

05
5098

Григорьев

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ЛЕСНОЕ
ТЕХНИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

1936 11

ЛЕСОХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

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

ГОД ИЗДАНИЯ V

РЕДАКЦИЯ: МОСКВА, Рыбный, 3, тел. 1-28-41

ГОД ИЗДАНИЯ V

№ 11 (47)

НОЯБРЬ

1936

Содержание

	Стр.		Стр.
Передовая—Боевая задача всей лесохимии	1	ПО ЗАВОДАМ	
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ		П. С. Васильев и В. Кропотоз—Освоение проектной	
В. П. Сумароков—О переработке жидких дистиллятов		мощности барабанных сушилок для уксуснокис-	
сухой перегонки дерева по методу Брюстера-		лого кальция на Ижевском лесохимическом	26
Бэджера на Ашинском лесохимическом комби-			
нате. Сообщение III	4	ПЕРЕВОДЫ И РЕФЕРАТЫ	
Г. А. Рудаков и Г. А. Артамонов—О составе русского		В. С. —Современное состояние техники и экономики	
товарного осмольного скипидара из <i>Pinus silvestris</i>	11	промышленности сухой перегонки дерева	28
А. С. Казанский—Биохимическое разложение лигно-		В. С. —К познанию первичных смоляных кислот	30
сульфоновых кислот сульфитного щелока	16	Р. Л. —Воспламеняемость древесины	30
Н. Я. Солечник—Окисление лигнина (окончание)	20	СПРАВОЧНЫЙ ОТДЕЛ	30
С. А. Авербух и К. Жигач—К вопросу о физико-хими-			
ческих свойствах сульфитных щелоков и лигно-	23		
сульфоновых кислот (окончание)			

Боевая задача всей лесохимии

Добыча живицы по праву должна быть отнесена к числу отраслей народного хозяйства, заново созданных в нашей стране только после Великой пролетарской революции. С величайшим пренебрежением относились к живице не только доморощенные лесопромышленники старой России, но и буржуазные «теоретики» капиталистической экономики лесного хозяйства. Лесные богатства эксплуатировались хищнически. Дешевая, почти даровая рабочая сила была настолько доступным и щедрым источником грабительских прибылей, что лесопромышленники могли не задумываться над такой «мелочью», как подсочка. Голоса отдельных защитников подсочного промысла тонули в том пренебрежении, которым окружали терпентинное дело старые лесопромышленники.

Им было и невдомек, что степень производства и потребления продуктов канифольной промышленности, основанной целиком на живичном сырье, является в то же время одним из показателей степени культурности страны, поскольку основные каналы потребления канифоли — это жировая и бумажная промышленность.

И только пролетариат, подлинный и единствен-

ный хозяин производительных сил страны, сумел поставить все лесные богатства, в том числе и добычу живицы, на службу народному хозяйству, социалистическому строительству. Вот уже 12 лет, как в Советском союзе существуют подсочные промысла. За этот срок они шагнули вперед действительно гигантскими шагами. Не далее как в 1924 г. было добыто всего только 138 т живицы. Через три года (в 1927 г.) эта цифра увеличилась в 11 раз (1 728 т), а к концу первой пятилетки добыто 56 тыс. т. Однако в настоящее время близок к удвоению и этот показатель. Итоги подсочного сезона 1936 г. не подведены, но можно с уверенностью сказать, что они вплотную подойдут к 100 тыс. т. Другими словами, Советский союз по добыче живицы уверенно выходит на одно из первых мест в мире, следуя тотчас же после США и Франции. Это — крупнейшее достижение, и значение его трудно переоценить. Но оно не дает лесохимикам ни малейшего права на зазнайство и самоуспокоенность. Суть в том, что в добыче живицы таится целый ряд нерешенных задач. На их-то осуществлении и нужно сосредоточить сейчас все уси-

БЕЛАРУСКІ
ТЭХНАЛАГІЧНЫ ІНСТЫТУТ
Імя С. М. КІРАВА
БІБЛІЯТЭКА

лия, всю творческую мысль, работающую в области подсочки.

В начале будущего года соберется всесоюзная отраслевая конференция подсочников. Созыв конференции проводится в осуществление решений пленума Центрального комитета ВКП(б), состоявшегося между 21 и 25 декабря минувшего года. Непосредственная задача конференции заключается в том, чтобы пересмотреть в сторону некоторого повышения нормы выработки. Наряду с этим конференция должна будет сосредоточиться на практическом разрешении вопроса, поставленного пленумом ЦК партии перед всей лесохимией, — об увеличении выхода продукции.

Содержание поставленных задач подчеркивает значение предстоящей конференции и делает роль ее во всестороннем подъеме работы по добыче живицы особо серьезной и ответственной. Суть в том, что быстрое развитие подсочных промыслов, шедшее до последнего времени действительно высокими темпами, ни на одну минуту не снимает с порядка дня вопроса о том, что нынешний объем добычи живицы уже не удовлетворяет растущих нужд народного хозяйства в ней. Стахановское движение, развернувшееся и в канифольно-скипидарной промышленности, предъявляет свои совершенно законные требования на новые и новые массы живичного сырья. Речь следовательно идет о том, чтобы как можно полнее использовать внутренние ресурсы подсочки. А ресурсы эти буквально исчерпаемы.

Слов нет, развитие промыслов шло не только за счет роста общей добычи живицы, но, что очень важно, за счет повышения производительности каждой карры. Однако несомненно и то, что мы добились бы несравненно больших успехов, если бы укрепили промысла организационно, создали бы на них постоянные кадры, сделали бы техническое руководство работами достаточно квалифицированным, наконец расширили бы опытно-экспериментальную базу этой, по сути, новой отрасли народного хозяйства. Нет нужды доказывать, что на каждом из отмеченных участков дело обстоит далеко не благополучно. Ведь еще и до сих пор эксплуатация живичных богатств леса ведется без достаточного учета климатических и экономических особенностей каждого данного района работ. Бесспорно и то, что промысла крайне бедны опытными кадрами. Это относится как к рабочему, так и к низовому командному составу. Даже персонал инструкторов и проммастеров, да и то не всегда, обладает двух-трехмесячной курсовой подготовкой. О средних и высших командных должностях и говорить не приходится; наши втузы и техникумы их не готовят до сих пор. Лица со специальным техническим образованием, не только высшим, но хотя бы средним, на промыслах как правило нет. Явно не поспевает за растущими требованиями страны к добыче живицы и наша научно-исследовательская мысль. Ясно, что задача догнать и перегнать технически передовые капиталистические страны поставлена во весь рост и перед подсочниками, причем здесь эта задача вдвойне сложна и ответственна, ибо если у нас в СССР добыча живицы существует 10—12 лет, то например в Америке и во Франции она насчитывает столетия. Казалось бы, что в таких условиях главное и основное заключается в том, чтобы в первую оче-

редь глубоко и всесторонне изучить заграничный опыт. К сожалению в этой области сделано и делается ничтожно мало. Наконец чрезвычайно еще слаба материальная часть промыслов и раньше всего качество инструмента, нет и намека на механизацию работ. Этими вопросами, по сути, никто всерьез не занимается.

