со стороны многих химиков заменить олифу, как покровной материал, каким-нибудь другим веществом, обладающим свойствами олифы, но все эти попытки не увенчались успехом. На рынке встречались ее суррогаты, но они не в состоянии были всецело заменить олифу. Об одном из них я уже говорил,—это так-называемая „искусственная химическая олифа“, но в ней собственно льняной олифы около 15%, а остальное—смоляное масло.

Оно хорошо высыхает, дает блестящий покровный слой, но чересчур хрупкий. Чтобы устранить последнее, предлагалось прибавлять немного касторового масла. Такой способ был предложен Richard Blume. Он состоит в следующем. Приготавливается сначала основа—базис—искусственная олифа, а именно:

200 частей касторового масла смешивают на холоду с 20 частями миндального масла и прибавляют 50 частей вара для пивных бочек (Brauegrsch), представляющего собою сплавленную смесь гарпиуса с воском или парафина с примесью золотистой охры. Все нагревается до 140°—150° С, пока не получится светло-желтое, наподобие льняного, масло, которое охлаждается. Затем берут его 10% и 80% смоляного масла, нагревают до 120° и вносят сиккатива 10% свинцово-марганцевого резината и повышают температуру до 160° С. Получается искусственная олифа, хорошо высыхающая на стекле, дереве и жести.

Как суррогат льняной олифы, встречается канифольная олифа, которая готовится следующим способом. Плавят 100 частей канифоли, пока она не станет вполне жидкой, прибавляют 10 частей осажденной смолянокислой извести, затем 100 частей минерального масла, удельного веса 0,9, и 6 частей осажденного резината марганца, нагревают в течение часа до 150° С, после чего дают охлаждаться и разбавляют до густоты обыкновенной олифы тяжелым бензином.

Мне приходилось иметь дело еще с так-называемой минеральной олифой. Считается, что минеральное масло не высыхает, что прибавление его к льняной олифе сильно понижает ее качество—это бесспорно, но при

известных условиях можно получить олифу из минерального масла в смеси с льняным, которая хорошо фиксируется с краской на железе, хуже на дереве. Как известно, роль олифы двойная: с одной стороны она является цементом, связывающим мельчайшие частицы минеральной краски, с другой—она является покровным слоем против атмосферных влияний. Минеральная олифа вполне удовлетворяет первому требованию, а льняная олифа, смешанная с ней,—второму.

Только изготовлять ее надо иным путем. Минеральное масло варится отдельно, само по себе с продувкой воздуха при температуре  $160^{\circ}$  в течение нескольких часов с целью удалить из него влагу—воду, которой в минеральном масле всегда встречается значительное количество.

Затем в нем растворяется 10% свинцово-марганцевого резината, приготовленного в виде экстракта, часть—2%—сиккатива вносится в начале варки, остальная часть при температуре  $160^{\circ}$ .

Минеральное масло нужно брать „веретенное“, светлое, удельного веса  $0,898—0,901$ , другие сорта минерального масла непригодны для олифы. По охлаждении минеральная олифа смешивается с льняной олифой в различном соотношении—от 25% до 50%. Получается совершенно прозрачная, без всякого отстоя, олифа, сохнувшая в 7—8 часов на стекле, при чем на стекле всегда получается мат, характерный признак присутствия минерального масла в олифе. Но, будучи растерты с краской, например мумией, охрой и пр., покровный слой очень хорошо фиксируется на железе, стекле, получается очень твердым и прочным. На дереве много хуже. Лично я считаю, что такая минеральная олифа вполне может быть применяема для окраски железных частей, например ферм мостов, железных изделий и пр. Для окраски полов она не пригодна, вообще в тех местах, где происходит трение двух поверхностей, ибо прочность ее ниже чистой льняной олифы. Является ли минеральная олифа суррогатом? Я думаю, что в настоящее время этого сказать нельзя. Получение синтезом из парафина, при продувке его воздухом, в присутствии катализатора—солей марганца, обмыливающих веществ (жирных кислот), не дает нам возможности сказать, что минеральная олифа совершенно непригодна. После своих работ в этой области, где мною варилось минеральное масло с продувкой воздуха в присутствии сиккатива, 2%, возможно, что процесс шел в том же направлении, почему и результаты получились хорошие. Исследование мною продолжается, и сказать сейчас, что минеральная олифа совершенно непригодна, я не могу. Скорее всего она займет то место, которое ей принадлежит, как более дешевому продукту в сравнении с льняной олифой, для покрытия железа, железных изделий против ржавчины.

---



## ГЛАВА VIII.

### Полимеризованные масла.

Если мы будем нагревать льняное масло в течение продолжительного времени медленно до температуры 250—300° без доступа воздуха, пока его объем не будет равен  $\frac{9}{10}$  своего первоначального объема, то льняное масло изменится в своей консистенции. Оно густеет; получается густое, тягучее масло, отличающееся по своим физическим и химическим константам от сырого масла. Этот процесс называется полимеризацией (уплотнение), и такие масла, получающиеся из высыхающих масел и касторового масла, называются „полмеризованными“. Они отличаются от „окисленных“ масел, которые тоже представляют собою густые масла, получающиеся, как продукты другого процесса, называемого „оксидацией“, где физические и химические изменения масла являются результатом продувки масла воздухом в течение определенного времени, или как продукт воздействия кислорода воздуха на тонкий слой масла. Так как продувка воздухом почти всегда сопровождается и нагреванием масла, то в последнем случае идут совместно процессы полимеризации и оксидации, что мы уже видели при изготовлении олифы.

Полимеризованные, густые масла тоже носят название олиф—типографская и литографская олифа,—но характерным для них является то, что она изготовляется без прибавки сиккатива, ибо в присутствии его типографская олифа засыхала бы на шрифте настолько прочно, что шрифт нельзя было бы очистить.

Изготовление их требует от мастера большого навыка, так как по мере нагревания льняного масла постепенно изменяется его консистенция и уловить момент готовности олифы—составляет „секрет“ мастера. Иногда по достижении температуры 350°—точки воспламенения масла, поджигают намеренно выделяющиеся при варке газы и дают некоторое время им спокойно гореть. Цель этого приема варки состоит, главным образом, в том, чтобы устранить влияние кислорода воздуха на масло. Получается особый сорт олифы, известный в Англии под названием „burnt varnish“.

Это довольно быстро высыхающее масло, которое в течение 24—48 часов при обыкновенной температуре дает твердую пленку. Время изготовления литографской олифы значительно колеблется в зависимости от сорта ее. „Жидкая“ литографская олифа требует 8 часов варки, „средняя“—12 часов и „густая“—15 часов. Чем выше „консистенция“ густого масла, тем ниже его высыхающая способность. Варка ведется в закрытом котле, по возможности без доступа воздуха, для чего существуют особые аппараты, сконструированные так, чтобы воздух не соприкасался с поверхностью масла. Варку ведут в присутствии индифферентных газов—СО<sub>2</sub>, которая нагнетается в котел и тем самым вытесняет находящийся в нем воздух. Важна, конечно, температура варки. Здесь мнения расходятся: одни (Мульдер) считают достаточной температуру 310—320°, другие считают правильной темпера-

турой варки литографской олифы 250—270°, третьи ведут нагревание до температуры вспышки масла и заканчивают работу поджиганием выделяющихся горючих газов.

Варка производится следующим образом: хорошо выдержанное (отстоянное) льняное масло, которое при  $t^{\circ}$  270—300°С не дает хлопьевидного осадка, нагревается в котле сначала медленно до 130° для удаления влаги, пока исчезнет пена. Затем температура повышается до 200° и дальше, медленно доводится до 270—300°. В это время происходит загустение масла, берутся пробы масла на стекло и по его охлаждению судят о желаемой консистенции следующим образом: зажимают каплю масла между пальцами, раздвигая их: получаются тянущие нити, которые не должны разрываться при длине в 4—5 см. Если разрыв наступает раньше, варку продолжают. Также различные степени варки устанавливаются определением удельного веса посредством погружения в охлажденное масло ареометра. Именно от продолжительности и высоты нагрева получают различные сорта полимеризованных масел. Густая типографская олифа не дает на бумаге жирного пятна и показывает зеленую флуоресценцию.

Жидкая типографская олифа, приготовленная при сравнительно низкой температуре нагретого льняного масла, приблизительно показывает ту же способность высыхания, как и льняное масло. Приготовленная при высокой температуре олифа, особенно зажженная, сохнет, напротив, хорошо. Способность высыхания литографской олифы зависит, следовательно, от высоты температуры и продолжительности нагрева, т.е. от интенсивности полимеризации.

По своим физическим и химическим константам полимеризованные масла резко отличаются от сырых масел. По своей консистенции они много гуще, т.е. их удельный вес выше, вязкость их в приборе Энглера имеет различную степень, доходящую до вязкости касторового масла и выше, коэффициент рефракции тоже повышается.

Сырое льняное масло . . . . .	80—81,5 при 25°.
Standöl . . . . .	99,3°.
Dicköl . . . . .	92,9°.

Вместе с тем падает иодное число; в начале процесса полимеризации наблюдается быстрое, а затем медленное понижение иодного числа.

Leeds дает следующую таблицу констант полимеризованного масла:

Сырое льняное масло.	d/15,5.	Кoeffи- циент обмы- ления.	Иодное число.	Оксикислот. %	Неомыляю- щиеся веще- ства %.
Образцы различной кон- систенции.	0,9321	194,8	169,0	0,3	—
I.	0,9584	197,5	113,2	1,5	—
II.	0,9661	196,9	100,0	2,5	0,62
III.	0,9721	197,5	91,6	4,2	0,85
IV.	0,9741	190,9	86,7	6,5	0,79
V.	0,9760	188,9	83,5	7,5	0,91
VI. burnt varnish	0,9675	195,5	92,7	0,85	1,35

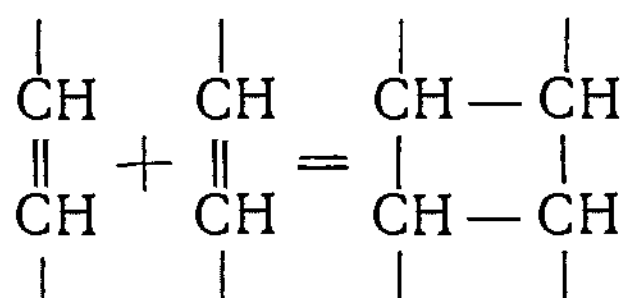
Из этой таблицы мы видим, что по мере увеличения концентрации падает иодное число и понижается число омыления; последнее зависит от

летучих кислот, которые выделяются при более сильном нагревании. Наблюдается значительное увеличение окислот, что объясняется тем, что был доступ воздуха к маслу при его варке. Левкович считает, что при прекращении всякого доступа воздуха можно было бы вообще предотвратить их образование.

Очень сильно падает у полимеризованного льняного масла гексабромное число: по Левковичу, сырое льняное масло—24,17, тоже нагретое до 320°—8,44; полимеризованное льняное масло образцы: I—0,17, II—0,92 III—0, IV—0,24, burnt varnish—0.

Amsel нашел, что густо сваренные масла менее растворимы в спирте, чем сырое льняное масло. Так, сырого льняного масла переходило в спиртовой раствор (1:20)—25%, из образцов густо сваренного масла: 18,5%, 9,2% и 6,0%. Точно так же свинцовые соли, выделенные по способу Vagren-trapp'a из полимеризованного масла жирных кислот, частью растворимы в серном эфире.

Сущность полимеризации, в каком направлении идут химические процессы, совершающиеся с льняным маслом при его нагревании, до сих пор недостаточно выяснены. Предполагается, что происходит нейтрализация двойных связей, т.е. взаимное соединение различных молекул по месту двойных связей, непредельных кислот, находящихся в льняном масле, по формуле:



Подтверждением этого служит, с одной стороны, понижение иодного числа, с другой—падение гексабромного числа, что указывает на то, что процессом полимеризации захватывается сначала линоленовая кислота, тогда как линолевая не претерпевает изменения. Полимеризованные глицериды не расщепляются ферментом „липазой“, а потому этим методом можно пользоваться для выделения линолевой кислоты. Высокие молекулярные веса, найденные у полимеризованных масел, например 1913 против 832 льняного масла и другие числа, подтверждают, что процесс полимеризации есть в сущности процесс уплотнения, но как он протекает, до сих пор неизвестно. Факт тот, что глицериновая группа C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> не претерпевает при полимеризации изменения, ибо глицерина найдено в полимеризованных маслах 9,17% (часть только глицерина от высокой температуры разлагается на акролеин), служит указанием, что полимеризованные масла, несмотря на глубокие изменения в своих свойствах, сохраняют характер глицеридов. Характерно для полимеризованных масел их свойство тянуться длинными, тонкими нитями, которое отсутствует у окисленных масел; последние обладают способностью давать с водою прочную эмульсию, чего нет у полимеризованных масел, чем они и отличаются друг от друга.

Из полимеризованных масел, по Левковичу, известно полимеризованное тунговое (древесное) масло, сафлоровое и касторовое масло, которые находят применение в технике. Как известно, если нагревать быстро до 250° или медленно в течение 2-х часов до 180° тунговое масло, то оно дает желатинозную, полутвердую массу, окончательно затвердевающую при стоянии, которая может быть растерта в порошок. В технике тунговое полимеризованное масло применяется при изготовлении линолеума, где входят в состав цемента линолеума вместе с „твердым“ окисленным льняным маслом. Самостоятельного применения, несмотря на некоторые свойства—некоторую эластичность массы, ее способность противостоять против влаж-

ности и окисления,—оно пока не нашло. Сафлоровое масло из семян сафлора (*Carthamus oxycantha*) нагревается в течение 12 часов при высокой температуре и затем быстро охлаждается, при чем получается желатинозная твердая масса, которая известна под названием Roghan (*Afridiwachs*), идущая для изготовления линолеума и для меток белья, при чем в последнем случае туземцы (Индия) пользуются заостренными палочками, которые погружают в полимеризованное масло (Roghan) и наносят метки на тканях. Когда масса подсохнет, получается несмываемый знак.

Как известно, если подвергать сухой перегонке касторовое масло и прервать ее, то в остатке получается об'емистая губчатая масса, которая не растворяется в спирте, но с другой стороны смешивается во всех отношениях с минеральным маслом и дает с водою эмульсию. Масса представляет собою глицериды полимеризованного касторового масла.

Другой метод состоит в обработке касторового масла концентрированным раствором хлористого цинка. Получаемый продукт представляет собою роговидную массу. Степень твердости этой массы зависит от качества применяемого хлористого цинка, его концентрации и от высоты температуры, до которой нагревалась масса. Она применяется как изоляционный материал.

### Оксидированные масла.

Процесс, который происходит с льняным маслом и другими высыхающими маслами при нагревании его при доступе воздуха, называется оксидацией. Оксидация проявляется не только при нагревании, она происходит с льняным маслом при обыкновенной температуре, если оно нанесено тонким слоем на какую-нибудь поверхность,—получается линоксин.

Олифоварение есть частный случай оксидации. Здесь я буду говорить только о тех глубоких изменениях, которые происходят с маслом, если его продувать воздухом в течение более или менее значительного времени, при нагревании, при чем температура может колебаться в значительных пределах—от обыкновенной (20°) до высокой 200°—250°; разница та, что при низкой температуре процесс идет значительно дольше, чем при средней—150° и высокой—200°, но зато масло, продутое при низкой температуре, своим цветом почти не отличается от сырого масла,—получается лимонно-желтая масса,—тогда как масло, продутое выше 100°, имеет темно-коричневый цвет, в зависимости от времени продувки воздухом и степени его нагревания. По своим физическим и химическим свойствам такое окисленное масло резко отличается от сырого масла. Оно приближается к полимеризованному маслу по своей консистенции, но химически от него отлично. Я уже указал в предыдущей главе на различие в свойствах того и другого; здесь я только укажу, что окисленные масла в технике находят гораздо большее применение, чем полимеризованные. Объясняется это тем, что способ получения их гораздо легче, что здесь кислород воздуха является главнейшим агентом в процессе изменения свойств масла, он как бы ускоряет эту реакцию; здесь полимеризация (нагревание) идет параллельно с оксидацией, и получают продукты, идущие для изготовления линолеума, клеенки и проч. вплоть до получения „твердого“ льняного масла.

