

05  
5097

*Handwritten signature*

# ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ЛЕСНОЕ  
ТЕХНИЧЕСКОЕ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

1935 3



# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## **НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ**

Акад. В. В. Шкатулов и В. П. Смирницкий— Исследование о причинах кристаллизации канифоли и о способе устранения этого явления . . . . .	1
А. Дерягин— Выделение уксусной кислоты из смоляных масел при помощи уксусно-калиевой соли . . . . .	5
П. А. Бобров— Опыт теоретического обоснования процесса термического разложения древесины перегретым паром . . . . .	9
Инж. А. В. Вавулин и научн. сотр. Р. А. Котовская— Осмолодосочная древесина как сырье для лесохимии . . . . .	15
<b>ХРОНИКА . . . . .</b>	19
<b>ОПРАВОЧНЫЙ ОТДЕЛ . . . . .</b>	19
<b>ПЕРЕВОДЫ, РЕФЕРАТЫ И АННОТАЦИИ . . . . .</b>	21



# ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
ОРГАН ГЛАВНОГО УПРАВЛЕНИЯ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТОВ

ГОД ИЗДАНИЯ IV

РЕДАКЦИЯ: МОСКВА, СТАРОСАДСКИЙ, 10. ТЕЛ. 2-18-82

ГОД ИЗДАНИЯ IV

№ 3 (27)

МАРТ

1935

## Исследование о причинах кристаллизации канифоли и о способе устранения этого явления

*Акад. В. В. Шкателов и В. П. Синицкий*

В последнее время, с развитием крупного производства канифоли и скипидара, на многих заводах, работающих паровым способом, внутри бочек разлитой канифоли наблюдается при ее охлаждении сильное помутнение, зависящее от кристаллизации. Такие бочки потребители бракуют. Кристаллизация канифоли случается тем чаще, чем лучшую канифоль вырабатывает завод и чем больше объем бочек. Выбитые из середины куски представляют собой большей частью непрозрачные, плотные массы как бы чешуйчато-зернистого строения, вроде мраморовидного известняка. Иногда же наблюдаются длинной формы кристаллические массы, легко распадающиеся на призматические крупные кристаллы, совершенно прозрачные, желтого цвета, с отлично образованными плоскостями и даже с поперечными полосками на гранях, как это замечается на кристаллах горного хрусталя, которые так же, как и многие природные кристаллы, встречаются во внутренней части аморфной породы или корки.

В наших руках были две пробы канифоли первого образца: одна—с Бобруйского завода, а другая—с Киевского, и проба второго образца с завода в Навле.

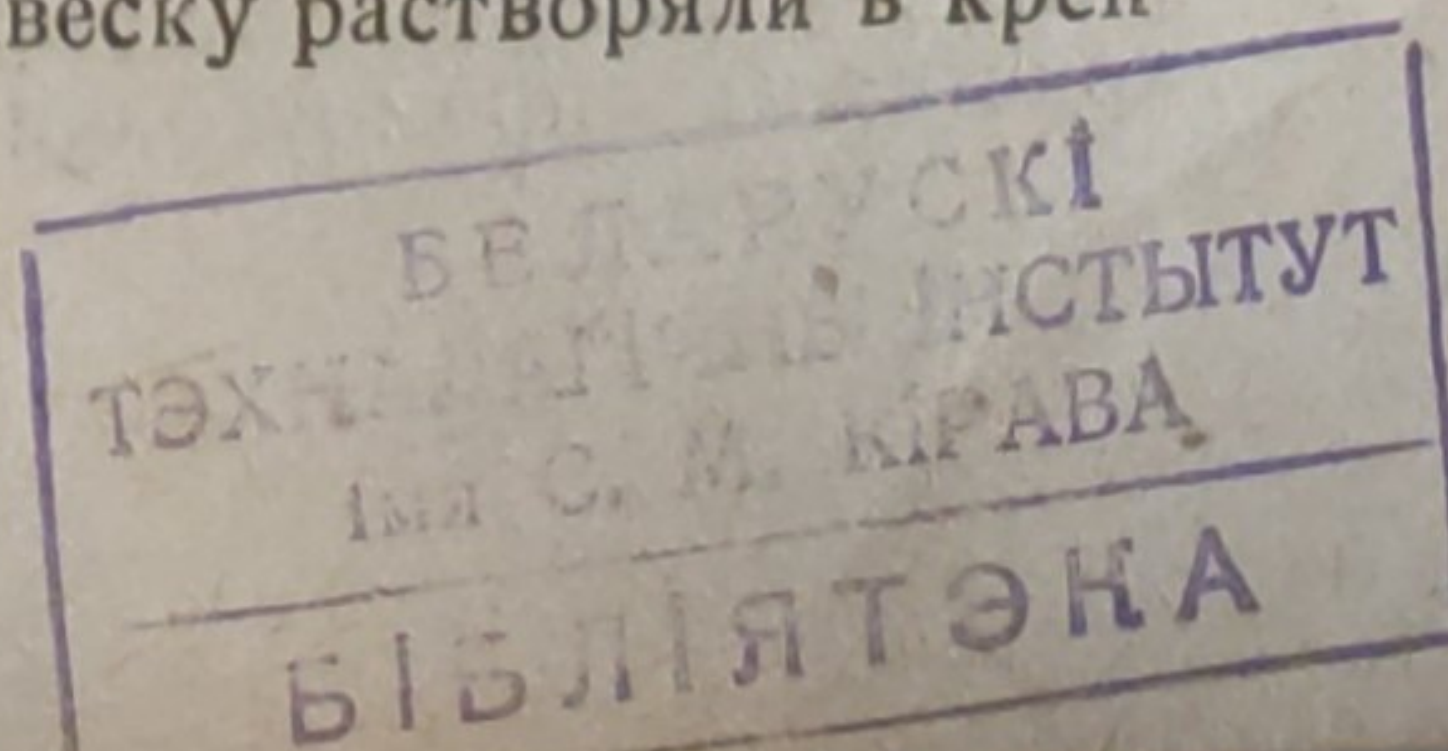
При исследовании необходимо было прежде всего разрешить вопрос, что представляют собою эти кристаллы—являются ли они смоляными кислотами живицы и канифоли или отличаются от них чем-либо, а равным образом—как они будут

относиться к нагреванию и плавлению. Для этой цели куски были измельчены и произведена проба на точку плавления. Температура плавления оказалась не отличающейся от высоких сортов канифоли, т. е. 72,5—73°.

Измельченная масса далее была подвергнута кристаллизации из спирта двумя способами, практиковавшимися нами при исследовании смол.

Образец Киевского завода был переработан более быстрым способом: канифоль растворили в обыкновенном сырцовом спирте при нагревании и прибавили некоторое количество воды. При охлаждении выделилось масло, которое скоро закристаллизовалось. Кристаллы были отжаты под прессом, еще раз растворены и еще раз отжаты. Такая операция была повторена до 4 раз; получилась снежно-белая рассыпчатая масса. Растворенная в более крепком спирте масса при охлаждении кристаллизовалась в корках или бородавках. Однако при растворении этих кристаллов, в отличие от кристаллов, получаемых из чистой канифоли, наблюдался сначала слабо-мутноватый раствор. Кроме того была замечена огромная растворимость кристаллов в спирте.

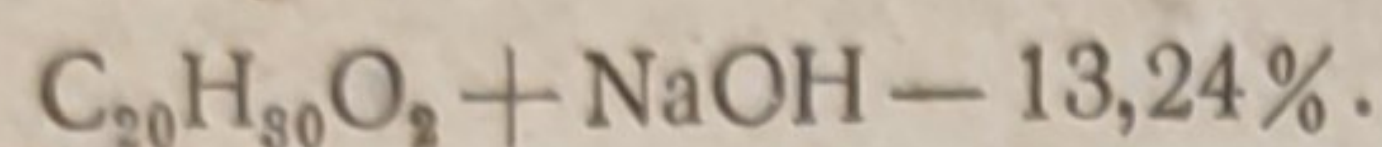
Истертые в порошок корки кристаллов дали белый, как снег, порошок, который сушился сутки на воздухе и сутки под эксикатором, после чего произведено было определение его кислотности обычным путем, принятым нами при исследовании смол, т. е. взятую навеску растворяли в креп-





ком спирте и в горячем состоянии титровали раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Навеска 0,721 г: едкого натра пошло 0,0948 г, что соответствует 13,15% смоляной кислоты. Теория чистой смоляной кислоты требует по реакции:



Для сравнения взята была проба с Бобруйского завода, и кристаллизация произведена из 80—82%-ного спирта. Приготовлен очень насыщенный раствор, замечена огромная растворимость. Такой насыщенный раствор стоял более двух недель и лишь после этого началось выделение плотного корковидного осадка. Вообще вся кристаллизация продолжалась около 30 дней. После слития темножелтого маточного раствора масса была растворена в таком же спирте и уже через несколько дней кристаллизовалась в виде совершенно белого коркового слоя. После еще одной перекристаллизации взята была проба, высушена, и затем произведено определение кислотности.

Навеска 0,7624 г: для нейтрализации пошло 0,1004 г NaOH, что соответствует 13,17%. Итак мы имеем в чистом виде вероятную смесь изомерных смоляных кислот с общей формулой  $C_{20}H_{30}O_2$ .

Определение вращения из спиртового раствора дало для первого образца  $\alpha_D = +40^\circ$ . Обычно же получаемые этим способом кислоты вращаются влево.

Дальнейшее исследование природы смоляных кислот проводилось с помощью дробной кристаллизации, определения под микроскопом кристаллической формы, температуры плавления и вращательной способности, которая впрочем во всех пробах постоянно менялась в широких пределах, переходя то в одну, то в другую сторону, что явно указывало, что мы имеем смесь разновращающихся кислот, которые однако отличаются формой кристаллов.

Первоначальная кристаллизация дала неопределенные формы в виде корок или бородавок, которые под микроскопом оказались состоящими из звездчатых эллиптически-клиновидных друз.

После трех медленных кристаллизаций из более крепкого спирта сначала быстро выпали вышеупомянутые друзы; затем, через некоторое время появились характерные восьмиугольной формы пластинки, образовавшиеся из эллипсисов, названные в прежних работах Шкателова  $\alpha$ -сильвиновой кислотой, а под конец — типичные квадраты-прямоугольники  $\delta$ -кислоты (декстропимаровой).

Четвертая кристаллизация показала уже вытянутые кристаллы треугольной формы с острым вершинным углом. Перекристаллизованная, эта масса дала уже кристаллы как бы треугольной формы, но с закругленным вершинным углом. При дальнейшей кристаллизации получилась форма как бы комбинации прямоугольников с треугольниками со срезанным вершинным углом.

При последующих кристаллизациях появляются кристаллы, все более и более приближающиеся к форме нормальных треугольников абиединовой кислоты, затем одновременно выделились и кристаллы прямоугольной формы  $\delta$ -кислоты

(декстропимаровой) и наконец получаются чистые характерные кристаллы абиединовой кислоты.

Температура плавления фракционных кристаллов все время изменяется, имея тенденцию к повышению, а равным образом и вращательная способность подвергается сильным колебаниям. Так, четвертая кристаллизация показала вращение  $= 0^\circ$  и температуру плавления  $131,0^\circ$ . Пятая кристаллизация дала температуру плавления  $153,5^\circ$  и вращение  $17,8^\circ$ .

Рассматривая полученные данные, мы видим, что образцы Бобруйского и Киевского заводов представляют собой смесь различных форм смоляной кислоты, из которых определенные формы всегда находятся во всякой канифоли: форма восьмиугольных пластинок, всегда преобладающая в живице и отчасти (не изменяясь), переходящая в канифоль (не особенно перегретую); форма прямоугольных пластинок, находящаяся во всякой живице, очень устойчивая, не окисляющаяся и не изменяющаяся под действием жара, и целый ряд переходных форм от левовращающихся кислот (сапиновой, колофеновой), образующих изоморфные смеси со стремлением перейти в устойчиво кристаллизующуюся в хорошо выраженных треугольных пластинках абиединовую кислоту ( $\beta$ -сильвиновую).

Первая кислота в чистом виде плавится при  $140^\circ$ , вторая (декстропимаровая) — при  $210^\circ$  и третья (абиединовая) — при  $160^\circ$ .

Соответственно этому постоянно меняется и температура плавления, ибо смеси обычно плавятся ниже компонентов. Вращательная же способность, как показали последние исследования Дюпона и его сотрудников, а также авторов работы, постоянно менялась с нагреванием и даже при перекристаллизации, что особенно присуще канифоли, состоящей из смеси упомянутых кислот.

Совершенно точно (и без противоречий) в литературе установлена температура плавления лишь для декстропимаровой кислоты ( $210^\circ$ ), тогда как для абиединовой показывается от  $160$  до  $180^\circ$  и вращательная способность от  $92$  до  $103^\circ$ . Другие левовращающиеся кислоты от каждой перекристаллизации постоянно меняют свою форму и угол вращения.

Дюпон считает возможным превращение до 10 кислот по следующей схеме<sup>1</sup>:

Кислота декстропимаровая не имеет превращений.

Кислота левопимаровая  $\rightarrow \alpha$ -пимароабиединовая  $\rightarrow \beta$ -пимароабиединовая.

Кислота  $\alpha$ -сапиновая  $\rightarrow A \rightarrow A'$ .

Кислота  $\beta$ -сапиновая  $\rightarrow B \rightarrow B'$ .

Найденная Шкателовым еще очень устойчивая форма в перегнанной и сильно перегретой канифоли, до этого времени была неизвестна во французской канифоли и лишь в последнее время Дюпоном и его сотрудниками получена тем же методом<sup>2</sup>; кислота эта кристаллизуется в шестиугольных призмах с наискось усеченными конечными плоскостями в противоположные стороны. Кислота эта

<sup>1</sup> Vezes et Dupont, Résines et terebenthines — térébenthines стр. 418.

<sup>2</sup> См. №№ 44 и 45, „Bulletin de l'Institut du pin“: M. Fauga, Contribution de la chaleur sur les acides résiniques.



однако в полученных образцах не констатирована, хотя Шкателовым была замечена под микроскопом в одной перегретой полученной им канифоли.

Итак, первоначальная живица при переработке в канифоль теряет скипидар и переходит в канифоль. Первоначально содержащиеся кристаллические кислоты под влиянием процесса перегонки постепенно изменяются, образуя сплав, и дают коллоидальную смесь взаимных растворов, подобно обыкновенному стеклу, образующему твердый коллоидальный раствор различных кристаллических веществ. Это можно объяснить лишь тем, что температура плавления канифоли около  $73^{\circ}$ , т. е. ниже температуры плавления самого низкого компонента.

Но всем известно, что некоторые кристаллические вещества при известных температурных условиях переходят в коллоидальное состояние и затем обратно. Так, обыкновенная сера может переходить в две кристаллические формы и даже в совершенно коллоидальную (каучуковую) серу, которые затем переходят быстро в первоначальную устойчивую форму; так же и стекло при продолжительном нагревании при высокой температуре расстекловывается и т. д.

Таким образом и канифоль при известных температурных условиях и внешних каталитических влияниях (вода, кислоты) быстро выявляет свои кристаллические начала в виде смоляных кислот, стремящихся к абиетиновой.

В. П. Синицкий при нагревании отпрессованных из живицы смоляных кислот, а также и канифоли в автоклаве до 20 ат, т. е. при температуре свыше  $200^{\circ}$ , сполна превращал смоляные кислоты в абиетиновую.

Образец, полученный из Навли, оказался целиком состоящим из абиетиновой кислоты, а между тем температура плавления его была  $68^{\circ}$ . При кристаллизации его в спирте получены были кристаллы абиетиновой кислоты с температурой плавления  $153^{\circ 1}$ .

Таким образом мы видим, что переход к формам абиетиновой кислоты не всегда требует столь высоких температур, ибо при заводских паровых процессах температура редко превышает  $170^{\circ}$  и давление пара 8 ат.

Такие соображения заставили обратиться к изучению отношения канифоли к нагреванию при различных температурах без доступа воздуха, как это имеет место в бочках, в которые наливается канифоль с температурой часто выше  $150^{\circ}$ , причем внутри бочек вследствие плохой теплопроводности канифоли температура долго может держаться свыше  $100^{\circ}$  и около этого.

Итак, сплавленную канифоль можно рассматривать как раствор некристаллизующихся или плохо кристаллизующихся друг в друге веществ. Такое воззрение имеет и Дюпон<sup>2</sup>, который в отношении французской канифоли говорит:

„Переходные промежуточные продукты, трудно кристаллизующиеся; растворимые и мало растворимые, обычно господствуют. Эта комплексная смесь обычно некристаллична. Но если с помощью про-

должительного действия нагревания или каталитического действия минеральных кислот вызвать полную изомеризацию составных частей, то канифоль, содержащая малое количество декстропимаровой кислоты (кислоты  $\delta$ ) и смолу с большим количеством абиетиновой кислоты, должна кристаллизоваться“.

Это писал Дюпон о французской канифоли, это же наблюдается нами на вполне аналогичной нашей канифоли. Изменения вращения и температур плавления при нагревании еще гораздо раньше описывал Калио<sup>1</sup>, получая первоначальную кислоту, пимаровую, в виде эллипсоидально-зернистой формы с температурой плавления  $125^{\circ}$  и с сильным левым вращением. Если работать при низких температурах, то эти константы меняются мало, но если алкогольный раствор кипятить долго, то он извлекал различные фракции, в том числе и кислоту, плавящуюся выше  $200^{\circ}$ , с вращением  $+56^{\circ}$  (декстропимаровую), затем кислоту левую с температурой плавления  $145^{\circ}$  и наконец промежуточные продукты с очень слабым левым вращением, которые он не мог изолировать.

Как видно из предыдущего, эти старые, видимо давно забытые работы французского химика, работавшего по методу знаменитого Лорона, вполне совпадают с нашими наблюдениями кристаллизации русской канифоли из спирта.

Для решения вопроса о причинах кристаллизации канифоли были поставлены следующие опыты: так как кристаллизация вообще наблюдается при канифолях высших марок, т. е. содержащих в себе наибольшее количество неизменившихся кислот, взяты были два образца канифоли хорошего качества (марка N) и третий—специально приготовленный авторами перегонкой хорошей живицы (марка W. G.).

Канифоль насыпали в пробирки в количестве 10 г и подвергали действию высокой температуры в запаянном состоянии в  $100, 120, 130-135, 150$ , наконец  $200^{\circ}$ . Образец 1-й нагревали в кипящей бане, 2-й, 3-й, и 4-й—в сушильном шкафу, а последний—в масляной бане. 1-й образец был просто опущен в кипящую водяную баню и следовательно колебался при кипении воды. Нагревание всех образцов продолжалось в течение 6—6,5 час. 1-й образец еще до остывания превратился в кристаллическую массу, 2-й ( $120^{\circ}$ ) и 3-й ( $130^{\circ}$ ) остались совершенно прозрачными, 4-й слегка помутнел и в верхней части появился незначительный белый непрозрачный возгон, а 5-й ( $200^{\circ}$ ) также закристаллизовался по всей массе.

Думая, что кристаллизация 1-го образца зависела от колебания и сотрясения, что также, как известно, содействует кристаллизации, канифоль была насыпана в запаянную колбочку, которую твердо установили в водяной бане. Произошло то же явление, и масса наполнилась кристаллами. Закристаллизовавшиеся образцы были растворены в  $76-78^{\circ}$ -ном спирте, произошла быстрая кристаллизация, особенно 2-го образца, при  $200^{\circ}$ .

После второй перекристаллизации из 1-го образца получены сразу идеальной чистоты кри-

<sup>1</sup> Явление это принадлежит к числу еще многих загадочных наблюдений, присущих смоляным кислотам.

<sup>2</sup> Résines et térébenthines, 418.

<sup>1</sup> Vezes et Dupont, Résines et térébenthines.



сталлы типичных треугольников абиединовой кислоты, но не в больших количествах, тогда как из 5-го образца (при 200°) получены значительно большие количества, но не столь чистые.

Опыты, повторенные с канифолью несколько высшей марки, дали совершенно одинаковые результаты. Кристаллизация для 1-го образца наступала даже через 2 $\frac{1}{2}$  часа. Опыт с 5-м образцом повторен не был, ибо еще раньше В. П. Синицким была получена кристаллизация в автоклаве.

Закристаллизовавшаяся в новой порции канифоль 1-го образца была снова нагрета до 120°, и при охлаждении кристаллы уже не получились, — получилась совершенно прозрачная масса. Очевидно образовавшиеся кристаллы абиединовой кислоты вновь растворились в жидкой массе при более высокой температуре.

Итак, мы видим, что возвращение к кристаллической форме кислот канифоли идет при двух температурах: при 100° и затем при температурах высших 150—200°, причем получается вместе с другими формами абиединовая кислота.

На основании произведенных исследований можно сделать следующие выводы в приложении к заводской канифольно-скипидарной практике.

На старых кустарных заводах, как известно, никогда не возникал вопрос о кристаллизации канифоли.

Причины этого заключаются в следующем: старые кустарные заводы обычно перерабатывали плохую, окислившуюся живицу, уже с окислившимися более или менее кристаллическими началами, которая давала при работе некристаллизующую массу, растворяющую остаток кристаллических кислот. При дальнейшем развитии огневой и даже паровой переработки количество одновременно получавшейся в небольших кубах канифоли было незначительно и при отливке она быстро охлаждалась и затвердевала, не успев образовать при долго держащейся высокой температуре кристаллов. Но с развитием крупного парового хозяйства, с единовременной варкой из хорошей живицы 2—3 т канифоли, отливаемых из куба в объемистые разливочные ковши, канифоль поступает с высокой температурой в крупные бочки. У краев она быстро охлаждается и затвердевает, а дальше от краев охлаждается постепенно до благоприятной температуры в 100° и начинает кристаллизоваться во внутренних частях бочки, образуя гнездо как бы в твердом толстом футляре.

Чем чище живица, чем светлее канифоль, чем крупнее тара (бочки), тем легче происходит кри-

сталлизация, которая вообще чаще наблюдается в летние месяцы, когда живица чище и температура воздуха выше.

Образование из канифоли крупных, рассыпающихся по слоям кристаллов можно объяснить следующим образом. Застывшая у краев масса сильно сокращается и производит первоначальное сжатие внутренних частей канифоли; таким образом расплавленная масса находится внутри твердого футляра. Такое первоначальное сжатие способствует передвижению частиц кристаллического вещества и образованию кристаллов. Но вот наконец происходит охлаждение центральной массы, и последняя сокращается. Такое сжатие ведет к тому, что образовавшиеся кристаллические массы должны занять нормальный объем и они могут распадаться по своей спайности, идя от периферии к центру, что мы действительно видим в образцах из Навли: длинные кристаллы от наружной корки идут к центру.