Все сказанное дает больше чем достаточно оснований к тому, чтобы отнестись критически к тем достижениям, которые получены до сих пор в подсочке. Рост, и притом очень большой, бесспорен, но можно сделать неизмеримо больше и дать стране дополнительные десятки тысяч тонн живицы и более высокого качества.

Взять хотя бы опыт стахановцев подсочки. Не единицы, а десятки людей, например по тресту Белхимлес, показали в нынешнем году действительно блестящие, подлинно стахановские образцы работы. Т.т. Голос (Туровский химлесхоз), Семоненко (Могилевский химлесхоз), Парфенович (Борисовский химлесхоз), Анастасия Хрилева (Полоцкий химлесхоз) и ряд других сумели удерживать свою выработку не в отдельные дни, а в течение всего сезона на уровне 181—195% производственного задания. Каждый из стахановцев добился не только удвоенных количественных результатов, но увенчал производительность карры в среднем на 160—180% против плановой нормы. Беда однако в том, что не было главного — повседневного распространения стахановского опыта, умелой и организованной передачи его всей массе рабочих. Даже в относительно лучших химлесхозах, например Полоцком, стахановцы составляют около 15% от общего состава рабочих. Что же можно сказать о Могилевском химлесхозе, которым руководит т. Райко, где из 305 рабочих только 22 стахановца (7,2%)?

Поэтому важнейшая задача предстоящей отраслевой конференции по подсочке состоит в том, чтобы наряду с повышением норм выработки самым тщательным образом подытожить и изучить стахановский опыт, разработать и подготовить конкретную систему мероприятий, обеспечивающих массовое внедрение стахановских методов работы.

Свое место в работах конференции должны будут занять вопросы, связанные с категорической необходимостью подтянуть отстающие районы подсочки к передовым. Нельзя равнодушно пройти мимо того например факта, что, несмотря на исключительно благоприятные условия нынешнего сезона, ряд трестов сорвал программы по добыче живицы. Речь идет о Севлесе, Свердлесе и Мосгортпе. Иначе как возмутительным это явление назвать нельзя, если учесть, что все задание по Мосгортпоу заключалось в такой мизерной цифре, как 100 т, и принять во внимание, что подсочники Свердловской области, по крайней мере вплоть до 1935 г., неизменно шли в первом ряду сырьевых лесохимических трестов.

Корни прорыва надо искать в барски пренебрежительном отношении, проявленном к подсочке со стороны руководителей перечисленных лесозаготовительных организаций. Недооценив ответственности, которая падает на них в связи с объединением дела добычи живицы с лесозаготовками, товарищи из Севлеса, Мосгортпоа и Свердлеса перевели подсочку на положение третьей-степенной, если не десятистепенной работы. Та-

кая практика впредь недопустима. Конференция, которая соберется с начала 1937 г., должна найти организационные пути к укреплению работ по подсочке в системе лесозаготовок и заставить лесозаготовительные тресты руководить этим делом повседневно и четко.

Будущий сезон подсочки — это особый сезон, и не только в смысле объема и качества предстоящих работ. Меняется лицо промыслов, их география. Это в свою очередь потребует решительного подъема техники добычи живицы. Суть в том, что в связи с введением водозащитной лесной зоны лесозаготовка в 1937 г. резко переместится в северные и восточные районы, осваиваемые впервые. Эта же задача встает и перед подсочниками; работы придется вести зачастую там, где они вообще никогда не производились. Потребуется более широкий фронт подготовительных мероприятий, большая маневренность в смысле организации промыслов, подготовки кадров, технической базы и т. д. Было бы однако грубейшей ошибкой сводить новизну задач будущего сезона только к освоению районов, вновь вступающих в эксплуатацию. Предстоит огромная работа и в «старых» подсочных районах, находящихся отныне в сфере водозащитной зоны. Эти районы вовсе не «отмирают» для добычи живицы и не сбрасываются со счетов. Необходимо по отношению к ним найти такие формы подсочки, которые бы гарантировали максимальное извлечение из леса его полезных свойств и вместе с тем полное сохранение водозащитных лесных массивов. Здесь-то и надлежит отобрать все лучшее из зарубежного, в частности французского и немецкого, опыта так называемой длительной подсочки. Пробные работы, проведенные у нас в масштабах нескольких сот тысяч карр, показывают, что и в условиях наших насаждений есть возможность вести подсочку в течение 20—25 лет без угрозы жизни дереву. Само собой разумеется, что в свете этой задачи приобретают особое значение вопросы укрепления кадров, повышения их квалификации, подъема на новую, высшую ступень технической базы подсочных промыслов. Конференции, которая соберется в январе, предстоит самым тща-

тельным образом обсудить результаты первых опытных работ по длительной подсочке, рассмотреть имеющиеся в этом направлении предложения и наметить пути к практическому разрешению этого вопроса применительно к лесам Советского союза.

В центр внимания конференции должны быть поставлены вопросы дальнейшего повышения качества живицы. Жизнь показала, что такое простейшее по существу мероприятие, как снабжение приемников покрывками (см. № 7 (43) нашего журнала), резко сократило влажность и сорность живицы. А ведь каждый процент снижения влажности и сорности означает сохранение для народного хозяйства чуть ли не двух миллионов рублей. Совершенно несомненно, что покрывки, несмотря на то что они оправдали себя блестяще, не являются последним словом в области реально доступных мер к повышению качества живицы. Многое зависит от техники сбора живицы, от организации окорения и т. д. Все эти вопросы должна всесторонне разобрать отраслевая конференция.

Несомненно, что попутно конференция не сможет не коснуться самым ближайшим образом вопросов, связанных с возможно лучшим и полным производственным использованием живичного сырья. Потери в процессе его хранения в лесу, при транспортировке, наконец на перерабатывающих предприятиях все еще невероятно велики. Нельзя дальше мириться с тем, что усилия стахановцев подсочки в ряде случаев сводятся на нет только потому, что мы не научились беречь живицу, перевозить ее, экономно расходовать. Конференция обязана сказать свое веское слово по всем этим вопросам.

Речь таким образом идет о том, чтобы вся работа по подсочке была решительно переведена в высший класс. Минувший подсочный сезон дает в распоряжение наших хозяйственников, специалистов, научных работников богатейший материал, вполне достаточный для того, чтобы разрешить стоящие вопросы по-большевистски, по-стахановски и дать стране больше живицы и лучшего качества.