Физические изменения, происходящие под влиянием окисления, почти те же, как при полимеризации. Масло по своей консистенции гуще сырого масла, удельный вес повышается, рефракция повышается; в химическом отношении: понижается иодное число, возрастает кислотность и число обмыливания. При окислении наблюдается образование летучих кислот и окислот, присутствие которых является характерным для окисленного масла. Число обмыливания этого масла выше, чем сырого, что указывает на обра-

зование так-называемых лактонных соединений. Иодное число понижается, но совершенного насыщения непредельных кислот через продувку воздуха не достигается.

Льняное масло при продувании его воздухом (при 120°) дало следующие константы:

	2 часа	4 часа	6 час.	10 час.	Сырое.
Удельный вес $d_{15}$ . . . . .	0,9334	0,9403	0,9446	0,9460	—
Коэффиц. обмыливания . . . . .	189,8	191,3	192,4	192,7	—
Оксикислот . . . . .	1,2	1,7	5,0	7,1	—
Летучих жирных кислот . . . . .	1,7	3,0	8,3	10,9	0,8

Фарион исследовал продутое льняное масло (около 35 час. при 155—160°). Его константы:

Льняное масло:

	Сырое	Продут.		Сырое	Продут.
Кислотность . . . . .	2,9	4,7	Оксикислот . . . . .	0,2	21,0
Коэффиц. омылен. . . . .	188,2	203,2	Оксикислот . . . . .	—	—
Иодное число . . . . .	181,0	115,5	(из водного рас-		2,2
Жирн. кислоты % . . . . .	95,4	69,8	твора) % . . . . .	—	2,2
					93,0

Жирные кислоты через обработку воздухом или кислородом претерпевают те же изменения, как и триглицериды.

Олеиновая кислота, через 10-часовую продувку при  $t$  120°, дала около 6% оксикислот, число обмыливания поднялось с 201 до 213, при увеличении удельного веса с 0,8952 до 0,9338. Несмотря на глубокие изменения, которые совершаются с маслом при продувании его воздухом, здесь так же, как у полимеризованных масел, оно сохраняет характер триглицеридов.

Мы уже говорили, что линоксин, который получается как окончательный продукт реакции окисления льняного масла — твердая, эластичная пленка, — представляет собою триглицерид тетраокси- и гексаокси-стеариновой кислоты.

Благодаря ценным своим свойствам — полную нерастворимость в воде, спирте, эфире и проч. растворителях, линоксин — твердое льняное масло нашло широкое применение в промышленности и технике. Существует два способа получения твердого льняного масла. Один состоит в том, что льняное масло, сваренное с сиккативом в олифу, тонким слоем медленно спускается по поверхности ткани, которая развешивается от крыши до пола высокого здания, где температура поддерживается 35—38°. Часть масла затвердевает, остальная часть собирается внизу помещения и вновь поднимается вверх, где опять стекает на ткань. Повторяя несколько раз эту операцию, получается желаемый слой твердого льняного масла, на что требуется несколько недель. На слой линоксина наносилась пробковая мука, и вся ткань прокатывалась между горячими вальцами; таким путем был получен линолеум. Это способ Walton'a. В позднейшем он был видоизменен. Другой способ состоит в продувке масла воздухом при высокой температуре. Здесь достигается быстрое окисление масла кислородом воздуха; получается тот же эффект, как и в первом способе — твердое льняное масло, идущее для фабрикации линолеума. Этот способ известен за способ Тейлора, хотя изобретателем его считается Rapnacott, который продал свой патент Тейлору. Эти два способа применяются в настоящее время для приготовления линолеума. При известных условиях обработки и в смеси со смолами твердое льняное масло приобретает некоторые свойства каучука — его эластичность; состав линолеумовой массы варьируется, составляя секрет завода; обыкновенно она состоит из 82% линоксина, 12% канифоли, 5% конала

и 1% касторового масла; эта масса называется цементом линолеума и в настоящее время является предметом торговли. Цемент смешивается со смолотой в муку пробкой и наносится толстым слоем 3—5 мм на прочную джутовую ткань, прессуется горячими вальцами, обратная сторона ткани покрывается красной ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) олифой и лакируется. Это и есть линолеум. Техническая литература по изготовлению линолеума очень бедна.

По способу Walton'a вареное льняное масло (олифа) поступает в особое, помещение, называемое окислительной камерой. Это представляет собою большое высокое здание, в котором развешена на близком расстоянии друг от друга над желобами грубая кисея. Из резервуара олифа медленно пускается по развешенной ткани непрерывно круглые сутки.

Помещение камеры обогревается до температуры 38—40°C. При этом масло испытывает глубокие изменения, благодаря тесному соприкосновению с кислородом нагретого воздуха. Для большего ускорения процесса окисления стены камер делаются стеклянными, чтобы падал солнечный свет, который является очень важным фактором окисления. Так как при окислении масла выделяются различные газы, вредные для здоровья рабочего, то окислительные камеры устраиваются так, чтоб руководить работой можно было бы снаружи. Благодаря окислению и загустеванию олифы, на развешенной внутри камеры ткани постепенно отлагается все более и более уплотняющийся и утолщающийся слой линоксина. Когда этот слой достигнет по обеим сторонам ткани приблизительно 3 см толщины, то ткань с линоксином вынимают из камеры и заменяют ее новой. В среднем эта замена происходит через каждые 4—5 месяцев. Линоксин затем удаляется с ткани и поступает в камеру для цементирования.

При способе Тейлора процесс образования линоксина совершается гораздо быстрее: благодаря продувке масла струею горячего воздуха, в котором распылены частицы сиккатива, переход масла в линоксин совершается в течение одного дня. Это его громадное преимущество перед способом Вальтона, требующего 4—5 месяцев окисления, но, с другой стороны, линоксин Тейлора хуже линоксина Вальтона по своему качеству. Он имеет темно-коричневый цвет, довольно липок и при нагревании делается полужидким. Его главное преимущество—дешевизна получения, ибо не требуется такой затраты капитала, как при способе Вальтона.

Готовый линоксин измельчается (разрывается) и сплавляется со смолой (каури или канифоль); получаемый при этом продукт носит название цемента линолеума и представляет темно-коричневую тягучую массу. Вальтоновский линоксин, будучи сам желтого цвета, дает светлую массу. Смола прибавляется к цементу в качестве связующего средства и служит также для увеличения гибкости и глянца линолеума. Этот цемент смешивается с пробковой мукой приблизительно в равных количествах, при чем прибавляется желаемая минеральная краска (органические краски не употребляются). Из аппарата, в котором происходило перемешивание, готовая масса, различно окрашенная, поступает в большие каландеры. Последние состоят из четырех, нагреваемых паром в 5—6 ат, вальцев: два так назыв. рабочие и два—меньшие—полировочные. Нанесение массы на джутовую ткань производится непосредственно, без помощи какого-либо связующего вещества. При температуре 140—150° линолеумная масса настолько эластична и клейка, что благодаря сильному нажатию на ткань очень прочно закрепляется на ней. Пропускают через нагретые до 150° вальцы ткань, покрытую линолеумной массой; последняя на ней прочно фиксируется и по охлаждении затвердевает. Расстоянием между прессующими валами определяется толщина наносимого слоя; в готовом изделии эта толщина несколько больше вследствие упругости массы. Для получения более гладкой поверхности линолеум пропускается вторично через полировочные вальцы. После горя-

чей прокатки между вальцами, линолеум охлаждается пропусканием через особые аппараты (барабаны или вальцы, охлаждаемые водою) и выходит из каландера в форме кусков в 2—3 м ширины и 150 м длины. Лакировка изнанки производится после этой операции обыкновенным способом, нанося ее тонким слоем на ткань. Затем линолеум просушивается в специальных сушильнях, где он подвергается одновременному действию тепла и воздуха, где температура держится 25—35° и устроена сильная вентиляция. Сушка—это последняя операция в фабрикации линолеума, которая служит для окончательного отверждения массы и для удаления резкого масляного запаха, присущего линоксину. Сушильни представляют собою большие сараи, длиной около 50 м и 18 м шириною. В них линолеум расстилается горизонтально на особых подставках, где он окончательно высушивается и затем разрезается на куски, идущие в продажу. Линолеум подвергают нередко тиснению, для придания более красивого вида, или наносят на поверхность ткани какой-нибудь рисунок, для чего служат особые печатные машины. Но такой рисунок не прочен, и он скоро стирается с поверхности линолеума, ибо последний главным образом служит для покрытия полов жилых помещений.

За последнее время был выпущен в продажу линолеум со сквозным рисунком, известный под названием „Inlaid-linoleum“, где линолеумная масса наносится на ткань различного цвета при посредстве особых шаблонов. Когда форма заполнена, шаблоны осторожно вынимаются из нее и вся масса прессуется до 300 ат на гидравлическом прессе; прессовые плиты нагреваются паром. Благодаря сильному давлению нанесенный слой материала в 2 см высоты превращается в плотную, компактную массу толщиной всего в 3,2 мм. Таким путем получается сквозной рисунок линолеума, который при употреблении его хотя и стирается, но все время сохраняет свой вид.

Если линолеум накладывается на деревянный пол, то последний необходимо хорошо выравнить шпаклевкой. Что касается ухода за линолеумом, то он очень прост. Следует каждые три месяца покрывать пол специальной мастикой, после того как он хорошо вымыт теплой водою и мылом (нейтральным). Обычная же чистка—это вытирание или мытье холодной водою. За последнее время, перед войной, у нас в России стало сильно распространяться упогребление линолеума. Цена на линолеум, благодаря техническим усовершенствованиям, стала понижаться настолько, что стоимость покрытия деревянного пола жилого помещения линолеумом была немного выше, чем покрыть пол охрой и лаком. Не было никакого расчета красить полы, а покрытие его линолеумом в эстетическом и гигиеническом отношении имело преимущества.

Особую отрасль в производстве линолеума представляет фабрикация *Lin crusta*. *Lin crusta*—особый род обоев, состоящих из плотной бумаги, на которую нанесен цветной цемент линолеума, служащих для обивки стен. Здесь линолеумовая масса, нанесенная на бумагу, после полировочных вальцев поступает еще на другие вальцы, служащие для тиснения рисунка, который может быть очень разнообразен. Верхняя поверхность линкрусты покрывается масляной краской. Так как такие обои можно мыть, тем самым удалять пыль из помещения, обои из линкрусты стали распространяться в значительном количестве при отделке жилых зданий, а также для отделки кают пароходов вместо клеенки.

Клеенка представляет собою хлопчатобумажную ткань, покрытую олифой, в смеси с какой-либо краской. Изготовление ее двоякое. При кустарном способе производства на хлопчатобумажную ткань (миткаль) наносится малярной кистью три слоя. Первая операция—проклейка ткани. Для этой цели ткань растягивают на деревянной раме или пяльцах и кистью

смачивают столярным клеем (1:4), с прибавкой немного зеленого мыла. После подсушки, наносится второй слой—грунтовка, которая изготавливается из обыкновенной олифы с примесью мела или свинцовых, цинковых белил. После того как грунтовка высохнет, наносится третий слой—олифа с какой-либо минеральной краской: для черного цвета идет голландская сажа, для коричневого—мумия, желтого—охра, голубого—ультрамарин и т., д. Получается одноцветная клеенка; если желают нанести на нее какой-нибудь рисунок, то обыкновенно такой рисунок наносится посредством шаблонов. По высыхании рисунка—клеенка готова. При фабричном способе изготовление несколько иное. Здесь существуют две операции. Первая—грунтовка, которая готовится из густо сваренной олифы с примесью отмученного каолина. Олифа для клеенки варится при высокой температуре продолжительное время, с примесью сиккативов, без продувки воздухом. По консистенции она приближается к литографской олифе, отличаясь от нее тем, что варится с сиккативами, с целью скорейшего ее высыхания. Так как она варится без продувки воздуха, такая олифа скорее представляет собою полимеризованное масло, быстро высыхающее. Здесь оксидация идет постольку, поскольку поверхность масла соприкасается с воздухом.

Приготовленная грунтовка довольно густая, имеет вид теста. Она наносится на ткань посредством особой машины. После того как грунтовка высохнет, кистью наносят слой обыкновенной олифы с краской. Рисунок на клеенке может быть сделан при помощи шаблона, или для этого существуют особые печатные машины. Для придания глянца как в том, так и другом случае готовую клеенку покрывают лаком.

Применение в технике продутых масел очень разнообразно. Кислород воздуха оказывает влияние не только на высыхающие масла, но также действует на полувсыхающие и невысыхающие. Но последние окисляются очень медленно, тогда как полувсыхающие масла, при продувке их воздухом при высокой температуре, быстро окисляются и дают продукты, которые по своей консистенции приближаются к касторовому маслу и называются „продутыми маслами“. Окисленные масла липки, темно-красного цвета и обладают характерным запахом. По своей плотности и вязкости они близки к касторовому маслу, но отличаются от него тем, что прекрасно смешиваются во всех отношениях с минеральными маслами. Это их свойство и нашло большое применение в технике при изготовлении смазочных масел. Высокая вязкость их повышает вязкость минеральных масел. Продутые сурепные масла в смеси с минеральными находят широкое применение для смазки движущихся частей машины. Продутое горчичное масло может вполне заменить касторовое масло при авиации. Способность продутых масел смешиваться с минеральными маслами понижается, чем дольше продувать их воздухом. На это приходится обращать внимание при их выработке, кроме того они легче растворимы в русских минеральных маслах (бакинских), чем в американских. Продутые масла отличаются от касторового своею трудной растворимостью в спирте. Продутые масла находят применение при изготовлении фактиса—суррогата каучука, так как они для своего превращения в фактис требуют меньше серы и хлористой серы, чем обыкновенные масла; в особенности этой способностью обладают сурепные масла, из которых, главным образом, и изготавливается фактис. Продутая ворвань находит применение в кожевенном производстве, как дегра. При выработке продутой ворвани ни в коем случае нельзя применять железные аппараты, а необходимо вести продувку в медных луженых котлах, потому что ничтожная примесь соединений железа вредно влияет на кожу.

Продувка воздухом применяется и в других случаях,—в процессах, связанных с олифоварением. А именно продутое смоляное масло приме-



няется для получения „искусственной олифы“, продутый гарпиус применяется при изготовлении сиккативов и лаков, ибо продутая смола менее липка, чем гарпиус. При варке сиккатива продувка гарпиуса ведется вместе с продувкой масла, в котором гарпиус растворяется при 150°. Этим объясняется отсутствие отлипы в олифе, если она сварена на резинатах, которые были приготовлены с продувкой воздухом.

Вообще продувка воздухом масел все более и более находит себе применение в технике. Я уже говорил, что продувка воздухом парафина в присутствии катализаторов дает вещества, способные обмыливаться. Продутые растительные масла нашли применение в мыловаренном производстве, так как они приобретают способность давать твердые натронные мыла, как при горячем способе варки, так и при холодном, при действии в последнем случае крепких щелочков 38—40° Боме, каковым свойством, как раньше было известно, обладали только кокосовое и пальмовое масла.