Кристаллизация известна и на французских заводах. Эмпирически они не применяли отливки в больших массах, в особенности когда получали светлые сорта канифоли, которые еще нарочно отливали в плоские цинковые сосуды и выставляли на луга: там они быстро охлаждались и выбеливались. В последнее же время на больших заводах разливку ведут, наполняя бочки постепенно, и этим избегают кристаллизации.

На основании вышеизложенных соображений для борьбы с кристаллизацией необходимы следующие меры:

1. Хорошую живицу при варке необходимо вываривать до возможной сухости и отливать не во влажные бочки, ибо следы воды также каталитически способствуют кристаллизации.

2. Сваренную в большом кубе канифоль следует выпускать в металлические разливные ковши, лучше всего медные как наиболее теплопроводные. Ковши следует сделать небольших размеров или формы с большой поверхностью охлаждения, чтобы еще перед разливкой канифоль по возможности быстро теряла высокую температуру, и затем выливать или в небольшие узкие тары (у нас фанерные барабаны) или же последовательно понемногу в разные бочки, постепенно передвигая ковши к бочкам. При таких условиях работы можно избежать кристаллизации канифоли подобно тому, как избегают ее во Франции.

Других способов устранения кристаллизации (вроде какого-то секретного средства в процессе Беллини, который, кстати сказать, не оправдал возлагаемых на него надежд) указать не представляется возможным.



## Выделение уксусной кислоты из смоляных масел при помощи уксусно-калиевой соли

А. Деревягин  
(ЦНИЛХИ)

При разгонке древесных смол, особенно лиственных, содержащиеся в последних летучие кислоты почти полностью переходят в смоляные масла и кислую воду. Последующей фракционировкой полученных масел в колонне имеется возможность еще более сконцентрировать содержащуюся в них кислоту. При этом концентрация идет не только по линии повышения общего содержания кислоты в маслах, но одновременно уменьшается и количество связанной с кислотой воды. Таким образом кислота в смоляных маслах оказывается в сильно концентрированном виде. Как пример можно привести конечные результаты перегонки масел березовой смолы (Ветлужского завода), полученные при разгонке масел под вакуумом на полужаводской установке. Было загружено в куб 9,12 кг сырых масел с общим содержанием летучих кислот 10,1% и воды 4,2%. Отсюда концентрация кислоты по водному ее раствору в маслах составляла  $10,1 : (10,1 + 4,2) = 71,5\%$ . При фракционировке были получены две основных масляных фракции и остаток, характер которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Результаты фракционировки масел березовой смолы под вакуумом в колонне

Фракции	Водяная	Головная	Средняя	Остаток
Общее количество фракций в г . . . . .	125	1 450	4 070	3 020
Средняя кислотность в % . . . . .	0,2	0,1	18,2	4,1
Среднее содержание воды в % . . . . .	—	5,1	1,7	0,5
Концентрация кислоты в % . . . . .	0,2	2,1	91,5	87,8
Общее содержание кислоты в г . . . . .	2,5	1,5	741,0	124,0

Под кислотностью понимается общее содержание летучих кислот в маслах, а концентрация относится к водному раствору этих же кислот в маслах.

Что касается температур кипения фракций, то головная фракция, перешедшая вместе с водяной, имела температуры кипения от 55 до 100°, средняя—от 100 до 165° и остаток—сверх 165°. Как видно из табл. 1,  $\frac{3}{4}$  всей кислоты может быть сконцентрировано в средней фракции при концентрации этой кислоты около 90%. Нужно отметить, что фракционировка к концу второй средней фракции шла очень неудачно из-за частой порчи воздушного насоса. Поэтому значительная часть кислоты и осталась в остатке. Между тем не подлежит сомнению, что не менее половины всей оставшейся в ней кислоты можно было бы легко перевести в среднюю фракцию, повысив еще более кислотность последней.

При существующих способах переработки смоляных масел содержащуюся в них кислоту в лучшем случае отмывают водой и перерабатывают

на порошок. Иными словами, обесценивают кислоту. Безусловно, некоторая часть содержащихся в смолах кислот состоит из гомологов, главным образом высших. Поэтому можно полагать, что накопление последних имеет место преимущественно в конечных фракциях. Что касается общего содержания гомологов в общей сырой кислоте, содержащийся в маслах, то на этот счет имеются некоторые данные. Так, по анализам А. С. Лапиной (ЦНИЛХИ) путем двух аналитических методов, давших сходные результаты, был определен следующий средний состав сырой кислоты из масел Ветлужского завода (в %).

Уксусной кислоты . . . . .	86,0
Муравьиной кислоты . . . . .	1,7
Пропионовой кислоты . . . . .	10,1
Масляной кислоты . . . . .	2,2
Всего	100

Как видно из приведенного состава, преобладающей кислотой является все-таки уксусная. Безусловно, подобная сырая кислота, в достаточной мере отректифованная от маслянистых примесей, могла бы найти себе прочное промышленное применение для производства эфиров и пр. Поэтому возникает вопрос о подборе подходящего метода для выделения кислоты из смоляных масел в возможно полном количестве и при этом в концентрированном виде. Вопрос о переводе кислоты в кальциевую или натровую соли известными методами, понятно, исключается.

Простейшим приемом для этой цели могла бы служить обычная фракционировка в колонне под вакуумом. Но надежное выполнение этого метода потребовало бы значительного расхода пара, не говоря уже о необходимости сильной колонны. Поэтому в данном случае были проведены опыты выделения кислоты из смоляных масел при помощи уксусно-калиевой соли.

Как известно, уксусно-калиевая соль обладает способностью давать с уксусной кислотой кристаллизующиеся без кристаллизационной воды кислые соли. Хорошо известны две таких соли. Первая из них, описанная Мельсенсом еще 90 лет назад, является однокислотной солью с составом выражаемым формулой  $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ . Другая, двухкислотная соль, имеет состав  $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . Обе эти соли обладают способностью разлагаться при нагревании на среднюю соль  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и на свободную уксусную кислоту. Так, для чистой однокислотной соли, которая плавится при 148°, этот процесс начинается при 200° и заканчивается полностью при температурах около 300°. Для двухкислотной соли, плавящейся уже при 112°, процесс отщепления первой половины всей кислоты, как видно из указанной цифры, должен закончиться уже при 200°. Дальнейшее же отщепление второй половины кислоты должно происходить, как и при однокислотной соли. Оставшаяся после процесса разло-



жения средняя соль, надлежащим образом очищенная, может поступать обратно в производство для связывания новых порций кислоты. При этом средняя уксусно-калиевая соль как чрезвычайно прочная почти не подвергается разложению, особенно если нагрев соли не производят выше температуры 300°. То обстоятельство, что некоторая часть связанной со средней солью кислоты может остаться неразложенной, особого значения не имеет, так как при этом только незначительно понижается поглотительная способность средней соли.

Другой чрезвычайно ценной особенностью кислот уксусно-калиевых солей является их способность кристаллизоваться даже из водных растворов без кристаллизационной воды. Этой способности, как и известно, лишены кальциевые и натриевые соли уксусной кислоты. Поэтому, подготовив надлежащим образом кристаллы кислот калиевых солей, при разложении их можно получить сразу же почти 100%-ную кислоту. Следует отметить, что такие обезвоженные кристаллы из содержащих воду растворов практически можно получить только при помощи двухкислотной соли. Причина этого лежит в способности последней кристаллизоваться из сильноокислых растворов в плотных, хорошо промывающихся кристаллах. Надлежащим подбором промывного раствора удается без особого труда удалить с поверхности кристаллов последние остатки воды, поэтому двухкислотная соль может быть получена почти абсолютно безводной и сразу дает при разложении 99,5—100,1%-ную кислоту. Кристаллы же однокислотной соли, получающиеся из растворов слабокислой реакции, обладают мелковолокнистым рыхлым строением, совершенно не допускающим их промывки. При достаточной концентрации кристаллизующегося раствора и при определенном понижении температуры выделившиеся кристаллы вместе с маточным раствором могут даже застыть в плотную, каменистого вида массу. Получение сухих, не содержащих влаги кристаллов однокислотной соли легко удается лишь при выкристаллизовывании последних из подходящих растворителей, например эфиров, спиртов и т. п. Однако вопрос об удалении последних остатков воды может возникнуть лишь тогда, когда речь идет о получении ледяной кислоты. Для практических же целей применения уксусно-калиевой соли в качестве поглотителя уксусной и других кислот из раствора нет особой необходимости заботиться о полном устранении воды. В случае например извлечения кислоты из смоляных масел некоторая примесь воды является даже полезной, о чем будет речь ниже.

Описанные свойства кислот уксусно-калиевых солей были положены в основу ряда запатентованных процессов для получения концентрированной уксусной кислоты из слабых растворов. Из зарубежных патентов можно указать на способ Шона (DRP 292959, 1915), который предлагает выделить уксусную кислоту из слабых водных растворов в форме той или другой кислой соли введением в исходный раствор средней соли. Имеется еще способ Holzverkohlung Industrie (FP 652957, 652965, 652966, 1928), по которому выделяющаяся в процессе кислая уксусно-калиевая соль перево-

дится в подходящий растворитель, из которого она окончательно и выделяется. Наконец в применении к условиям выделения кислых продуктов из генераторного газа или смоляных масел соответствующие заявки были сделаны также автором.

Для пояснения деталей выделения кислоты из смоляного масла ниже описывается один из опытов, выполненных в ЦНИЛХИ. Были взяты 1900 г смоляного масла указанной выше средней фракции с общей кислотностью 18,2% и содержанием воды 1,7%.

Общее количество кислоты во взятой навеске составляло 346 г. Считая всю кислоту за уксусную, теоретическое количество средней соли требовалось 564 г. Учитывая 6%-ную влажность средней соли, навеска последней была взята с некоторым избытком, а именно в 600 г. Кроме того было прибавлено еще 100 г чистой воды, исходя из следующих соображений. Если выделять сильно концентрированную кислоту из смоляного масла, содержащего кроме кислоты значительные количества фенолов и нейтральных масел, то последние также поглощаются получившимся сильно концентрированным раствором кислой соли. Указанная поглощаемость резко снижается по мере понижения концентрации кислой соли за счет присутствия воды. Поэтому, чтобы не затруднять последующую ректификацию, и пришлось ввести некоторое количество воды, понизив концентрацию кислоты в масле до 67,5%, считая по воде. Кроме того некоторое избыточное наличие воды в масле облегчало расплавление получившейся кислой соли. Как указывалось выше, совершенно сухая кислая соль плавится при 148°. Прибавление воды резко снижает температуру плавления сухой кислой соли, что облегчает все операции, связанные с отделением ее от масла. В данном случае прибавкой указанных 100 г чистой воды температура плавления была снижена до 90°. Вполне понятно, что в производственных условиях для подобного разжижения должна служить не чистая вода, а различные слабые погоны уксусной кислоты, получающиеся в процессе производства. Следовательно совершенно нет необходимости стремиться к возможной концентрации кислоты в исходном масле, удаляя из последнего воду. Можно полагать, что 55—75%-ная концентрация должна являться оптимальной.

Указанная смесь кислого масла, средней соли и воды была нагрета до 100° и тщательно перемешана. После некоторого стояния произошло резкое расслаивание нижнего кислотного слоя от верхнего слоя нейтральных масел. В горячем же состоянии нижний отстоявшийся слой был спущен в перегонную колбу для выделения кислоты, а верхний оставлен до полного охлаждения. При этом из охладившегося нейтрального масла выделилось еще незначительное количество кристаллов кислой соли, которые были отсосаны и прибавлены к основной их массе. Анализ нейтрального масла, полученного в количестве 1290 г, показал в нем содержание (в процентах): кислоты, считая на уксусную—1,2, средней уксусно-калиевой соли—1,8, воды—0,1, фенолов, поглощаемых щелочью,—14,8—нейтральных масел—82,1.

Присутствие кислой соли в нейтральном масле объясняется некоторой растворимостью этой соли



в последнем. При организованном процессе выделения кислоты из масла эта содержащаяся в нейтральном масле кислая соль может быть легко выделена. Для этой цели требуется промыть масло свежим раствором хотя бы даже слабодиссоциирующей соли, которая, будучи практически нерастворимой в нейтральном масле, полностью поглощает в себе кислую соль. Действительно опыт показал, что подобная обработка полученного масла насыщенным раствором средней соли полностью удалила всю кислую соль из масла в раствор средней соли.

Вес всей полученной кислой соли после выделения смоляного масла оказался равным 1310 г. В застывшем виде соль эта представляла собой темную смолистую плотную массу, с трудом поддающуюся раздавливанию. Анализ показал следующий состав этой соли (в процентах): средней уксусной соли—42,6, кислот, считая на уксусную, 24,8, воды—15,7, маслянистых примесей—16,9.

Все указанное количество кислой соли было подвергнуто фракционной разгонке в колбе Вюрца с дефлегматором в два шарика. Данные этой фракционировки приведены в табл. 2. Последняя фракция 14 была отогнана под вакуумом, причем она характеризовалась присутствием в ней значительного количества масел фенольного характера.

Таблица 2

**Фракционная разгонка сырой кислой уксусно-налиевой соли при атмосферном давлении**

№ фракций	Температура		Количество дистиллата			Кислотн. фракц.		Количество кислоты	
	соли	пара	масла см <sup>3</sup>	кислоты см <sup>3</sup>	всего см <sup>3</sup>	масла %	кисл %	масла г	кисл г
1	108	94	35	6	41	1,0	5,0	0,4	0,3
2	110	94	34	11	45	1,1	5,6	0,4	0,6
3	116	98	30	17	47	1,6	8,0	0,5	1,4
4	118	102	23	17	40	2,1	16,4	0,5	2,8
5	120	103	18	22	40	3,2	22,2	0,6	4,8
6	126	104	5	39	44	4,8	30,6	0,3	12,0
7	137	113	—	40	40	—	45,4	—	18,2
8	161	130	—	40	40	—	60,0	—	24,0
9	174	142	—	40	40	—	71,6	—	28,6
10	178	145	—	41	41	—	81,4	—	33,4
11	184	150	—	40	40	—	86,0	—	34,4
12	192	160	—	50	50	—	89,2	—	44,6
13	218	162	—	41	41	—	89,8	—	36,8
14	226	168	—	15	15	—	90,3	—	13,5
15	—	—	—	46	46	—	56,5	—	25,9
Всего	—	—	145	465	610	—	—	2,7	2813

Как видно из табл. 2, первые шесть фракций характеризуются наличием всплывающих наверх легких нейтральных масел. Средняя кислотность всех 6 водных фракций оказалась 19,5%, а масляных—около 2,0%. Общее количество кислоты, перешедшей в эти начальные фракции, составляет около 9% от всего полученного количества. Отсюда видна целесообразность отделения этих фракций от последующей ректификации сырой кислоты. Удобнее всего использовать эту слабую кислоту на растворение средней соли перед обработкой исходного масла. Все же дальнейшие

фракции представляют собой сильно концентрированную кислоту. Но даже и без подобного отделения начальных слабых порций, общая средняя кислотность полученного дистиллата оказалась 60,5%.

Оставшаяся после отгонки кислоты соль представляла собой темную спекшуюся массу общим весом 647 г. Анализ этого остатка показал (в процентах): средней уксусной кислоты 87,6, кислот, считая на уксусную,—3,8, воды—2,2, органических нерастворимых примесей—6,4.

После растворения в воде получился темный от взвешенных частиц раствор. Раствор этот чрезвычайно легко фильтруется, давая прозрачную жидкость светложелтого цвета. Отсосанные на фильтре темные примеси были промыты водой и высушены. Вес этих примесей, представляющих собой обугливающиеся и уплотненные частицы масел, захваченных солью, оказался 31,2 г.

На основании этих данных можно составить примерный баланс распределения кислоты по отдельным пунктам выделенных продуктов (в г):

Содержалось кислоты в исходном масле . . . 346,0  
Всего . . . 346,0

Осталось в нейтральном масле . . . . . 15,5  
Перешло в сырую кислоту . . . . . 281,3  
Перешло в легкие масла . . . . . 2,7  
Осталось в неразложившейся соли . . . . . 24,6  
Потери и неточности анализа . . . . . 21,9  
Всего . 346,0

Общий характер распределения кислот по балансу оказывается очень благоприятным, так как более 80% всей кислоты перешло в сырую кислоту.

Что касается кислоты, содержащейся в маслах и в неразложившейся соли, то, как указано выше, и эта часть кислоты может быть переведена надлежащими операциями в вырабатываемый продукт. Таким образом невозвратимыми потерями являются лишь общие потери опыта (около 6,5%).

Дальнейшие операции по процессу заключались в очистке сырой кислоты. По внешнему виду она представляла собой темную жидкость, напоминающую черную кислоту экстракционных заводов. Ввиду малых количеств этой сырой кислоты не представилось возможности применить для ее фракционировки колонну. Пришлось ограничиться двойной порегонкой из колбы Вюрца с дефлегматором в 4 шарика.

Для первоначальной разгонки было взято 420 см<sup>3</sup> сырой кислоты со средней кислотностью 60,5%, т. е. смесь всех полученных воднистых фракций. Результаты этой разгонки приведены в табл. 3.

Первые две и последняя фракции давали при разбавлении с водой заметную муть. Цвет всех фракций соломенно-желтый, причем к концу порегонки интенсивность окраски повышалась. Всего было из 420 см<sup>3</sup> отогнано 390 см<sup>3</sup>. Остаток в колбе в количестве 30 см<sup>3</sup> представлял собой темную маслянистого вида жидкость и был разогнан отдельно в малой колбе с дефлегматором, причем получились фракции, приведенные в табл. 4, при остатке в колбе в форме кокса около 5,0 г.



Таблица 3  
Фракционировка сырой уксусной кислоты при атмосферном давлении

№ фракций	Температура в °C	Колич. дестиллат		Кислотность кислоты в %	Количество кислоты в г	Примечание
		масла см <sup>3</sup>	кислот см <sup>3</sup>			
1	102	6	50	27,2	13,6	С водой муть
2	106	—	50	44,8	22,4	То же
3	108	—	50	61,2	30,6	Без мути
4	110	—	50	68,6	34,3	То же
5	112	—	50	71,6	35,8	" "
6	118	—	50	76,4	38,2	" "
7	124	—	50	85,0	42,5	" "
8	130	—	34	67,2	22,8	С водой муть

Таблица 4  
Фракционировка остатка от ректификации сырой кислоты

№ фракций	Температура в °C	Количество дестилл. в г	Кислотность %	№ фракций	Температура	Количество дестилл. в г	Кислотность в %
1	120—130	1,4	24,0	3	120—200	4,0	18,3
2	150—180	8,0	27,0	4	200—220	11,6	0,2

Первые три фракции, полученные из остатка, имели кислый своеобразный запах, очень мало растворялись в воде, причем кислотность водных вытяжек оказалась очень незначительной. Качественная реакция по Бертрану и Тома<sup>1</sup> показала вероятность присутствия уксусной и пропионовой кислот. Четвертая фракция и по запаху и по реакциям являлась определенно фенольной. Малые количества полученных фракций, а главным образом недостаток времени не позволили более тщательно и определенно проанализировать состав исследованного остатка. Во всяком случае присутствие в этом остатке пропионовой кислоты очень вероятно, а фенолов—несомненно.

Относительно поглощаемости фенолов уксусной солью при обработке последней сырого масла необходимо сделать следующие указания. Фенолы, особенно низшие, очень хорошо поглощаются кислотой уксусно-калиевой солью, средняя же соль поглощает их хуже. Степень поглощаемости увеличивается с концентрацией соли. Так например при разбавлении концентрированного раствора фенолов и калиевой соли водою происходит частичное выделение фенолов. Равным образом, обрабатывая сырое масло уксусно-калиевой солью, можно полностью поглотить в него все фенолы из масла. Поэтому, если стремиться к получению из масла возможно чистой кислоты, следует избегать избытка средней соли. Для иллюстрации поглощаемости солью фенолов в настоящем опыте можно указать на следующие цифры. Содержание фенолов в исходном сыром масле до обра-

ботки средней солью составляло 20,6%, после же обработки в нейтральном масле оказалось только 14,8%. Цифры эти относительные и в достаточной мере условные, так как определялись по поглощаемости масла щелочью, но дают понятие об общей величине поглощения фенольных и частично нейтральных веществ уксуснокалиевой солью.

Полученная после описанной фракционировки сырая кислота по внешнему виду была еще несколько загрязненной. Дальнейшая ее очистка фракционировкой до норм хотя бы технической кислоты без помощи хорошего колонного аппарата являлась практически невозможной ввиду отсутствия достаточного количества этой кислоты. Поэтому из полученной после описанной первой фракционировки сырой кислоты были удалены первая и последняя фракции, а остальные 280 см<sup>3</sup> были перегнаны без всякой фракционировки, но с прибавкой 1% хамелеона. В результате этой перегонки было получено 240 см<sup>3</sup> средней части при 20 см<sup>3</sup> 23%-ной головной части, мутящейся от прибавления воды, и при 20 см<sup>3</sup> остатка в колбе.

Вся же оставшаяся отобранная в средней части кислота представляла собой прозрачную с легким желтым оттенком жидкость, нормального запаха уксусной кислоты, совершенно не мутящуюся от разбавления водой, при крепости в 82,3%. Для пробы на окисление ее хамелеоном потребовалось 2,6 см<sup>3</sup> последнего. Судя по опыту наших экстракционных заводов, можно полагать, что ректификация сырой кислоты в заводских условиях без помощи окислителей в колонном аппарате должна будет дать кислоту примерно таких же качеств, как и полученную в описанном опыте. Если бы потребовалось выделить из этой кислоты чистую ледяную кислоту, то это легко было бы сделать при помощи выкристаллизовывания из нее чистой уксусно-калиевой соли. Подобный опыт был произведен автором с близкой по составу технической кислотой Ашинского завода.

Технологические условия осуществления описанного метода в заводском масштабе чрезвычайно просты. Основное оборудование в данном случае должно состоять из мешалок, огневого медного перегонного куба с холодильником, нутч-фильтра для отсоса загрязнений из сплавленной средней соли и различных сборников и приемников. Исходным сырьем для переработки должно являться отректификованное в колонне или в кубе смоляное масло с любым содержанием кислоты. Конечными продуктами основного процесса должны быть сырая черная кислота и сырое нейтральное масло. Окончательная очистка последних до товарного состояния может быть выполнена общеизвестным образом при наличии соответствующей аппаратуры.