О переработке жидких дестиллятов сухой перегонки дерева по методу Брюстера—Бэджера на Ашинском лесохимическом комбинате

В. П. Сумароков
(ДНИЛХИ)

Сообщение III*—о продуктах переработки фракций спирта-сырца на 4-колонном непрерывно действующем аппарате и его режиме

I. Ход технологического процесса и заводский способ работы на аппарате

На 4-колонном аппарате производится очистка укрепленного спирта и вырабатываются метиловый спирт и метилацетон. Побочными продуктами при этом являются:

- 1) спиртовые масла, снимаемые с нижних тарелок ректификационной метиловой колонны;
- 2) кетоновые или ацетонистые масла, снимаемые с нижних тарелок ректификационной ацетонистой колонны;
- 3) скрубберные масла, отгоняемые острым паром в исчерпывающей скрубберной колонне из отработанной серной кислоты после промывания ею паров спирта в скрубберных колоннах.

Метиловый спирт получается крепостью 99—99,5° Тр. и содержит в среднем около 0,5% ацетона.

Метилацетон, получаемый при переработке укрепленного спирта, содержит сравнительно мало ацетона и является поэтому полуфабрикатом. Последний смешивается с фракциями спиртов ацетонистого слабого и ацетонистого с маслами, получаемыми при разгонке спирта-сырца в аппаратах периодического действия. Спиртовые масла присоединяются обычно для переработки к спирту-сырцу, а кетоновые масла — к ЭДМ-сырцу. К спирту-сырцу присоединяются также скрубберные масла.

Ход технологического процесса на аппарате следующий (см. рисунок). Укрепленный спирт из сборного бака (4) выпускается в сиропники-баки (5) и (6) и там рассиропливается водой примерно до 30° Тр. Рассиропленный спирт подается насосом в находящийся на 5-м этаже напорный бак и из него поступает в небольшой бачок-смеситель, где к этому спирту может прибавляться еще вода. Из бачка-смесителя разведенный спирт

поступает самотеком на верх исчерпывающей ацетонистой колонны, где поддерживается температура 75—80° Ц. Выделяемые пары проходят в скрубберную свинцовую колонну, где подвергаются промывке разбавленной серной кислотой, а затем поступают в низ ректификационной ацетонистой колонны (concentrating column), где подвергаются промывке раствором едкого натра. Пройдя ацетонистую исчерпывающую колонну (по американской номенклатуре «очистительную» колонну — purifying column), разбавленный укрепленный спирт, обедненный ацетоном, поступает на верхнюю тарелку исчерпывающей метиловой колонны (exhausting column), где поддерживается температура 67—73° Ц.

Выделившиеся из водного раствора пары метилового спирта поступают в свою скрубберную свинцовую колонну, где промываются разбавленной серной кислотой. Из скрубберной колонны пары поступают в нижнюю секцию ректификационной метиловой колонны (rectifying column), где промываются раствором едкого натра. Пары метилового спирта отделяются в этой колонне от воды и поступают в дефлегматор. Не сконденсированные в дефлегматоре пары проходят в конденсатор, сгущаются там и направляются обратно на верхнюю тарелку исчерпывающей ацетонистой колонны.

Метиловый спирт снимается с верхней тарелки ректификационной метиловой колонны в жидком виде и отводится в «продуктовый» змеевиковый холодильник для охлаждения, а из него через измерительный прибор в приемник.

II. Задачи и метод обследования аппарата

При обследовании 4-колонного аппарата, проведенном в сентябре—октябре 1934 г., мы ставили себе задачей разрешить следующие вопросы:

- 1) изучить вопрос о наиболее выгодном разбавлении водой укрепленного спирта, поступающего на аппарат;
- 2) собрать аналитический материал по харак-

* Сообщение I—о работе деалкоголайзера—см. журнал „Лесохимическая промышленность“ № 6 и 7 за 1935 г.; сообщение II—о переработке спирта-сырца и его фракций на периодических ректификационных аппаратах—см. „Лесохимическую промышленность“ № 12 за 1935 г.

III. Разбор аналитических данных по характеристике сырья, продуктов, полупродуктов и промежуточных жидкостей с 4-колонного аппарата

Указанные выше средние суточные пробы подвергались обычными методами анализу на содержание ацетона (иодометрически), эфиров (в пересчете на метилацетат) и аллилового спирта. Кроме того определялись удельный вес и крепость в градусах Траллеса и всплываемость при пробе с водой в отношении 1 : 1, с 15%-ным раствором NaCl в отношении 1 : 1 и 30%-ным раствором NaOH в отношении 1 : 2.

Пробы истощенной жидкости из истощающей метиловой колонны или отбросной воды анализу не подвергались, так как проведенные анализы двух проб показывали отсутствие в них спирта. При отборе этих проб в низу истощающей метиловой колонны были замечены в отбросной воде вязкие липкие смолы коричневого цвета, образовавшиеся вероятно в результате полимеризации и конденсации альдегидов и кетонов.

Рассмотрение собранного аналитического материала приводит к следующим выводам.

1. Наименьшее содержание ацетона в метаноле за время испытаний было 9 октября при переработке рассироленного до 15° Тр. укрепленного спирта: средняя суточная проба содержала всего 0,26% ацетона. Близкий по качеству метанол был получен и 8 октября (в средней суточной пробе 0,37% ацетона), несмотря на то, что в этот день перерабатывалось сырье с высоким содержанием ацетона. При переработке рассироленного до 27° Тр. укрепленного спирта содержание ацетона было выше (0,52%; 0,45%), несмотря на меньшее содержание ацетона в подаваемом сырье. Таким образом разбавление до 15—18° Тр. перерабатываемого спирта благоприятствует разделению ацетона и метанола и получению метанола лучшего качества.

2. Метиловый спирт при переработке промывных вод и ЭДМ-сырца получался с содержанием 8—14% ацетона, т. е. со значительно большим содержанием ацетона, чем укрепленный спирт из спирта-сырца.

Содержание эфиров в этом метиловом спирте колебалось от 0,5 до 5% (в метаноле из укрепленного спирта эфиры отсутствовали).

3. Метиловый спирт из ацетонистого спирта при обследовании получался с содержанием 5—6% ацетона, т. е. с меньшим содержанием ацетона, чем укрепленный спирт, и содержанием эфиров 0,2—0,5%.

4. Метилацетон из 27°-ного укрепленного спирта получался с содержанием всего лишь 15—19% ацетона, из 19°-ного укрепленного спирта получался более концентрированный — с содержанием ацетона 32—40%, что подтверждает наше заключение о лучшем разделении ацетона и метанола при разбавлении до 15—18°.

5. Метилацетон из ацетонистого спирта получался с содержанием ацетона 54—56%, но с удельным весом, большим, чем это допускается стандартом 6207, что объясняется значительным содержанием в нем эфиров (10—21%).

6. Метилацетон из промывных вод получался с содержанием ацетона 42—45%, но опять-таки с удельным весом, значительно большим, чем до-

пускается стандартом 6207. Вследствие высокого содержания эфиров (37—42%), составляющих вместе с кетонами 83—85% всего продукта, этот продукт больше приближается к ЛДМ и должен собираться отдельно от товарного метилацетона¹.

7. Растворитель, получавшийся вместо метилацетона при переработке ЭДМ-сырца, имел высокое содержание эфиров и кетонов (75—87%) и сравнительно малую всплываемость над водой (16—40%).