В заключение я должен сказать о приготовлении так-называемой ложкарной олифы, которая носит местный характер. В Нижегородской губ., в Семеновском уезде, развит промысел изготовления деревянных ложек, которым занимаются местные кустари. Прежде для изготовления ложек требовалась особого сорта олифа, которая изготовлялась кустарным способом, главным образом крестьянами с. Пурех, Владимирской губ. Льняное масло наливалось в глиняные сосуды, корчаги (квасные), и ставилась в жарко истопленную русскую печь на ночь. Ежедневно в течение двух месяцев, а то и более, производилась эта операция, при чем, конечно, много образовалось пенок (линоксин), которые садились на дно корчаги. Варка производилась в присутствии сиккативов, которые употреблялись кустарями, составляя их секрет. С точки зрения химика, здесь получалось полимеризованное льняное масло. Мне, как местному жителю, пришлось по роду своей специальности столкнуться с этим вопросом, и мною был выработан свой метод работы ложкарной олифы, которая была выпущена на рынок 20 лет тому назад, сразу завоевав по своему качеству местный рынок, совершенно убила кустарный способ приготовления олифы. Этот способ мною не был опубликован потому, что лично эксплуатировался. Теперь он впервые появляется в печати, для общего ознакомления.

То, что кустарями достигалось в течение двух-трех месяцев, мною ложкарная олифа изготовлялась в 48—50 часов, при емкости масловара 60 пудов льняного масла в одну нагрузку. Конечно, кустарный способ варки олифы не мог конкурировать с фабричным и должен был совершенно исчезнуть, что фактически и было. Во время революции, как мне известно, заготовленные деревянные ложки гнили, ибо не было олифы, которой можно было бы их крыть. Операция изготовления ложек, как известно, ведется следующим образом. Ложка делается из осины, дерева мягкого и пористого. Чтобы понизить впитывание олифы деревом, ложка сначала грунтуется, для чего прежде употребляли сукновальную глину, потом перешли на пшеничную муку (покрывали ее клейстером, от чего качество ложкки, конечно, понижалось, ибо от кипятка окраска лупилась и слезала с ложки). Теперь опять грунтуют глиной. Когда она подсохнет, наносят первый слой олифы и бросают ложку в горячо натопленную печь. Олифа быстро подсыхает. Эту операцию повторяют 5 раз. Тогда на ложке получается твердый слой олифы, блестящий и глянцевитый. Олифа требуется густая и быстро сохнущая. Вырабатывалась она мною следующим образом: в котел, емкостью 60 пудов, наливалось льняное масло. Подогрелось до 75° С, и пускался воздух из компрессора. Продувка шла в течение приблизительно 48—52 часов, при чем температура быстро поднималась паром до 150°, а затем пар снимался. Температура поднималась от продувки воздухом самонагревом до 190° С. При этой температуре масло продувалось непрерывно днем и ночью.

По истечении 45 часов приходится брать пробы масла каждые полчаса в стеклянную бутылку и быстро ее охлаждать. По ее консистенции приходится судить о ее готовности. Как только масло будет готово, прибавляется сиккатив—льнянокислый свинец-марганец, в количестве  $\frac{1}{2}\%$ . По его растворении, олифа опускалась в чан. Резинатные сиккативы употреблять нельзя, ибо на ложке, при ее сушке, от резинатной олифы получается сетка из трещин от присутствия канифоли. Готовая олифа представляет собою густую, тягучую жидкость, темно-коричневого цвета, но совершенно прозрачную, без всякого отстоя.

При ее изготовлении существует опасность переварить масло; приходится также учитывать повышение вязкости олифы от внесения сиккатива. Недоварить тоже нельзя, ибо получается олифа, стекающая с ложки, которая бракуется. При переваре же масла получается резиноподобная густая масса, никуда непригодная, ни в чем нерастворимая.

Мои опыты подтвердили только возможность ее использования для мыла. При обработке щелочью  $10^0$  Б. при нагревании она хорошо обмыливалась и давала по охлаждению твердое, хорошо пенящееся мыло, с запахом олифы.

Расход олифы: 1 пуд на 10.000 ложек. Продажа ее почти для всех семеновских кустарей составляла в год около 3.000 пудов, цена была на один рубль в пуде дороже обыкновенной олифы.

## Вулканизированные масла.

### Фактис.

При действии хлористой серы на растительные масла при обыкновенной температуре и серы при повышенной температуре, получаются продукты, обладающие свойством каучука, его эластичностью, и потому в технике нашли применение, как его суррогат. Такие вещества известны под названием „фактисы“, при чем от способа их получения—воздействием хлористой серы или просто серы—они разделяются на два класса—белые фактисы и бурые. Фабрикация их аналогична вулканизации каучука; масло обрабатывается серой при высокой температуре—получаются бурые фактисы, или хлористой серой на холоду—получаются белые фактисы. Последние содержат незначительное количество хлора, который соответственно отсутствует в буром фактисе. Этим они отличаются друг от друга. В то время как на масло хлористая сера реагирует быстро, давая твердый продукт, при свободных жирных кислотах реакция идет медленно, и в конечном продукте получается полутвердое вязкое вещество. Реакция идет так же, как при действии хлористого иода; элементы хлористой серы  $S_2Cl_2$  присоединяются к ненасыщенным кислотам по месту двойных связей и дают производные насыщенных кислот. Белый фактис представляет собою желтоватую эластическую, рыхлую или губчатую массу с маслянистым запахом и нейтральной реакцией. Бурые фактисы встречаются в торговле в виде грубо смолотого порошка, или в виде клейкой, липкой массы.

Материалом для производства фактисов главным образом служат сурепные масла. Белый фактис готовится почти исключительно из кользового масла, которое предварительно нагревается в течение нескольких дней, для удаления воды и слизи. Очищенное кользовое масло может быть без всякой подготовки подвергнуто действию хлористой серы. Последняя не должна содержать продуктов разложения и частичек выделившейся серы. Реакция сопровождается образованием крайне тяжелых и вредных паров хлористой серы и хлороводорода и сопровождается выделением значительного количества тепла.

Для работы употребляются железные эмалированные чаны, небольшой емкости, до 30 kg, потому что при реакции требуется энергичное и как можно тщательное перемешивание массы, чтобы капельки хлористой серы, имеющей большой удельный вес, чем масло, не оседали на дно сосуда, так как, скопившись там, они настолько сильно действуют на масло, что оно темнеет и тем самым понижается качество фактиса. Хлористой серы берется 17—18%. Минут через 10—15, считая от момента прибавления серы к маслу, масса делается густой и через минуту совсем застывает. Затем оставляют в покое на столько минут, сколько нужно для взятого сорта масла, на основании опыта, и затем быстро измельчают трех-или четырехкратным пропусканием через все сближаемые вальцы. Измельченную массу раскладывают тонким слоем в хорошо вентилируемом помещении, пока оно совершенно потеряет кислотный запах. После нескольких недель такого проветривания фактис готов. Предварительными лабораторными опытами надо точно установить количество хлористой серы для данного масла, ибо ничтожный ее недостаток, как-то 0,5%, делает застывшую массу—клейкой, и никакая дальнейшая прибавка ни к чему не приведет. Нужно заметить, что производство фактиса держится в большом секрете, а литературные технические указания настолько сбивчивы и темны, как будто имеют целью сбить с правильного пути. Приходится предварительно в лаборатории выяснить все условия работы, так как сам способ с технической стороны очень прост, но требует рецепта производства. С целью сообщить фактисам те или иные свойства, нередко прибавляют к растительным маслам, составляющим их основу, светлые минеральные масла: керосин, вазелин, парафин и пр.

От белых фактисов требуется: 1) совершенно белый цвет, 2) пушистое и эластичное строение, 3) отсутствие всяких химических действующих веществ, 4) минимальное содержание серы. Здесь имеет значение предварительная продувка воздухом масла. Вообще из продутых масел, окисированных, а также из полимеризованных, фактис получается лучше, так как такие масла требуют для реакции меньшее количество хлористой серы. Например: сырое льняное масло требует 30%, нагретое несколько часов при 200—250° С—15—18%, а хорошо окисленное—только 10%, хлористой серы. Точно так же, если масло предварительно нагревалось с серой, то в дальнейшем, чтобы получить желаемый фактис, требуется прибавить ничтожное количество хлористой серы, чтобы получить твердый продукт. Например: сырое льняное масло требует 30%, льняное масло, предварительно обработанное—10% серы при 160° С в течение полчаса, требует только 10—12% хлористой серы. Некоторые техники рекомендуют охлаждение масла при обработке хлористой серы, или разбавление масла индифферентными веществами, какими являются парафин, вазелин, керосин и др., чтобы ослабить реакцию хлористой серы на масло для получения более светлого цвета фактиса.

Бурые фактисы приготавливаются нагреванием масла с серным цветом. Масло окисляют продуванием воздуха при 130—140° С. Предварительно удаляют воду из масла нагреванием без воздуха. Продувку ведут несколько дней (5—6 дней). Затем прибавляют 20% серы при температуре 160° С. При этом энергично перемешивают, не менее часа, затем прекращают перемешивание, но нагревают еще часа два, смотря по сорту масла. Перемешивание прекращают потому, чтобы не вызвать слишком рано вспенивания и поднятия фактиса, при чем высота котла должна быть, по крайней мере, вдвое больше его диаметра. Когда началось вспенивание, быстро прекращают нагревание. Часть поднявшегося до краев фактиса сливают в другой чан, где его охлаждают, чтобы прекратить вспенивание. Когда оставшийся в котле фактис снова поднимается до краев, часть его сливают и т. д. и таким образом опорожняют котел. После часового охлаждения, фактис твердеет: тогда его раздробляют, и когда он окончательно охладится, совсем измельчают и

обрабатывают далее, как белый фактис. Чем лучше окислено масло, тем менее оно требует серы, и тем лучше получается фактис. Иногда ведут продувку воздухом в продолжение 14 дней,—получается тогда светлый и легкий фактис, хотя все-таки по удельному весу тяжелее воды. Чтобы сделать его легче воды с малым удельным весом, не превышающим 1,—одного окисления мало: необходима прибавка минерального масла. Особенно пригодна для данной цели смесь светлого минерального масла с парафином или церезином в отношении 5:1. Обыкновенно смесь прибавляется к маслу или одновременно с серой, или перед наступлением окончательной реакции, но тогда в нагретом состоянии, до температуры реакции серы и масла. Этой смеси можно прибавить до 33% от взятого масла; этим способом получают легкие фактисы с удельным весом менее 1; такие фактисы называются „пловучими“, ибо они плавают на воде. В особенности пригодно для получения их касторовое масло, так как оно из всех масел требует для реакции наименьшее количество серы, а последняя, как известно, увеличивает удельный вес. Лучший сорт такого фактиса известен под названием „Рага français“, как содержащий минимальное количество серы. Такой фактис, будучи прибавлен к каучуку, не оказывает никакого влияния на его свойства и годен, как суррогат, для всех каучуковых изделий. Чтобы сообщить фактису особую нежность или черный цвет, заменяют половину минерального жира смесью из 4 частей асфальта с 1 частью смоляного или дегтярного масла, сохраняя неизменными все прочие отношения.

Лучшим материалом для бурых фактисов является неочищенное рапсовое масло: оно дает продукт, содержащий мало серы, сухой, эластичный и светло-бурого цвета. Для ослабления реакции серы на масло, для ее регулирования нередко пользуются в данном случае бензином. Чем светлее бурый фактис, тем он ценится дороже. Светлый колер его указывает на меньшее содержание серы. При продолжительном действии серы на масло всегда получают темные сорта фактиса, с меньшею эластичностью, и легко крошатся, а потому менее пригодными для целей каучуковой промышленности. За последнее время фактисы нашли применение при выработке нитроглицерина, взамен инфузорной земли для динамита.

### Нитрованные масла.

Нитрованные масла получают через обработку льняного или касторового масла нитрованной смесью, состоящей, как известно, из двух весовых частей: серной кислоты уд. веса 1,845 и 1 части азотной кислоты уд. веса 1,5. Нитрованные масла представляют собою тяжелую густую жидкость тяжелее воды.

Из льняного масла получается продукт уд. веса 1,112, из касторового масла—уд. веса 1,127. Химическое строение таких масел неизвестно. По анализу они содержат от 4 до 5% азота и дают высокое число обмыливания: 278,5 до 286,5 (Левкович). Их техническое применение состоит в том, что с нитроклетчаткой они дают однородную смесь (1 часть нитрованного касторового масла и 9 частей нитроклетчатки) и получается твердый продукт, схожий с эбонитом. Растворы этих масел в ацетоне находят техническое применение в лаковом производстве. Они были получены Ридом (Reid) и названы „вельврийль“ (Velvriel). Он смешивал в различных пропорциях нитрованные масла с раствором в коллодиуме очень слабо нитрованной целлюлозы; по выпаривании растворителя получается однородная масса. Вельврийль не взрывает, горит же сильнее каучука, выделяя газы характерного запаха.

Может применяться в технике для производства передаточных ремней, трубок, изолирующих покровов и проч.

## Сульфированные масла.

### Ализариновое масло.

Сульфированные масла, известные под различными названиями, представляют продукты, образующиеся при действии концентрированной серной кислоты на различные масла. Отсюда самый процесс их обработки называется сульфированием. Они в настоящее время находят широкое применение при переработке волокнистых веществ, главным образом при крашении и связанных с ним областях: аппретировании, белении и т. п. В частности ализариновое масло получается действием крепкой серной кислоты на касторовое масло. Образующийся при этом маслообразный продукт состоит главным образом из сульфорициноловой кислоты и представляет собою густую, маслянистую жидкость темно-желтого цвета. Оно применяется при печатании и окрашивании хлопка. Роль его при фиксировании красок до настоящего времени не достаточно выяснена. Что касается химической реакции, происходящей при взаимодействии масел и серной кислоты, и состава образующ. продуктов, в виду ее сложности, тоже нельзя считать ее выясненной.

При сульфировании различных масел (кроме касторового) получают продукты, имеющие в своем составе натронные или аммониевые соли окси-стеариновой кислоты, свободной олеиновой кислоты, сульфостеариновой и не подвергшиеся изменению глицериды исходного масла.

Продукты сульфирования касторового масла отличаются большой сложностью: они содержат главным образом сульфорициноловую кислоту, свободную рециноловую кислоту, но здесь наблюдается образование продуктов конденсации и полимеризации в зависимости от условий работы, ангидридов рициноловой кислоты; в ализариновом масле имеется также неизменившееся касторовое масло (нейтральный жироглицерид). Сульфорициноловая кислота смешивается с водою во всех отношениях. Ее водные растворы пенятся подобно мыльным растворам. Через прибавление глауберовой или поваренной соли, или действием слабых кислот — соляной, серной, она выделяется в виде густого масла, при кипячении с ними она распадается на рициноловую и серную кислоту. При фабрикации ализаринового масла серную кислоту прибавляют к маслу медленно, при охлаждении и непрерывном перемешивании. Для сульфирования берут зимой от 20 до 30% (от веса масла) концентрированной серной кислоты, летом от 15 до 20%. Сульфирование производится в деревянном чане, выложенном внутри свинцом, снабженным мешалкой и свинцовой трубкой у дна, по которой циркулирует вода для охлаждения. Во время сульфирования температура не должна превышать 35° С. Сама операция ведется следующим образом: за день до работы наливают 60 kg касторового масла в чан и приводят его к температуре 15—20°, для чего между двойными стенками котла или по трубе пропускают холодную, или если масло очень холодное, то горячую воду. Затем пускают очень тонкой струей 14,85 kg серной кислоты 66° Боме, при тщательном перемешивании, так чтобы на это пошло не менее 4—5 часов, и все время держат температуру не выше 35° С. По окончании впуска кислоты, продолжают перемешивание около 2-х часов и потом оставляют массу в покое в течение 44—48 часов при температуре 25° С. Затем спускают сульфированное масло в чан, в котором налита холодная конденсационная вода в количестве 50 Lit, перемешивают, прибавляют к образовавшейся эмульсии еще 50 Lit воды и оставляют стоять 12 часов, возможно часто перемешивая всю массу.