Так как основное оборудование описанного способа очень несложно, а технологический процесс очень прост, желательна проверка этого способа в заводском масштабе. Главнейшей задачей подобной проверки должен явиться вопрос о размерах производственных потерь среднекалиевой соли. Выяснить эту потерю в условиях лабораторных опытов абсолютно невозможно. Решение этого вопроса может дать только достаточно

<sup>1</sup> Bertrand et Thomas, Guide pour les manipulations de chimie biologique, 1913, p. 142.



продолжительная производственная работа на заводе. С другой стороны, даже и значительные потери средней калиевой соли в производстве всегда легко могут быть покрыты использованием золы от сжигания древесного топлива. Путем выщелачивания золы, обработки щелока подсмольной водой и упарки раствора без труда могут быть получены значительные количества сырой средней уксусно-калиевой соли. Еще в 1918 г. автором было получено для опытов на Ривицком заводе несколько пудов уксусно-калиевой соли из золы заводских топок. Подобный путь утилизации золы особенно удобен при крупных газогенераторных установках с отъемом смолы, так

как там имеются все данные для постановки этого способа. Промысленный же эффект от применения последнего должен быть очень значителен, если принять во внимание, что описанным путем из сырой смолы может быть легко получена практически вся содержащаяся в ней кислота. Так, с учетом средних анализов древесных смол можно рассчитывать на получение из нее от 3,5 до 4,0% концентрированной 80%-ной технической уксусной кислоты при полном отсутствии каких-либо слабо концентрированных отходов последней. Что касается выделения и использования из подобной кислоты гомологов уксусной кислоты, то вопрос этот пока остается открытым.

## Опыт теоретического обоснования процесса термического разложения древесины перегретым паром

(Пирогенетическая лаборатория ЦНИЛХИ)

П. А. Бобров

При термическом разложении древесины первоначальное значение имеют физико-химические условия процесса, определяющие в значительной мере ход и направление реакции разложения и тем самым оказывающие существенное влияние на состав образующихся продуктов.

Чтобы разобраться в значении этого рода факторов для процесса разложения, целесообразно попытаться конкретизировать их действие в более или менее определенных представлениях.

Насколько мы знаем из литературы, не было сделано попытки подойти к явлениям термического разложения с этой именно стороны. Как известно, реакция термического разложения древесины сопровождается положительным тепловым эффектом, который Клазон определяет в  $+96,7$  кал на 1 кг древесины при теплоте реакции в  $258,6$  кал<sup>1</sup>. Хотя метод определения этих величин и вызывает сомнения в их точности, но самый факт экзотермичности реакции, проводимой под обычным атмосферным давлением, не подлежит сомнению.

Представим себе разложение элементарного объема древесины в куске дерева при его нагревании до температуры сухой перегонки. Так как при нагревании выше  $275-280^\circ$  древесина не может существовать как таковая, то после указанной предельной температуры наступает разложение ее. Принимая во внимание скорость, с какой может идти реакция разложения в таком объеме, малую теплопроводность древесины ( $0,0002-0,0004$ ) и прочие условия среды (температура и пр.), можно в очень грубом приближении принять, что выделившаяся теплота в своей значительной части пойдет на дальнейшее нагревание от  $275^\circ$  продуктов разложения.

Если бы вся выделившаяся теплота пошла на это нагревание, то при средней теплоемкости продуктов разложения примерно в 0,3, мы имели бы дополнительный нагрев продуктов разложения на  $322^\circ$ , т. е. до температуры  $+537^\circ$ . Представ-

ля себе разложение в элементарном объеме, мы должны допустить вероятность временного высокого перегрева. Эти цифры все же дают некоторое конкретное представление о порядке величин агентов, влияющих на течение реакции разложения и устойчивость образующихся при ней продуктов.

Вторым важным условием реакции в данном случае является давление. Образующиеся при разложении элементарного объема древесины продукты в момент своего образования должны быть отнесены к объему, занимаемому разложившейся древесиной. Принимая во внимание температуру и количество образующихся первичных продуктов разложения, часть которых парообразна в условиях реакции, необходимо допустить наличие повышенного давления. В этих условиях должны сейчас же возникнуть и вторичные процессы с образованием большого количества газообразных веществ, способных развить высокое давление. В данном случае подсчет получающегося давления невозможен и пожалуй излишен<sup>1</sup>. Нам важно установить тот факт, что образующиеся продукты разложения при сухой перегонке находятся под повышенным и притом значительным давлением.

В дальнейшем течении реакции образовавшиеся продукты разложения древесины подвергаются каталитическому действию угля. Хорошо известно, что образующийся при разложении древесины уголь в начальном периоде своего существования обладает повышенной активностью и потому может служить сильным катализатором для целого ряда реакций, возможность которых

<sup>1</sup> Количество образующихся при сухой перегонке неконденсируемых газообразных продуктов разложения достигает 18% от веса древесины. Принимая их средний молекулярный вес равным примерно 40 и удельный вес древесины 0,6, будем иметь их объем в 60 раз большим объема, занимаемого древесиной. Приводя к температуре  $275^\circ$ , мы будем иметь давление около 1,0 ат. Здесь мы учитываем лишь газообразные продукты разложения, оставляя в стороне другие летучие вещества, как например метиловый спирт, альдегиды и пр.

<sup>1</sup> „Journ. für prakt. Chem.“ 1914, В. 90., S. 439.



для продуктов разложения древесины нельзя отрицать. Это действие угля должно сказаться тем сильнее, чем выше температура и давление.

Итак, можно принять, что образующиеся при сухой перегонке первичные продукты разложения древесины подвергаются действию высоких температур и давлений и притом в присутствии каталитически действующих веществ. В таких условиях образующиеся первичные продукты будут подвергаться дальнейшим изменениям. Из результатов нашей работы по перегретому пару следует, что даже такие вещества, как уксусная кислота, одно из самых прочных органических соединений, подвергается в этих условиях распаду примерно на 50% (см. сравнительные выходы уксусной кислоты при сухой перегонке и при разложении древесины—опилок—перегретым паром. „Труды ЦНИЛХИ“, вып. 5).

Значение применяемого в наших опытах перегретого пара еще не выяснено. А priori можно приписывать ему значение и как химического реагента и как агента физико-химического характера. Прямыми опытами, поставленными в этом направлении, пока не удалось получить определенного ответа. В настоящем случае рассмотрим действие водяного пара как физико-химического агента, т. е. ту сторону его действия, которая для нас не подвержена сомнению.

Наступающие дальнейшие изменения первоначальных продуктов разложения древесины конечно будут протекать с определенной скоростью. Чем большее время эти вещества будут находиться под влиянием высокой температуры, давления и каталитического действия угля, тем большее их количество подвергнется вторичным изменениям. С этой точки зрения ясно и несомненно значение применяемого пара. Приходя в соприкосновение с разлагающейся древесиной, водяной пар, имея температуру не выше определенного предела, будет снижать давление и высокую температуру разлагающейся древесины и кроме того удалять из области высоких температур и повышенного давления летучие продукты разложения древесины по мере их образования. В этом, по нашему мнению, и будет заключаться главнейшее значение применяемого пара как физическо-го агента<sup>1</sup>.

Что это так, доказывается тем, что применение пара, перегретого до очень высоких температур, всегда сопровождается снижением выходов, появлением в дистиллате газов и смолы (см. работу Вислиценуса, 1909 г.). Что наш взгляд правилен, можно доказать еще одним, более убедительным и наглядным примером. При действии пара на измельченную древесину (опилки) мы имеем приблизительно удвоенные выходы кислот и прочих продуктов без образования смолы и газов. Этот результат мы объясняем выравниванием температуры и быстрым удалением образующихся продуктов разложения.

<sup>1</sup> Значение пара как передатчика тепла, выравнивателя температуры в реторте и как агента, регулирующего течение экзотермической реакции разложения древесины, было выяснено раньше (см. „Труды ЦНИЛХИ“, вып. 5). В настоящем случае оставляем в стороне вопрос о химическом действии водяного пара.

Много говорит тот случай, когда обработке перегретым паром подвергаются более крупные куски древесины.

При размерах их  $2 \times 2 \times 4$  см мы имеем те же выходы продуктов и то же отсутствие смолы и газов, как и в случае применения опилок. Вопрос о механизме действия перегретого пара на древесину требует опытного изучения. Возможно, что здесь получают значение те механические изменения дерева, которые возникают при его термическом разложении. Мы считаем пока целесообразным воздержаться от высказывания конкретных представлений по этому вопросу, расценивая эффект действия перегретого пара как факт, данный опытом.

При кусках большего размера ( $4 \times 4 \times 15$  см), а в особенности при употреблении дров, преобладающая масса древесины оказывается недоступной действию пара. В этом случае для большей части древесины в полной мере развиваются описанные выше явления: увеличивается время соприкосновения образующихся продуктов реакции с углем, повышаются температура и давление, и под влиянием этих факторов развиваются и вторичные процессы. В результате мы имеем лишь немного (на 20—25%) повышенные выходы полезных продуктов и немного пониженные (приблизительно на 20% сравнительно с обычной сухой перегонкой) выходы газов и смолы.

Эти явления, обнаруживающие при разложении перегретым паром крупных кусков дерева, заслуживают более обстоятельного разбора. Пользуясь ими, наши соображения о характере действия перегретого пара и его значении можно иллюстрировать для большей наглядности и убедительности количественными примерами. Наши опыты с древесиной различной степени измельчения показали, что выходы полезных продуктов не отклоняются от нормы при употреблении щепы размерами  $2 \times 2 \times 4$  см и резко падают при применении кусков древесины размерами  $4 \times 4 \times 15$  см.

Отсюда можно заключить, что поверхностный слой древесины, доступный действию перегретого пара, будет простираться в глубину на 1 см или немного больше (далее в расчетах мы берем 1 см). Воспользуемся этими данными для иллюстрации опытов, поставленных минувшим летом ЦНИЛХИ на Михайловском заводе, где обугливание дров проводили путем впуска пара в заводскую вертикальную реторту, загруженную дровами<sup>1</sup>.

Попытаемся выяснить значение измельчения дров при разложении их перегретым паром, рассматривая явления упрощенно-схематически<sup>2</sup>.

Для расчета мы берем длину дров в 1 м, диаметр полена 20 см, уд. вес дерева 0,55, выход кислоты при сухой перегонке 6% и при разложении перегретым паром 12%; для упрощения расчета берем абсолютно сухое дерево одинакового уд. веса.

<sup>1</sup> См. „Труды ЦНИЛХИ“, 1934 г., выпуск V—„Сухая перегонка дерева“.

<sup>2</sup> При проводимых ниже расчетах пользуемся средствами элементарной математики, дающей более наглядное представление при точности, вполне достаточной для настоящего случая.



При действии перегретого пара на такое полено поверхностный слой его в 1 см толщиной будет разлагаться под влиянием пара; остальной объем древесины, недоступный действию перегретого пара, будет подвергаться обычной сухой перегонке.

Тогда объем древесины, подвергающейся сухой перегонке, будет равен:

$$9^2 \times 3,14 \times 98 = 24\,925 \text{ см}^3 = 13\,708,7 \text{ г.}$$

Выход уксусной кислоты:

$$\frac{13\,708,75 \times 6}{100} = 822,5 \text{ г}$$

Объем древесины, подвергающейся разложению перегретым паром, будет:

$$3,14 \times 10^2 \times 100 - 3,14 \times 9^2 \times 98 = 6\,475 \text{ см}^3$$

(в граммах это составит 3561,25).

Выход уксусной кислоты:

$$\frac{3\,561 \times 12}{100} = 427,3 \text{ г}$$

Увеличение выхода уксусной кислоты сравнительно с сухой перегонкой будет 213,65 г, или 1,24% от веса всей древесины. От выхода кислоты при сухой перегонке всего дерева это увеличение составит 20,6%. При разложении перегретым паром дров меньшей крупности увеличение выходов продуктов (кислоты) должно соответственно возрастать.

Если возьмем дрова диаметром 15 см в среднем, то объем подвергающейся сухой перегонке древесины будет равен:

$$3,14 \times (6,5)^2 \times 98 = 13\,001 \text{ см}^3 = 7\,150,55 \text{ г.}$$

Выход уксусной кислоты — 429 г.

Объем древесины, подвергающейся разложению перегретым паром, будет равен:

$$3,14 \times (7,5)^2 \times 100 - 3,14 \times (6,5)^2 \times 98 = 4\,661,5 \text{ см}^3$$

(в граммах это будет 2563,8).

Выход уксусной кислоты — 307,6 г.

Увеличение выхода кислоты — 153,8 г, или 1,58% от веса всей древесины. Вес всей древесины — 9714 г, выход кислоты при сухой перегонке — 582,8 г. От выхода кислоты при сухой перегонке всего дерева имеем повышение выхода 26,4%.

При дровах диаметром в 12 см будем иметь следующие результаты: объем древесины, подвергающейся сухой перегонке, будет равен:

$$3,14 \times 5^2 \times 98 = 7\,693 \text{ см}^3 \text{ (или в граммах 4\,231 г.)}$$

Выход кислоты — 253,68 г.

Объем древесины, подвергающейся разложению перегретым паром, будет 1611 см<sup>3</sup>, или 1986 г.

Выход уксусной кислоты будет равен 238,3 г. Увеличение выхода кислоты будет 119,15 г, или 1,9% от веса всей древесины. При сухой перегонке всего дерева (6217 г) выход кислоты будет 373 г.

Увеличение выхода кислоты будет 31,9%.

При дровах диаметром 10 см объем древесины, подвергающейся сухой перегонке, будет 4923,5 см<sup>3</sup> = 2707,9 г.

Объем древесины, подвергающейся разложению перегретым паром, будет 2926,5 см<sup>3</sup> = 1609,6 г. Выход кислоты — 193 г.

Увеличение выхода — 96,5 г, или 2,2% от веса всей древесины. При сухой перегонке всего дерева (4317,5 г) выход кислоты будет 259 г.

Увеличение выхода кислоты сравнительно с сухой перегонкой будет 37,26%.

Из этих данных следует, что при разложении дров меньшего диаметра выходы повышаются.

Поучительные и интересные выводы получаются при применении расколки дров при разложении их перегретым паром.

При сухой перегонке метровых дров на каждое полено диаметром 20 см, вес которого будет 17,27 кг, в среднем будет приходиться выход (6%) кислоты 1036,2 г. При разложении перегретым паром будет иметь место увеличение выхода кислоты на 20,6% (см. выше).

При расколке этого полена пополам по диаметру объем древесины половины полена, подвергающегося сухой перегонке, будет:

$$\left[ \frac{\pi (r-1)^2}{2} - (2r-2) \right] (l-2) =$$

$$= \left( \frac{3,14 \times 81}{2} - 18 \right) \times 98 = 10\,698,6 \text{ см}^3$$

(в граммах это будет 5884,3).

Объем поверхностного слоя дерева, подвергающегося разложению перегретым паром, для половины полена будет:

$$\frac{\pi \cdot r^2}{2} l - \left[ \frac{\pi (r-1)^2}{2} - (2r-2) \right] (l-2) =$$

$$= \frac{3,14 \times 100}{2} \times 100 - \left( \frac{3,14 \times 81}{2} - 18 \right) \times 98 =$$

$$= 5\,001,4 \text{ см}^3,$$

что составит 2750,7 г.

Выход кислоты на половину полена — 330,1 г и на все полено — 660,2 г.

Увеличение выхода по сравнению с сухой перегонкой того же объема будет 330,1 г.

Увеличение выхода кислоты по сравнению с сухой перегонкой всего полена весом 17,27 кг будет составлять 31,8%.

При расколке полена на четыре равные части мы будем иметь объем древесины, подвергающейся сухой перегонке, на каждую часть:

$$\left[ \frac{\pi (r-1)^2}{4} - (2r-3) \right] (l-2) =$$

$$= \left( \frac{3,14 \times 81}{4} - 17 \right) \times 98 = 4\,565,3 \text{ см}^3,$$

что в граммах составит 2510,9.

Объем древесины, подвергающейся разложению перегретым паром, на каждую четвертую часть полена будет равен:

$$\frac{\pi r^2}{4} l - \left[ \frac{\pi (r-1)^2}{4} - (2r-3) \right] (l-2) =$$

$$= \frac{3,14 \times 100}{4} \times 100 - \left( \frac{3,14 \times 81}{4} - 17 \right) \times 98 =$$

$$= 3\,284,7 \text{ см}^3,$$

или в граммах 1806,6.



Выход кислоты:  $216,8 \times 4 = 867,2$  г.

Увеличение выхода кислоты — 433,6 г.

Увеличение выхода кислоты по сравнению с сухой перегонкой всего полена весом 17,27 кг будет равно 41,8%.

Вычисленные выходы кислоты для дров разного диаметра при разложении их перегретым паром довольно близко отвечают результатам опытов, поставленных ЦНИЛХИ минувшим летом на Михайловском заводе. Эти опыты по разложению перегретым паром были поставлены на дровах, загруженных в вертикальную заводскую реторту. Повышения выходов кислоты колебались от 13 до 30%. Подробности этих опытов см. „Труды ЦНИЛХИ“ за 1935 г.

Повнимому имеется возможность при разложении дров перегретым паром предсказывать в зависимости от крупности дров количественные выходы их.

Установленная зависимость не лишена значения и для сухой перегонки. Так как при сухой перегонке в значительном количестве образуется вода, а следовательно и перегретый пар (помимо прочих веществ, входящих в состав паро-газовой смеси сухой перегонки), то описанные выше явления должны иметь место и при сухой перегонке, хотя бы во много меньшем масштабе.

Расколка дров, их диаметр очевидно влияют на выходы продуктов и при сухой перегонке. Этот выход необходимо проверить на опытах. Впрочем наши выводы приложимы в этом случае конечно только в некоторых пределах.

Образование главных продуктов сухой перегонки и по настоящее время еще не установлено. Относительно большинства из них высказаны малообоснованные теоретические и не доказанные на опыте предположения. Вопросы образования некоторых этих продуктов, как например муравьиной кислоты, окиси углерода и др., в лесохимической литературе совершенно не освещались. Это вполне понятно хотя бы потому, что при всем большом числе продуктов сухой перегонки они являются конечными образованиями ряда последовательно протекающих реакций. Образующиеся промежуточные вещества подвергаются дальнейшим изменениям и превращаются в новые вещества, не входя в состав конечных продуктов сухой перегонки. Об их возникновениях и превращениях при сухой перегонке можно делать только некоторые догадки и предположения, так как иначе появление большинства конечных продуктов сухой перегонки было бы совершенно необъяснимым.

Наша работа по разложению древесины перегретым паром в своей первоначальной постановке имела целью выделение и изучение этих промежуточных реакций и образующихся при них продуктов. Несмотря на изменения в постановке при дальнейшем развитии работы, мы все же имели случаи обнаружить среди продуктов разложения эти вещества, характерно отличающиеся от обычных продуктов сухой перегонки.

Хотя изучение этих веществ далеко еще не закончено, все же сделанные наблюдения и соображения дают некоторую возможность высказать более или менее обоснованные и определенные суждения относительно генезиса отдельных про-

дуктов сухой перегонки. В некоторых случаях наши предположения доказаны нами непосредственно опытом.

Сравнительные наблюдения при разложении древесины перегретым паром и при обычной сухой перегонке дают возможность выяснить значение общих условий для образования так называемой отстойной смолы. Заметим, что образование смолы и газов тесно связано друг с другом и происходит только совместно. Сухая перегонка дерева всегда идет с образованием смолы и газов.

При разложении древесины перегретым паром (если удастся держать температуру не выше некоторого предела—около  $280^\circ$ ) можно совершенно избежать появления смолы и газов. Существенным условием при этом является определенная степень измельчения применяемой древесины.

Применяя опилки и щепу размерами  $2 \times 2 \times 4$  см, мы не наблюдаем появления смолы и имеем высокие выходы продуктов. При употреблении кусков древесины размерами  $4 \times 4 \times 15$  см и выше разложение неизбежно сопровождается появлением смолы и газов и снижением выходов остальных продуктов.

Ранее было нами выяснено, что при экзотермическом разложении древесины в условиях сухой перегонки неизбежно повышение температуры выше  $275^\circ$ , неизбежно нарастание давления и более или менее длительное соприкосновение с углем при его наиболее активном состоянии. Все эти условия сопровождаются появлением вторичных процессов, в результате которых образуются газообразные продукты и смола.

Применяя древесину, степень измельчения которой такова, что она является доступной по всей своей массе действию перегретого пара, мы не наблюдаем образования смолы. Продукты разложения древесины током пара с весьма большой скоростью удаляются из сферы реакции, снижаются местные перегревы и повышенные давления, и в результате мы имеем полное исключение вторичных реакций, наличие которых есть необходимое условие образования смолы.

При разложении перегретым паром более крупного материала мы, как изложено выше, имеем два протекающих одновременно процесса: разложение древесины перегретым паром во внешнем слое и сухую перегонку во внутренней ее части. В этом случае образование смолы неизбежно. Выясняя общие условия образования смолы, мы сейчас оставляем в стороне вопрос о происхождении индивидуальных веществ, входящих в состав смолы. По своему составу смола представляет собой пеструю смесь мало изученных многочисленных индивидуальных веществ разнообразной природы и свойств. Их реакции образования так же разнообразны, как и они сами, и их рассмотрение (поскольку оно вообще возможно) удобнее будет провести при разборе отдельных вторичных реакций.

Вода по своему количественному содержанию является одним из главных продуктов термического разложения древесины и целлюлозы, составляя в среднем около 27% от веса абсолютно сухой древесины лиственных. Образование воды



с весьма небольшой скоростью начинается при сравнительно невысоких температурах и достигает своего максимума при температуре экзотермической реакции разложения. Относительно источника образования воды в наших предыдущих работах<sup>1</sup> установлены некоторые опытные данные, позволяющие делать в этом направлении достаточно обоснованные выводы. С этой точки зрения сухая перегонка дерева прежде всего является реакцией отщепления воды (в противоположность гидролизу). Отщепление воды идет преимущественно от целлюлозы и очевидно от других углеводов, входящих в состав древесины. При обработке целлюлозы перегретым паром или в автоклаве в водной среде под давлением возможно изолировать эти продукты. Выделенные вещества могут быть рассматриваемы как промежуточные продукты в случае сухой перегонки, которые благодаря особо мягким условиям реакции сохраняются, оставаясь неразложившимися; выход достигает при разложении целлюлозы перегретым паром 40% от веса целлюлозы; при разложении целлюлозы в автоклаве он еще более повышается. В последнем случае эти вещества являются главнейшими, едва ли не единственными продуктами ее. По своему химическому составу они представляют собой смесь продуктов ангидризации углеводов. Для этих веществ, осажденных эфиром из водно-спиртовых растворов, элементарный анализ дает состав, близко отвечающий формуле  $C_6H_8O_4$ . Эта реакция дегидратации или ангидризации целлюлозы (а очевидно и других углеводов древесины) и служит главнейшим (но не единственным, как это будет видно дальше) источником образования воды при реакции термического разложения древесины.