8. Характер кетоновых масел сильно изменялся в зависимости от вида сырья: содержание эфиров при переработке укрепленного спирта было 3—6%, при переработке ацетонистого спирта — 8—16%, при переработке ЭДМ-сырца и промывных вод — 23—37%. Всплываемость при пробе с водой изменялась соответственно от 6 до 53%.

9. Кетоновые масла при переработке укрепленного спирта, разбавленного до 19° Тр., получались, как и метилацетон, со значительно большим содержанием кетонов, чем при разбавлении до 27° Тр.

В общем почти во всех случаях работы на укрепленном спирте масла содержали по иодометрическому определению кетонов больше, чем самый метилацетон. Наоборот, при переработке ЭДМ-сырца, промывных вод и ацетонистого спирта кетоновые масла содержали кетонов меньше, чем метилацетон. Как правило при всяком сырье в кетоновых маслах содержалось эфиров меньше, чем в метилацетоне.

10. Характер кетоновых масел при переработке ЭДМ-сырца и промывных вод от него весьма близок и изменялся в сравнительно узких пределах:

Содержание кетонов в %	28—33
Содержание эфиров в %	23—37
Удельный вес	0,860—0,880
Всплываемость с водой в %	46—53
Всплываемость с раствором соли в %	66—72

11. Характер спиртовых масел также сильно менялся в зависимости от вида сырья: масла, полученные при переработке укрепленного спирта, не давали никакого всплывания с водой и раствором поваренной соли, содержали весьма мало эфиров (0,12—0,45%), мало кетонов (0,6—2,6%), имели крепость от 88 до 98°, содержали незначительное количество аллилового спирта (0,3—0,4%). Таким образом спиртовые масла, судя по аналитическим данным, следует признать в отношении очистки выше не только спирта-сырца, к которому они обычно примешивались для переработки, но и укрепленного спирта.

При переработке ацетонистого спирта масла содержали уже 5—7% кетонов (проба за 28 октября даже 15,6%), около 1% аллилового спирта, всплываемости с водой и раствором соли не обнаруживали.

При переработке ЭДМ-сырца и промывных вод масла резко отличались по содержанию кетонов (от 14 до 20%), эфиров (от 1 до 2,7%), аллилового спирта (5,3—5,5%) и по всплываемости при пробе с водой (до 22%) и раствором соли (до 30%).

12. Скрубберные масла при работе на укрепленном спирте состояли почти целиком из водного

¹ В дальнейшем этот продукт стал направляться цехом в товарный растворитель А, вырабатываемый из головной фракции спирта-сырца.

слоя, показывали крепость по Траллесу от 13 до 26° и содержали 2—3% кетонов. Скрубберные вод состояли в значительной степени из масляного слоя (при переработке ЭДМ до 76%), водный слой их имел крепость 16—20° Тр. и содержал 6—13% кетонов.

Скрубберные масла при переработке ацетонистого спирта имели крепость 24—30° Тр. и содержали 5—10% кетонов.

Таблица 1

Эффект исчерпывания ацетона в исчерпывающей ацетонистой колонне

Дни опыта	Содержание ацетона			Дни опыта	Содержание ацетона		
	в подаваемом сырье	после исчерпывающей колонны	% от первоначальной концентрации		в подаваемом сырье	после исчерпывающей колонны	% от первоначальной концентрации
23/IX	2,42	0,11	4,6	28/IX	28,47	1,95	6,8
24/IX	1,57	0,24	15,3	29/IX	27,20	3,64	13,4
25/IX	1,83	0,18	9,8	30/IX	19,35	3,30	17,1
5/X	3,13	0,20	6,4	1/X	18,70	2,02	11,8
6/X	1,80	0,30	16,6	2/X	10,62	1,21	11,4
7/X	1,73	0,18	10,4	26/X	6,94	1,75	25,2
8/X	2,60	0,10	3,8	27/X	7,54	1,93	25,6
9/X	0,85	Нет данных		28/X	11,75	5,10	43,4

13. Анализ исчерпанной жидкости из исчерпывающей ацетонистой колонны (табл. 1) показывает наглядно, что недостаточное исчерпывание ацетона в этой колонне влечет за собой увеличение его содержания в метаноле (так например 28 октября в метаноле было 15,93%¹ ацетона, 29 сентября — 14,43% и 30 сентября — 18,32% и, наоборот, 8 октября при высоком исчерпывании ацетона всего 0,37%). В то же время данные об исчерпывании за 26 и 27 октября говорят, что и при невысоком исчерпывании можно все же добиться сравнительно низкого содержания ацетона в метаноле.

15. Рассмотрение анализов флегмы, стекающей ны, возвращаемая на исчерпывающую ацетонистую колонну, была как правило (табл. 2) богаче ацетоном, чем метанол, отводимый сверху ректификационной метиловой колонны.

15. Рассмотрение анализов флегмы, стекающей из низа той и другой ректификационной колонны, и сравнение с анализами жидкостей, поступающих на верх исчерпывающих колонн, позволяют видеть, насколько изменяется содержание ацетона в результате отгонки дистиллята из исчерпывающей колонны. Вполне понятно, что эти флегмы почти во всех случаях были богаче ацетоном, но кратность возрастания изменялась в широких пределах. Максимальные повышения концентрации ацетона наблюдались при бедных ацетоном спиртовых растворах (особенно в пробах за 7 октября).

¹ На повышение содержания ацетона в метаноле 28 октября оказали несомненно влияние значительно меньшая рассиропка водой (36° Тр.) и более высокое содержание ацетона в сырье — около 40% (до рассиропки), чем в предыдущие дни.

Таблица 2

Сравнение содержания ацетона в метаноле и в флегме из конденсатора метиловой колонны

№ операций	Дни опытов	Содержание ацетона		Увеличение	
		в метаноле	в флегме из конденсатора метиловой колонны	абсолютное	в % к содержанию в метаноле
I	23/IX	0,52	0,32	— 0,20	—
	24/IX	0,45	0,36	— 0,09	—
	25/IX	1,69	0,60	— 1,09	—
II	27/IX	13,57	20,96	+ 7,39	54
	28/IX	8,52	—	—	—
	29/IX	14,43	21,55	+ 7,12	49
III	1/X	14,70	19,40	+ 4,70	32
	2/X	14,68	14,26	— 0,42	—
	3/X	11,40	10,89	— 0,51	—
IV	5/X	1,07	2,39	+ 1,32	123
	6/X	0,62	1,18	+ 0,56	90
	7/X	0,73	0,98	+ 0,25	34
	8/X	0,37	0,54	+ 0,17	46
	9/X	0,26	0,41	+ 0,15	57
V	26/X	6,39	9,36	+ 2,97	46
	27/X	5,79	8,15	+ 2,36	41
	28/X	15,93	21,57	+ 5,64	35

16. Из рассмотрения анализов проб за первый день работы после перевода аппарата на другое сырье вытекает, что характер предыдущего сырья оказывает большое влияние на продукты, получаемые из последующего сырья.