После этого вмешивают в нее раствор 2 kg кальцинированной глауберовой соли в 10 Lit воды, оставляют в покое на сутки и спускают от-

делившееся кислое масло. Количество получаемого масла приблизительно 71,5 kg. Это масло смешивают с 20 Lit теплой конденсационной воды и затем прибавляют к эмульсии натровый щелок крепостью в 22° Боме до тех пор, пока не исчезнет молочный вид жидкости и вся жирная масса не станет прозрачной и приобретет желтовато-коричневую окраску, при чем вследствие перемешивания образуется пена. В этот момент прибавление щелочи останавливают, так как в противном случае масса вновь начинает густеть, становится мутной и ее растворимость уменьшается. На эту операцию приблизительно надо щелочи около 9 Lit, крепостью в 40° Б. При чем получается натронного ализаринового масла около 100—103 kg, легко образующего с водою молочную жидкость, которая при прибавлении небольшого количества щелочи быстро становится прозрачной. Для получения аммиачного масла нейтрализацию производят водным раствором аммиака

Ализариновое масло с водою должно давать прочную эмульсию. При испытании лакмусом эта эмульсия должна показывать слабо-кислую реакцию, хорошие сорта ализаринового масла должны вполне растворяться в амиаке. При исследовании ализаринового масла приходится обращать внимание на общее содержание жира, т.-е. на количество жирных кислот, которые получаются при разложении масла, нагревании его со слабыми кислотами и на количество заключающейся в нем сульфорециноловой кислоты; определяется серная кислота, связанная с рециноловой кислотой, при помощи хлористого бария, 80 ч.  $\text{SO}_3$  соответствуют 378 част. сульфорециноловой кислоты— $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{OSO}_3\text{H}$ . Затем определяется также количество нейтрального жира, серной кислоты, находящейся в воде, неорганических солей,—сернокислого натра или аммония (количество ее вычитают при определении связанной с рециноловой кислотой серной кислоты), определяется аммиак и едкий натр.

Также определение ацетильного и иодного числа служит указанием на природу ализаринового масла, какие вещества были употреблены в качестве сырья, ибо часто дешевые сорта его изготовляются из олеина, хлопкового и оливкового масла. Если ацетильный коэффициент выше 120, это указывает, что ализариновое масло приготовлено из касторового. Если иодное число ниже 70,—указывает, что материалом служили масла, содержащие олеиновую кислоту, ибо при ее сульфировании получается сульфоолеиновая кислота, которая при своем разложении дает оксистеариновую, которая, будучи предельной, не присоединяет галоидов, и потому иодный коэффициент будет ниже.

Кроме химического исследования ализариновое масло испытывают на окрашивание, для чего исследуемое масло разбавляют 15—20 частями воды. Погружают в раствор бумажную ткань, высушивают ее, покрывают протравой из глинозема и окрашивают ализарином.

По исследованиям Гербига выяснилось, что для приготовления применяемых в красильном деле сульфированных жировых продуктов пригодны лишь такие масла, которые содержат значительные количества ненасыщенных жирных кислот, но только с одной двойной связью, или же жирные оксикислоты строения рециноловой кислоты (высыхающие масла вообще для этой цели не пригодны).

За последнее время в некоторых процессах текстильного производства большую роль стали играть сульфонафтенные кислоты, полученные Г. С. Петровым; его расщепитель „контакт Т“, главным образом при бучении хлопчатобумажных товаров. Они имеют за собой большие преимущества в сравнении с сульфированными маслами (ализариновое масло, мыло „Монополь“), и в будущем нужно ждать их еще большего распространения на текстильных фабриках.

## ГЛАВА IX.

### Растительные масла.

В первой главе своего курса я указывал, что растительные масла по своему химическому составу делятся на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие. Резкой границы между ними провести нельзя. Только масла, находящиеся на различных полюсах их градации, обладают резко выраженными свойствами, дающими возможность их выделять в ту или другую группу. Такими маслами служат с одной стороны льняное масло, как высыхающее, и, в противоположность ему, как невысыхающее, оливковое масло. Остальные масла по своей химической конституции, по своей способности поглощать кислород, занимают промежуточное место между ними, приближаясь по своим свойствам к тому или другому. Потому-то большую группу масел составляют так-называемые полувсыхающие; при чем Левкович в своей классификации растительных масел эту последнюю группу разбивает на три отдела: группа хлопкового масла: подсолнечное, хлопчатковое, рыжиковое, соевое, кунжутное, кукурузные; группа сурепного масла: рапсовое, сурепное, горчичное; группа касторового масла: касторовое масло, просяное, масло из виноградных косточек (последние все растворимы в спирте). Масла первой группы лежат ближе к маслам высыхающим, а масла последней группы к маслам невысыхающим. К высыхающим маслам относятся: льняное, конопляное, маковое, ореховое, перилловое, тунгутное и кедровое; к невысыхающим: оливковое, арахидное, миндальное.

Обособленно от этих жидких масел стоят твердые растительные масла: какосовое, пальмовое, пальмоядерное.

Мы не в состоянии в этом курсе рассмотреть и описать все растительные масла: их так много, что это составляет задачу целой монографии, каковы и имеются на немецком языке; я же рассмотрю здесь только некоторые масла, которые или добываются в России, или имеют уже техническое значение в мировой промышленности.

Первое место по своему техническому значению занимает льняное масло. Льняное масло добывается из семян *Linum usitatissimum*, из разновидностей которого у нас в России культивируется лен-долгунец и лен-кудряш. Первый распространен по северо-западу России в центральных губерниях (Смоленская) и на востоке, охватывая Казанскую, Вятскую и Пермскую губернии. Здесь он возделывается для волокна (кудель). Там часто семя выходит с празеленью, и масло имеет зеленовато-желтый оттенок, тогда как масла из льна-кудряша, который сеется исключительно для семян, получается светло-желтого цвета. Лен-кудряш сеется в Самарской, Уфимской губерниях и на юге России. Вообще южные семена льна дают худшее масло, чем северные. Иодное число у них ниже и олифа получается качеством ниже, чем из масла центрального района. И на заграничных рынках так-называемое балтийское семя (из балтийских портов) ценилось всегда выше, чем семя из Аргентины и Калькутты. Считается, что причиной этого явления служит почва, на которой произрастает семя, а не климат. Масло северного и цен-

трального района содержит больше непредельных кислот; отсюда и иодное число выше,—потому оно наиболее пригодно для олифования, для производства линолеума и клеенки. Льняное масло центрального района на рынке имеется двух сортов: сырое и столовое. Первое главным образом вырабатывают вяземские маслобойные заводы (Смоленской губернии). Вязьма в свое время была центром производства льняного масла, она диктовала цены на него другим рынкам. Масло вырабатывалось исключительно сырое, из семени качеством  $87\frac{1}{2}\%$ . Это масло шло исключительно для олифы, или как подмесь к другим растительным маслам, если цена на него была ниже других. В пищу оно не употреблялось, ибо вкус его был неприятный. В противоположность ему в поволжских губерниях работали масло из поджаренного семени—„столовое“, которое шло в пищу населения. Центром производства такого масла считались Муромские заводы, которые славились в свое время своим маслом; заводы, работавшие столовое масло, работали из 92—95% семени, возможно лучше его очищали от других масличных примесей, как-то: рыжика, сурепки и пр. Присутствие рыжика в льняном масле до 1—2% уже влияет на его качество. Оно „горчит“. Опытные маслобойщики на вкус могут узнать присутствие рыжика в масле, даже при одном проценте. Кроме того, я считаю, что олифа из столового масла получается качеством лучше, чем из сырого, несмотря на то, что колер ее всегда темнее. Олифа из столового масла гуще, ярко-вишневого цвета и степень ее высыхания выше потому, что качество самого масла, как изготовленного из чистого льняного семени без всяких примесей, много выше, чем сырого масла. Теперь, когда все маслобойные заводы составляют государственную собственность, следовало бы Высшему Техническому Совету при В. С. Н. Х. выработать определенные нормы семени, при которых оно должно идти на вальцы,—тогда и масло получалось бы определенного качества. Подсушка семени, если не поджарка его, тоже должна быть введена обязательно на всех заводах. Это не только повышает качество масла (меньше отстоя), но и влияет на выход масла с пуда семени, так как сухое семя лучше измельчается на вальцах. А государство, как хозяин, должно учитывать каждый лишний процент выхода масла, ибо по всей России это составит изрядный процент с выработанного заводами масла. Содержание масла в русском льне колеблется от 32—36% при 95% его чистоты. Холодное прессование дает 21—22%, а горячее 29—30%. У нас в России применяется исключительно горячее прессование. Для очистки масла применяется отстаивание или фильтрация. Последнее имеет громадное значение для олифования: мутное масло дает мутную олифу, тогда как олифа должна получаться после варки совершенно прозрачной, без всякого отстоя, годной к транспортировке тотчас же после своего охлаждения. Влияние охлаждения льняного масла в особенности сказывается при изготовлении олифы. Если мы наполним большой бак льняным маслом, хотя бы чисто профильтрованным, через некоторое время отстаивания, сварим олифу из верхнего, среднего и нижнего слоя масла, то мы увидим большую разницу в степени ее высыхания. Личные опыты варки олифы из охлажденного масла (зимой) дали такие результаты:

Скорость высыхания олифы из 1 слоя 3—4 часа.

Скорость высыхания олифы из 2 слоя 5—6 часов.

Скорость высыхания олифы из 3 слоя 11—12 часов.

Из бака емкостью в 1000 пудов, при варке олифы 300 пудов масловаренного котла, одновременно при 3% сиккатива. Это указывает на то, что при охлаждении в нижних слоях масла скапливается больше твердых жировых кислот и слизистых веществ, понижающих степень высыхания олифы. Масло верхнего слоя много жиже нижнего слоя. Предлагаемый многими способ очистки льняного масла—быстрым нагреванием его до 300° и



затем охлаждением его до нормальной температуры—в заводском масштабе, с большими количествами масла, почти не применим, точно так же искусственное охлаждение льняного масла не нашло применения в заводском деле. Сильно охлажденное до  $-20^{\circ}$  льняное масло, при своей фильтрации на фильтрпрессах, быстро засоряло его, и фильтрация прекращалась. Хотя нужно сказать, олифа из такого масла получалась безупречного качества.

В заводском деле для очистки льняного масла применяется серная кислота для удаления белковых и слизистых веществ, по методу мною уже указанному. После своей очистки льняное масло принимает золотисто-желтый цвет, с особым запахом и вкусом.

Специальных методов отбелки льняного масла в технической литературе предложено много, но все они носят характер рецептуры и не дают положительных результатов. Слишком упорен желтый пигмент льняного масла. Также отбелка масла абсорбирующими порошками: флоридоном, бланкитом, токсилом, не достигает цели. Единственно отбеливает масло солнце, но в заводском масштабе оно не применимо, ибо время отбелки очень продолжительно. В технике отбеливают не масло, а уже сваренную из него олифу, которая и идет на рынке „как английская“—светлая, идущая в малярном деле для тонких, нежных работ с белыми красками. Фабрикуется она в больших, плоских железных резервуарах, покрытых стеклом. И все-таки время отбелки тянется 2—3 месяца.

Удельный вес его при  $15^{\circ}$  С—0,930—0,935. Чем выше удельный вес, тем более оно пригодно для олифы. Низкий удельный вес указывает на подмесь минерального или другого растительного масла; если слишком высокий удельный вес, то он указывает на присутствие смоляного масла.

С понижением температуры, при охлаждении, льняное масло мутнеет и при  $-27,5^{\circ}$  С. застывает. При нагревании до  $120-130^{\circ}$  происходит незначительное разложение масла, но если нагревать продолжительное время без доступа воздуха при  $230-250^{\circ}$  С, то оно уменьшается до  $\frac{9}{10}$  своего объема (полимеризация); на воздухе выше  $350^{\circ}$  С воспламеняется, при чем сгорает, давая много сажи и выделяя акролеин. При обработке льняного масла различными химическими реагентами получают различные продукты реакции, из которых некоторые нашли применение в технике: при действии 2 частей серной кислоты (удельный вес 1,845) и 1 части азотной кислоты (1,5) получается так-называемое нитрованное масло. По Livache густо сваренное льняное масло, при действии на него слабой азотной кислоты, дает коричневую, эластичную массу, названную „искусственным каучуком“. При нагревании льняного масла с хлористой серой, 25% последней прямо присоединяется к нему и дает белый фактис, при нагревании непосредственно с значительным количеством серы получается „темный фактис“ в форме твердой, легко растираемой массы.

При действии водорода на льняное масло в присутствии катализаторов происходит присоединение атомов водорода к углеродным атомам по двойным связям, и продуктом реакции получается стеарин, при восстановлении же его жирных кислот—стеариновая кислота. Paal и Roth в качестве катализатора применяли коллоидальный палладий; в технике, при гидрогенизации, применяется металлический никкель, но для гидрогенизации льняное масло, как технический материал, уступает подсолнечному маслу: употребляется оно редко и главным образом потому, что на рынке льняное масло дороже других масел. При действии щелочей на льняное масло получается мыло мажеобразной консистенции. Главным образом, льняное масло идет для изготовления жидких (калиевых) мыл и как примесь к твердым гидрогенизированным жирам потому, что обмыленное льняное масло дает богатую пену, которая отсутствует у мыла, приготовленного из одного „солоина“ или „соломаса“. До сих пор считалось, что растительные масла, за исключением

твердых масел, кокосового, пальмового и пр., не дают при обработке их щелочами твердого мыла, и что путем высаливания поваренной солью нельзя получить из них твердого ядрового мыла; но это оказалось заблуждением.

Путем известного препарирования льняного масла, а также и других—подсолнечного, хлопкового, сурепного, рыжикового, конопляного, можно непосредственно из масла, минуя процесс гидрогенизации, получить твердые натронные мыла, как клеевые, так и ядровые, безупречного качества, на что заявлен патент совместно с Г. С. Петровым и З. М. Таланцевым.

В настоящее время можно считать, что вопрос получения в заводском масштабе твердого мыла из растительного масла технически разрешен, и в ближайшее время мы будем получать мыла непосредственно из растительных жиров, минуя процесс гидрогенизации,—мыл, обладающих прекрасною моющею способностью и дающих обильную пену. Процесс обмыливания таких масел идет не только при нагревании, но и на холоду, при чем характерно, что при варке мыла холодным способом из кокосового, пальмового и других близких к ним жиров все-таки требовалось нагревание масла до 35—40°; здесь же реакция обмыливания идет при обыкновенной температуре, и чем выше температура, тем процесс идет хуже с крепкими щелоками.