При сухой перегонке дерева эти вещества, будучи неустойчивыми и нелетучими, не переходят в дистиллат, а очевидно подвергаются дальнейшим превращениям.

Образующиеся в результате отщепления воды от углеводов, они получают при разложении целлюлозы в возможно мягких условиях. Получаемые в этих условиях в водном растворе, они почти нейтральны, окрашиваются в присутствии фенолфталеина двумя-тремя каплями децинормальной щелочи и являются сильно редуцирующими. При более жестких условиях разложения (более высокая температура, верхний отвод) получающиеся вещества имеют кислотные свойства, оставаясь попрежнему нелетучими и нерастворимыми в типичных органических растворителях, не смешивающихся с водой. Они имеют высокое кислотное число. На нейтрализацию 1 г вещества идет больше 100 мг едкого кали.

Оба эти продукта — и нейтральные нелетучие вещества и кислотные — получают из одного и того же исходного вещества — целлюлозы; такие же продукты дает и древесина. Приходится допустить возможность превращения нейтральных веществ в кислотные путем внутримолекулярной перегруппировки. Аналогичных превращений среди углеводных веществ известно достаточное

количество, чтобы такое объяснение считать допустимым.

Независимо от того или иного толкования этих превращений нелетучие кислотные вещества, получающиеся при разложении целлюлозы и древесины перегретым паром, по своим свойствам представляют исключительный интерес.

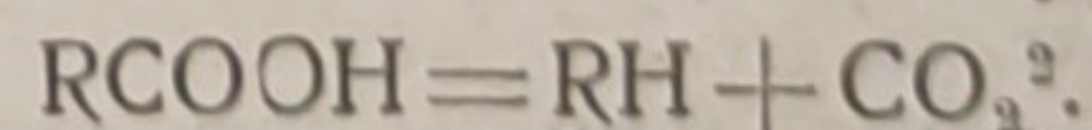
При дистилляции или нагревании этих нелетучих кислот под обыкновенным давлением они разлагаются с образованием ряда веществ, являющихся продуктами обычной сухой перегонки. Разложение их начинается при 150—160°, около 180° достигает значительной скорости и имеет некоторый максимум около 270—280°.

Это замечательное явление невольно обращает на себя внимание. Несомненно, что для изучения сухой перегонки и особенно в вопросе генезиса продуктов сухой перегонки подмеченные явления должны получить основное значение. Этому выводу следует приписать тем большую важность ввиду того, что нелетучие вещества при разложении целлюлозы перегретым паром получают в количестве от 40% ее веса и при разложении древесины — до 20% на вес абсолютно-сухого вещества.

При разложении нелетучих веществ путем нагревания получены следующие продукты<sup>1</sup>: муравьиная кислота, альдегиды, кетоны, нерастворимые в воде тяжелые масла, углекислота, окись углерода, непредельные газообразные углеводороды, метан, водород и др.

В настоящем случае ограничимся кратким рассмотрением возможного генезиса отдельных веществ. В литературе по сухой перегонке дерева нет никаких обоснованных предположений относительно образования одного из главнейших продуктов сухой перегонки — углекислоты, выход которой достигает в среднем 8—10% от веса древесины. В наших опытах при разложении нелетучих кислот отщепление карбоксила и выделение  $CO_2$  начинается при нагреве около 150°, т. е. при такой температуре, которая вполне гарантирует наличие этого процесса при сухой перегонке. С другой стороны, углекислота выделяется при сухой перегонке и отсутствует при разложении древесины перегретым паром; в последнем случае мы вместо того получаем группу веществ, способных при нагревании выделять углекислоту.

Считая путь образования углекислоты опытно установленным, осветим этот вопрос с теоретической стороны. С точки зрения химии органических соединений наиболее вероятным и почти единственным источником образования углекислоты в условиях сухой перегонки может быть лишь отщепление карбоксила органических кислот с образованием углекислоты. Этот процесс в основном может быть выражен уравнением:



Следует оговориться, что он иногда получает некоторые изменения в своем течении в зависимости от природы и строения радикала (R), но

<sup>1</sup> См. подробнее „Труды ЦНИЛХИ“, 1935 г., вып. 5: П. А. Бобров, С. Н. Вшивцев, В. А. Высотская, Разложение древесины перегретым паром.

<sup>2</sup> М. 28, 1041 (1907); В. 46, 2771 (1913); В. 26, 1436 (1893) J. prakt. Chem.“ 57, 268 (1878); А. 333, 9 (1904); В. 40, 4604 (1907).

<sup>1</sup> „Журнал прикл. химии“, 1933 г., вып. 6, „Труды ЦНИЛХИ“, вып. 5.

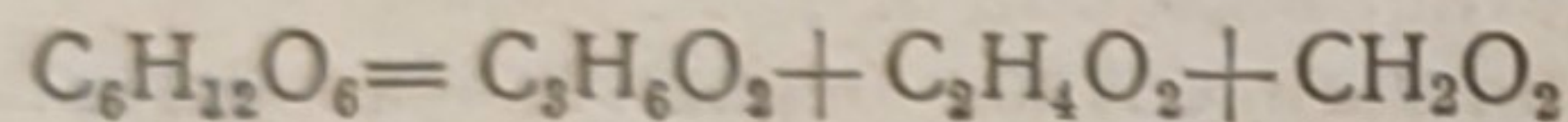


вообще он идет именно в указанном направлении. В этом отношении органические кислоты характеризуются определенной степенью устойчивости, которая находит свое выражение в определенных температурах разложения, свойственных каждой кислоте.

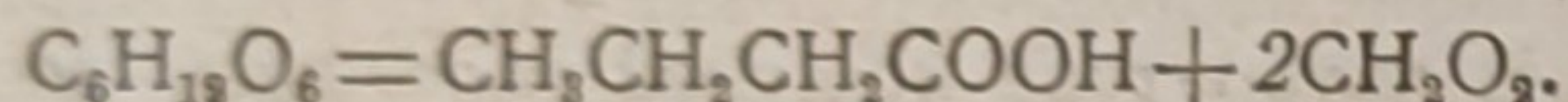
Наиболее устойчивой в этом отношении из кислот алифатического ряда будет уксусная кислота, температура разложения которой лежит около  $400^{\circ}$ . Все остальные кислоты этого ряда имеют более низкую температуру разложения. Поэтому в условиях сухой перегонки все образующиеся кислоты или нацело или отчасти подвергаются разложению. Надо полагать, что даже и уксусная кислота при сухой перегонке подвергается в некоторой степени этому разложению в зависимости от местных перегревов и каталитических воздействий. Этот вывод находит себе подтверждение при сравнении выходов кислот, получающихся при обычной сухой перегонке и при разложении древесины перегретым паром.

Среди продуктов разложения нелетучих кислот установлено содержание окиси углерода и муравьиной кислоты.

В лесохимической литературе<sup>3</sup> высказываются предположения, что образование муравьиной кислоты находится в связи с метоксильными группами лигнина, другие же авторы считают возможным образование муравьиной и других кислот прямым расщеплением гексоз по уравнениям:



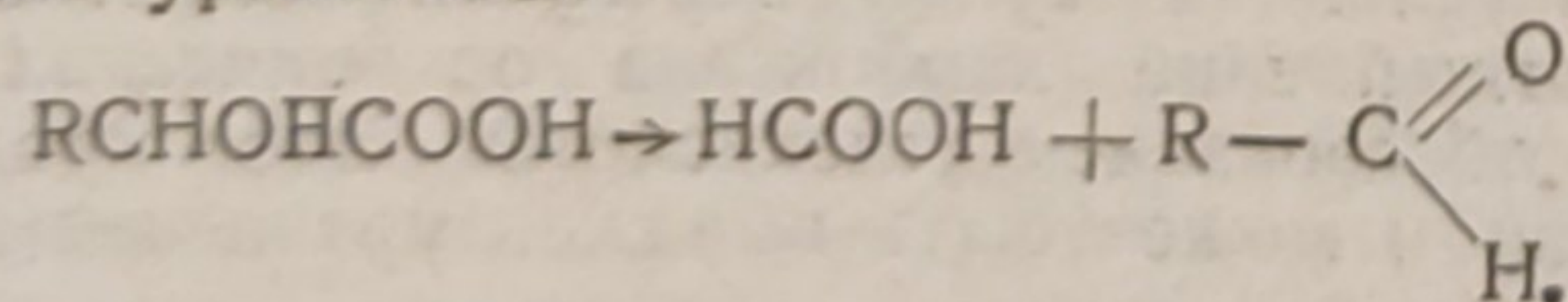
и



считая, что гексозы образуются гидролизом целлюлозы.

Мнения эти совершенно голословны и никогда не были подкреплены ни основательными теоретическими аргументами, ни наблюдениями прямого опыта. Вероятнее всего, что окись углерода и муравьиная кислота, как и многие другие продукты сухой перегонки дерева, образуются различными путями. Наши опытные наблюдения устанавливают, что одним из источников образования муравьиной кислоты являются нелетучие кислоты. Как установлено химией органических соединений, определенный класс органических кислот, именно первичные  $\alpha$ -оксикислоты, при температуре около  $270^{\circ}$  и при действии водоотнимающих веществ распадаются с образованием кислоты и альдегидов<sup>3</sup>.

Реакция эта в конечном счете может быть выражена уравнением:



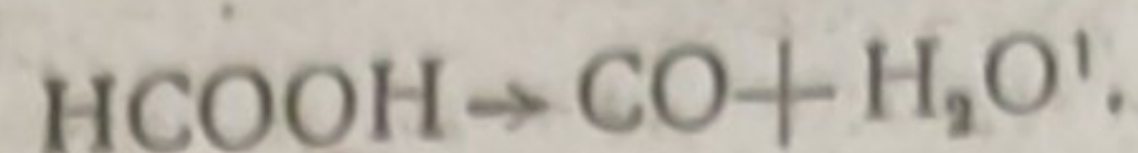
При разложении наших нелетучих кислот в числе продуктов разложения установлено наличие

<sup>1</sup> В. 26, 1436 (1893); Hauben, Die Methoden der organischen Chemie, В. 3, S. 745.

<sup>2</sup> Бэнбери, Сухая перегонка дерева, стр. 142; O. Ascham, „Z. angew. Chemie“, 26, 711 (1913); O. Ascham, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten, S. 232.

<sup>3</sup> Soc., 87, 1888 (1906); С. 1908, 1, 1161; С. 1905, 1, 346; С. г. 122, 1543 (1891); В. 42, 188 (1909).

альдегидов, как сказано выше, что может служить аргументом, подкрепляющим наш вывод. Образующаяся муравьиная кислота в условиях сухой перегонки, являясь неустойчивой, распадается в большей или меньшей степени по уравнению:

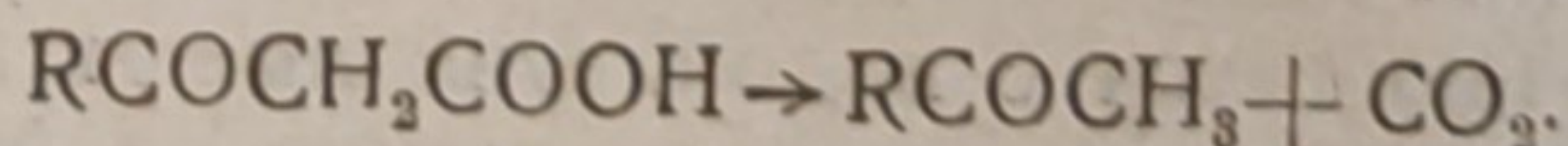
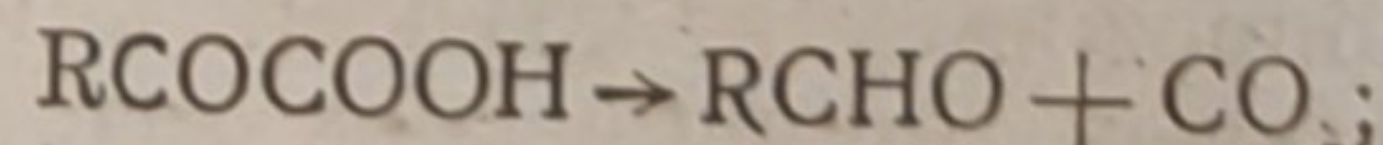
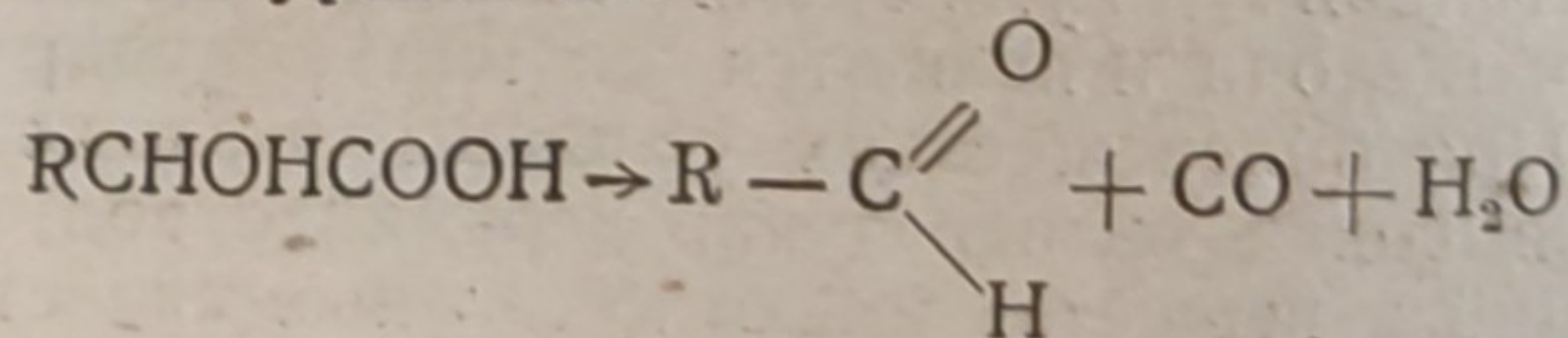


По всей видимости, при сухой перегонке лишь часть муравьиной кислоты остается неразложившейся и переходит в дистиллат. Можно полагать, что всякий агент, способствующий быстрому удалению муравьиной кислоты из сферы реакции, будет увеличивать выход ее. Это и наблюдается при разложении древесины перегретым паром. Что образование окиси углерода благодаря распаду муравьиной кислоты не единственный способ образования, видно из того, что окись углерода получается не только при сухой перегонке целлюлозы и гемицеллюлозы, но по преимуществу из лигнина<sup>2</sup>.

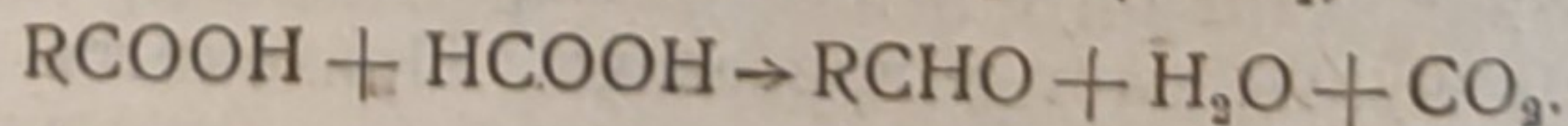
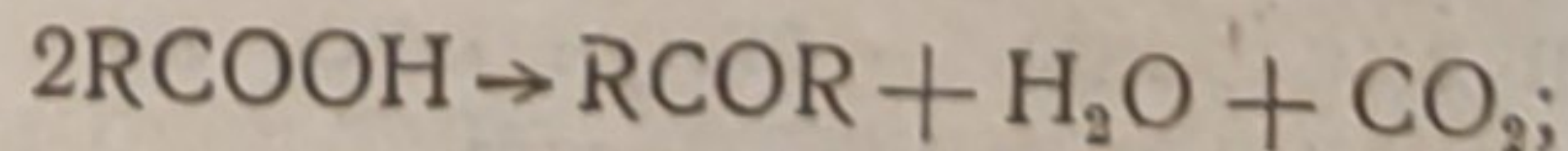
При исключительной сложности процесса термического разложения древесины и разнообразия реакций, его составляющих, образование почти любого продукта разложения нельзя свести к какой-либо одной реакции. Зачастую этот продукт, как например вода, образуется различными путями. То же приходится сказать относительно альдегидных веществ. Повидимому большинство этих соединений образуется из углеводов древесины.

При разложении перегретым паром целлюлозы и древесины получают наряду с прочими и редуцирующие вещества различного молекулярного веса<sup>3</sup>. Часть этих веществ является типичными альдегидами—дают альдегидные реакции, образуют производные по карбонилу—и некоторые из них идентифицированы в нашей работе. Нет сомнения, что источником их образования являются углеводы древесины.

Как выше сказано, при нагревании описанные выше нелетучие кислоты разлагаются с образованием наряду с другими продуктами и карбонильных соединений. Образование альдегидов и кетонов мы относим за счет первичных  $\alpha$ -оксикислот,  $\alpha$ -кетокислот и  $\beta$ -кетокислот, разлагающихся по уравнению<sup>4</sup>:



Помимо того образование альдегидов и кислот возможно по реакции:



<sup>1</sup> В. 39, 51 (1906); В. 41, 1665 (1908); А. 261, 153 (1891); В. 17, 2542 (1884).

<sup>2</sup> „Papierfabr.“, II, 759 (1913).

<sup>3</sup> „Журнал прикл. химии“ 1933 г., вып. 6; „Труды ЦНИИХИ“ 1934 г., вып. 5.

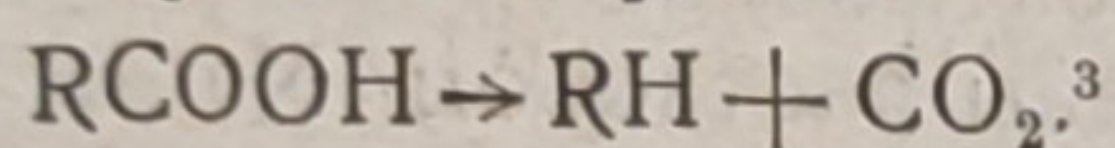
<sup>4</sup> В. 7, 2542 (1834); В. 12, 631 (1879); Soc. 87, 1888 (1906); В. 35, 3639 (1902).



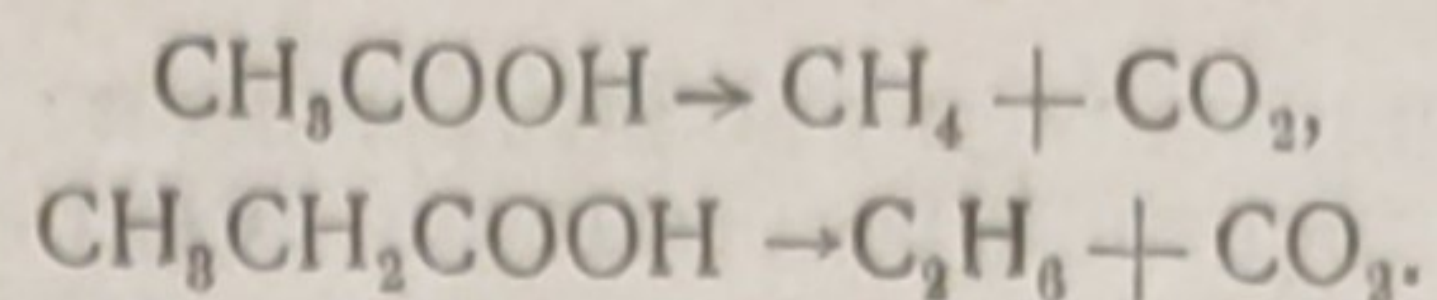
Из углеводов, получаемых при сухой перегонке дерева, мы рассмотрим лишь немногие. Образование метана относят в литературе исключительно за счет метоксильных групп лигнина. Это не вполне правильно хотя бы уже по одному тому, что метан получается и при сухой перегонке целлюлозы<sup>1</sup>.

При сухой перегонке вовсе не имеется тех условий, которые необходимы для перевода метилового спирта или метоксильных групп лигнина в метан. Вопрос о превращении метоксильных групп древесины при сухой перегонке является одним из наименее выясненных. Аналитические работы, проведенные в этом направлении, установили, что общее содержание в древесине метоксильных групп далеко не отвечает его суммарному содержанию во всех продуктах сухой перегонки, в том числе и газах—метане. Значительная часть метоксильных групп (приблизительно от 25 до 30% общего количества) при сухой перегонке теряется без следа<sup>2</sup>.

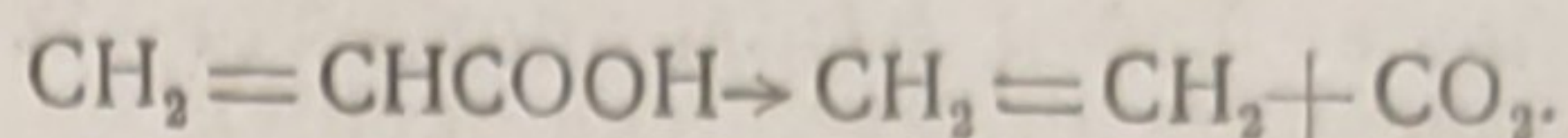
Учитывая температурные и прочие условия сухой перегонки, можно с полным основанием утверждать, что все алифатические кислоты, не исключая и уксусной, в большей или меньшей степени будут при этом процессе разлагаться. Этот вывод вытекает также и из сравнения выходов кислот и газообразных продуктов при обычной сухой перегонке и при разложении древесины перегретым паром. Главнейшее направление этих реакций разложения кислот сводится к образованию углеводов по уравнению:



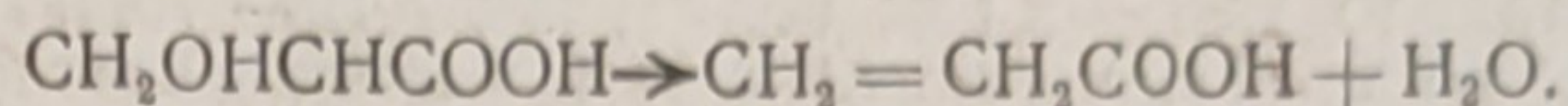
Наличие этой реакции для так называемых нелетучих кислот, получаемых при разложении древесины перегретым паром, установлено нами и непосредственным опытом. В условиях сухой перегонки при разложении уксусной кислоты мы будем иметь образование метана, в случае пропионовой — этана и т. д.