Так, перевод аппарата с промывных вод на укрепленный спирт крепостью 19° Тр. был сделан в 3 часа 15 мин. в ночь с 3 на 4 октября. Из промывных вод получался метиловый спирт с большим содержанием ацетона (11—14%). Средняя проба метилового спирта уже из укрепленного спирта за 4 октября дала очень высокое содержание ацетона — 7,41%.

Другой пример, относящийся к этому же переводу. Метилацетон из промывных вод получался с содержанием 42—45% ацетона и высокого удельного веса. Анализ метилацетона из укрепленного спирта за 4 октября показывает промежуточный характер продукта: высокое содержание ацетона (42,08%), не наблюдавшееся в последующие дни, и довольно высокий удельный вес (0,844), который в дальнейшие дни спустился до 0,813—0,820.

Третий пример. Перевод с укрепленного спирта на ЭДМ был сделан 26 сентября в 18 час. 30 мин. Проба растворителя, получавшегося вместо метилацетона, за 27 сентября показывает значительно меньшее содержание ацетона и эфиров, чем за последующие дни, когда режим установился. Сумма ацетона и эфиров в нем выражается всего в 75%, в то время как за 28 и 29 сентября она равняется 84—87%.

Указанные примеры наглядно указывают на нерациональность частых переводов аппарата с одного вида сырья на другой.

IV. О режиме аппарата

Температурный режим аппарата был указан фирмой Бэджер в специальной инструкции по пуску и остановке 4-колонного аппарата, где рекомендовалось придерживаться следующих температур:

1) температура на верху очистителей (purifying column), т. е. исчерпывающей ацетонистой колонны, должна быть 80° Ц;

2) температура на верху концентрационной колонны (concentrating column), т. е. ректификационной ацетонистой колонны, должна быть 60° Ц;

3) температура в низу ректификационной (метиловой) колонны должна быть 75° Ц.

Поддерживание этих температур, по инструкции фирмы, должно производиться регулировкой выпуска метанола и метилацетона и подачи сырья. Из наблюдений бригады за режимом работы, принятом на заводе, выяснено, что вместо 80° на верху исчерпывающей ацетонистой колонны поддерживалась при работе на укрепленном спирте температура в среднем 75—76°. Лишь 9 октября по указаниям бригады средняя температура была повышена до 82°. Характерно, что средняя суточная проба метанола за этот день показала наименьшее содержание ацетона.

Вместо 60° температура на верху ректификационной ацетонистой колонны при переработке укрепленного спирта наблюдалась в среднем 65° (23—25 сентября) и 63,5° (5—9 октября). Самая низкая температура, приближавшаяся к указанной фирмой, наблюдалась 6 октября — в среднем 58,7°. Интересно сопоставить эту температуру с содержанием ацетона в метилацетоне: в этот день средняя суточная проба метилацетона имеет наивысшее содержание ацетона 40,14%, что не наблюдалось за другие дни работы на укрепленном спирте. Повышенная температура на верху этой колонны всегда вызывает низкое содержание ацетона в метилацетоне (за счет метилового спирта).

Пример: 25 сентября средняя суточная температура на верху этой колонны 67° (самая высокая за период 23—25 сентября), содержание ацетона в метилацетоне 15,25% — самое низкое из трех дней работы на таком сырье (укрепленный спирт, рассироженный в среднем до 27° Тр.).

Что касается температуры в ректификационной метиловой колонне, то надо думать, что указанная фирмой температура 75° должна обеспечить выпуск спирта надлежащей крепости. Чем выше температура в колонне, тем ниже крепость метанола. Наивысшая температура, наблюдавшаяся при работе с укрепленным спиртом, была 25 сентября (74°), и крепость средней пробы метанола за этот день была наименьшей — 99,1°. Очевидно повышение температуры за 75° понизит еще более крепость метанола и может вызвать попадание в него аллилового спирта.

Все приведенные примеры с достаточной убедительностью подтверждают важность соблюдения определенного температурного режима на аппарате.

В связи с температурным режимом следует отметить еще, что на заводе слишком редко пользовались отъемом головной фракции (флегмы из конденсатора метиловой колонны), которая в об-

щем более богата ацетоном, чем метанол. Зачастую этой флегмы совсем не наблюдается из-за слишком сильного охлаждения паров водой в дефлегматоре. Необходимо меньше охлаждать пары метилового спирта в дефлегматоре, представляя части их проходить в конденсатор и поддерживая постоянный поток флегмы из последнего в исчерпывающую ацетонистую колонну.

Кроме температурных условий для характеристики режима аппарата небезынтересны данные о его производительности. Последняя может быть охарактеризована количеством перерабатываемого сырья, с одной стороны, и размером выпуска продукции — с другой. По договору с фирмой Бэджер аппарат должен перерабатывать в сутки 2 000 галлонов 82°-ного спирта, т. е. приблизительно 7 600 л, вырабатывая в час максимально 42 галлона (около 160 л) очищенного метанола крепостью 99° Тр. и выше. Данные о фактической производительности аппарата при его обследовании в 1934 г. представлены в табл. 3.

Таблица 3

Производительность 4-колонного аппарата при обследовании бригадой ЦНИЛХИ

№ операций	Сырье	Дни работы	Продолжительность в часах	Средняя часовая подача спирта на аппарат		Средний часовой выход метанола в л
				в л	в пересчете на 100°-ный спирт в л	
I	Укрепленный спирт крепостью 27°	1	20	700	200	106
		2	24	754	191	106
		3	19	586	166	133
	Итого		63	686	186	115
II	ЭДМ-сырец	1	24,0	906	—	96
		2	24,0	841	—	85
		3	22,5	918	—	104
	Итого		70,5	888	—	95
III	Промывная вода ЭДМ	1	16,0	723	—	102
		2	21,8	770	—	105
		3	21,8	796	—	99
	Итого		59,6	763	—	102
IV	Укрепленный спирт крепостью 19°	1	24	1 025	204	93
		2	24	690	161	89
		3	24	1 036	202	96
		4	24	1 100	194	89
		5	24	1 107	178	107
	Итого		120	970	188	94
V	Ацетонистый спирт крепостью 30°	1	24,0	700	196	119
		2	24,0	744	226	105
		3	22,5	868	299	159
	Итого		70,5	763	239	127

Из табл. 3 видно, что в 100°-ном выражении средняя часовая подача спирта на аппарат была

несколько больше при переработке рассиро-
пленного до 19° Тр. укрепленного спирта. Максималь-
ная часовая переработка составляла 204 л 100°-
ного спирта, или в сутки 4 900 л. В пересчете на
82°-ный спирт это составит около 6 000 л. Макси-
мальный выпуск метанола составлял 132 л в час.
• Еще большей цифры по выпуску метанолов аппа-
рат достиг при переработке ацетонистого спирта
28 октября — 159 л в час. Правда, в этот день
средняя суточная проба метанола показала недо-
пустимо высокое содержание ацетона.