На рынке в настоящее время можно встретить в продаже „льняно-масляную кислоту“ (под этим названием подразумевается совокупность всех жирных кислот льняного масла), которая употребляется для изготовления сиккативов—линолеатов. Обычный автоклавный метод расщепления жиров водою под давлением 8 атмосфер, в присутствии небольшого количества извести или магнезии, для получения жирных кислот из льняного масла не пригоден. Пользуются для этой цели методом Twitchel'я или лучше методом Г. С. Петрова, его расщепителем „контакт“, но все-таки и при этих методах расщепление никогда не доходит до конца и потому техническая льняномасляная кислота содержит от 5 до 10% нейтрального жира. По своему химическому составу льняное масло содержит главным образом глицериды жидких жирных кислот. Различные исследователи дают различное количественное содержание жирных кислот в льняном масле, что обуславливается различием самого льняного масла, с которыми они оперировали, а с другой стороны несовершенством вообще жирового анализа. Что льняное масло различно по своему химическому составу, это в особенности замечается, когда в течение нескольких лет приходится работать с льняным маслом на заводе. Условия произрастания льняного семени данного года никогда не совпадают с условиями другого года, различие почвы, на которой оно произрастает: это служит главной причиной разнообразия льняного масла и по своему химическому составу. Жидкие жирные кислоты льняного масла состоят из 5% олеиновой кислоты, 15% линолевой кислоты и 80% линоленовой и изолиноленовой кислот (Фарион), твердые жирные кислоты состоят из пальмитиновой и миристиновой в равных количествах, из незначительного количества (менее 1%) стеариновой кислот. Общее количество всех жирных кислот в льняном масле в среднем 95,5% (число Ганера), из коих количество твердых кислот не превышает 10%.

По Фариону, само масло по своему химическому анализу содержит:

Неомыляемых веществ . . . . .	0,5 — 1,5%.
Твердых насыщенных кислот . . . . .	8 — 9%.
Олеиновой кислоты . . . . .	15 — 20%.
Линолевой кислоты . . . . .	25 — 35%.
Линоленовой кислоты . . . . .	35 — 45%.
Глицеринового остатка . . . . .	4 — 5%.

Среднее содержание глицерина в льняном масле равняется 10,4%, что соответствует 4,3% глицеринового остатка ( $C_3H_5O_2$ , молекул. вес = 92,  $C_3H_2 = 38$ ). Нормальной составной частью льняного масла является „слизь“, которая выделяется при отстаивании или фильтровании. По своему химическому составу „слизь“ не представляет определенного химического соединения и состоит из различных веществ, содержащихся в льняном семени и переходящих в масло по прессованию. Масло может быть совершенно прозрачным, но все-таки содержать „слизь“; при нагревании до 250—300° она выделяется в виде хлопьев, также выпадает при охлаждении. Но если масло вновь нагреть, то слизь опять частично переходит в раствор. Эта слизь препятствует высыханию масла; в особенности это сказывается при лаковарении. Там требуется совершенно чистое льняное масло, почему такое масло, лишенное слизи, называется лаковым маслом. Эту „слизь“ нельзя смешивать со слизью льняного семени, которая получается при смачивании зерна водою. Тогда семя обволакивается особого рода слизью, содержащей много минеральных веществ, главным образом фосфорнокислого кальция и магния. Эта слизь плотно облекает оболочку семени и предохраняет семя от гниения, если оно, например при какой-либо аварии, окажется сильно подмоченным. В таких случаях высушенное семя дает тот же выход масла, никакой потери масла не наблюдается. Такое лишенное слизи семя теряет только способность прорастания. Интересно происходящее при этом изменение в цвете семени. Будучи, например, с пазеленью, оно теряет свою зеленоватую окраску, получается ярко-коричневого цвета, и масло получается из такого подмоченного и высушенного семени светло-желтого цвета. Видимо, разрушается хлорофилл, ничтожное присутствие которого в оболочке семени, как известно, сильно темнит цвет льняного масла. Эта слизь льняного семени считается крестьянами целебной и применяется ими в их домашней медицине—например, припарки из льняного семени при груднице молодой, кормящей ребенка, женщины дают поразительный эффект. Там, где применяют нож хирурга, простые припарки из льняного семени дают тот же эффект, с тем преимуществом, что грудь кормящей женщины остается неизуродованной ножом хирурга. Работая много лет с льняным семенем, я убедился в том факте, что здесь играет роль не только температура припарки, но на облегчение страдания женщины оказывает влияние распаренное, покрытое слизью, льняное семя.

Кроме слизистых веществ в состав льняного масла входят другие вещества, но в ничтожном количестве, как-то: льняное масло содержит воды до 0,3%, золы от 0,02% (преимущественно  $CaO, MgO, P_2O_5$ ) до 0,16%, лецитина 0,88% (Schulze), 0,33 (Jaesckle), фитостерина 0,3, который входит в группу „неомыленных веществ“, количество которых в льняном масле не превышает 1—1½%. Неомыляемые вещества льняного масла представляют однородную, желтую, воскообразную массу, растворимую в горячем 90% спирте.

Одним из самых важных свойств льняного масла, благодаря которому оно находит широкое применение в технике, есть способность льняного масла высыхать тонким слоем и давать эластичную пленку—линоксин.

На этом свойстве льняного масла основывается целая область техники—приготовления олифы, с ней же связано производство линолеума, представляющего собою олифу с пробковым порошком, канифолью и копиллом (82% олифы, 12% канифоли, 5% копала, 1% касторового масла), производство клеенки, представляющее собою хлопчатобумажную ткань, покрытую обыкновенной олифой в смеси с какой-либо краской, или ткань, покрытую густо полимеризированной олифой, на высохший слой которой нанесен цветной рисунок. Само льняное масло высыхает на воздухе в 3—5 дней; для ускорения процесса высыхания вносятся сикккати́вы (окислы металлов или соли жирных кислот), играющие роль катализаторов в этом процессе, при чем

скорость высыхания сокращается до 4—5 часов. Мною посвящена отдельная глава VII олифоварению и приготовлению сиккативов, в виду полного отсутствия на русском языке руководств в этой области техники; тогда как производство олифы занимает главное место в технической переработке растительных масел, обладающих способностью высыхания.

Льняное семя имеет следующий химический состав по K $\ddot{o}$  nig'y:

	Минимум.	Максимум.	Среднее.
Воды . . . . .	5,47%	14,20%	9,23%
Азотсодержащих веществ . . . . .	16,78%	30,68%	22,57%
Жиры . . . . .	22,39%	40,36%	33,64%
Безазотистых экстр. веществ . . . . .	18,54%	28,71%	24,23%
Клетчатки . . . . .	4,34%	11,55%	7,05%
Золы . . . . .	2,53%	7,95%	4,28%

Жмыхи, получающиеся в маслобойном производстве, как подсобный продукт при добывании масла из семян прессованием, получают в виде твердых плит, толщиной приблизительно в 1½ сантиметра. Крестьянская избоина (колоб) с кустарных заводов получается очень значительной и разнообразной толщины. Чем тоньше плита жмыха, тем его качество лучше. Хорошие жмыхи должны быть темно-серого цвета, без плесени и постороннего запаха. Плесень зеленая часто развивается на жмыхах, в особенности если жмыхи получены из сырого, неподсушенного семени, при их хранении в амбарах. Плесень, покрывшая поверхность жмыха, легко счищается конскими щетками; но если процесс пошел далеко, то плесневый грибок своими мицелиями насквозь пронизывает весь жмых и тогда он делается совершенно негодным. А потому жмыхи надо хранить в сухих, хорошо проветриваемых помещениях, на деревянном полу. Укладывать их надо на „ребро“, а не „плашмя“, как обыкновенно это делают. Благодаря такому способу укладки, жмых ломается и теряет свою ценность, ибо допускается при продаже не более 5% лома, при чем половинки и четвертинки за лом не считаются. Жмых из сильно поджаренного семени, темного цвета тоже бракуется, потому что сильная поджарка уменьшает переваримость белковых веществ. Жмыхи очень богаты протеином (в круглых цифрах втрое больше, чем в зернах злаков). Они являются концентрированным кормом, имеющим высокую питательную ценность. Небольшая прибавка жмыхов к грубым солоmistым кормам значительно улучшает питание животных и пополняет недостаток азотсодержащих веществ в соломе. Подобное же значение имеют жмыхи при скармливании скота картофелем и другими корнеплодами, богатыми безазотистыми веществами, но бедными протеином. Вообще жмыхи являются ценным материалом для сельского хозяйства, потому они и на рынке ценятся дороже злаков. У нас в России в довоенное время существовала такая расценка: стоимость пуда льняного жмыха на 5—10 коп. дороже пуда ржи.

Льняные жмыхи имеют следующий состав в процентах по Wolff'y среднее:

Воды . . . . .	12,2%
Азотсодержащих веществ . . . . .	29,5%
Безазотистых веществ . . . . .	29,9%
Жиру . . . . .	9,9%
Клетчатки . . . . .	9,7%
Золы . . . . .	8,8%

На состав жмыхов оказывает влияние качество льняного семени, и оно должно быть чистое, без примеси земли, песку, сорных трав и проч., а

также хорошая работа завода. При современных условиях техники, масла в жмыхах не должно оставаться более 7,5%. Чем совершеннее пресс выжимает масло из семян, тем беднее жмыхи жиром, но это не уменьшает их кормового достоинства, а увеличивает, так как соответственно уменьшению жира увеличивается доля протеиновых и других питательных веществ, и полнее обезжиренные жмыхи дольше не горкнут и лучше сохраняются.

Физические и химические константы льняного масла по Левковичу:

Удельный вес при 15° . . . . .	0,9315—0,9345.
Точка застывания . . . . .	—27°
Число омыления . . . . .	190,2 — 192,7
Иодное число . . . . .	173,5 — 201,8.
Число Reichert'a—Meissl'я . . . . .	0,00
Кислотность . . . . .	0,55 — 1,54

Точка застывания жирных кислот льняного масла 13,3°, точка плавления 17°.

### Перилловое масло.

Близко к льняному маслу по своим химическим свойствам стоит перилловое масло, добываемое из лишенных скорлупы семян *Labiatae-perilla osuroides*, растения, культивируемого в Японии, Китае и Индии. Это масло очень недавно появилось на западно-европейских рынках, а потому о нем нет детально разработанных научных исследований. Оно обладает самым высоким иодным числом из всех известных растительных масел, 206,1, и низким содержанием в нем предельных жирных кислот. Характерной его особенностью является способность собираться в капли (подобно ртути) при нанесении его тонким слоем на стеклянную пластинку, но это свойство может быть уничтожено при нагревании масла до 250°. Олифа, сваренная из периллового масла, сохнет много скорее льняной. На зарубежных рынках перед войной появились сиккативы, приготовленные на перилловом масле, так-называемые периллаты, как-то: периллово-кислый свинец, марганец, кобальт, обладающие более высоким качеством, чем линолеаты.

Его константа по Wiss'у.

Удельный вес . . . . .	0,9306
Кислотный коэффициент . . . . .	0,9
Число обмыливания . . . . .	189,6
Иодное число . . . . .	206,1

Характерна низкая точка плавления жирных кислот периллового масла—5°, что указывает на незначительное содержание в масле насыщенных твердых кислот, чем и обуславливается его способность высыхать скорее льняного масла. Как известно, присутствие твердых предельных кислот понижает способность высыхания масла.

### Конопляное масло.

Конопляное масло добывается из семян конопли *Cannabis sativa*. Оно зеленого цвета, который зависит от хлорофилла, содержащегося в шелухе семени. Если хлорофилл будет разрушен, например окислами азота, то масло получается после прессования светло-желтого цвета. У нас в России, где конопляное масло в большинстве случаев употребляется в пищу, различают два сорта масла: светло-зеленое, более жидкое по своей консистенции, холодного прессования, и темно-зеленое, густое,—горячего прессования.

Первый сорт вырабатывается на кустарных маслобойках, где если и подогрывается мязга, то незначительно, потому и масло получается светло-зеленое; тогда как второй сорт масла—главным образом продукт фабричного производства. Здесь как само семя подсушивается или поджаривается, так и мязга более значительно нагревается в жаровнях, потому масло получается густое (полимеризуется) и темно-зеленого цвета. На рынке последний сорт масла предпочитается первому потому, что оно „прочнее“, т. е. не горкнет при хранении и вкус его много приятнее. Для технических целей—для олифы идут оба сорта, при чем из первого сорта олифа получается колером светлее, чем из второго, если только температура варки была не выше 120°C. Качество одно и то же. Конопляная олифа сохнет немного дольше льняной олифы и употребляется главным образом для грубых работ: например для фасадных работ, окраски крыш она даже предпочитается.

Особым приемом варки зеленый цвет конопляной олифы может быть легко уничтожен и олифа получится темно-бурого цвета. По своему химическому составу конопляное масло состоит из линолевой кислоты  $C_{18}H_{32}O_2$  (70%), олеиновой  $C_{18}H_{34}O_2$  и линоленовой  $C_{18}H_{30}O_2$  приблизительно по 15% твердых кислот, Лидов считает, 4,8%. Совокупность этих кислот называется конопляно-масляной кислотой.

#### Константы конопляного масла.

Удельный вес при 15° . . . . .	0,925—0,928
Кислотный коэффициент . . . . .	1
Число обмыливания . . . . .	190 — 195
Иодное число . . . . .	145 — 166
Неомыляемые вещества . . . . .	до 1,1%.
Температура плавления жирных кислот . . . . .	17 — 19°
Точка застывания . . . . .	14 — 16°
Начинает загустевать при . . . . .	15°
Но затвердевает только при . . . . .	27°

Семя содержит масла от 30 до 35%. Выход при прессовании 25%. Конопляное масло легко отбеливается флоридитом и другими отбеливающими порошками; оно получается совершенно белого цвета, как вода, и такое отбеленное масло идет для изготовления высоких сортов олифы для художников. Низшие сорта конопляного масла идут для изготовления „зеленого“ мыла, которое представляет жидкое, калийное мыло на конопляном масле.

То, что технически мы понимали под конопляным семенем,—не есть семя конопли; по ботанической номенклатуре это собственно „плод“ конопли—орешек, внутри которого только находится семя, плотно прилегающее к стенкам своей скорлупы; состав его по König'у:

Воды . . . . .	9,02%
Азотсодержащих веществ . . . . .	18,23%
Жиру . . . . .	32,58%
Безазотистых экстрактивных веществ . . . . .	21,06%
Клетчатки . . . . .	14,97%
Золы . . . . .	4,24%

Замечено, что употребление в пищу конопляного семени действует возбуждающим образом на нервную систему, благодаря присутствию

алколоидов. Прежде считали, что алкалоид конопли идентичен с никотином, а затем обозначали его особо Саппабин; по позднейшим исследованиям он оказался холином. Потому-то наши крестьяне Заволжья—староверы избегают употреблять конопляное масло в пищу, считая его „пьяным“ маслом.

Кроме главного продукта—масла, при фабрикации остается побочный продукт—конопляный жмых. Конопляный жмых по своему химическому составу резко отличается от льняных, подсолнечных—своим большим содержанием клетчатки, почему, как кормовой продукт, стоит много ниже их:

	По Wolff'у	По König'у
Вода . . . . .	9,9%	11,94%
Азот содержащих веществ . . . . .	29,8%	30,59%
Безазотистых экстр. веществ. . . . .	21,3%	19,19%
Клетчатки . . . . .	24,7	20,52%
Жира . . . . .	6,5	9,79
Золы . . . . .	7,8	7,97

Нужно заметить, что конопляный жмых скорее плесневевает при хранении, чем льняной или подсолнечный, а потому на это надо обращать строгое внимание. Чтобы избежать образования плесени на жмыхах и прогорклости, жмыхи нужно хранить в совершенно сухом помещении. Теплый, еще не остывший жмых прямо с работы никогда нельзя складывать компактной массой, но необходимо дать ему остыть, для чего его кладут таким образом, чтобы каждая штука жмыха охватывалась воздухом, и уже после такой воздушной просушки его укладывают в амбары; но и здесь нужно требовать, чтобы жмыхи, поставленные на ребро, соприкасались бы друг с другом гребнями своей волнистой поверхности (с англо-американских прессов), тогда в промежутках образуется ход для воздуха, и жмыхи при таком способе укладки могут долгое время храниться, не теряя своего качества. Главным образом, конопляный жмых экспортировался из России за границу, преимущественно в Германию и Данию, и расценка его была на внутреннем рынке на 25—30 копеек в пуде дешевле льняного жмыха.