Непредельные кислоты в этих условиях должны дать соответствующие непредельные углеводороды. Например имеющаяся среди продуктов сухой перегонки дерева акролеиновая кислота дает этилен по уравнению:



Наиболее вероятный путь образования самой акролеиновой кислоты, по общему правилу, будет состоять в отщеплении воды от соответствующей  $\beta$ -оксикислоты по уравнению<sup>1</sup>:



Изложенные автором раньше в различных его работах<sup>2</sup> представления о явлениях, составляющих в своей совокупности процесс сухой перегонки дерева, получают определенное подтверждение в результатах нашей дальнейшей работы.

Представления о реакции термического разложения древесины как о сложном процессе, состоящем из ряда промежуточных реакций, не есть лишь придуманная отвлеченная схема. Промежуточная реакция разложения и отвечающие этим реакциям промежуточные продукты, как сейчас в некоторых случаях установлено опытно, имеют реальное существование. Следовательно и гипотеза промежуточных реакций разложения древесины имеет за собой свойства рабочей гипотезы. Как видно из результатов работы, руководствуясь ею, можно ставить конкретные вопросы, доступные изучению на опыте, разрабатывать метод исследования, предсказывать явления и т. д. Прилагая ее в исследовательской работе, выделяя промежуточные вещества и изучая в определенных условиях их превращения, возможно выяснить шаг за шагом сложный процесс термического разложения древесины.

## Осмолоподсочная древесина как сырье для лесохимии

(Доклад на общем собрании ячейки НИТО Союзлесхима 20 июня 1934 г.)

*Инж. А. В. Вавулин и научн. сотр. Р. А. Котовская*

По мере развития терпентинного промысла приходится в поисках удобных для промысла сосновых насаждений отдаляться от заселенных мест. Уже это одно обуславливает необходимость использовать близкие к населенным пунктам сосновые насаждения, а также обратить внимание на методы добычи живицы наименее трудоемким способом. Таким способом является видоизмененная вельская подсочка, которая позволяет вести подсочку сосны даже в V и Va бонитетах. На Севере, особенно в б. Вельском уезде, подобная подсочка получила широкое распространение. В ре-

зультате подсочки получилось большое количество просмоленной древесины. На смолокурение требуется 200 000 м<sup>3</sup>, остальному количеству лесохимия должна найти соответствующее применение. Настоящая статья имеет целью познакомить лесохимиков с тем, что представляет собою смолистая древесина после вельской подсочки.

Качественное различие смолистых веществ в древесине. В пневом осмоле содержание смолистых веществ канифоли при 20% влажности колеблется в среднем от 12 до 27%.

<sup>1</sup> В. 35, 363 (1902); А. 201, 65 (1880); В. 14, 1318 (1881); А. 208, 116 (1881); В. 26, 40 (1893).

<sup>2</sup> Смолокурение и сухая перегонка дерева, 1929; „Журн. прикл. хим.“ 1933, вып. 6; журн. „Лесохим. промышл.“, 1933, № 2; „Труды ЦНИЛХИ“, 1934 г., вып. 5.

<sup>1</sup> „Chem. Met. Eng.“ 28, 159 (1923).

<sup>2</sup> „J. ind. Eng. Chem.“ 14, 1055 (1922).

<sup>3</sup> А. 132, 247 (1864); А. 199, 149 (1879); В. 22, 2133 (1889).



Осмола с содержанием смолистых выше или ниже указанных пределов встречается редко.

Состав смолистых веществ следующий: летучих веществ 15—20% (из них скипидара 75%, масел 25%<sup>1</sup>; в нелетучей части: жирных кислот<sup>2</sup> 12—14%, гарпиусных кислот 72%, неомыляемых веществ 15—14%.

I. В осмоллоподсочном сырье содержание смолистых при вельском методе подсочки 12—16%, из них летучих 16—25% (скипидара).

Для определения состава нелетучей части смолистых веществ была исследована древесина, осмоленная по вельскому методу подсочки; в первый год после осмоления содержание летучих составило 1,28—2,1%, нелетучих 7,72—7,4%, из них жирных кислот 31—27,4—33%, смоляных кислот 60—62,6—59%, неомыляемых веществ 8—10—8%.

Определение гарпиусных, жирных и других высокомолекулярных органических кислот и неомыляемых веществ велось по ОСТ.

II. Второй год осмоллоподсочная древесина Вельского района была исследована после двухлетнего лежания в лаборатории.

Содержание смолистых: летучих веществ 1,5—2,0—2,2%, нелетучих 9—12—9,5%.

В нелетучей части: кислот жирного ряда 35,5—34,5—35%, гарпиусных кислот 53,5—55—52,5%, неомыляемых веществ 11—10,5—12,5%.

После третьего и четвертого года смоллоподсочки просмоленная древесина была исследована после двухлетнего лежания в лаборатории и дала в среднем общую смолистость 13—16%, из них: летучих 2,5—4%, нелетучих 10,5—12,1%; состав нелетучих: гарпиусных 52—54,8%<sup>3</sup>, жирных 37—33,1%, неомыляемых 11—13,2%.

Определение летучих производилось путем отгонки паром скипидара из отдельной навески в 500 г, а также при варке целлюлозы из осмола подсочки.

Определение нелетучих производилось путем экстрагирования смолистых веществ спиртобензольной смесью. По отгонке растворителя для окончательного удаления летучих смолистые вещества кипятились с водой и сушились до постоянного веса.

Таким образом древесина пневого осмола отличается от осмоллоподсочной большим содержанием в среднем смолистых веществ, но в осмоллоподсочной древесине смолистые вещества содержат больше жирных кислот и меньше неомыляемых веществ.

Благодаря тому, что смолистые вещества осмоллоподсочной древесины содержат меньшее количество окислившихся смоляных веществ, экстрагирование смолистых веществ происходит полнее, и канифоль получается на одну-две марки светлее, чем канифоль из пневого осмола.

<sup>1</sup> Пинена в паровом скипидаре пневого осмола (сырце) 50%, в живичном скипидаре 65—70%, скипидаре из осмола подсочки 60—65%.

<sup>2</sup> Название „жирные кислоты“ является условным, так как в смеси кислот имеются и такие, которые не могут быть отнесены к жирному ряду.

<sup>3</sup> Обычно в сосновом балансе количество жирных кислот — от 29 до 50%, смоляных кислот от 29 до 53%, неомыляемых от 12 до 19%.

Скипидар содержит на 20% больше пиненовой фракции. Необходимо отметить, что светлость фракции. Необходимо отметить, что светлость экстракционной канифоли зависит также и от метода переработки: холодная и теплая экстракция повышают канифоль на одну марку по сравнению с горячей экстракцией. Точно так же метод извлечения скипидара влияет на содержание пиненовой фракции.

Для выяснения пригодности осмола подсочки как сырья для получения целлюлозы и выяснения возможности применения нефелиновых щелоков для варок целлюлозы в лаборатории проф. Н. Н. Копенина при Лесотехнической академии была проведена серия варок.

Главная цель проведенных лабораторных опытов заключалась в выяснении влияния метода варки и расхода активной щелочи при прочих равных условиях на выход и свойства целлюлозы. Всего было проведено 13 варок: 3 по натроному способу, 4—по сульфатному и 6—с нефелиновыми щелоками. Для последних 6 варок применялась смесь едкого натра и едкого калия в том соотношении, какое существует в нефелиновых щелоках, а именно: 5,6 ч. поташа и 10,2 ч. безводной соды (в пересчете на КОН и NaOH—37% едкого кали и 63% едкого натра).

Исходным материалом служила древесина осмоллоподсочки, доставленная из Сиверского лесничества. Влажность ее 14—15%, смолистость 9%. Все варки, за исключением №№ 2, 6 и 10, проводились с предварительным выщелачиванием канифоли. Обработывалось каждый раз 250 г воздушно-сухой щепы раствором NaOH 2%-ной концентрации в течение 3 час. при 80° Ц.

Для выщелачивания пользовались отработанными щелоками, в которых учитывался процент активной щелочи, и к ним только добавлялся свежий раствор NaOH до 2%-ной концентрации.

После выщелачивания щелок сливали со щепы и из него отсаливали канифольное мыло. В среднем предварительным выщелачиванием извлекалось 60—65% всей канифоли; остальное количество отсаливалось из щелоков, получаемых после варки.

Данные о количестве канифольного мыла, извлеченного после выщелачивания и варки осмола подсочки, приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ варок	Метод варки	Расход активной щелочи на варку целлюл.	Колич. мыла в г	% влажности в мыле	% мыла в пересчете на абс.-сух. и на адс. извл.
1	Натронн. . . .	20	19	44,5	5
2	„ . . . .	25	17	41	4,6
3	Сульфатн. . . .	22	23	39	6
6	„ . . . .	25	15	33	4,6
7	Нефелин. щело-	14	17	41	4,6
9	ка . . . .	18	23	40	6,6
11	„ . . . .	12	23	53	5,4
10	„ . . . .	25	17	41	4,7

Как видно из табл. 1, количество канифольного мыла, извлеченного из осмола подсочки в варках №№ 1, 3, 7, 9 и 11, достигает 6,6% от веса абсолютно-сухой щепы, тогда как в варках без



предварительного выщелачивания процент его 4,7.

Эти цифры надо считать уменьшенными, так как при промывке целлюлозы и фильтровании мыла были потери, не поддающиеся учету.

После выщелачивания канифоли щепы поступа- ла в варку. Варка производилась в автоклаве с электрическим обогревом. Количество щелока и вес щепы были во всех варках одинаковы: в ста- но-сухой щепы и 1 л щелока. Стакан погружался в налитую в автоклав воду. Продолжительность заварки 1 ч. 30 м., натронных варок 6 час., сульфат- ных 5 час. По окончании варки масса неоднократно водой, отжималась и высушивалась до воздушно- сухого состояния; непровар 2-й сорт отделялся на ход, механические свойства и химические кон- станты. Для варок пользовались отработанными щелоками, в которых определялся титрованием неизрасходованный NaOH. Количество последне- го учитывалось, и в соответствии с этим в све- жий раствор щелока вводилось меньшее количе- ство активной щелочи.

Данные об условиях варки и полученных вы- ходах приведены в табл. 2, а химические констан- ты — в табл. 3.

варках с 47 до 42%, в сульфатных — с 46,3 до 41%. Предварительное выщелачивание также умень- шает выход целлюлозы: так, варки №№ 6 и 10, про- веденные с 25% активной щелочи, но без пред- варительного выщелачивания, дали выход в № 6— 42,3% и № 10—42,8%, тогда как № 4 и № 9, про- веденные с 20% активной щелочи, дали соответ- ственно 42 и 41,5%.

Минимальное количество активной щелочи, при котором получалась проваренная целлюлоза, в на- ших опытах было 18%. При расходе активной щелочи в 14—15% получались целлюлозы с неко- торым количеством непровара.

Варка, проведенная с 12% активной щелочи, дала полуцеллюлозу.

Кроме означенных варок были проведены 2 вар- ки: одна с 10% активной щелочи и с предвари- тельным выщелачиванием и вторая—с 13% актив- ной щелочи без предварительного выщелачива- ния. В обоих случаях получился полный непровар.

Сульфатные варки №№ 4, 5 и 6 с расходом активной щелочи 20, 22 и 25% дают возможность получения мягких целлюлоз.

Что касается нефелиновых варок, то при за- трате того же количества активной щелочи полу- чаются очень жесткие целлюлозы.

Таблица 2

№№ варок	Метод варки	Состав варочного щелока (граммов на литр)						Расх. акт щел. в % от веса абс.-сух. древе- сины.	Условия варки			Выход абс.-сух. целл. от веса абс.-сух. дре- весины.			Число Бьерк-мана
		NaOH	KOH	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	NaS	O <sub>4</sub>		прод. за- варки в час	прод. за- варки в час	темп. в °C	провар 1-й сорт	непро- вар	общий выход	
1	Натронн. . . . .	43	—	—	—	—	—	20	1,5	6	170	44,1	—	44,1	80
2	" . . . . .	54	—	—	—	—	—	25	1,5	6	170	41,7	—	41,7	83
3	Сульфатн. . . . .	25	—	15	7	5	—	15	1,5	6	170	42,7	3,6	46,3	129
4	" . . . . .	4,9	—	16,6	7	5	—	20	1,5	5	170	41,5	—	41,5	71
5	" . . . . .	40	—	15	7	5	—	22	1,5	5	170	40	—	41	71
6	" . . . . .	46	—	17	7	5	—	25	1,5	5	170	42,3	—	42,3	61
7	Нефелин. щелока . . . . .	19	11	—	—	—	—	14	1,5	6	170	33	14	47	136
8	" . . . . .	24	15	—	—	—	—	18	1,5	6	170	45	—	45	126
9	" . . . . .	27	16	—	—	—	—	20	1,5	6	170	42	—	42	115
10	" . . . . .	34	20	—	—	—	—	25	1,5	6	170	42,8	—	42,8	130
11	" . . . . .	16	8	—	—	—	—	12	1,5	6	170	Полуцеллюлозы 54%			—

Таблица 3

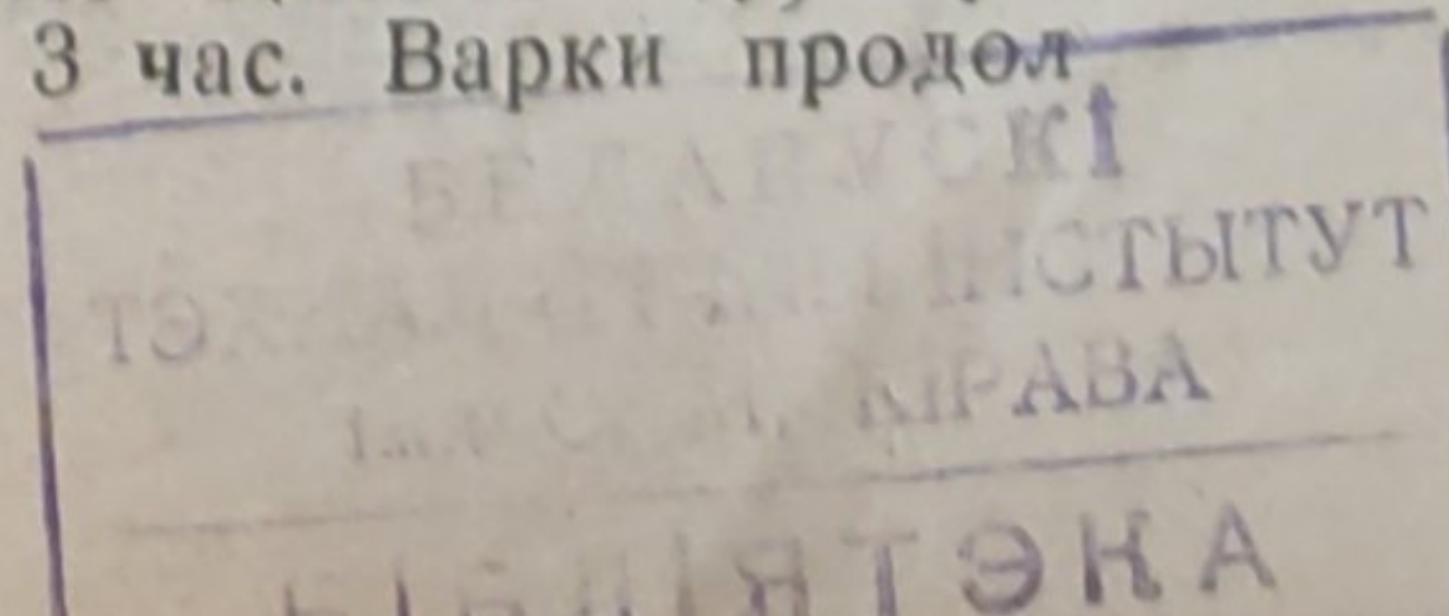
№№ варок	Методы варки	Расход акт. щелока в %	Зольность	Медное число	α-Целлюлоза	Эфирная вытяжка в %
1	Натронн. . . . .	20	0,1	2,5	83	1
2	" . . . . .	25	0,2	2,1	84	1,3
3	Сульфатн. . . . .	15	0,3	2,7	81	0,9
4	" . . . . .	20	0,2	1,7	81	0,2
5	" . . . . .	22	0,14	1,2	81	0,3
6	" . . . . .	25	0,2	1,1	81	1,2
8	Нефелин. щелока . . . . .	18	0,2	3,3	82,6	0,9
9	" . . . . .	20	0,2	2,7	84	0,8
10	" . . . . .	25	0,2	3,5	84	1

Увеличение процента активной щелочи на вар- ку уменьшает выход целлюлозы: в нефелиновых

Размол производился на мельнице Лампена. Концентрация массы при размоле была принята 5%. Степень размола по Шоплер-Риглеру от 63 до 70°. Влажные вычерпки отжимались между сукнами при 15 ат в течение 10 мин. и затем высушивались на цилиндре с водой при 80°.

Результаты механических испытаний приведены в табл. 4, на стр. 18.

Для сравнения целлюлозы, полученной из осмо- лоподсочного сырья, на стр. 18 приводим табл. 5 с различными варками смолистой древесины, главным образом пневого осмола. Означенные варки про- изводились в Ленинградском институте древесины теми же лицами, что и варка целлюлозы из ос- молородосочного сырья. Варки пневого осмола с нефелиновыми щелоками сопровождалась предва- рительным выщелачиванием канифольного мыла лабыми щелоками (активные щелочи 1%) при 3 ат давления в течении 3 час. Варки продол-





жалась 4,5—5 час. При этом получилась легко-белая целлюлоза с небольшим количеством непровара.

Таблица 4

№ варок	Метод варки	Условия варки				
		Расход актив. щелока в %	Степень разм. по Шоппер-Риглеру	Разрывная длина	Колич. двойных изгибов	Вес одного м <sup>2</sup>
1	Натронн.	20	63	4 811	2 475	101
2	"	25	70	5 571	3 000	100
3	Сульфатн.	15	65	6 567	5 785	127
4	"	20	68	6 990	1 624	102
5	"	22	64	6 228	1 679	106
6	"	25	65	4 940	1 042	114
7	Нефелин. щелока	14	70	5 586	2 231	109
8	"	48	65	6 249	3 779	95
9	"	20	64	6 660	2 166	110
10	"	25	65	6 526	2 339	104
11	"	12	80	8 000	6 090	74
12	"	12	80	9 342	7 500	128
Среднее число от всех варок				6 372	3 309	105
Среднее число нефел. варок				7 060	4 017	103

Среднее число двойных изгибов из целлюлозы из рейки 2 121, средняя разрывная длина 6 016 м.

Отсюда видно, что целлюлоза из осмолподсочки наиболее прочная, причем варка на нефелиновых щелоках дает целлюлозу более прочную, чем варка сульфатная и натронная.

Целлюлоза, полученная с большим содержанием лигнина, т. е. лигноцеллюлоза (непровар), дает наиболее прочное волокно при механических испытаниях.

На основании лабораторных и частично полу-заводских данных можно сделать вывод, что осмолподсочная древесина является ценным материалом для варки целлюлозы, крафтцеллюлозы и лигноцеллюлозы. Наиболее пригодным материалом для переработки осмолподсочной древесины с точки зрения варки целлюлозы и переработки смолистых веществ являются нефелиновые щелока, которые при этом получают без запаха, что важно для скипидаров, загрязняемых при варке целлюлозы по сульфатному способу меркаптанами.

Таблица 5

№ варки	Метод варки	Расход акт. щелочи в % от веса абс. сух. древес.	Концентр. щелочи в %	Продолжит. заварки	Продолжит. варки	Температура варки в °С	Выход	Степень разм. мола по Шоппер-Риглеру	Разрывн. длина	Колич. двойн. изгиб.	Вес одно-го м <sup>2</sup>
1	Сульфатн.	13	5,56	1 ч. 30 м.	5 ч. 30 м.	173	41,2	75	6 147	585	67
2	"	10,8	5,6	1 ч.	4 ч. 30 м.	169	42,86	82	5 784	670	78
3	"	24	4,77	2 ч.	6 ч.	164	35	72	3 737	1 800	73
4	"	27	6,10	1 ч. 20 м.	2 ч. 30 м.	162	44,7	65	6 726	1 500	92
5	"	30,2	6,10	1 ч. 20 м.	2 ч. 30 м.	162	44,9	60	5 307	2 743	84
6	"	17,6	3,47	1 ч. 20 м.	4 ч.	162	59,4	25	5 284	1 625	85
7	"	19	4	1 ч. 50 м.	6 ч. 10 м.	170	47,2	70	6 875	932	92
8	"	22	6	1 ч. 50 м.	4 ч.	170	59,4	25	5 284	1 625	85
9	"	—	—	—	—	—	50	—	4 870	437	—
10	Нефелин. щелока								5 530	780	66,9
11	"						49,6	75	6 100	507	80
11	"						50	75	5 390	660	85
12	"						50	65	6 039	490	—
12	"						49,1	75	5 545	597	102
12	"						—	50	6 923	326	80
13	"						41,5	65	6 580	290	74
14	"						43	70	5 805	473	67
Среднее число от всех варок									5 807,71	813,80	80,66
" " " нефелиновых варок									6 054,57	470,42	81,33

В основном в отношении разрывной длины осмолподсочная целлюлоза близко подходит к целлюлозе пневого осмола из рейки, но в отношении двойных изгибов она значительно превосходит целлюлозу из пневого осмола. Только целлюлоза из просмоленной рейки, полученной из подсоченной по немецкому способу сосны, может приближаться к целлюлозе из осмолподсочной древесины, где минимальное число двойных изгибов 1 042 и максимальное 7 500, среднее число двойных изгибов от 12 варок 3 309 при средней разрывной длине 4 017. Среднее число двойных изгибов из 11 варок целлюлозы из пневого осмола 913,8, средняя разрывная длина 5 807,1 м. Минимальное число двойных изгибов в целлюлозе из пневого осмола 326 и максимальное 1 800. Минимальная длина 3 737, максимальная 6 923 м.

В лаборатории нами разработан метод сульфатной варки смолистой древесины с получением светлого канифольного мыла, который позволяет по рентабельности близко подойти к методу переработки нефелиновыми щелоками. Метод состоит в следующем. Первоначально из смолистой щепы, загруженной в варочный котел, отгоняют паром скипидар и часть масел, затем варят щепу по сульфатному способу на целлюлозу и во время сдувок отгоняют оставшиеся масла и скипидар, уже загрязненный меркаптанами. Канифольное мыло вместе с черными щелоками отделяется от целлюлозы. Канифольное мыло счерпывается в отстойники и затем осветляется путем растворения в концентрированном растворе сульфата.