Развитие стахановского движения в 1935—
1936 гг. показало, что аппарат имеет значительно
большую мощность, чем та, которая наблюдалась
нами при обследовании в 1934 г. Так, аппаратчи-
цей А. М. Соколовой 10 апреля 1936 г. было по-
лучено 1 910 л метанола за 8 час., или 239 л в
час, а аппаратчицей А. В. Бобровой 24 июля
1936 г. было получено 1 962 л в смену, или 245 л
в час. Часовая переработка 100°-ного спирта со-
ставляла при этом 338 л у Соколовой и 352 л у
Бобровой.

По данным С. П. Насакина, на аналогичном ап-
парате на заводе Форда в США получали метано-
ла 378 л в час при сечении колонны 0,865 м². При
сечении метилового колонны на Ашинском комби-
нате 0,586 м² сьем метанола на 1 м² сечения ко-
лонны у Бобровой достигал 418 л в час, что со-
ставляет 95,5% производительности у Форда
(437 л в час на 1 м² сечения колонны).

Гарантированный фирмой Бэджер максимум ап-
паратчицей А. В. Бобровой был превышен в 1,5
раза. Полученный метанол содержал 0,3—0,4%
ацетона.

Для характеристики режима аппарата небезын-
тересны также данные о средней кратности флег-
мы на обеих ректификационных колоннах, полу-
ченные нами при испытании.

Для ректификационной метилового колонны
средняя за время наблюдений при работе на ук-
репленном спирте, разбавленном до 27°, кратность
флегмы равнялась 5,5, при разбавленном до
19°—9,5. Естественно, большее разбавление сырья
водой вызвало необходимость увеличения флег-
мы. На этой же колонне при переработке про-
мывных вод и ацетонистого спирта, разбавленно-
го до 30°, средняя кратность флегмы равнялась
8,2. Для ректификационной ацетонистой колонны
средняя кратность флегмы при переработке укреп-
ленного спирта, разбавленного до 27°, равнялась
10,6, при укрепленном спирте, разбавленном до
19°—8,7, при промывных водах — 6,2 а при аце-
тонистом спирте — 3,6.

V. Выхода продуктов и полупродуктов при пе- реработке разного сырья на 4-колонном аппарате

Первоначально величины выходов продуктов и
объемы поступающего сырья были определены по
показаниям американских измерительных прибо-
ров. Сверка последних с замерами по бакам дала
близко сходящиеся результаты для приборов, за-
меряющих метанол и сырье. Что касается выходов
метилацетона, спиртовых, кетоновых и скруббер-
ных масел, то произведенное в течение многих
часов сравнение замеров по измерительным при-
борам и по бакам показало, что измерительный
прибор для метилацетона дает преуменьшенные
показания (на 33%), а прибор для кетоновых ма-
сел — преувеличенные (на 61,3%). Для скруббер-

ных масел проверка дала своеобразную картину:
при переработке укрепленного спирта прибор да-
вал преуменьшенные (на 18,7%) выходы, при пе-
реработке ацетонистого спирта — преувеличенные
(на 24,5%), а при переработке растворителя и про-
мывных вод результаты обоих способов замера
почти совпадали.

На основании этого при подсчете выходов по-
следние в отношении кетоновых и скрубберных
масел и метилацетона подсчитывались по показа-
ниям измерительных приборов с выведенными по-
правками. В отношении спиртовых масел была
принята та же поправка, что и для кетоновых
масел. Подача сырья и выход метанола исчисля-
лись без поправок.

Чтобы иметь возможность составить баланс, мы
приняли исчисление всех продуктов в 100%-ном
выражении по весовым процентам (градусам Рих-
тера), которые были вычислены из показаний кре-
пости спиртомером Траллеса. Известная услов-
ность такого способа заключается в том, что
укрепленный спирт состоит приблизительно лишь
на 85—90% из метилового спирта. Остальные же
компоненты укрепленного спирта спиртомером оп-
ределяться точно не могут, так как имеют дру-
гой (большой) удельный вес. Но этот способ все
же несравненно точнее применяемого на заводах
исчисления 100°-ного спирта в весовых единицах,
причем крепость последнего берется в градусах
Траллеса. Такой способ балансирования ведет к
преувеличению размера потерь при переработке.

Результаты наших подсчетов даны в табл. 4.

Произведенный для сравнения по заводскому
методу баланс продуктов дал при переработке
укрепленного спирта выход всего лишь 71,8 и
70,9%, при ацетонистом спирте—85,9%. Таким об-
разом потери при таком способе подсчета соответ-
ственно составят 28,2, 29,1 и 14,1%. Следует за-
метить, что и вычисленные по нашему методу
потери спирта в 12,6% для укрепленного спирта
несомненно несколько преувеличены, так как сум-
марный выход продуктов в отдельные дни при
испытании достигал 94—95%.

Предвзятость взгляда о высоких потерях на
4-колонном аппарате подтверждается и тем, что
предпринятые в разное время многочисленные
поиски спирта в отходящих водах с 4-колонного
аппарата всегда давали или отрицательные или
крайне ничтожные величины. Имеющиеся же дей-
ствительные потери спиртовых продуктов за счет
химической обработки не могут быть велики при
невысоком содержании чувствительных к такой
обработке веществ (альдегиды, эфиры, основания
и т. д.) в укрепленном спирте.

VI. О преимуществах переработки ацетонистого спирта на 4-колонном аппарате

В нашем сообщении II* мы подробно разбира-
ли вопрос о разгонке ацетонистого спирта на пе-
риодических ректификационных аппаратах. Было
указано, что перегонка ацетонистого спирта без
предварительной рассиропки с подачей воды на
колонну дает значительно лучшие результаты, чем
обычный заводский метод разгонки. Пользуясь

1 За смену стахановки А. В. Бобровой 21 августа 1936 г.
при переработке нетоварного метилового спирта в 100%-ном
выражении выход продуктов составил 95,8%, причем выход
товарного метанола достиг цифры 275 л в час.

* См. сноску в начале настоящей статьи.

Таблица 4

Выхода продуктов в 100%-ном выражении

Дата	Перерабатываемое сырье	Подано сырья	П о л у ч е н о						Разница с загрузкой
			метанола	метил-ацетона	спиртовых масел	кетонных масел	скрубберных масел	всего	
23—25/IX	Укрепленный спирт крепостью 27° Тр:								
	в кг	9 279	4 891	843	513	506	924	7 677	1 602
	в % от пропущенного сырья.	100,0	52,7	9,1	5,5	5,5	10,0	82,8	17,2
5—9/X	Укрепленный спирт крепостью 19° Тр:								
	в кг	17 089	8 856	1 950	963	950	2 196	14 915	2 174
	в % от пропущенного сырья .	100,0	51,9	11,4	5,6	5,6	12,9	87,4	12,6
26—28/X	Ацетонистый спирт крепостью 30° Тр:								
	в кг	12 922	7 056	2 950	590	625	1 426	12 647	275
	в % от пропущенного сырья .	100,0	54,6	22,8	4,6	4,8	11,0	97,8	2,2

материалом по разгонке ацетонистого спирта на 4-колонном аппарате, приведенным в настоящем сообщении, было бы интересно решить вопрос — где же выгоднее производить разгонку этого продукта и каким методом.