### М а к о в о е м а с л о .

Оно добывается из семян мака, *Papaver somniferum*. Разводят мак преимущественно в Индии, Китае, Персии с целью добывания из него опиума (из млечного сока незрелых плодов-коробочек). У нас в России Дуранда—маковые жмыхи—продаются, как лакомство, на наших сельских базарах. Различают две разновидности мака: белый и черный. Белые семена наиболее богаты маслом, но с другой стороны черный мак более урожаен. Семена в среднем содержат 8,2% воды, 15% белковых веществ, 47,3% жира, 22,9% экстрактивных веществ и 6,6% золы. Масло получается двукратным прессованием: холодным—получается масло 1-го сорта, почти бесцветное, приятного вкуса, идущее как пищевой продукт; масло горячего прессования, окрашенное в темный цвет, применяется для мыловарения. По своему химическому составу оно содержит глицериды: олеиновый 30%, линолевый—65% и линолеиновый—5%. Удельный вес 0,924. Число омыления 192—195. Иодное число 140—160.

Несмотря на небольшое содержание линоленовой кислоты, маковое масло мало уступает по своей способности высыхать льняному маслу. Дает очень высокого качества олифу, главным образом своим цветом, почти бесцветную, поэтому оно применяется в живописи. Маковая олифа сообщает краскам светлые тона и при накладывании краски густым слоем не дает морщин, но, с другой стороны, ее пленка более склонна давать впоследствии трещины, чем пленка льняного масла.

## Тунговое или древесное масло.

Это масло добывается из семян лакового дерева *Elaeococca vernicia* из семян молочайных (*Euphorbiaceae*), растущего в Китае, Японии, откуда и получило название тунговое (от китайского слова—tung—дерево). Плоды его напоминают наш лесной орех, который содержит несколько зерен, с содержанием 40—58% масла. При холодном прессовании из них получается светло-желтое масло, в горячем—темное. В Европу ввозится главным образом светлое масло. Древесное масло непригодно в пищу; оно обладает ядовитыми свойствами, что выражается в злокачественных нагноениях и язвах на коже, если на нее попадает, а потому при работе с ним приходится соблюдать осторожность. В Японии, Китае применяется для приготовления непромокаемой бумаги и тканей, при конопачении лодок и приготовлении лака для мебели и т. п. В Европе оно нашло широкое применение в лаковом и олифоваренном производствах, благодаря своим высоким качествам, как высыхающее масло. Оно сохнет скорее льняного масла, но в то время как высохшее льняное масло представляет ровную, блестящую поверхность, древесное масло дает матовую, сетчатую пленку (напоминающую ледяные узоры на окнах). Кроме того, древесное масло высыхает в направлении не от верхних слоев к нижним, а, наоборот, от нижних к верхним. Нужно иметь в виду, что древесное масло при нагревании до 250° „свертывается“—твердеет, но при дальнейшем нагревании до 400° с льняным маслом—оно вновь делается жидким. А потому при варке олифы для растворения сиккативов нельзя нагревать его выше 180°, чтобы воспрепятствовать свертыванию масла при нагревании,—перед этим прибавляют немного извести или цинковой пыли. Если к древесному маслу прибавить 15% нефтяных кислот, то его можно нагреть до 300° и выше, при чем масло не свертывается. Обыкновенно на практике не применяют чистой из древесного масла олифы, а варят его с примесью льняного масла. Есть наблюдения, что прибавление древесного масла к другим маслам—полувсыхающим—сильно повышает их способность высыхать. А потому древесное масло находит широкое применение, как подмесь к другим маслам, в лаковом производстве, для фабрикации масляных лаков. Оно сообщает высохшему лаку большую твердость, вязкость и прочность, так что канифольный лак на древесном масле может вполне заменить копаловый лак.

В своем химическом составе древесное масло содержит, кроме олеиновой кислоты, еще кислоту, более непредельную, состава  $C_{18}H_{32}O_2$ , которая называется элеостеариновой; она не тождественна с линолевой кислотой того же состава  $C_{18}H_{32}O_2$ , ибо она твердая, с точкой плавления 43°—44°, являясь ее изомером; ее находится в древесном масле до 75%, олеиновой же 25%. Удельный вес—0,936—0,944. Число омыления 190—197. Иодное число 154—170.

Полимеризованное тунговое масло при стоянии затвердевает настолько, что может быть истолчено в порошок. Точно так же оно твердеет на свету.

Случаев воспламенения древесного масла, подобно льняной олифе, по видимому, не наблюдается.

## Подсолнечное масло.

Подсолнечник (*Helianthus annuus* L) однолетнее растение из семейства сложноцветных. Отечество подсолнечника—Америка (Перу и Мексика), откуда он вывезен испанцами. К нам в Россию подсолнечник перешел лишь в начале XIX века и долго разводился, так сказать, единичными экземплярами в огородах для лакомства, заменяющего кедровые орехи. Как промышленное растение, подсолнечник стал разводиться в Воронежской губер-



нии в 40-х годах прошлого столетия по инициативе крестьянина с. Алексеевки, Воронежской губернии, Бокарева, который первый произвел опыт добычи масла из семян: получилось вкусное подсолнечное масло. Успех Бокарева вызвал подражание у других, и село Алексеевка вскоре стала центром подсолнечно-масляного производства. Затем культура подсолнечника перекинулась в Саратовскую губернию. Здесь также стали возникать большие маслобойные заводы. Подсолнечник, как посевное растение, сильно истощает землю, а потому требует для своей культуры новую, неистощенную почву. Из Саратова подсолнечник перешел на Кубань, богатую девственной почвой, и здесь, сосредоточился центр подсолнечно-масляного производства в настоящее время в России. Одна Кубань дает подсолнечного масла больше, чем все остальные области России. Перед войной намечался другой центр культуры подсолнечника—это Тургайская область. Она имеет самые благоприятные условия для произрастания подсолнуха, и нужно ждать, что задержка культуры там только временная. Отсутствие путей сообщения тормозит то, что Тургайская область не может занять первое место по культуре подсолнечника, в производстве из него масла. Не весь, однако, подсолнечник идет на маслобойное производство; значительная часть собираемого подсолнечного семени, под названием „семечки“, употребляется народом, как лакомство, для чего идет особый сорт подсолнечника, известный под названием „грызового“, отличающийся вкусовым качеством, но бедный содержанием жира, в противоположность сортам масличного подсолнечника, выгодного для маслобойного производства. Различают еще сорт— „межеумок“, как бы средний между грызовым и масличным подсолнечником. Для маслобойного производства идет масличный подсолнух, и сто пудов семян дают масла 24%<sup>1)</sup>, жмыха 42%, лузги 34%; считается: 3 пуда 38,8 фунтов семян дают 1 пуд масла, 1 пуд 20,4 фунта жмыха, лузги и пыли 1 пуд 16,7 фунта и отходу 1,7 фун. Отношение между весом лузги и семени 43,5:56,5. В семенах без оболочки найдено 6,9 воды, 29,36 белка, 43,92 масла, 13,02 экстрактивных веществ, 2,64 клетчатки и 4,16 золы. Количество масла в семенах может достигать 50%.

Подсолнечное масло идет, главным образом, в пищу, но за последнее время значительное количество его стало перерабатываться путем гидрогенизации для получения „саломаса“ или „сололина“.

Химические его константы:

Удельный вес его при 15° . . . . .	0,924—0,926
Температура застывания . . . . .	16 до 19
Коэффициент рефракции при 25° . . . . .	72,2
Кислотный коэффициент . . . . .	0,1
Число омыления . . . . .	190—194
Иодное число . . . . .	127—136

Количество насыщенных жирных кислот в масле незначительно 3,9%, жидких кислот 92,5%; при окислении жидких кислот получаются диоксистеариновая и тетраоксистеариновая, что указывает, что жидкие жирные кислоты состоят из линолевой и олеиновой кислот. Эти кислоты содержатся приблизительно в равных количествах. Подсолнечное масло принадлежит к полувывсыхающим маслам. Для олифы оно не пригодно; хотя оно и высыхает, но покровный слой дает значительный отлип.

Отбросами подсолнечно-масляного производства являются жмыхи и лузга. Первые имеют высокое кормовое значение и составляют предмет вывоза за границу. По своим питательным свойствам они мало уступают льняным. Расценка их на внутреннем рынке была равна  $\frac{2}{3}$  льняных.

<sup>1)</sup> В зависимости от природы семени. См. таблицу И. Т. Зябницкого.

Жмыхи по своему анализу содержат:

Воды . . . . .	9,3%
Протеина . . . . .	35,3%
Безазотистых веществ . . . . .	23,5%
Жира . . . . .	13,4%
Сырой клетчатки . . . . .	10,5%
Золы . . . . .	8,0%

Лузга утилизируется, как топливо, как на самых маслобойных заводах, так и поступает в продажу для сжигания на голландских печах, для чего существуют особые приспособления.

При шелушении подсолнечного семени получается на 1 пуд семени 13½ фун. лузги (около 30%), при расчете же на емкость 10% от емкости семени, т.-е. 10 четвертей семени дают 1 четверть лузги.

По количеству производимого тепла 11½ четвертей лузги равняются 1 кубу сажени смешанных дров. Теплотворная ее способность, высушенной при 110°С, в калориметре Pargia—среднее 4675 калорий.

### Хлопчатниковое или хлопковое масло.

Оно получается из семени нескольких видов хлопчатника *Gossypium* принадлежащего к семейству мальвовых (*Malvaceae*). Для этого служат те же виды, которые дают волокно, хлопок. В Северо-Американских Соединенных Штатах различают 2 главные сорта хлопчатковых семян: один из них называется „Upland cotton“, а другой „Sea Island cotton“; первые имеют зеленую окраску кожуры, почему они называются также зеленым семенем, вторые—всегда окрашены в черный цвет (черное семя). Для выработки масла в Соединенных Штатах преимущественно употребляется „Upland cotton“. У нас в Туркестане (Фергане) разводят американский хлопок.

Ферганские семена американского хлопчатника содержат 22—23% масла. Бухарские—из туземного хлопчатника 17—18%. Освобождаемое от оболочки зерно содержит в среднем воды 6,47%, протеина 34%, жира 34,5%, безазотистых веществ 19,11% и золы 5,77%. При прессовании получается 16% масла, 38,5% жмыха, 42,5% оболочек и 1,5% ваты.

Так как семена хлопчатника почти всегда покрыты пухом (за исключением египетских), то сначала удаляют его посредством особых машин—„линтеров“, и получается так-называемая „вата“ (на одну тонну семян считают ваты 75 фунтов), затем семя поступает для удаления оболочек на шелушильную машину, называемую „гуллером“. Для отделения мякоти от шелухи, смесь их поступает на вращающее сито с отверстиями в 7/32, затем на сотрясательное сито. Чем меньше остается мякоти в шелухе, тем выше выход масла, и наоборот—чем меньше шелухи в мякоти, тем чище получаемый жмых, тем он соответственно выше ценится. Очищенная мякоть поступает для размола на англо-американские вальцы, в дальнейшем процессе переработки идет так же, как при льняном семени. Масло получается темно-бурого цвета, неприятное, горькое на вкус. Имеет кислую реакцию, содержит свободные жирные кислоты: стеариновую, пальмитиновую и олеиновую.

В таком виде масло почти не употребляется. Оно подвергается очистке, рафинированию едким натром, которого берут различное количество, смотря по содержанию кислот,—от 4% (на 100 ч. масла) раствора в 6° Боме—до 20% раствора в 15° Боме. Потери при этом получается около 9%. Осадок называется Soapstock, представляющий собою густую темную массу. Получается масло совершенно нейтральное, приятное на вкус, желтого

цвета. Такое масло идет для пищи и для технических целей—гидрогенизации, мыловарения и проч. Жирные кислоты, входящие в состав хлопкового масла, состоят из 22—32% твердых и 68—78% жидких кислот. Главную часть твердых кислот представляет пальмитиновая кислота, из жидких преобладает олеиновая (75%). Некоторые сорта хлопкового масла, идущие в пищу, подвергают так-называемому демаргаринированию, т.-е. выделяют из него твердые жиры посредством охлаждения; получается 2 сорта масла: летнее, не подвергающееся вымораживанию (мутнеет при +15°, застывает +5°), и зимнее, из которого выделена большая часть твердых глицеридов (хлопковый стеарин; прозрачно при +5°, застывает—4°). Последний идет для приготовления съедобных жиров—он представляет собою бледно-желтого цвета жир с консистенцией коровьего масла. Освобожденное от твердых глицеридов хлопковое масло идет для подмеси к оливковому маслу—до 50%, в виде столового „салатного“ масла. Употребляется оно также вместо оливкового, для консервирования рыб (например сардинок).

#### Химические константы:

Удельный вес . . . . .	0,922—0,930
Точка застывания . . . . .	3—4°
Число омыления . . . . .	191—196,5
Иодное число . . . . .	106—108,7
Число Генера . . . . .	95,87

Хлопковое масло, как содержащее небольшое количество линолевой кислоты, Левкович относит к полувывсыхающим маслам.

#### Рыжиковое масло.

Оно получается из семян однолетнего растения, рыжика, *Camelina Sativa* или *Muagrum sativum*, принадлежащего к сем. крестоцветных. Это растение встречается у нас, как сорная трава в яровых хлебах. На юге России его культивируют самостоятельно ради семян. Масло рыжиковое желтого цвета.

Удельный вес . . . . .	0,920—0,926
Число омыления . . . . .	188
Иодное число . . . . .	135,3—142,4

на воздухе медленно сохнет, пригодно для олифы, только рыжиковую олифу нельзя употреблять со свинцовым сиккативом, а также со свинцовыми красками, например белилами, ибо тогда покровный слой быстро чернеет от присутствия в самом составе рыжикового масла серы: получается сернистый свинец черного цвета. Кениг дает следующий средний состав рыжиковых семян: воды—7,75%, азотсодержащих веществ—23,92%, жира—29,86%, безазотистых веществ—21,68%, клетчатки—8,86%, золы—7,93%. Употребляется оно в пищу, для олифы и для мыловарения.

#### Сурепное масло.

Оно получается из семян нескольких видов, — рода *Brassica*, из сем. крестоцветных. Различают три главных вида, дающих масло: 1) *Brassica campestris*—кользовое масло; 2) *Brassica campestris Napus* рапсовое масло, 3) *Br. campestris Rapa*—сурепное масло. На юге России культивируется самостоятельно, у нас же сурепка встречается, как сорная трава. Сурепное

масло получается прессованием темно-бурого цвета, требует очистки, которая производится крепкой серной кислотой или щелочью. Неочищенное сурепное масло горит коптящим пламенем, после очистки горит без копоти. Применяется главным образом для освещения, как подмесь к гарному маслу, и самостоятельно, как растительное масло, в каменноугольных копах, где нельзя употреблять минеральное. Очищенное масло светло-желтого цвета.

Удельный вес . . . . .	0,914—0,917
Число омыления . . . . .	177—178,1
Иодное число . . . . .	97,65—102,1

Семена репса, по отношению к сухому веществу, содержат 45,9%, семя сурепицы—36,39%. По химическому составу оно состоит главным образом из глицеридов эруковой и рапиновой кислоты. При действии азотистой кислоты оно твердеет вследствие превращения эруцина в брассидин.

При долгом стоянии на холоду выделяется осадок, называемый стеарином сурепного масла. На воздухе сурепное масло поглощает кислород, горкнет, густеет, но не засыхает. Продутое воздухом в смеси с минеральным маслом дает так-называемое „морское масло“ для смазки машин, которое состоит из 85% машинного масла и 15% продутого сурепного масла, которое прибавляется для увеличения вязкости; удельный вес его 0,920—0,960, температура вспышки около 200° С. употребляется также сурепное масло на приготовление фактиса, суррогата каучука.