В раствор сульфата переходят красящие пигменты и сульфиды, а сверху всплывает канифоль-



ное светлое мыло, лишенное запаха. Повторная отсколка улучшает качество мыла.  
Сульфатный метод имеет большое значение для переработки смолистой древесины ввиду де-

шевизны сульфата, большой распространенности естественного сульфата, а также заводского при выработке соды.

Переданы из ведения конторы Древобрикет в ведение Мослеспрома хвойно-брикетные станции: Гусевская, Кобылинская и Кратовская. (Приказ по НКЛесу от 13/1 1935 г. № 50).

Согласно приказу по Наркомлесу от 27/1 1935 г. № 77 титульные списки работ по объектам нижелесного строительства утверждаются начальниками соответствующих главных управлений.

Приказом наркома лесной промышленности С. С. Лобова от 27/1 1935 г. № 81 отмечаются успехи, достигнутые Череповецким заводом, в деле освоения методов гидролиза древесины. Особо отмечается роль научных работ Ленинградской лесотехнической академии „ЛЕННИЛХИ“, в частности работа В. И. Шаркова.

Приказом предложено:

1. Объявить благодарность коллективу рабочих, ИТР и служащих и дирекции Череповецкого завода.

2. Тресту Союзлесгидролиз выделить 5 000 руб. для премирования лучших ударников—рабочих и ИТР.
3. Премировать дирекцию Череповецкого завода легкой машиной.
4. Объявить т. В. И. Шаркову благодарность и премировать его легкой машиной.

В целях упорядочения мероприятий НКЛеса по переводу автотракторного парка на древесное топливо газогенерацией организован в системе Лесосудмашстроя газогенераторный проектно-монтажный отдел, на который возложена организация оборудования автотракторного парка Наркомлеса газогенераторными установками (3/II 1935 г. № 92).

Наркомом лесной промышленности С. С. Лобовым запрещено всякое персональное премирование главками, трестами и конторами руководящих работников предприятий, аппаратов главков, трестов, контор и других организаций без специального каждого раз разрешения наркома (3/II 1935 г. № 94).

## СПРАВОЧНЫЙ ОТДЕЛ

### Публикация о поступлении заявок

за октябрь 1934 г.

На авторские свидетельства

- 132704 (6b, 22,28) 17 авг. И. В. Щекин—способ выделения спирта из суслы.  
153802 (10a, 38) 11 сент., Н. И. Смольников—углевыжигательная печь периодического действия.  
153804 (10a, 38) 11 сент., Н. И. Смольников—устройство циркуляционных каналов в углевыжигательных печах.  
153088 (12a, 6) 26 авг. Б. Б. Пустовойт—ректификационная колонна.  
154346 (12a, 6) 22 сент. А. И. Кузьяков—холодильник.  
154101 (12a, 6) 22 сент. В. М. Козлов—трубчатый холодильник.  
152875 (12e, 2 26d, 8) 20 авг. И. П. Дробяско—способ очистки газов.  
153178 (12f, 3) 28 авг. Ч. Д. Мар—хранилище для кислот.  
154007 (12g 1; 12o, 5) 15 сент. В. О. Попов—аппарат для окисления метилового спирта.  
146313 (12i, 1) 23 апреля А. С. Бирилло—способ и устройство для непрерывной экстракции древесины.  
153668 (12o, 12) 7 сент. Б. П. Ершов—способ получения ацетатов.  
152923 (12g, 1, 2) 22 августа А. Н. Богодаров—способ использования промывных вод газогенераторной смолы и др.  
151979 (38h, 6) 28 июля В. Ф. Мелуа—способ изготовления сурогатов пробки.  
152910 (38i, 1) 22 августа М. А. Корсаков и А. А. Гейман—корообдирочная машина.  
153790 (38i, 1) 11 сент. А. Н. Гадалов—корообдирочное приспособление.  
152384 (38k, 4) 11 авг. Г. А. Шевченко—способ изготовления изделий из древесных опилок.  
152959 (38k, 5) 7 апр. К. А. Сахарнов—хвойнобрикетная станция.  
153982 (38k, 5) 15 сент. С. К. Грилихес и И. И. Соловьев—дровокольный станок.

На патенты

- 151138 (12, 33; 10a, 22) 19 июля ин-ц Стефан Ручицка—способ приготовления мелкопористого древесного кокса.

за ноябрь 1934 г.

На авторские свидетельства

- 154900 (6b, 3) 4 окт. В. А. Чеботарев—способ получения этилового спирта.  
154592 (12a, 6) 26 сент. В. М. Козлов—холодильник для камфары.  
155565 (12c, 3) 16 октября Е. А. Мышкин и В. В. Прохоров—устройство для упаривания солевых растворов.  
155719 (12d, 5) 20 окт. Л. В. Шуров и Н. И. Грибков—непрерывно действующий фильтрпресс.  
155847 (12d, 1) 22 окт. И. Я. Крылов—вакуум-аппарат.  
154337 (12g, 1) 21 сент. М. М. Носов—холодильная смоляная система на смолоскипидарных установках.  
154820 (12g, 1) 2 окт. З. А. Мазель—смолоскипидарная установка.  
155091 (12g, 1) 7 окт. К. П. Михеев—устройство для переработки живицы.  
155414 (12g, 1) 13 окт. Е. А. Казакова—способ очистки газогенераторной подсмольной воды.

### Публикация о выдаче авторских свидетельств на изобретения

за октябрь 1934 г.

- 39041 (6a, 14) (Е. А. Плевако) (131815 от 13/VII 1933 г.). Способ получения биохимического кормового белка (дрожжей).  
39042 (6b, 16) И. А. Голяницкий и Р. В. Гивартовский, А. А. Христофоров и Д. П. Шербачева (131816 от 13/VII 1933 г.). Способ использования отбросных сульфитцеллюлозных щелоков для целей брожения.  
39043 (6b, 28) К. П. Шиллинг (128215 от 5/V 1933 г.). Ректификационная колонна, отличающаяся тем, что она расположена к горизонту под углом около 45° и составлена из зигзагообразных элементов, нижняя часть которых устроена сетчатой или с продольными колпаками и элементов, являющихся направляющими для спиртовых паров.  
39044 (6b, 28) К. Ю. Шиллинг (129157 от 23/V 1933). Устройство ректификационных колонн из черных металлов.



- 39077 (12d, 1; 12n, 1; 23a, 1) И. В. Филиппович (136081 от 13/X 1933 г.). Способ экстракционной обработки различных видов естественного твердого сырья и твердых отходов различных производств, отличающийся тем, что экстрагирование ведут путем одновременной обработки сырья двумя взаимно нерастворимыми растворителями.
- 39099 (12o, 11) А. С. Казанский (142896 от 25/II 1934 г.). Способ получения лимонной кислоты.
- 39119 (12r, 1) В. Е. Раковский (148676 от 4/VI 1934 г.). Способ дистилляции первичной смолы с применением острого пара, отличающийся тем, что с целью приведения дистиллируемой смолы во вращательное движение пар вводят в куб тангенциально.
- 39380 (38h, 6) Н. И. Потеха и С. А. Павлов (145246 от 5/IV 1934 г.). Способ изготовления искусственной пробки, отличающейся тем, что отходы из рафинеров, получаемые при изготовлении древесной массы, выжимают до влажности около 50%, смешивают с расплавленным техническим желатином, в который прибавляется ок. 2% танина, затем полученную массу формуют и после этого пробки высушивают.
- 39382 (38i, 4) В. В. Фролов (134403 от 23/XII 1933 г.). Способ получения древесной шерсти из сосновой хвои, вываренной со щелочами без давления или под давлением с последующей ее промывкой и сушкой, отличающийся тем, что сушку промытой хвои производят одновременно с ее расщеплением при помощи циркулирующего под давлением воздуха и горячих топочных газов.
- 39758 (12o, 10) М. Я. Коган (107260 от 12 апреля 1932 г.). Способ получения ацетона из эфира, отличающийся тем, что смесь паров диэтилового эфира и воды пропускают при температуре 400—500° над катализатором, состоящим из смеси гидратирующих и кетонизирующих катализаторов совместно с активаторами или без последних.
- 39778 (12r, 1) В. Е. Раковский и А. А. Виноградов (148677 от 4/VI 1934 г.). Способ очистки нейтральных масел первичных смол с обработкой серной кислотой, отличающийся тем, что смол с обработкой серной кислотой подвергают маслу, освобожденное от пиридиновых оснований, но содержащее ок. 3% фенолов, после чего масло освобождают от выпавшего гудрона и остатков кислоты и подвергают известным способом полимеризации нагреванием до 150—250°, после чего перегоняют в вакууме или с водяным паром.
- 39779 (12n, 1; 12o, 12) С. П. Насакин (134189 от 31/VIII 1933 г.). Способ переработки подсмольной воды.
- 39780 (12r, 2; 12o, 12) Н. К. Клячин (134232 от 1/IX 1933 г.). Способ получения уксусной кислоты путем смешения на холоду древесноуксусного порошка с серной кислотой, отличающийся тем, что смесь помещают в металлические открытые патроны, которые загружают в реторту или печь для отгонки уксусной кислоты.
- 39781 (12r, 2; 12o, 12) Л. В. Филиппович и Л. М. Розенфельд (140046 от 4/I 1934 г.). Способ получения древесноуксусного порошка, отличающийся тем, что нейтрализованную жижку обрабатывают березовой смолой или продуктами ее разгонки с целью удаления смолистых веществ, после чего фильтруют и упаривают.
- 39960 (38h, 2) А. И. Иоффе (126853 от 7/IV 1933 г.). Способ сушки и консервирования дерева, отличающийся тем, что дерево подвергают действию токов высокой частоты. (Опубликовано в Вестнике Комитета по изобретательству № 10—11 за 1934 г.).

## за ноябрь

- 39741 (10a, 37) И. В. Филиппович (144659 от 27/III 1934). Способ термической переработки горючих материалов.
- 39748 (12d, 1) А. Д. Бочков (126000 от 25/II 1933). Устройство для разделения протекающих жидкостей по их удельному весу.

ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ ЖУРНАЛА

# „ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ“

ЕЩЕ НЕ ПОЗДНО возобновить подписку на 1935 год

Подписная цена: на год — 15 руб.; полгода — 7 р. 50 к.

Подписка принимается: Гослестехиздатом, Москва-центр, Рыбный пер., 3 комн. 64 (тел. 1-28-41), общественными организаторами подписки на предприятиях и повсюду на почте.

Гослестехиздат



## ПЕРЕВОДЫ, РЕФЕРАТЫ И АННОТАЦИИ

### К вопросу получения кормовых дрожжей из древесных гидролизатов

(Реферат)

На 47-м съезде Союза германских химиков, состоявшемся 22—26 мая 1934 г. в Кельне, в секции сельскохозяйственной химии были прочитаны 3 доклада, касавшиеся широко обсуждаемой за последнее время проблемы осахаривания древесины. Проф. Шпенглер сделал доклад на тему: „Соответствует ли осахаривание древесины интересам сельского хозяйства“. тема д-ра Классена—„Кормовые дрожжи из древесного сахара“, и наконец д-р Шааль осветил вопрос о значении дрожжей из древесного сахара как кормового средства. Наряду с кратким отчетом об этих докладах в „Zt. für Spiritus Ind“ был помещен ряд статей, касающихся как получения кормовых дрожжей, так и исследований этих дрожжей как кормового средства.

По поручению министерства питания и сельского хозяйства проф. Цингерлинг и Анкам провели обширные исследования по вопросу о значении дрожжей из древесного сахара как кормового средства и результаты своих исследований опубликовали в журнале „Die Landwirtschaftversuch Stationen“, № 5—6. С резкой критикой выводов из этой работы выступил Классен. Не имея фактической возможности за отсутствием места поместить обширный дискуссионный материал по этому вопросу, который был напечатан на страницах журнала „Zt f. Spiritus Industrie“, мы считаем необходимым обобщить его и дать в одной сводной статье.

Редакция

Вопрос возможности получения белка путем разведения дрожжей на различных питательных средах с прибавлением аммонийных солей был положительно разрешен Геннебергом. Этот факт послужил основанием для метода получения дрожжей из разбавленных паточных растворов путем прибавления аммонийных солей при энергичном продувании воздуха (Делобрюк); по этому методу из 100 кг сахара можно получить 58 кг сухих дрожжей с 44% белка или 52 кг сухих дрожжей с содержанием белка в 50%. Расходы при этом были следующие: на производство 100 кг дрожжей 65 марок затрачивалось на сырье и 55—на производство.

Метод этот для нормального времени был признан неэкономичным, и после войны дальнейших работ по этому методу не производили.

В последние годы, когда проблема получения сахара из древесины была разрешена в производственном масштабе, снова был выдвинут вопрос получения кормовых дрожжей уже из древесного сахара; несмотря на некоторые неудачные опыты и раздававшиеся голоса из дрожжевой промышленности о неэкономичности этого производства, изобретатели метода получения древесного сахара высказывали мнение, что можно добиться экономически выгодного ведения процесса.

За последние десятилетия в области разведения дрожжей как в отношении количественном, так и в качественном, благодаря правильному ведению питания, поддержанию определенного Ph при работе сильно разбавленными суслами и с хорошо поставленной продувкой, были достигнуты большие результаты.

Получающийся практически максимальный выход из 100 кг сахара, к которому в избытке прибавлены аммиак и соли, в лучшем случае составляет 54,7 кг сухих дрожжей, соответствующих от 60 до 61 кг кормовых дрожжей с содержанием 10% влаги.

В новейшее время, работая с древесным сахаром, полученным по методу Шоллера, удалось примерно в 1%-ном растворе древесного сахара путем прибавления к нему органического азота в форме солода и требуемого количества сульфата аммония, фосфорной кислоты и других необходимых солевых частей золь при размножении известной расы дрожжей при температуре 30° получить из 31 кг сухих дрожжей в течение нескольких дней 360 кг дрожжей.

Возможность массового производства таких дрожжей для кормовых целей можно следовательно считать установленной. Вопрос экономичности такого получения кормового белка авторами не исследовался, опыты имели своей целью в первую очередь установить питательность получаемых дрожжей с точки зрения физиологии обмена веществ. Естественно напрашивалось сравнение этих дрожжей как богатого белками корма с сухими пивными дрожжами. Предварительные опыты искусственного переваривания показали, что дрожжи из древесного сахара не уступают пивным дрожжам.

Большая экспериментальная работа по исследованию кормовой ценности дрожжей, полученных из древесного сахара, была проделана над овцами, свиньями и волами. Для сравнения велись опыты кормления с другими основными кормами.

На основании большого цифрового материала авторы пришли к следующим выводам (Фингерлинг и Онкамп). Азотистые вещества пивных и древесносахарных дрожжей во всех случаях как у жвачных, так и у свиней, одинаково хорошо и в одинаковой степени переваривались; в отношении перевариваемого белка пивные дрожжи не стоят выше древесносахарных, в отношении кормовой ценности древесносахарные дрожжи стоят ни в коем случае не ниже пивных; при сравнении с соевыми отрубями последние обладали повышенной кормовой ценностью.

С резкой критикой, которая касалась не самых исследований, выполненных двумя выдающимися специалистами, а только двух пунктов, а именно оценки дрожжей, представленных авторами в качестве дрожжей из древесного сахара, а также экономичности их получения, выступил проф. Классен.

Считая, что некоторые из высказанных замечаний имеют очень важное значение для лиц, работающих в этой области, мы ниже помещаем перевод части статьи Классена.

### Что следует понимать под кормовыми дрожжами?

Фингерлинг и Онкамп использовали в качестве кормовых дрожжей дрожжи, присланные им в качестве дрожжей древесного сахара. В отношении последних указывается лишь, что они были выведены на 1%-ном растворе древесного сахара, полученного по способу Шоллера в Торнеше, с добавлением небольшого количества органического азота в виде солодовых ростков и потребного количества сернистого аммония, фосфорной кислоты и других зольных элементов.

Авторы отмечают тот факт, что определенную расу дрожжей всеми имеющимися средствами удалось настолько понудить к росту и размножению, что в течение нескольких дней из 31 г сухого дрожжевого вещества (124 г свежих дрожжей) было получено кругло 360 кг сухого вещества кормовых дрожжей (1 440 кг свежих дрожжей).

Из этих кратких сведений специалист может лишь заключить, что фабрика, изготовившая указанные кормовые дрожжи (повидимому винокуренно-дрожжевая фабрика в Торнеше), получила пекарские дрожжи, которые не были даже переработаны в товарные дрожжи, а лишь в задаточные, у которых содержание белка и ферментов существенно выше, чем у товарных. Применено 124 г дрожжевого посева обладавших способностью к сильному росту пекарских дрожжей, которые выращивались в сильнейшем на сахарном растворе с органическим азотом из солодовых ростков и другими необходимыми питательными веществами путем нескольких последовательных бродильных процессов, причем с каждым новым процессом их вес увеличивался в 4—5 раз, так что из 124 г посевных дрожжей в 6—7 процессах было получено 1 440 кг свежих задаточных дрожжей.

Совершенно таким же образом получают задаточные дрожжи на дрожжевых фабриках. Здесь также дрожжевой посев выращивают в питательном растворе, содержащем сахар, органические азотистые вещества, аммиачные и другие соли, и в 6—10 бродильных процессах в зависимости от количества посева получают задаточные дрожжи; следовательно также получается увеличение посева в 10—12 тыс. раз.

Выращенные подобным способом дрожжи в пересчете на примененный сахар имеют небольшой выход. Выход в 100—



120 % свежих или 25—30 % сухих дрожжей следует уже рассматривать как очень высокий. Как следствие этого только стоимость сырья для получения этих дрожжей достигает уже 50—60 герм. марок на 100 кг кормовых дрожжей.

С моей точки зрения дрожжевая фабрика была обязана точно описать способ выращивания дрожжей, указать выход в расчете на сахар и обратить внимание исследователей, что в присланных дрожжах дело идет о культурных дрожжах, которые в 6—7 бродильных процессах при незначительном доступе воздуха были выращены по типу задаточных дрожжей, а не о кормовых дрожжах, которые в целях максимального снижения производственных расходов должны производиться при сильном доступе воздуха с максимальным выходом.

Только к этому типу дрожжей, которые по Дельбрюку носят название минеральных дрожжей, относится мое утверждение, что не доказано и повидимому неправильно, что кормовые дрожжи (минеральные дрожжи) имеют ту же питательную ценность и то же специфическое действие, как и сухие пивные дрожжи.

Когда год тому назад из реферата доклада, прочитанного проф. Оакамп, мне стало известно, что он проводит исследование с кормовыми дрожжами, я сразу возымел подозрение, что ему доставлены в действительности не кормовые дрожжи (минеральные), а культурные дрожжи, богатые энзимами, и поэтому написал ему 9 июля 1933 г. между прочим следующие строки.

„Я надеюсь, что Вы не взъездите, если я сделаю по поводу предпринятых Вами опытов с кормовыми дрожжами из древесного сахара несколько замечаний, которые может быть представят для Вас некоторую ценность, поскольку я делаю их в качестве специалиста по дрожжам, который не только в течение ряда лет руководил дрожжевой фабрикой, но имел при ней исследовательскую лабораторию, где со своими сотрудниками провел значительное количество научных исследований.“

Состав сухих дрожжей с точки зрения как их химического, так и специфического действия чрезвычайно различен. Он зависит: 1) от питания, 2) от реакции сусла (значения pH), 3) концентрации сусла, 4) от рода бродильного процесса, 5) от рода дрожжевого посева, 6) от степени аэрации.

Вообще говоря, выход повышается, если для посева применить плесневые или торуля-дрожжи, а затем вести процесс при помощи правильной смеси органических и неорганических азотсодержащих веществ, разбавления и достаточного притока сусла и аэрации. Качество дрожжей, содержание в них азота повысится при правильном культивировании дрожжевого посева, при достаточном подводе азотистого питания, при очень сильном разведении сусла и небольшом притоке воздуха.

Высокий выход несовместим с богатыми азотом дрожжами способ производства также влияет на соотношение между протеном и перевариваемым белком.

Отсюда можно заключить, что на растворе древесного сахара в зависимости от рода и количества добавочных питательных веществ и рода бродильных процессов можно вырастить дрожжи любого качества. Поэтому кормовые исследования с сухими дрожжами, доставленными без указания на способ получения дрожжевого посева, будут иметь незначительную практическую ценность потому, что на практике имеют значение лишь такие кормовые дрожжи, которые могут быть получены с максимальным выходом, чтобы по своей стоимости они могли конкурировать с другими белковыми питательными веществами.

Доставленные Вам в настоящее время заинтересованными лицами кормовые дрожжи хорошего качества вызывают сомнение в том, что результаты исследования могут быть распространены и на те дрожжи, которые помощью всех средств техники побуждаются к энергичному размножению, но представляют собой не культурные дрожжи, как например дрожжи, получаемые на винокурных заводах, а плесневые и торуля-дрожжи или другие грибки“.

К сожалению, проф. Оакамп не обратил внимания на мои советы и предостережения; он вместе с проф. Фингерлингом поставил сравнительные исследования дрожжей, которые в смысле минеральных дрожжей не являлись кормовыми дрожжами, а пекарскими задаточными дрожжами культурного типа. Что эти дрожжи, богатые белком и энзимами, должны оказаться равноценными сухим пивным дрожжам, можно было заранее ожидать и едва ли требовало каких-либо доказательств.

С разъяснениями по поводу этой статьи выступил д-р Шгаль, указав, что работа по получению дрожжей в Торнеше на гидролизатах, полученных по методу Шоллера, была про-

ведена с дрожжами *Torula*, которые всеми имеющимися средствами техники были побуждены к энергичному размножению и были получены с большим выходом.

### Исследования лимоннокислого брожения при помощи *Asp. niger*

W. Schwartz und Hans Lang, „Arch. Mikrob.“, 5, 1934

Автор исследовал кислотообразующие свойства *Asp. niger* в условиях различного культивирования его и установил, что выращивание испытуемого гриба на лимонах сопровождается понижением кислотообразующих свойств гриба, которые могут быть снова повышены путем культивирования его на средах, содержащих желатину.

Возраст конидий, употребленных для заражения, влиял на кислотообразующие свойства гриба. При употреблении молодых созревших конидий, полученных при выращивании грибов на субстратах, содержащих желатину, можно было иметь пленки с постоянной сбраживающей способностью. Прибавлением  $\text{CaCl}_2$  к питательной среде, предложенной Currey, автору удалось повысить выход лимонной кислоты, также и прибавление желатин к бродящей среде вызывало сильное увеличение кислотообразования и способствовало равномерному росту гриба.

Выход лимонной кислоты при употреблении „стандартных растворов“ достигал 40—45% в пересчете на употребленный сахар.