Сравним выхода укрепленного спирта в 100-процентном выражении в процентах от поступающего сырья: при операции 21 на периодическом аппарате при обычном режиме — 37,6%, при операции V на 4-колонном аппарате — 54,6%.

Следует сказать, что сырьем в операции 21 был слабый ацетонистый спирт¹, т. е. с большим содержанием метилового спирта, чем и объясняется относительно высокий выход из него укрепленного спирта. Значит выход в 37,6% получен при самых оптимальных условиях, и все же выход укрепленного спирта на 4-колонном аппарате значительно выше.

Другим фактом, подтверждающим преимущество разгонки ацетонистого спирта на 4-колонном аппарате, является содержание ацетона в метилацетоне. При операции 21 на периодическом аппарате содержание ацетона во фракции товарного ацетонистого спирта равнялось 47,94%, а при операции V на 4-колонном аппарате метилацетон получается с содержанием 51,15—56,45%. Значит перегонка ацетонистого спирта на 4-колонном аппарате дает лучшее разделение ацетона и метилового спирта по сравнению с перегонкой на периодическом аппарате при обычном режиме.

Операция разгонки крепкого ацетонистого спирта с подачей воды на колонну, давшая значительно лучшее разделение ацетона и метилового спирта по сравнению с обычным заводским режимом, все же уступает и по выходу укрепленного спирта и по степени концентрирования ацетона разгонке на 4-колонном аппарате.

¹ До рассиропки в нем содержалось 22,9% кетонов и 2,13% эфиров при удельном весе 0,812 (при 14°C). При операции V на 4-колонном аппарате в нерассиропленном сырье было в среднем около 33% кетонов.

Единственным минусом перегонки ацетонистого спирта на 4-колонном аппарате в сравнении с перегонкой на периодических аппаратах (и то только при условии введения на последних примененного бригадой метода) являлось большее содержание ацетона в метиловом спирте. Этот недостаток может быть в значительной степени ослаблен пользованием мерами, рекомендованными выше, и кроме того при надлежащем контроле за содержанием ацетона не может играть большой роли, так как получаемый из ацетонистого спирта метиловый спирт рациональнее не выпускать товарным продуктом, а перерабатывать снова на 4-колонном аппарате.

Примечание. Такой метод переработки ацетонистого спирта принят по сообщению С. П. Насакина на заводе Форда в США, где из ацетонистого спирта получают товарный продукт — метилацетон с содержанием 75% ацетона и нетоварный метиловый спирт с содержанием 0,79—1,35% ацетона, перерабатываемый на другом 4-колонном аппарате.

В противоположность этому Ашинский завод в 1936 г. при переработке ацетонистого спирта стремится получать сразу и метанол и метилацетон в виде товарных продуктов (получает метанол с содержанием 0,5% ацетона), но это достигается за счет большого отъема ацетонистых масел, доходящего до 35—40% всего поступающего спирта, и низкого выхода метанола (не более 25% в 100%-ном выражении).

Проведенный 2 июля 1936 г. под руководством автора опыт максимального извлечения метанола из ацетонистого спирта и получения метилацетона наивысшей концентрации дал высокий выход метанола (55% в 100%-ном выражении) с содержанием всего лишь 1% ацетона, а также метилацетона с содержанием 69% ацетона.

VII. Главнейшие выводы из обследования 4-колонного аппарата

1. Доказано, что разбавление укрепленного спирта, поступающего на аппарат, до 15—18° Тр. способствует лучшему по сравнению с разбавленного спирта и ацетона, в результате чего товарный метанол получается с меньшим содержанием ацетона, а метилацетон — с большим. Это дает возможность получить из укрепленного спирта метилацетон с 40% ацетона и всплываемостью над раствором NaOH 55%.

2. Для обеспечения лучшего отделения ацетона от метанола необходим регулярный возврат флегмы из конденсатора метиловой колонны в исчерпывающую ацетонистую. Возврат флегмы из конденсатора метиловой колонны особенно важен при разгонке сырья с большим содержанием ацетона.

3. Наблюдениями бригады подтверждается важность соблюдения указанного фирмой Бэджер температурного режима на аппарате.

4. Частые переводы аппарата с одного вида сырья на другой следует признать недопустимыми ввиду нарушения температурного режима аппарата, появления промежуточных продуктов, примешиваемых к продуктам, полученным ранее из другого сырья, и больших различий в характере получаемых продуктов и полупродуктов.

5. Потери спирта на аппарате при подсчете баланса в 100%-ном выражении в весовых процентах относительно невелики и составляют при нормальной работе около 5%.

6. Сравнение опытов по разгонке ацетонистого спирта на периодических аппаратах с опытом разгонки его на 4-колонном аппарате показывает явное преимущество разгонки ацетонистого спирта на 4-колонном аппарате в отношении значительно большего выхода фракции метилового спирта и получения метилацетона с более высоким содержанием ацетона.

Таким образом разделение метилового спирта и ацетона на данном аппарате достигается более тонкое, чем на соответствующих аппаратах периодического действия.

* * *

Аналитические работы выполнялись под руководством старшего научного сотрудника ЦНИЛХИ А. Н. Брика сотрудниками ЦНИЛХИ О. Я. Гайшиной, А. А. Логинской и П. Ф. Черниковой. В проведении заводских работ кроме автора принимали участие сотрудники ЦНИЛХИ А. Я. Ленков, С. Н. Вшивцев, В. Д. Угрюмов, Л. П. Поляков, сотрудник Ашинского завода Ф. Г. Лесенный, студентка Лесотехнической академии им. Кирова Г. П. Балакина и практиканты Брасовского техникума.

О составе русского товарного осмольного скипидара из *Pinus silvestris*

Г. А. Рудаков и Г. А. Артамонов
(ЛенНИЛХИ)

В то время как состав русских живичных скипидаров (из *Pinus silvestris*) можно считать в достаточной мере изученным благодаря работам Б. А. Арбузова⁽¹⁾ и В. Н. Крестинского⁽²⁾ с сотрудниками, состав осмольного скипидара из той же сосны остается в гораздо меньшей степени исследованным. До сего времени опубликованы В. Н. Крестинским и Ф. Солодким⁽³⁾, В. Н. Крестинским, А. А. Ливеровским и В. Мальмбергом⁽⁴⁾ анализы двух образцов скипидара, выделенных в лаборатории путем отгонки паром из двух пней разного возраста. В результате исследования этих скипидаров было найдено более низкое содержание пинена и более высокое содержание карена, чем в живичных скипидарах, а также значительное содержание спиртов. Содержание карена и спиртов в скипидаре из старого осмола было более высоким.

Исходя из того, что состав изученного скипидара мог довольно сильно отличаться от состава товарного осмольного скипидара вследствие различий в методике переработки осмола, Б. А. Арбузовым⁽⁵⁾ был проанализирован осмольный скипидар завода Вахтан, а Е. Титовым, А. Преображенским и В. Пановым⁽⁶⁾ — скипидар Плесецкого завода (табл. 1).