Рапсовые и сурепные жмыхи отличаются горьким и острым вкусом и вредны для скота. В них содержится калийная соль мироновой кислоты (гликозид)—(синигрин) и особый фермент—мирозин. Этот фермент с водою разлагает глюкозид на аллиловое горчичное масло, глюкозу и серно-калиевую соль  $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = CS(C_3H_5N) + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$ . Название горчичных масел для изородановых эфиров происходит потому, что горчичное масло, т.е. эфирное масло черной и белой горчицы (*Sinapis nigra* и *alba*) представляет изоридановый аллил. Образование эфирного масла происходит только в нейтральной или слабокислой среде (желудок), но отнюдь не при щелочной реакции (в кишках не образуется). Для того, чтобы обезвредить жмыхи, нужно уничтожить мирозин во время подготовки мязги для прессования. Это достигается нагреванием ее до 120° С; на маслобойных заводах промышленного типа должно быть периодическое прессование, т.е. порция мязги для гидравлического пресса должна быть нагретой выше 100°. Тогда мирозин убивается, и жмыхи получают совершенно безвредные и охотно поедаются скотом. К сожалению это не делается, и такие жмыхи, как горчичные, идут только как топливо, тогда как по своим питательным свойствам, они мало уступают другим жмыхам.

Их состав:

Воды . . . . .	12,1
Протеина . . . . .	28,3
Безазотистых веществ . . . . .	24,3
Жира . . . . .	10,9
Сырой клетчатки . . . . .	16,8
Золы . . . . .	7,6

Определение эфирного горчичного масла в сурепных жмыхах:

25 гр. измельченного вещества размешивают в колбе с водою до консистенции жидкой кашицы. Колба соединяется с холодильником, и через нее пропускается струя водяного пара. Дистиллят собирается в щелочный

раствор марганцево-кислого кали. По окончании перегонки в полученный раствор примешивается столько спирта, чтобы разрушить марганцево-кислый кали. Раствор доводится до определенного объема, фильтруется и в отмеренной части фильтрата (после подкисления HCl и прибавки вода для разрушения альдегида) определяется серная кислота осаждением хлористым барием. Для получения веса горчичного масла вес серно-кислого бария перемножается на 0,4249. Допускается содержание горчичного масла в жмыхах не выше 0,5%.

### Горчичное масло.

Оно получается из семян горчицы, однолетнего растения из сем. крестоцветных. Различают три вида: горчица черная (*Sinapis nigra*), горчица белая (*Sin. alba*), горчица сизая сарептская (*Sin. juncea*). Культивируется она в России в юго-восточных губерниях. Центром культуры горчицы служат окрестности Сарепты, Саратовской губернии; первые производители горчицы были немецкие колонисты. Сарептская горчица является материалом для фабрикации главным образом порошка столовой горчицы. Действие горчицы в качестве приправы в пищу основано на свойстве ее в присутствии воды выделять эфирное горчичное масло, обладающее резким запахом и вкусом и сильно действующее на слизистые оболочки нашего организма. Семя горчичное содержит глюкозид—синигрин, при чем особенно много этого вещества в черной и сарептской горчицах. Под влиянием фермента—мирозина в присутствии воды, синигрин разлагается на глюкозу, кислый сернокислый кали и аллиловое горчичное масло (изородановый аллил). Нельзя смешивать жирное горчичное масло с эфирным горчичным маслом. Первое получается прессованием, второе образуется в небольшом количестве в самом порошке в тот момент, когда из него, прибавляя воду, готовят столовую горчицу. Климат и почва Калмыцких степей сообщает мякоти горчицы те вкусовые свойства, каких нет в семени, выросшем на черноземе средней России или северного Кавказа, и кроме того для хорошего вкуса порошка семя должно выдерживаться в складах в течение 2—3 лет. Отличительная черта сарептских заводов—это громадные склады с запасом семени, где сырье сохраняется по три года. Горчичное семя хранится в амбарах слоями не более 1—1½ арш. и постоянно перелопачивается. Бесспорен тот факт, что для получения действительно хорошей горчицы необходимо трехлетнее хранение семени. Видимо здесь происходят какие-то химические процессы в семени, которые дают лучшее эфирное масло.

Анализы горчичного семени дали следующий его химический состав (в %):

	Сарептская.	Белая.	Черная.
Воды . . . . .	7,35	7,18	5,51
Протеина . . . . .	28,60	27,59	26,52
Жи ра . . . . .	28,45	29,66	35,05
Безазотистой . . . . .	29,86	20,83	16,87
клетчатки	—	10,27	11,20
Зо лы . . . . .	5,74	4,47	5,05

Из черной, сарептской горчицы получается прессованием от 20 до 25% жирного масла, выжимки после их очистки дают горчичный порошок, или так называемую столовую горчицу в количестве около 45% от веса семени. Жирное масло всех трех видов горчицы, повидимому, имеет одинаковый состав. Оно состоит из глицеридов, эруковой, бегеновой и олеиновой кислот. Общее содержание твердых кислот невелико—2,32% — 4,05%.

Удельный вес — 0,918 — 0,920, число омыления — 173 — 179, иодное число — 96,8 — 106,8. Горчичное масло употребляется в пищу, а также для технических целей — для мыловарения, для смазывания и проч.

Интересно, что продутое воздухом горчичное масло может по своей консистенции доведено до вязкости касторового масла и может быть пригоден, взамен касторового масла, для смазки моторов аэропланов.

### Кунжутное или сезамное масло.

Оно получается из семян кунжута—однолетнего растения (*Sesamum indicum*) из сем. *Vignoniaceae*. Кунжутное масло употреблялось в пищу с древних времен и в настоящее время составляет главнейший пищевой продукт населения Индии. Родиной его считается южная и восточная Азия. В Европе кунжут появился в 30-х годах прошлого столетия. На юге Франции производились опыты культуры, но без результатов, ибо, оказалось, растение требует более теплого климата, чем климат южной Франции. Европа питается главным образом привозным семенем из Ост-Индии и Ливанта. В торговле различают Индийский кунжут и Левантийский. В России он культивируется в Закавказье и Туркестане. Существует много сортов кунжутного семени, в зависимости от цвета семени (белый, черный, красный, желтый) и величины семян. Семя покрыто оболочкой, внутри которой находится маслянистое ядро. Красящее вещество находится в клетках оболочки.

#### С о с т а в е г о.

	Индийское семя.		
	Белое.	Черное.	Семя Ливанта.
Воды . . . . .	5,42%	6,50	5,25
Протеина . . . . .	22,69%	21,77%	19,49%
Жира . . . . .	52,75	51,40	56,75
Экстрактивных веществ	10,99	13,18	10,73
Клетчатки . . . . .	2,88	1,70	3,71
Золы . . . . .	5,27	5,45	4,07

Масло из семян получают двукратным или трекратным прессованием. Первое прессование ведут на холоду и получают высший сорт его. Главное внимание обращают на возможно лучшую очистку семян, которая делится на две операции: первая — очистка от пыли, земли, песку и проч. — производится на ситах, вторая — имеющая целью удаление оболочки семени, в которой, кроме красящего вещества, содержатся еще различные горькие вещества: смола и т. д. — производится на различных луцильных машинах. Конструкция их усложняется тем, что кожура очень плотно прилегает к внутреннему ядру, во-вторых — ядро очень богато маслом; последнее затрудняет лущение. Для прессования наиболее пригодны закрытые пресса.

Второе прессование ведут тоже на холоду, третье — при нагревании, при чем получают темные сорта масла, идущие для технических целей. Первый сорт масла получается светло-желтого цвета, почти без запаха, приятного вкуса, напоминающее прованское масло, к которому оно часто и подмешивается. Оно представляет собою глицериды олеиновой, линолевой (12,6—16,4%), стеариновой, пальмитиновой и миристиновой кислот. Считается — твердых кислот в нем 12,1—14,1%. В составе его найдено характерное для него соединения названное сезамином, нерастворимое в эфире, легко растворимое в хлороформе. Удельный вес при 15° — 0,923.

Число омыления . . . . . 188—190.  
Иодное число . . . . . 106—107.

Кунжутное масло с фурфуролом и соляной кислотой дает красное окрашивание; так как другие масла этой реакции не показывают, то оно является характерной для кунжутного масла, дающей возможность открыть его присутствие в других маслах, как подмесь в них. В Германии, где существует обязательное требование—подбавлять к маргарину 10% кунжутного масла,—этой реакцией пользуются для его определения, где она формулируется так:

„Если смесь 0,5 объемных частей кунжутного масла, 99,5 объемных частей хлопкового взболтать со 100 объемными частями дымящей соляной кислоты (удельный вес 1,19) и с несколькими каплями 2% спиртового раствора фурфуrolа, то нижний слой соляной кислоты должен окраситься в яркий красный цвет“. Не имея под руками фурфуrolа, можно пользоваться сахаром, ибо при действии на него (сахарозу) соляной кислотой получается фурфуrol.

Главное применение кунжутное масло находит как пищевой продукт, низкие сорта его идут для мыловарения. Жмыхи идут для откармливания скота, при чем характерно для них, что жир, оставшийся в них, чрезвычайно быстро расщепляется на жирные кислоты и глицерин, хотя это несколько не понижает их качества: никакой прогорклости в них не наблюдается. Характерным для кунжутных жмыхов является содержание в них щавелевой кислоты и извести, чего не наблюдается в других масличных жмыхах. По своему кормовому достоинству кунжутные жмыхи приравняются к кокосовым жмыхам, самым дорогим между всеми сортами жмыхов. Кунжутное семя в большом количестве на юге расходуется пекарями на обсыпку булок, подобно тмину, маку, и особенно—на производство известного лакомства—халвы, производство которой развито у нас на Кавказе. Исходными материалами при приготовлении халвы служат: тахинное масло, мыльный корень, патока и сахар.

Тахинное масло получается из кунжутного семени. Для этой цели семя вымачивается в воде в продолжение 12 часов, и когда оно немного разбухнет, его толкут для отделения шелухи от семян. Смесь шелухи и семян переносится в чан, наполненный раствором поваренной соли, при чем происходит окончательное отделение шелухи от семян. Затем семя промывается водою до полного удаления соли и поджаривается на особых жаровнях. Поджаренное семя растирается особыми жерновами, при чем получается серая, маслянистая, полужидкая, приятного запаха и вкуса, масса, которая и представляет собою собственно продукт, именуемый тахинным маслом. Таким образом тахинное масло отличается от обыкновенного масла получением его из предварительно поджаренных и лишенных оболочек (шелухи) семян и представляет, следовательно, смесь жмыха с маслом. Это обстоятельство изменяет не только его внешний вид, но и химический состав, так как в тахинном масле содержится значительное количество белковых веществ и углеводов.

	Воды. %	Жир %	Протеин %	Углеводы	Золы
Кунжутное семя.					
Неочищенное . . . . .	4,01	54,42	21,0	15,64	4,93
Очищенное и поджаренн.	2,98	55,84	23,93	13,65	3,57

Тахинное масло.

Процеженное через фильтр

(жидкая его часть) . . . . .	0,48	63,51	27,64	6,09	2,36
------------------------------	------	-------	-------	------	------

Удельный вес его 0,919, кислотное число 0,49, число омыления 190,6, водное число 118,6, число Рейхерта-Мейсля—0,4.

Мыльный корень получается от многолетнего дикорастущего растения *Saponaia officinalis*. Пенящие вещества мыльного корня зависят от содержания в нем глюкозида сапонина, 0,1% водный раствор которого образует пенящуюся жидкость, эмульгируя жиры и смолистые вещества. При изготовлении халвы он применяется в качестве белящего и эмульгирующего средства. Приготавливается отвар из мыльного корня, в течение 2—3 дней при комнатной температуре дают ему перебродить, и только тогда он становится годным к употреблению.

### Клещевинное или касторовое масло.

Оно получается из семян клещевины (*Ricinus communis*) из семейства молочайных (*Euphorbiaceae*). Родина его Африка, но теперь оно культивируется и в Азии, Европе и Америке. У нас в России культурой его занимаются на Кавказе, в Эриванской губ. В Европу оно поступает главным образом из Ост-Индии. Жиры в семенах содержатся от 45 до 56%.

Добывают касторовое масло из семян прессованием или экстракцией спиртом. В семенах клещевины находится ядовитое вещество—рицин. При выжимании масла весь ричин остается в жмыхах, почему они совершенно не пригодны для скармливания скоту: они идут только на топливо. При кипячении с водою ядовитость ричина пропадает (смертельная доза для человека 0,18 гр. ричина, что соответствует 6 зернам семени).

Очищается масло после прессования кипячением водою для свертывания белка и удаления упорно удерживающегося резко пахнущего вещества, всегда образующегося при горячем прессовании. Отстаивается, фильтруется, промывается водою с 1—2% магнезии, остатки воды удаляются испарением путем нагревания. Касторовое масло самое густое из растительных масел, его вязкость при 20° в 140 раз больше вязкости воды, удельный вес при 15°—0,9668, бесцветное, или слабо-желтого цвета. Благодаря своим специфическим свойствам оно находит широкое применение в медицине. Медицинское масло получается только прессованием из семени, очищенного от скорлупы и первым прессованием на холоду. Масло 2-го и 3-го прессования, подогретое, а также экстрагированное спиртом, употребляется для технических целей. А потому на рынке встречаются два сорта касторового масла: медицинское и техническое. Касторовое масло относится к невысыхающим и содержит в своем составе почти исключительно глицерид рицинолевой кислоты—оксикислоту, состава  $C_{17}H_{32}(OH)COOH$ . Этим обуславливается большой удельный вес, большая вязкость его, хорошая растворимость в спирте и нерастворимость в петролейном эфире и бензине. Встречается немного стеариновой и оксистеариновой кислот.

Число омыления 178—183, иодное число 84,4—85,9, ацетильное число 150—156. В технике касторовое масло находит различное применение: оно идет для гидрогенизации, для мыловарения, для смазки, в силу своей высокой вязкости, тонких механических частей машин и главным образом для приготовления ализаринового масла, применяемого при крашении хлопчатобумажных тканей.

### Оливковое масло.

Оно получается из плодов оливкового дерева, растущего как в диком состоянии, так и культивируемого (*Olea Europaea*). Оно из самых древних масел, известных человечеству. Родина его считается Палестина и Сирия.

В настоящее время оливковое дерево разводится по всему побережью Средиземного моря. Оливки или маслины представляют плод-костянку, в роде сливы. Мясистая часть плода содержит в среднем 24,22% воды, 56,40%



жира. В семенах же находится 12,26% масла. Для получения высшего сорта масла оливки отбирают руками от порченных и гнилых, промывают водою и вынимают косточки. Плоды раздавливаются на бегунах, завертываются в салфетки и прессуются на холоду под небольшим давлением. Получается высший сорт с'едобного масла, называемого прованским. Второе прессование тоже на холоду дает второй сорт с'едобного масла. Третий сорт, представляющий так-называемое деревянное масло, получается горячим прессованием того, что осталось после 2-го прессования. Четвертый сорт получается после отпрессовки деревянного масла, остаток обращают в муку, кипятят с водою и вновь прессуют. Оливковые масла, получаемые прессованием, разделяются на прованское, употребляемое в пищу, и деревянное—для горения. Первое имеет желтый цвет, второе—зеленый. Низкие сорта масла получают путем брожения оливок. Остатки их сгребают в ямы, цистерны, наполовину наполненные водою, где оливки догнивают и выделяют на поверхность воды слой масла, которое носит название цистерного масла. К нему относится так-называемое турнантное масло, употребляемое в кумачном крашении (название „toignante“ значит „бродильное“).