Прибавление соединений мышьяка в отдельных случаях вызывало незначительное улучшение, прибавление хлороформа, так же как и KCN, оказывало неблагоприятное влияние; однако прибавление KCN сказывалось в значительно большей степени в замедлении роста гриба (и в связи с этим более позднем начале брожения), чем в ухудшении выходов.

### Влияние ультрафиолетового света на бродильную способность дрожжей

Fred Tanner und I. Ray Byerley, „Arch. Mikrob.“ 5, 1934.

При исследовании состояния и бродильной способности дрожжей под влиянием действия ультрафиолетовых лучей автор установил, что облучение ультрафиолетовым светом обуславливает разрушение дрожжей. Если глюкозобульонную культуру бродящих дрожжей, находящихся в кварцевом сосуде, в течение 6 часов многократно подвергать короткому облучению, длящемуся в общей сумме 1 ч. 20 м., то бродильная способность этих дрожжей подавляется в значительной степени. При облучении водной суспензии разрушается так много клеток, что в течение 24 час. газ совершенно не образуется, через 31 час выделяются следы  $\text{CO}_2$ , в то время как необлученные контроли дают нормальное выделение газа. Облучение культуры после начала брожения ведет к уменьшению выделению  $\text{CO}_2$ . Глюкозные бульоны, облученные до посева, бродят гораздо медленнее, чем необлученные контрольные растворы.

### Инфильтрация в древесину неорганических соединений в качестве основного момента образования в ней гнили

(Новая теория гниения срубленного делового леса в условиях хозяйственного использования его)

Реферат статей сотрудника технического колледжа в Кардифе (Англия) Э. Рэджа:

1) Семи исследований его под заглавием: Studies in the decomposition of timber under industrial conditions, помещенных в разделе Transactions a. communications журнала „Journal of the Society of Chemical Industry Chemistry a. Industry“ в №№ 36 и 51—1933 г. и в №№ 3, 6, 17, 28—1934 г.

2) Статьи его под заглавием „Christmas trees a. others“ в журнале „Chemistry a. Industry“ № 2—1934 г. стр. 33—35.

3) Статьи того же автора под заглавием „An inquiry into the mechanism of decay in wood“ в разделе Transactions a. Communications журнала „Chemistry a. Industry“ № 36—1934 г. стр. 282—288 т.

4) Письма в редакцию директора лесного исследовательского института в Принс Рисборо в Англии, помещенного в № 22—1934 г. журнала „Chemistry a. Industry“ на стр. 493.

Согласно весьма распространенному взгляду, — говорит Рэдж, — гниение древесины всегда полностью или в значительной мере зависит от нападения на нее микроорганизмов



и стало быть от наличия условий их развития: достаточной температуры, известного содержания влаги и небольшого запаса воздуха (34—36—282 т.). Однако уже давно было обращено внимание на большое значение в деле развития гнили (в применяемой на практике деловой древесине) присутствия известных неорганических веществ. Издавна отмечалось в теории и практической жизни, что „щелочи“ вредно влияют на древесину, что „древесина, покрытая известковой штукатуркой, быстро загнивает“ (Pfeil, 1859 г.). „Древесина лучше всего сохраняется в жирной глине; на втором месте стоит насыщенный влагой песок, затем следует сухой песок и наконец наиболее вредно на сохранности древесины отражается постоянное соприкосновение с ней песка, пропитанного известью“.

Однако странно, что эти вполне обоснованные и часто повторявшиеся в ряде теоретических и прикладных работ наблюдения на деле до настоящего времени не привлекли к себе того внимания, которого они заслуживают.

Реджем и предпринят был целый ряд исследований явления гнили в древесине, использованной в промышленности и в хозяйстве, с целью „установить те факторы, которые определяют появление гнили в древесной ткани в условиях, в которых биохимическое воздействие грибов, бактерий и живых организмов может считаться играющим второстепенную роль, не имеющим почти никакого значения, или где такое воздействие совершенно отсутствует“ (33—36—283 т.).

Автор на ряде разнообразных образцов анализирует явление гнили в древесине с точки зрения в первую очередь неорганических факторов. В этих исследованиях он касается как гнили мокрой, так и гнили сухой, отличающихся друг от друга тем, что в то время как мокрая гниль сопровождается местами насыщения влагой волокон, сухая гниль имеет место, когда древесина наощупь сухая (34—6—40 т.).

Особенно ценно, что в виду большого количества бывших в распоряжении Реджа разнообразных образцов ему удалось провести наблюдения самых начальных стадий загнивания, когда картина зарождения и развития гнили еще не затуманена и не скрыта последующими приходящими процессами, а также вторжением грибов и микроорганизмов (34—6—38 т.).

Ценно также то, что Редж, пожалуй, впервые попытался провести детальное исследование процессов, сопровождающих сухую гниль с химической точки зрения, между тем как до него с этой точки зрения подходили лишь к мокрой гнили, а сухую гниль рассматривали и исследовали исключительно как явление биологическое (36—6—38 т.).

В первую очередь Редж устанавливает сравнительную зольность гнилой и здоровой древесины той же породы и основные компоненты золы.

Получается следующее сопоставление (при нормальном содержании в древесине золы от 0,2% до 0,5% (см. таблицу).

Древесина	% золы в древесине		Главные составные золы древесины	
	здоровой	гнилой	здоровой	гнилой
Nectandra Rodioei . . . . .	0,2	2,0		ок. кальция
Питч-пайн свая . . . . .	0,25	1,75		ок. кремния, алюминия и кальция
Питч-пайн стенная обшивка . . . . .	2,3	—	хл.натрий	
Мокрая гниль:				
дуб . . . . .	0,4	1,6		
вяз . . . . .	0,4	2,2		
каштан . . . . .	0,4	2,0		
береза . . . . .	0,6	3,4		
Сухая гниль:				
Ia . . . . .	0,35	1,7		ок. кальция
Ib . . . . .	1,40	—	ок. цинка	
II . . . . .	0,35	1,5		ок. кальция
Опалубка для бетона	0,4	1,2		ок. кальция
Свая мягкой породы	0,3	1,7		

Согласно данным этой таблицы можно считать обоснованными, что 1) наличие в древесине гнили связано с повышен-

<sup>1</sup> В ссылках первая цифра обозначает год, вторая—номер журнала, а третья—страницу; все эти данные касаются журнала Chemistry Industry.

ным содержанием в ней золы и стало быть минеральных веществ, перешедших к месту образования гнили извне (или из других частей древесины), так как иначе образование в столь увеличенных против нормы количествах золы никак не может быть объяснено, и что 2) существует постоянная связь между наличием в древесине гнили и содержанием в ней окиси кальция (CaO), причем содержание это всегда много выше, чем в здоровой свежей древесине (например в процентах к сухой древесине—в Nectandra Rodioei 0,95% против 0,004%—33—36—285 т.; в питч-пайне 0,35% против 0,05%—34—3—23 т.).

Обычный же путь проникновения в древесину этого добавочного кальция, как показали наблюдения, таков: древесина из почвы, которая ее окружает, из штукатурки, которой она облицована, из бетона, который она несет как опалубка, воспринимает CaO в составе бикарбоната кальция, образующегося по всей вероятности в результате воздействия насыщенной CO<sub>2</sub> воды на содержащуюся в примыкающей к древесине среде известь (34—2—37).

При этом необходимо отметить, что образование гнили как правило связано с проникновением в древесину именно кальция и притом кальция в виде бикарбоната.

Установлено было, что присутствие таких солей, как хлорные и сернистые, не сопровождается загниванием древесины, а свойство вызывать гниль присуще именно такому слабокислому соединению, как раствор бикарбоната кальция (34—2—34). Не вызывают также образования гнили и другие неорганические вещества кроме кальция, хотя бы они содержались в среде, окружающей древесину в гораздо большей пропорции, чем кальций, и даже проникали и в самую древесину в количестве, большем, чем он. Таков в первую очередь алюминий. По отдельным примерам (столб из питч-пайна (P<sub>2</sub>—34—3—23 т.) можно было бы предполагать, что ненормально высокий процент алюминия в древесине (наряду с повышенным содержанием CaO) связан с образованием в ней гнили, но достаточно ознакомиться с результатами наблюдений Реджа над различным действием на деревянную опалубку бетонов: а) с содержанием портланд-цемента (средняя композиция—SiO<sub>2</sub>—23%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—7%, CaO—47%) с обычно высвобождающейся при схватывании свободной известью и б) с содержанием так называемого алюмоцемента SiO<sub>2</sub>—6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—38%, CaO—47% с обычно высвобождающейся окисью алюминия и отсутствием свободной извести (34—17—125 т.), чтобы отвергнуть предположение об аналогичном с кальцием действии алюминия.

Дело в том, что согласно наблюдениям Реджа, аналогичная опалубка при одних и тех же условиях (использование для опалубки бетона, не менее 50 раз, постоянное чередование увлажнения и высыхания), примененная к бетону а, загнивает, а при использовании с бетоном б, остается совершенно нетронутой гнилью.

То обстоятельство, что кальций при наличии в древесине гнили воспринимается древесными тканями в виде бикарбоната, делает безусловно необходимым для осуществления этого процесса избыток воды и присутствие двуокиси углерода (CO<sub>2</sub>). Избыток воды является также фактором решающего значения для поддержания свободного движения ионов внутри древесины.

Дело в том, что древесина является коллоидом и ее природа меняется при определенном (критическом) содержании влаги. В соответствующих условиях древесина воспринимает влагу, и при указанном „критическом“ сравнительно низком содержании ее становится подходящей средой для свободного движения ионов. Если в непосредственном соприкосновении с древесиной или внутри ее находится кальций, то ионы его в указанном случае смогут передвигаться внутрь древесной ткани.

Насколько влажность древесины сказывается на электропроводности ее, на понижении ее электрического сопротивления и, стало быть, сопротивлению прохождению водных растворов, видно из следующей таблицы, составленной для измерения влажности древесины с помощью электроприборов.

Срез вяза	
% влажности	Сопротивление в омах × 10 <sup>6</sup>
абс.-сух. древес.	+ 240
1,7	240
6,0	48
10,0	48
13,5	3,9
14,8	1,7
27,0	0,2
32,0	0,11

(34—36—284 т.).



Такова аргументация Рэджа для объяснения роли воды в процессе образования гнили. Это положение Рэджа подтверждается таким примером: в то время как свая из *Nectandra Rodloli*, отличающаяся исключительно высокой крепостью, превышающей крепость почти всех остальных древесных пород, усиленно абсорбировала  $\text{CaO}$  до содержания 0,98% от веса сухой древесины из почвы (с содержанием  $\text{CaCO}_3$  около 5%), в которой она находилась в течение около 40 лет, и загнила, свая из сравнительно слабого питч-пайна, заложённая в фундамент из портланд-цемента, с значительным процентом  $\text{CaO}$  (около 64%) (33—36—284 т.) и также простоявшая в нем около 40 лет, содержала  $\text{CaO}$  в отношении веса сухой древесины лишь 0,072% и совершенно не была затронута гнилью (34—2—23).

Объясняются эти явления тем, что, в то время как первая свая находилась в условиях постоянного проникновения влаги, вторая была полностью ограждена цементным кожухом от соприкосновения с почвой, от влияния непогоды и от проникновения воды, так что и спустя 40 лет оставалась абсолютно сухой.

Рэдж однако отмечает, что, как им установлено, процесс гниения древесины, зависящий от инфильтрации ионов, не имеет места, когда влага присутствует лишь в виде пара.

Для свободного продвижения неорганических веществ в древесину влага должна поглощаться ею из окружающей среды в конденсированном виде.

Положение это Рэдж между прочим доказал рядом наблюдений над гнилью в телеграфных столбах (34—28—208 т.), в которых гниль обычно образуется с той стороны, где столб особенно часто подвергается воздействию дождя. Эти наблюдения над гнилью в телеграфных столбах дали еще ценный материал для доказательства того положения, что концентрация в определенных участках древесины  $\text{CaO}$ , сопровождаемая гнилью, в результате присутствия достаточного количества влаги для миграции  $\text{CaO}$  может происходить и за счет  $\text{CaO}$ , содержащегося в самой древесине без всякого поглощения его извне. Это особенно ясно при концентрации  $\text{CaO}$ , и появление гнили в тех частях телеграфных столбов, которые находятся на большой высоте над землей, подтверждено Рэджем путем анализа ряда проб взятых из соответствующих частей телеграфных столбов при помощи высверливания.

Попутно следует отметить сделанные также в отношении телеграфных столбов интересные наблюдения о симметричности образования гнили, что проявилось образованием в результате гниения концентрических по торцу столба трещин с белым налетом, содержащим кальций, причем расстояние между этими трещинами с известной правильностью увеличивается по мере уменьшения диаметра (34—2—35), представляя подобие явления Лизеганга, но в обратном направлении.

Интересно еще связанное с избытком влаги в древесине и увлечением ею в своем передвижении неорганических веществ, в том числе  $\text{CaO}$ , объяснение Рэджа, почему разведение древесины в деревянных зарытых в землю столбах обычно имеет место в участке соприкосновения столбов с поверхностью почвы. Дело в том, — говорит Рэдж, — что концентрация ионов особо повышена в той части поверхности дерева, где имеет место свободное испарение влаги и ниже которого это испарение задержано. Здесь сосредоточиваются и ионы кальция, и концентрация эта сопровождается усиленным образованием гнили.

Приведя указанное весьма полное обоснование правильности своей точки зрения на процесса гнили в древесине, рассматриваемый им в основном как результат концентрации  $\text{CaO}$  в отдельных участках ее, Рэдж все же считает нужным коснуться господствующей теории, «которая, — говорит он, — за последнее время, хотя и признает необходимость повышенного наличия влаги для развития и сухой гнили (мокрую гниль давно рассматривают как химический процесс изменения древесины, требующий для своего осуществления наличия влаги), однако объясняет это требование тем, что при содержании в древесине влаги в количестве (значительно) меньшем 20—25% от сухого веса древесины не могут существовать грибки, деятельность которых, по мнению господствующей теории, и вызывает образование сухой гнили».

Рэдж не ограничивается замечанием, что «трудно понять логику этой связи между критическим содержанием влаги и развитием или отсутствием развития грибных спор, если повреждение дерева гнилью рассматривать исключительно как биологическое воздействие микроорганизмов на ткани древесины» (34—6—33 т.) и указанием, что «основные компоненты древесины по господствующему мнению нелегко ассимилируются грибами, причем таковые в первую очередь удаляют легко гидролизуемые фракции древесины, например маннан, а за-

тем лишь нападают на целлюлозу, которая превращается в глюкозу (34—6—33 т.)».

Благодаря обилию и разнообразию собранного им материала, Рэджу удается на образцах, взятых из случайно сломанного во время бури телеграфного столба, без видимых признаков гнили, доказать, что, несмотря на пропитку этого столба креозотом, в нем по направлению изнутри к наружным слоям нарастает содержание золы и  $\text{CaO}$ , т. е. что еще при полном отсутствии (зарождения) грибов уже идет химический процесс, сопровождаемый в дальнейшем гнилью.

В связи с этим Рэдж говорит: «Возможно воссоздать следующую картину последовательного разрушения древесины гнилью. Фактором наибольшего значения является наличие влаги в количестве, достаточном для поддержания свободного движения ионов внутри древесной субстанции. При наличии этого условия имеющиеся неорганические компоненты перемещаются к зонам высокой концентрации; эти слои с высоким неорганическим содержанием концентрируются с годовыми кольцами и создают участки с пониженной поперечной крепостью, по всей вероятности в результате образования соединений целлюлозы и продуктов деградации ее — например с кальцием; следующая стадия разрушения телеграфных столбов связана со сложным рядом изменений, заканчивающихся нападением микроорганизмов и в результате приводящих к полной гнили».

Пропитка креозотом в состоянии лишь отсрочить деятельность микроорганизмов в силу антисептического действия креозота, но на первоначальное передвижение ионов это свойство креозота никакого влияния не оказывает, и активность креозота в отношении предупреждения передвижения ионов целиком зависит от того, насколько креозот в состоянии закрывать поры древесины (34—28—210 т.).

Необходимо отметить еще одно наблюдение Рэджа, как будто подтверждающее правильность его мнения относительно отсутствия неперемещаемости грибов. При анализе начальной гнили и деятельности грибов. При анализе начальной гнили в столбах и сваях из питч-пайна, Рэджем установлено, что при отсутствии определенных признаков распространенного окисления фракции целлюлозы, т. е. при наличии анаэробных условий начальная гниль все же имеет место (34—3—24 т.).

Между тем, согласно общему мнению, для развития грибов непременно требуется хотя бы небольшой запас воздуха (34—36—282 т.). (Окончание следует)

## Выработка изоляционных строительных плит из древесины

Из „Wochenblatt für Papier - Fabrikation“ 1934 г. 3/IV, № 14 стр. 41 —

Выработка изоляционных строительных плит из древесины хотя и получила за последние годы широкое развитие в Америке и Европе, однако является производством новым, и указания о наиболее целесообразных методах работы в литературе сравнительно редки. Поэтому интерес представляют следующие данные из практики, касающиеся выработки массы для строительных плит.

Общепринятым является мнение, что волокна для выработки строительных плит должны быть по возможности более грубые. Положение это правильно, но до известных пределов, определяемых способностью волокон связываться друг с другом. Из одних грубых волокон не может быть получена стойкая изоляционная плита; необходимо еще присутствие более мелких волокон — наполнителей. Поэтому важно, каким путем производится превращение древесины в волокнистую массу.

Наиболее распространенным для этого способом является размол древесины на дефибрере. При этом масса для изоляционных плит может и не подвергаться сортировке, а также рафинированию. В этом случае особенно важно, чтобы характер зернистости камня был подобран в полном соответствии с качеством древесины. Разные результаты дает обработка на грубозернистом и очень твердом камне древесины сухой и древесины свежесрубленной; не безразлично также, какая древесная порода подвергается обработке, например ель или сосна, получившие наибольшее распространение в качестве сырья для изоплит; сосна тверже и выдерживает поэтому более резкую обработку. Однако режим обработки зависит не от одной только структуры камня; он определяется еще и давлением камня на древесину и тем, ведется ли дефибрирование холодным или горячим способом. Поэтому возможно получить вполне удовлетворительную массу и на грубозернистом и твердом камне и при слабой древесине



путем соответственного снижения степени прижима древесины к камню при дефибрировании.

Еще на одно явление при дефибрировании должно быть обращено особое внимание, а именно: насечка, имеющая целью увеличение производительности дефибрирования, не должна приводить к увеличению количества массы за счет снижения ее качества, чего можно при новой насечке избежать путем снижения давления на камень.

Что касается практического способа определения, насколько данная древесная масса подходит для выработки из нее изоляционных плит, то опытному дефибрищику достаточно взять в руку немного древесной массы со сгустителя и выжать ее, и он на-ощупь сразу определит качество массы; если в руке остается губчатая масса, значит, она слишком тоща и не годится ни на картон, ни на изоплиты; если же в руке остается компактная масса, не стремящаяся вновь подняться, значит, масса эта вполне подходит для выработки изоплит, даже если в ней содержатся большие щепки.

Другим, однако более дорогим процессом превращения древесины в волокнистую массу для выработки изоплит, является способ Раш-Кирхнера. По этому способу получается только бурая масса, но так как цвет для изоплит не имеет значения, то нет препятствий к использованию в них такой массы. Целесообразно однако применять ее лишь в соединении с древесной массой, полученной путем дефибрирования. Способ Раш-Кирхнера состоит в том, что древесину парят, причем она становится бурой; затем ее рубят в щепу и обрабатывают на бегуне.

Для придания строительным плитам водостойкости целесообразно использовать ролл; в ролле достигается интенсивное смешивание химикатов с массой и легче всего произвести полное осаждение клеящих веществ на волокне. Путем соответствующей обработки в ролле возможно исправить и не особенно подходящую для выработки изоляционных плит массу. Обработка массы в ролле важна еще и потому, что в нем достигается равномерность ее консистенции, что важно для возможности выработки плит одинаковой толщины. Проклейка ведется с использованием, как обычно в бумажном производстве, гарпунного клея. Целесообразно прибавлять некоторое количество жидкого стекла, что ведет к усилению жесткости плит. Сернокислый глинозем должен даваться в достаточных количествах.

### Аннотации и рефераты иностранных патентов и статей

Покрытие дерева. К. А. Гельмерс. Герм. патент № 584253, 16/IX 1933 г.

Свежеприготовленная фанера покрывается водным раствором, содержащим ацетат целлюлозы, хромовые квасцы, желатин и глицерин.

Применение фурфурола в качестве растворителя для приготовления смазочных масел. Р. Мэйли, Б. Мак-Карти и К. Гросс („Oil and Gas Journal“ 32, № 23, 78, 79, 81, 82, 1933 г.).

Даны свойства фурфурола, схема технологического процесса производства масла и данные испытания различных масел.

Древесноволокнистые плиты для изоляции дощатых стен, их производство, свойства и применение. Ивар Лундбек („Tek. Tid. Uppf. S. Kemi“, 62, 73—80, 1933 г.).

В Швеции производится новый тип материала для облицовки стен — „тритекс“. Описаны испытания его физических свойств и гигроскопичности. Он является огнестойким и производится различной плотности. Другой материал „стартекс“ состоит из 1 листа „тритекс“ между двумя листами фанеры. Эти плиты с твердой наружной поверхностью и пористой внутренней изоляцией успешно применяются для изготовления дверей.

Практические испытания химической защиты дерева от огня. Л. Мец и Р. Шлегель („Gasschutz und Luftschutz“ 3, 1933 г. 296—299).

Описаны методы испытания эффективности химической обработки дерева в целях придания ему огнестойкости.

Прочность столбов в результате консервирующей обработки. Д. Картер, К. Барр и Дж. Вудс („Arkansas Agricultural Experimental Station Bulletin“ 287, 3—16, 1933 г.).

Сосновые столбы, обработанные креозотом под давлением, оказались совершенно здоровыми через 10 лет. Гальванизированные стальные столбы также не показывали признаков коррозии, окрашенные же стальные столбы подвергались коррозии. Домашняя (кустарная) обработка креозотом дает столбам добавочных 4 года жизни. Около 50% таких столбов оказались здоровыми через 10 лет. Обработка хлористым цинком оказалась эффективной и может быть произведена в кустарной обстановке. Цилиндровое масло обещает быть хорошим консервирующим средством. Наилучшие результаты получились при короткой обработке маслом и при пониженных температурах. Соединения меди показали высокую токсичность для древесных грибов. Молотая сера также придавала дереву способность сопротивляться гниению.

Консервирование дерева. Е. Латроп и Ф. Ирвайн (патент США № 1935196 от 14/XI 1933 г.).

В качестве пропиточного материала применен коллоидный комплекс, содержащий  $Fe(OH)_3$  и  $H_3AsO_4$ .

Обработка дерева, предохраняющая от растрескивания. Ц. Сивен (патент США № 1936439 от 21/XI 1933 г.).

В дереве проделывают каналы, которые после просушки пропитывают креозотом под давлением и при высокой температуре. Затем концы каналов закупоривают.

Древесный газ, его свойства и использование в стекольной промышленности. Эрнст Мок (Glashütte, 63, 405—406, 419—420, 1933 г.).

Автор подробно рассматривает дерево как топливо, газификацию древесины, древесный газ и его свойства. В таблицах даны анализы газа и его химический состав.

Новые методы испытания дерева на огнестойкость. Ц. Швальбе и К. Берлинг („Chem. Ztg.“ 57, 881—883, 1933 г.).

Придание дереву огнестойкости. Дж. Амброзини (франц. патент № 755121 от 20/XI 1933 г.).

Дереву сообщается огнестойкость путем обработки горячим коксовым газом или жидкостью, сконденсированной из газа при его прохождении через газопроводы.

Искусственные массы. Ф. Кох и Э. Форбер (герм. патент 588910 от 29/XI 1933 г.).

Масса изготовляется из лигнина в качестве наполнителя, причем получаемый после гидролиза лигнин обрабатывается щелочным раствором и затем смешивается с синтетической смолой или казеином в качестве связующего агента.

Строительные плиты. Акц. общество „Фибропласт“ (англ. патент № 399090 от 28/IX 1933 г.).

Более грубый волокнистый материал, отделенный от тонкой бумажной массы, идущей на производство бумаги и картона, смешивается с водой связывающими веществами, а при желани и с наполнителем и после обработки и сушки дает плиты, причем твердые плиты получают прессованием во время или после сушки. В примере приводится состав связующего вещества, состоящего 2% смолы и столько же растворимого стекла в водном растворе. Она осаждается на волокнистую массу посредством  $Al_2(SO_4)_3$ .

Искусственное дерево. Клод М. Жинтет (англ. патент № 400439 от 26/XI 1933 г.).

Тонкий сухой древесный порошок, например опилки, без добавления склеивающих веществ нагревается до температуры ниже точки разложения содержащихся в нем естественных связующих ингредиентов. Затем он подвергается сильному давлению, причем освобожденные нагреванием камеди, смолы и т. д. равномерно распространяются по массе и консолидируют ее.

Новые методы консервирования дерева. Х. Визенталь („Kunststoffe“ 23, 258—259, 1933 г.).

Дискуссионная статья с формулами.

Пропитка дерева. А. Новак (австр. патент № 135829 от 11/XII 1933 г.).

Дерево пропитывается обычными консервирующими веществами в летучем растворителе. Избыток раствора удаляется, после чего из пропиточного сосуда вытесняется воздух впускном паром растворителя, которые могут быть перенесены. Пары и избыток растворителя в дереве затем удаляются с помощью присоединяемого насоса.



Пропитка дерева. Х. Уокер (амер. патент 1948551 от 27/II 1934 г.).

Дерево пропитывается креозотом или нефтью с добавкой дифениламина и  $AsCl_3$ ; может применяться нафталин.

Производство древесной муки. К. Дзини, П. Гейман, и Х. Потгиссер („Revue general mater. plastique“ 9, 665—670, 1933 г.).

Дано описание производства древесной муки, годной для применения в производстве пластических масс.

Консервирование древесных стройматериалов. К. Мюллер („Bautenschutz“ 4, 20—24, 1933 г.).

Даны методы испытания консервирующих веществ на следующие свойства: фунгисидное действие, глубина проникновения в дерево, устойчивость. Даны также применения и стоимость солей Вольмана для консервирования дерева.

Дерево как материал для химической промышленности. А. Магарин („Revue Chim. ind.“ 42, 40—47, 1933 г.).

Опыты выщелачивания воднорастворимых веществ для консервирования дерева. Ц. Гривс („Канадский лесной бюллетень“ № 36, 1933 г. стр. 15 „Бюлл. оп. станции“ № 69, 727).

Если судить о  $ZnCl_2$  на основе определений хлора, то оказывается, что применяемые для дерева в обычных концентрациях  $ZnCl_2$  и  $NaF$  очень сходны в смысле сопротивления вы-

щелачивающему действию воды, причем ни один из них не оказывается особенно эффективным. Из определений же и цинка и хлора ясно, что хлор не оказывает такого сопротивления выщелачиванию, как  $Zn$ . Очень эффективной в смысле уменьшения количества выщелачиваемой  $ZnCl_2$  оказалась предварительная обработка выдержанного дерева сырой нефтью. Опыты показали, что  $CuSO_4$  довольно устойчив.

Особенно противостоит выщелачиванию динитрофенол.

Новый препарат для консервирования дерева—ксиламон. Л. Калашовой („Revue of applied Mycology“ 13, 138—139).

Ксиламон—смесь хлорированных углеводородов—представляет собой жидкое масло с характерным острым запахом. Он нерастворим в воде. Он применяется в количестве 1 кг на 4 м<sup>2</sup> для сухой грубой поверхности и в 2—3 раза больше для гладких поверхностей.

Новые факты о пропитке дерева. Л. Новак („Mitteilungen technischen Versuchsamtes“, Wien, 22, 64—68, 1933 г.).

Нефтесодержащие пропиточные вещества до сих пор оказались наилучшими для консервирования дерева вследствие того, что они препятствуют доступу влаги, благодаря чему разрушающие древесину бактерии и грибы не могут размножаться. Прекрасным средством является газоль ввиду его легкого и глубокого проникновения, но так как он легко испаряется и очень хорошо пристаёт к волокнам, столб должен быть покрыт слоем смолы или отбросной нефти для предохранения от испарения.

РЕДКОЛЛЕГИЯ

Издатель ГОСЛЕСТЕХИЗДАТ

Уполномоченный Главлита № В—21054

Техред В. А. Воробьев

Формат 62 × 94<sup>1</sup>/<sub>8</sub>Объем 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> печ. л. Печ. зн. в печ. л. 60 000. Тираж 2 500.

Сдано в набор 14/II 1935 г.

Подписано к печати 29/III 1935 г.

8-я типография „Мособлполиграф“, ул. Фридриха Энгельса, 46. Нар. 3058.



**ПРИБОРЕТАЙТЕ ДИАПОЗИТИВЫ**  
**НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ РАБОЧИХ,**  
**ТЕХПЕРСОНАЛА И УЧАЩИХСЯ**

Вышли в свет и могут быть высланы следующие серии диапозитивов:

№№ серии	Наименование серии	Кол-во стекла черн/цв.	Цена	№№ серии	Наименование серии	Кол-во стекла черн/цв.	Цена
<b>I. Лесозэксплуатация</b>							
1	Лесные сортименты и их стандартизация	40/2	11 50	31	Ребросклеяка шпона . . . . .	20/9	5 —
2	Ручные инструменты для валки и заготовки леса . . . . .	37/2	10 75	10	Клейка и испытание фанеры . . . . .	55/0	13 75
3	Валка и разделка леса на сортименты . . . . .	47/2	13 25	18	Обрезка, отделка и упаковка фанеры . . . . .	33/0	8 25
4	Механизация валки и раскряжовки леса . . . . .	37/2	10 75	27	Производство пожевой и пиленной фанеры	18/0	4 50
5	Однорельсовые дороги . . . . .	37/3	11 50	<b>V. Лесопиление</b>			
6	Лежневые дороги . . . . .	40/0	10 —	52	Характеристика лесопильного производ-	41/0	10 25
7	Снежно-ледяные дороги . . . . .	40/4	3 —	50	Сырьевое хозяйство лесопильного завода	75/4	21 75
8	Грунтовые дороги . . . . .	19/1	5 50	42	Основное оборудование лесопильного ам-	57/0	14 25
9	Трелевка леса . . . . .	42/4	13 50	46	Рамные тележки, обрезающие, делительные	56/0	14 —
15	Узкоколейные железные дороги на лесоза-	38/3	11 75	29	и торцевые станки . . . . .	25/0	6 25
16	Погрузочные работы . . . . .	36/3	11 25	58	Складское хозяйство на лесопильных и	47/3	14 —
20	Машины для разделки леса и корчевки	42/0	10 50	<b>VI. Мебельное производство</b>			
26	Подготовка леса к рубке . . . . .	31/0	7 75	11	Гнутье дерева . . . . .	30/0	7 50
25	Использование отходов на лесозаготовках .	37/2	10 75	10	Лицевая отделка дерева . . . . .	57/1	15 —
<b>II. Лесосплав</b>							
36	Простейшие виды заграждений . . . . .	26/0	6 50	12	Конструкция мебели . . . . .	46/1	12 25
40	Запаны . . . . .	24/0	6 —	<b>VII. Бумажно-целлюлозная промышлен-</b>			
48	Сгон древесины . . . . .	16/0	4 —	<b>ность</b>			
43	Плотовый и транзитный сплав . . . . .	51/0	12 75	67	Первичное сырье для производства бумаги	43/0	10 75
35	Лесосплавные лотки . . . . .	21/0	5 25	70	Подготовка древесины как сырья для про-	38/4	12 50
51	Такелаж ч. I . . . . .	34/0	8 50	60	изводства полуфабриката, ч. I . . . . .	24/0	6 —
53	Такелаж ч. II. Механизация сплотки и	35/0	8 75	74	Разделка и окорка древесины (подготовка	70/5	21 25
41	сортировки . . . . .	20/0	5 —	64	древесины как сырья для производства	84/2	22 50
39	Захламленность и расчистка на сплавных	23/0	5 75	72	полуфабриката, ч. II) . . . . .	51/0	12 75
44	реках . . . . .	24/0	6 —	75	Производство древесной массы . . . . .	41/0	10 25
47	Выправительные работы на сплавных ре-	23/0	5 75	71	” сульфитной целлюлозы . . . . .	67/4	19 75
37	ках . . . . .	17/0	4 25	56	” тряпичной полумассы . . . . .	40/0	10 —
<b>III. Лесохимия</b>							
14	Подсочка . . . . .	79/6	24 25	57	” соломенной массы . . . . .	41/0	10 25
73	Переработка живицы на периодически дей-	32/9	9 50	68	Подготовка бумажной массы . . . . .	52/5	16 75
26	ствующих установках . . . . .	30/0	7 50	34	Отлив бумаги, ч. I . . . . .	13/0	3 25
30	Переработка живицы на непрерывно дей-	41/1	11 —	69	” ч. II . . . . .	39/0	9 75
62	ствующих установках . . . . .	34/0	8 50	63	Отделка бумаги . . . . .	46/0	11 50
66	Переработка соснового и пиевого осмола	28/2	8 50	55	Улавливание из сточных производствен-	46/0	11 50
<b>IV. Фанерное производство</b>							
32	Перспективы развития фанерной промыш-	11/0	2 75	65	ных вод бумажной промышленности во-	36/0	9 —
45	ленности в СССР . . . . .	27/0	6 75	17	локна . . . . .	46/0	11 50
38	Применение фанеры . . . . .	19/0	4 75	59	Отбелка полуфабрикатов . . . . .	41/4	13 25
33	Виды фанерного сырья . . . . .	15/0	3 75	21	Переработка бумажного брака и макула-	23/12	14 75
46	Разделка сырья на чураки . . . . .	16/0	4 —	54	туры . . . . .	34/2	10 —
28	Размягчение и окорка древесины . . . . .	46/2	13 —	61	Производство картона . . . . .	37/3	11 50
22	Лущение фанеры . . . . .	21/0	7 25	23	Рационализация процесса варки сульфит-	30/20	22 50
22	Сушка шпона и фанеры . . . . .	21/0	7 25	13	ной целлюлозы . . . . .	14/16	15 50
<b>VIII. Лесовыращивание</b>							
32	Перспективы развития фанерной промыш-	11/0	2 75	17	Рубки ухода в лесах . . . . .	46/0	11 50
45	ленности в СССР . . . . .	27/0	6 75	59	Анатомия и физиология древесных ра-	41/4	13 25
38	Применение фанеры . . . . .	19/0	4 75	21	стений . . . . .	23/12	14 75
33	Виды фанерного сырья . . . . .	15/0	3 75	54	Сбор, обработка и хранение лесных семян	34/2	10 —
46	Разделка сырья на чураки . . . . .	16/0	4 —	61	Питомники . . . . .	37/3	11 50
28	Размягчение и окорка древесины . . . . .	46/2	13 —	23	Посев и посадка леса . . . . .	30/20	22 50
22	Лущение фанеры . . . . .	21/0	7 25	13	Лесная энтомология . . . . .	14/16	15 50
22	Сушка шпона и фанеры . . . . .	21/0	7 25	13	Лесная фитопатология . . . . .	14/16	15 50

Диапозитивы высылаются только после получения Гослестехиздатом от заказчиков полной стоимости заказанных серий с прибавлением стоимости упаковки и пересылки. Расходы по упаковке и пересылке составляют: при заказах до 100 руб.—10% и при заказах свыше 100 руб.—5% стоимости заказанных серий.

В заказах следует указывать кроме наименования серий также и их номера

Заказы и деньги направлять: Москва, центр, Рыбный пер., 3. ГОСЛЕТЕХИЗДАТ



## Доводится до сведения

всех организаций и учреждений, что

вследствие перенумерации расчетных счетов  
**С 1-го АПРЕЛЯ 1935 года**  
вместо старого расчетн. счета № 1809/85 в МОК Госбанка  
**Госуд. Лесн. Техн. Изд-ву „Гослестехиздат“**  
присвоен **новый расчетный счет № 85007**  
в МОК Госбанка.

ГОСЛЕСТЕХИЗДАТ

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПРИЕМ ПОДПИСКИ  
на

# Л АБОНЕМЕНТНОЕ СНАБЖЕНИЕ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРОЙ

Абонементная система дает возможность всем заинтересованным организациям и лицам знакомиться с содержанием каждой вновь выходящей книги и в соответствии с потребностью обеспечить рабочих, ИТР и учащихся необходимой им литературой.

Подписка на абонементы принимается по следующим отраслевым сериям:

№ серий	НАЗВАНИЕ СЕРИЙ	Цена абонемента в руб.
1	Лесное хозяйство . . . . .	150
2	Лесозаготовка . . . . .	200
3	Сплав . . . . .	150
4	Механическая обработка дерева * . . . . .	200
5	Лесохимия . . . . .	75
6	Целлюлоза и бумага . . . . .	75
Стоимость всех серий . . . . .		850

\* По желанию заказчиков разделы, входящие в серию „Механическая обработка дерева“, могут быть выделены в отдельные подсерии:

4а) Фанерное и мебельное производство . . . . .	75
4б) Лесопиление и деревообработка . . . . .	175

### Что дает выписка литературы по абонементу

Каждому абоненту Гослестехиздат высылает в течение 1935 года по 1 экз. всех выходящих изданий соответственно тематике заказанной им серии. Абонент на основании книг, получаемых по абонементу, может дать Гослестехиздату дополнительный заказ на нужное ему количество экземпляров каждого названия. Заказы выполняются наложенным платежом. По каждой серии абонементов вводится броня книг для удовлетворения повторных заказов.

### Условия подписки на абонементное снабжение литературой

Подписка на абонемент считается оформленной при получении Издательством всей суммы стоимости абонемента. Стоимость упаковки и пересылки книг относится за счет Издательства.

При получении денежных переводов или заказов, принятых через уполномоченных, Издательство посылает каждому заказчику подтверждение в получении денег и сообщает ему номер его абонемента.

Внесенная абонементная плата погашается путем высылки абоненту каждой вновь выходящей книги по избранной им серии.

**НОВЫМ АБОНЕНТАМ ВЫСЫЛАЮТСЯ ВСЕ КНИГИ,  
ВЫШЕДШИЕ ИЗ ПЕЧАТИ С 1 ЯНВАРЯ 1935 года**

Книги по дополнительным заказам высылаются наложенным платежом и в погашение абонементной платы не входят. В целях облегчения абоненту учета поступающих по абонементу книг каждая отправка будет сопровождаться накладной с указанием номера абонемента, стоимости высланных книг и остатка от абонементного взноса. При всякой переписке заказчик обязательно должен сослаться на номер своего абонемента.

Подписку на абонементы и деньги направлять в ближайшее отделение Гослестехиздата: МОСКВА, 12, Рыбный пер., дом 3, Гослестехиздат, расчетный счет № 85007 в Московской областной конторе Госбанка. ЛЕНИНГРАД, Проспект 25 Октября, дом 5, Гослестехиздат, расчетный счет № 186 85 в центральном отделении Госбанка.

БЕЛАРУСКИ  
ТЭХНАЛАГІЧНЫ ІНСТЫТУТ  
Імя С. М. КІРАВА  
БІБЛІЯТЭКА



# **В**ЫПИСЫВАЙТЕ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ

на **1935** ГОД

ТЕХНИКО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ

ПЛАНОВО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ

ЖУРНАЛ

# ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

---

ОРГАН ГЛАВНОГО УПРАВЛЕНИЯ  
ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ „ГЛАВЛЕСХИМ“

---

ЖУРНАЛ

**ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

**борется** за выполнение промфинплана заводов, предприятий и подсобных промыслов лесохимической промышленности и рассчитан на членов ИТС, инженеров, техников, хозяйственников, экономистов, плановиков, преподавателей и студентов вузов, а также на производственный актив предприятий и промыслов лесохимической промышленности.

---

---

**ПОДПИСНАЯ  
ЦЕНА:**

Год . . . 15 рублей  
полгода 7 руб. 50 к.

**ПОДПИСКА  
ПРИНИМАЕТСЯ:**

Гослестехиздатом,  
Москва, Рыбный пер., 3  
(тел. 1-28-41), общественными организаторами подписки на предприятиях и повсюду на почте.

ЖУРНАЛ

**ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

**освещает** жизнь заводов лесохимии, подсобных промыслов и борьбу их за промфинплан; технико-экономические результаты; проектирование и строительство новых предприятий и подсобку; ацетометиловое производство; канифольно-скипидарное и канифольно-экстракционное производство; газификацию древесины; гидролиз древесины, пластификацию древесины и использование отходов; строительство новых предприятий; работу научно-исследовательских институтов; критику и библиографию.

---

---



Цена 1 руб. 25 коп.

**ПОДПИСЫВАЙТЕСЬ**

**ЕОБ на 1935 год**  
**ТЕХНИЧЕСКИЕ**  
**ГОСЛЕСТЕХИЗДАТА**

**ЛЕСНАЯ**  
**ИНДУСТРИЯ**

Ежемесячный журнал Наркомлеса и ВОЗОТ лесной промышленности

Ежемесячный журнал Наркомлеса и ВОЗОТ лесной промышленности в области организации всех отраслей лесной промышленности. Журнал разрабатывает научно-теоретические проблемы и планирования в лесной промышленности и ведет решительную борьбу в этой области как в теории, так и на практике. Планирование и экономика лесной промышленности. II: Капитальное строительство и освоение. III: Организация и экономика лесного хозяйства. IV: Труд и кадры. V: Лесной экспорт. VI: Район. проблемы. VII: Критика и библиогр. Подписная плата: год — 21 руб., полгода — 10 руб. 50 коп.

**ЛЕСНОЕ ХОЗЯЙСТВО**  
**И ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ**

Ежемесячный руководящий журнал Наркомлеса в области механизации, рационализации и организации лесозаготовок и сплава

Журнал освещает следующие вопросы: I. Механизация лесозаготовок. II. Механизация сухопутного транспорта. III. Механизация погрузочно-разгрузочных работ. IV. Подсочка. V. Механизация сплавных работ. VI. Лесное хозяйство. VII. Обмен опытом. VIII. Обзор литературы. Критика и библиография.

Подписная плата: год — 21 руб., полгода — 10 руб. 50 коп.

**ЛЕСОРУБ**  
**И СПЛАВЩИК**

Ежемесячный массовый технический журнал Наркомлеса, ЦК профсоюза и ВОЗОТ леса и сплава. Журнал борется за техпромфинплан и освоение лесорубами и сплавщиками механизмов на лесозаготовках и сплаве

Расчитан на средний и младший технический персонал, на все категории квалифицированных рабочих, занятых на лесозаготовках и сплаве, а также на руководящих и оперативных работников профсоюза леса и сплава. Основные отделы: I. Производство. II. Овладение техникой. III. Труд и кадры. IV. Работа профсоюзных организаций. V. Культурно-бытовое обслуживание. VI. Обмен производственным опытом. VII. Критика и библиография. VIII. Консультации. Подписная плата: год — 6 руб., полгода — 3 руб.

**БУМАЖНАЯ**  
**ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

Единственный в СССР ежемесячный руководящий научно-технический и производственно-экономический журнал в области бумажно-целлюлозной промышленности. Подписная плата: год — 18 руб., полгода — 9 руб.

Журнал рассчитан на хозяйственников, экономистов, инженеров, техников, студентов и актив производственной общественности бумажной промышленности.

**ДЕРЕВООБРАБОТКА**

Ежемесячный массовый технический журнал Наркомлеса и ВОЗОТ деревообрабатывающей промышленности. Журнал рассчитан на младший технический персонал и квалифицированных рабочих всех отраслей деревообрабатывающей промышленности, а также на средний заводской административно-технический персонал. Подписная плата: год — 6 руб., полгода — 3 руб.

Журнал посвящен исключительно деревообрабатывающей промышленности, в частности лесопилению, столярно-механическому и фанерному производству; уделяет особое внимание комбинированной промышленности и специальным видам механической обработки дерева и облагораживания древесины.

**Механическая**  
**Обработка**  
**Древесины**

Ежемесячный производственно-технический журнал, рассчитанный на руководящий инженерно-технический персонал деревообрабатывающей промышленности. Задачи журнала: освещение и постановка научно-исследовательских вопросов, научно-технических проблем различными отраслями деревообработки, непосредственно связанных с освещением производства. Подписная плата: год — 15 руб., полгода — 7 руб. 50 коп.

ОТДЕЛЫ ЖУРНАЛА: технико-экономический, научно-технический, рационализация и обмен опытом, новости техники, критика и библиография, хроника.

**ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ**  
**ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

Ежемесячный технико-производственный и плано-экономический журнал лесохимической промышленности. Журнал освещает следующие вопросы: подсочка, ацетометиловое, канифольно-терпентиновое и канифольно-экстракционное производства, гидролиз, пластификация и газификация древесины, борьба за промфинплан заводов, их предприятий и подсочных промыслов, строительство новых предприятий, научно-исследовательская работа и др. Подписная плата: год — 15 руб., полгода — 7 руб. 50 коп.

**ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ:** Гослестехиздатом, Москва, центр, Рыбный пер., 3, пом. 64, тел. 1-28-41, общественными организаторами на предприятиях и повсюду на почте