Оливковое масло главным образом состоит из олеина до 75%, остальная часть из глицеридов пальмитиновой, стеариновой, арахидиновой кислот.

Зеленый цвет зависит от хлорофила и иногда зеленую окраску производят искусственно, растворением уксусно-кислой меди. Чистое оливковое масло почти без запаха и со слабым вкусом, но оно обладает способностью легко принимать посторонние запахи. Удельный вес при 15°—0,917.

Масло начинает мутнеть при +4° и +5°, при +2° принимает консистенцию коровьего масла, ниже 0° совсем застывает. Число омыления—191,8, иодное число от 78,3 до 93,7. Содержание свободных жирных кислот в оливковом масле представляет большие колебания в зависимости от способа добывания его. Считается, если оно содержит более 5% свободных кислот, оно не пригодно ни для смазки машин, ни для горения в лампадах, так как свободные кислоты вызывают копоть и увеличивают нагар. Оливковое масло должно гореть совершенно без копоти. Применение оливкового масла очень разнообразно. В настоящее время редко можно встретить в продаже чистое оливковое масло. Обыкновенно к нему примешивают другие масла: хлопковое, кунжутное, арахидиновое и проч. Такие смеси идут под названием „столового масла“. Первое место по производству оливкового масла занимает Испания, второе—Италия. К нам в Россию ввозится из Италии, через порт Галлиполи, много деревянного масла, почему оно и называется у нас „галлипольским“, в отличие от искусственного „гарного“ масла.

### Масло земляных орехов.

Оно получается из семян однолетнего растения *Arachis hypogaea*, принадлежащего к сем. *Caesalpiniaceae*. Земляными орехами плоды называются потому, что растут на нижних ветках, и стебельки, несущие плоды, углубляются в землю, под которой и дозревают. У нас они часто называются „китайскими орехами“ и служат для лакомства. Масла в них содержится от 38—50%. Главная составная часть масла—глицерид арахидиновой кислоты, состава  $C_{20}H_{40}O_2$ . Удельный вес—0,917, число омыления 190—197, иодное число—103. Масло первого прессования идет, как пищевой продукт; второго и третьего—как технический продукт для мыловарения; из него получают так-называемые „марсельские мыла“. В Америке в большом количестве его изготовляют, как искусственное „сливочное масло“.

## Твердые растительные жиры.

Кокосовое масло получается из плодов кокосовой пальмы *Cocos nucifera*, распространенной во всех тропических областях,—на островах и берегах океанов. Внутри материков она, повидимому, не растет, нуждаясь в соленом воздухе. Родиной ее считают острова Индийского океана, откуда она распространилась в Австралию, Африку, Южную Америку. Плоды этого растения представляют известные кокосовые орехи, длиной 20—30 см., шириной 10—30 см и весом около 1,5 kg. Он состоит из наружной оболочки, слоя волокна, костянки и под нею находится мягкий слой—ядро. Семя, освобожденное от всех оболочек, имеет белый цвет; оно круглой формы, 10—12 см в диаметре. Оно служит материалом для получения кокосового масла. По анализу Lérípé, мясо семени содержит 53,18% воды, 0,3 белка, 0,48 сахара, 0,71 смолы, 30,0 жира, 14,41 клетчатки, 1,1 золы. Ядро, освобожденное от оболочек, разрезается на несколько кусочков и сушится, ибо вследствие большого содержания в нем воды оно легко портится и плесневеет; оно не выносит долгого хранения и транспортировки. Высушенные куски ядра называются копрой; после высушивания содержание жира в копре достигает 60—70%. В этом виде копра транспортируется в Европу, где перерабатывается на масло. В силу большого содержания в ней жира, работа прессования идет в закрытых прессах.

Получают обыкновенно три сорта масла, а именно: белый, ргіша; желтый. Белый сорт не должен иметь никакой окраски: предельное содержание в нем кислот свободных не более 1½%. Должен обладать приятным вкусом и запахом. Сорт ргіша обладает слабой желтоватой окраской. Содержание свободных кислот не должно превышать 3%. Желтое кокосовое масло уже обладает сильной окраской и заметно прогорклым вкусом и запахом, при чем содержание кислот достигает 10—20%. Удельный вес при 15°—0,9259 и температура плавления 23—28°. Кокосовое масло по своему химическому составу отличается высоким числом омыления—257,3—268,4 и большим содержанием летучих кислот: число Рейхерта-Мейсля — 7, иодное число 9—10. Оно представляет собою смесь различных триглицеридов, главным образом лауриновой кислоты (86%) и в большом количестве капроновой (0,2%), каприловой (0,4%) и каприновой (3,4%) кислот, а остальное из стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот. Масло легко горкнет, получая неприятный запах и вкус. Характерно его отношение к щелочам: прибавленные щелочи ниже 18° Боме даже при нагревании не омыляют масла: последнее плавает в кипящей жидкости, не показывая признаков омыления; напротив, крепкий щелок в состоянии омылить масло при нагревании, при чем омыление совершается вдруг, образуя очень твердое мыло.

Крепкие водные растворы щелочей производят омыление легко и при обыкновенной температуре; при чем мыло в состоянии удержать в себе много воды, не теряя твердости, почему оно является наиболее выгодным для фабрикации так-называемого „наполненного“ мыла. Кокосовое мыло легко твердеет и дает с водою обильную пену. В силу этих свойств, кокосовое масло находит большое применение в производстве туалетных мыл. За последнее время из кокосового масла стали изготовлять „растительное коровье масло“, под различными названиями: коковар, купероль, вегеталин и про. Для этой цели кокосовое масло очищают и подвергают некоторым операциям, обрабатывают водяным паром для удаления пахучих веществ и свертывания белковых веществ, затем нейтрализуют свободные жирные кислоты содой, поташом, магнезией (употребление едких щелочей избегается) или калийным растворимым стеклом. Все эти продукты прибавляют к нагретому до 40—50°. С жиром, тщательно в него вмешиваются, при чем образуются растворенные в воде мыла, осаждающиеся на дне, а над ними соби-

рается в виде прозрачного слоя нейтральный жир, который и может быть легко удален. Затем подвергают его отбеливанию с помощью кизельгура, сподюма и т. п. при температуре  $80 - 100^{\circ} \text{C}$ . Чтобы получить из очищенного кокосового жира — кокосовое масло, обладающее мягкой консистенцией натурального коровьего масла, продукт подвергают дальнейшей обработке. Для этого, нагретый приблизительно до  $60^{\circ} \text{C}$ , жир оставляют кристаллизоваться в больших эмалированных чанах и после застывания подвергают его при  $23^{\circ} \text{C}$  гидравлическому прессованию для разделения кокосового олеина (олеолаурина) от кокосового стеарина (стеаролаурина). Обе полученные фракции — твердая и жидкая — могут быть различным образом вновь смешаны, и в конце операции смесь подвергается обработке на особой машине (разминальной и вальцовой), из которой кокосовое масло выходит уже в качестве вполне готового продукта, и тогда полученное масло еще эмульсируют миндальным молоком и подкрашивают в желтый цвет. Вообще фабриканты способ изготовления растительного коровьего масла стараются держать в секрете, каждый завод имеет свои способы рафинации и свой способ изготовления, но бесспорно только то, что наиболее совершенная очистка является центральным пунктом фабрикации этого продукта.

### Пальмовое масло.

Оно бывает двух родов: масло из мякоти плодов африканской пальмы (*Elaeis guineensis*) и американской пальмы (*Elaeis melanosса Palmöl*) и масло из семян той же пальмы (*Palmkernöl*). Плоды пальмы напоминают наши сливы, только побольше, под кожистой оболочкой находится содержащая масло мякоть и внутри, покрытое косточковой оболочкой, зерно. Масла в мясистой части содержится от  $54\%$  до  $67\%$ . Пальмовое масло добывается на месте самым примитивным способом. Отделив мякоть от зерен, ее кладут в мешки и выжимают масло руками, или обрабатывают горячей водою, при чем масло всплывает наверх и его счерпывают. Свежее масло оранжево-желтого цвета, сладкое на вкус, с запахом фиалкового корня. Удельный вес  $0,924$ . Имеет консистенцию коровьего масла, легко горкнет и потому содержит всегда значительное количество свободных жирных кислот  $10 - 12\%$ , даже до  $40\%$ . Главная составная часть масла — пальмитин. Число омыления  $200,8 - 205,5$ , иодное число  $53,2 - 57,4$ .

Пальмовое масло легко выбеливается солнцем, на свету, а также воздухом при продувании его при  $150^{\circ} \text{C}$ . Пальмовое масло находит широкое применение в мыловаренном производстве для получения ядровых мыл: оно хорошо обмыливается и дает обильную пену. Из него получают хорошие выходы мыла.

Пальмойдерное масло добывается из зерна пальмы; косточки, освобожденные от мякоти, раньше выбрасывались, а в настоящее время они привозятся в Европу в громадном количестве и перерабатываются на масло. Для этого косточки разбиваются, ядрышки измельчаются и подвергаются прессованию — на горячих прессах. В зерне, освобожденном от косточковой оболочки, содержится от  $46\%$  до  $52\%$  жира. В Европу привозится обыкновенно голое семя, а оболочка ядер удаляется на месте. Удельный вес —  $0,952$ , температура плавления —  $23 - 28^{\circ} \text{C}$ .

Состоит из пальмитина и олеина. Легко горкнет. Число омыления  $246,3 - 250$ , иодное число  $14,9 - 16,8$ .

Число Рейхерта - Мейсля  $5,85 - 6,82$  Находит значительное применение в мыловарении для приготовления ядровых мыл.

# О Г Л А В Л Е Н И Е.

Стран

Глава I.	Классификация жиров. Технология жиров и масел. Жиры растительные и животные. . . . .	5
Глава II.	Химия жиров и масел. Кислоты предельные: масляная, капроновая, каприловая, каприновая, лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, арахиновая, бегеновая. Непредельные одноосновные: акриловая, фитоловая, гипогеевая, олеиновая. эруковая, кислоты ряда $C_p H_{2n-4} O_2$ линолевая. Кислоты ряда $C_p H_{2n-6} O_2$ : линоленовая непредельная кислота ряда $C_p H_{2n-2} O_3$ : рицинолевая. Двухосновная кислота: японовая. Спирты: глицерин, холестерин, фитостерин. Глицериды: трипальмитин, тристеарин, триолеин. Свойства жиров и масел. Синтез жиров из нефти: способ пр. Зелинского, оксидация воздухом в присутствии катализаторов .	10
Глава III.	Анализ жиров. Цвет, запах, консистенция их. Физические константы: удельный вес, вязкость, точка плавления и застывания, рефракция. Химические константы: кислотное число, число омыления, эфирное масло, число Генера. Иодное число. Число Рейхерта-Мейсля, Ацетильное масло, Бромное масло. Разделение жирных кислот: способ Vagrentrapp'a, Farenstein'a, метод Bedford'a—бромированис. Метод Зайцева—Гацура. Способ Haller'a—этерификация. Способ Partheil и Ferie посредством литиевых солей. Оксикислоты. Определение глицерина: Способ Шестакова—Жукова. Способ Benedikt и Zsigmondy. Определение холестерина и фитостерина. Способ Bömer'a. Способ Windaus'a. Определение „неомыляющих веществ“. Определение воды, неорганические примеси, нежирные вещества, свободные минеральные кислоты. Минеральное и смоляное масло, канифоль. Качественные реакции: реакция Halphen'a, реакция Леттинга, реакция Vandopin'a, Vesih. Элаидиновая проба. Термическая реакция Момсне . . . . .	29
Глава IV.	Расщепление жиров. Гидролиз: дисахариды, белки, жиры. Расщепление при помощи основания: автоклавный способ, способ Кребльга. Расщепление при помощи кислот: серно кислый способ (ацидификация), способ Твитчеля, Петрова. Ферментный способ: липаза, сок панкреатической железы . . . . .	51
Глава V.	Добывание растительных масел. Маслостойное производство: Прессование. Хранение семени. Автоматические весы. Элеваторы. Очистка семени. Сушка семени. Сушилка Виноградова, Растригина. Измельчание семени. Бегуны. Вальцовка. Жаровни. Огневые и паровые. Формовочная машина. Гидравлические пресса. Расход сукна. Закрытые пресса. Непрерывно действующие пресса. Пресс Андерсона. Аккумуляторы. Обрезальная машина. Фильтр-пресса. Химические процессы маслостойного производства. Анализ семени жмыхов. Определение чистоты (0/0) семени. Определение влаги, масляности, протеина (азота), клетчатки. Определение лужистости. Технический и производственный контроль производства. Таблица Таланцева. Таблица Зябинского. Масло-экстракционное производство. Метод вытеснения, способ методического выщелачивания. Аппарат Mezg'a, Wegelin—Hübner. Растворители, серо углерод, канадоль, бензин, „тетра“хлормэтан, „три“хлорэтилен . . . . .	64
Глава VI.	Очистка жиров и масел. Рафинирование. Метод нейтрализации. Обесцвечивание масла. Флоридин. Химические методы. Обесцвечивание конопляного семени по способу Таланцева. Дезодорация . . . . .	113
Глава VII.	Олифоварение и приготовление сиккативов. Классификация олиф-окисная, линолеатная, резинатная. Сиккативы нерастворимые и растворимые. Соединение свинца: глет, сурик и пр. Марганца: гидрат окиси марганца, перекись марганца и пр. Соли цинка и кобальта. Растворимые: Линолеаты. Способ приготовления: сплавленные, осажденные. Резинаты. Способ приготовления: сплавленные, осажденные. Канифоль. Ее „марки“. Состав. Жидкие сиккативы. Оценка достоинства сиккативов. Анализ сиккативов. Фабрикация олифы. Испытание олифы. Анализ олифы. Линоксин. Теория процесса высыхания масел. Суррогаты олифы . . . . .	128
Глава VIII.	Полимеризованные масла. Литографская и типографская олифа. Оксидированные масла. Линолеум. Способ Walton'a, Тейлора. Линкруста. Клеенка. Ложкарная олифа. Вулканизирование масла. Фактис: белый, бурый. Сульфированные масла—ализариновое масло . . . . .	161
Глава IX.	Растительные масла: льняное, перилловое, конопляное, маковое, тунговое или древесное масло, подсолнечное, хлопчатниковое, рыжиковое, сурепное, горчичное, кунжутное (тахинное масло). Клещевинное (касторовое) масло. Оливковое. Масло земляных орехов. Твердые растительные жиры: кокосовое, пальмовое и пальмоядерное . . . . .	175

**ВСЕРОССИЙСКИЙ  
СИНДИКАТ МАСЛОБОЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
== РАСМАСЛОСИНДИКАТ. ==**

---

Москва, Ильинка, Юшков пер., тел. 5-94-29.

**Поступили в продажу следующие книги:**

Изд. Бюро съездов маслобойной промышленности.

1. Таланцев, З. М., Преп. Нижегород. Химич. Инст.  
Олифоварение и приготовление сикативов.

2. Липовецкий, М. А. Цены и рынок масло-  
бойной промышленности за время новой экономи-  
ческой политики.

**Изд. РАСМАСЛОСИНДИКАТА:**

3. Шарц, З. А. Канд. эк. наук. Государственная  
маслобойная промышленность с 1918 г.

4. 4-е Собрание Уполномоченных Расмаслосин-  
диката (20-24 июня 1924 г.)

5. Иванов, С. Л., Проф. Учение о растительных  
маслах.

6. Таланцев, З. М., Преп. Ниж. Хим. Инст.  
Технология жиров и масел.

---