Во время производства приведенных анализов

вахтанский скипидар отгонялся из осмола паром, а плесецкий извлекался из смолы во время щелочной варки.

В настоящее время на новых канифольно-мыльных заводах КСТ технологический процесс вы-

Таблица 1

Происхождение скипидара	Состав			Автор
	пинен	карен	спирты	
Осмольный скипидар, выгнанный из пня в лаборатории	42,5	32,5	14	Крестинский и Солодкий
Осмольный скипидар, выгнанный из пня в лаборатории	67,0	20,0	3	Крестинский Ливеровский и Мальмберг
Вахтанский скипидар, полученный старым способом	60—70	15—20	7,4	Б. А. Арбузов
Плесецкий скипидар, полученный старым способом	42—52	28,6—38,1	13,6	Титов, Преображенский и Панов

Таблица 2

Скипидар Новобелницкого завода

Фракц. №	Вес фракц.	% от общ. веса	Темп. кнп. (10 мм)	d_{20}	α_G 656,3	α_D 589,3	α_{Hg_j} 578,0	α_{Hg_e} 546,1	α_F 486,1	$\frac{\alpha_{Hg_e}}{\alpha_{Hg_j}}$	$\frac{\alpha_F}{\alpha_G}$	n_D^{20}	n_F^{20}	$n_D^{20} - n_F^{20}$	% спирт. $C_{10}H_{17}OH$
1	83,40	3,24	38	0,863	20,93	26,03	27,17	30,1	39,50	1,11	1,89	1,46289	1,47274	0,01597	—
2	87,90	3,42	38	0,863	20,34	26,05	27,12	30,67	39,82	1,13	1,90	299	284	0,01587	—
3	81,70	3,18	38	0,863	20,75	25,84	26,77	30,44	39,40	1,14	1,90	319	304	0,01577	—
4	62,35	2,42	39	0,863	20,75	25,87	26,93	30,58	39,56	1,13	1,91	329	314	0,01567	—
5	87,60	3,40	39	0,863	20,60	25,56	26,61	30,38	39,50	1,14	1,92	329	304	0,01557	—
6	64,95	2,52	39	0,863	20,92	25,95	26,83	30,44	39,82	1,13	1,90	319	304	0,01577	—
7	80,75	3,12	39	0,863	20,90	25,85	26,74	30,55	39,70	1,14	1,90	319	304	0,01567	—
8	73,45	2,85	39	0,863	20,78	25,97	27,02	30,47	39,65	1,13	1,91	329	304	0,01567	—
9	77,20	3,00	40	0,863	20,50	25,60	26,82	30,42	39,45	1,13	1,92	329	304	0,01557	—
10	79,85	3,10	40	0,863	20,56	25,62	26,75	30,25	39,30	1,13	1,91	329	304	0,01557	—
11	75,95	2,95	40	0,863	20,72	25,79	26,88	30,35	39,58	1,13	1,91	329	304	0,01557	—
12	75,75	2,95	40	0,863	20,58	25,65	26,70	30,29	39,52	1,13	1,92	329	304	0,01557	—
13	81,75	3,18	39	0,863	20,64	25,66	26,75	30,45	39,61	1,14	1,92	319	304	0,01567	—
14	62,05	2,40	40	0,863	20,68	25,67	26,71	30,08	39,44	1,14	1,91	339	314	0,01557	—
15	75,60	2,94	40	0,863	20,62	25,55	26,60	30,08	39,26	1,13	1,90	339	314	0,01557	—
16	75,75	2,95	40	0,863	20,34	25,55	26,50	30,07	38,36	1,13	1,91	349	324	0,01557	—
17	69,40	2,70	40	0,863	20,20	25,35	26,12	29,64	38,86	1,13	1,92	349	324	0,01557	—
18	74,80	2,90	42	0,863	20,24	25,26	26,02	29,81	38,60	1,14	1,91	359	334	0,01557	—
19	73,20	2,85	44	0,863	19,33	23,94	24,60	28,16	36,63	1,14	1,90	387	383	0,01577	—
20	65,30	2,54	42	0,863	16,25	20,25	29,98	23,85	31,53	1,14	1,94	537	541	0,01604	—
21	64,85	2,52	50	0,863	11,77	14,60	15,16	16,63	23,64	1,09	2,01	803	827	0,01652	—
22	66,00	2,57	52	0,863	9,14	11,46	12,03	13,77	18,83	1,14	2,06	931	975	0,01672	—
23	63,70	2,48	52	0,863	8,50	10,65	11,12	13,04	17,79	1,17	2,09	971	1,48015	0,01699	—
24	66,30	2,58	52	0,863	8,10	10,40	10,59	12,35	17,50	1,21	2,06	1,47010	063	0,01709	—
25	64,40	2,50	52	0,863	8,75	11,25	11,59	13,34	18,74	1,15	2,14	079	143	0,01669	—
26	68,25	2,65	52	0,863	8,83	11,42	11,85	13,90	18,85	1,17	2,12	020	063	0,01689	—
27	63,05	2,45	52	0,864	9,03	11,48	11,82	13,90	18,88	1,18	2,09	050	123	0,01679	—
28	72,25	2,80	52	0,864	8,59	11,11	11,39	13,09	18,19	1,15	2,19	039	123	0,01719	—
29	79,75	3,10	54	0,860	6,40	8,33	8,80	10,16	13,87	1,15	2,17	157	226	0,01720	2,82
30	80,95	3,14	55	0,853	3,38	4,50	5,25	5,78	8,26	1,10	2,44	255	356	0,01797	7,67
31	93,10	3,62	68	0,856	— 0,25	+ 0,05	+ 0,11	+ 1,30	+ 1,30	4,36	5,29	432	581	0,01892	2,56
32	23,50	0,91	60	0,856	1,83	— 1,85	— 1,90	— 2,05	— 2,05	1,05	1,12	570	757	0,01901	2,00
33	258,50	10,07	Ост.	0,932	+ 9,84	+ 12,38	+ 13,10	—	—	1,13	—	1,48674	1,49764	—	43,70
Всего	2 572,8	100,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Скипидар Долгополянского завода

№ фр.	Темп. кип. (20 мм)	Вес. фракц.	% от общ. веса	d_{20}	$\alpha_D^{656,3}$	$\alpha_D^{589,3}$	$\alpha_{Hg}^{578,0}$	$\alpha_{Hg}^{546,1}$	$\alpha_F^{486,1}$	$\alpha_{Hg}^{578,0}$ $\alpha_{Hg}^{546,1}$	$\alpha_F^{486,1}$ α_C	n_D^{20}	n_D^{20}	n_F^{29}	n_G^{20}	$n_G^{20} - n_C^{20}$	% спиртов $C_{16}H_{17}OH$
1	50	97,59	4,00	0,857	20,01	24,88	26,13	29,68	38,98	1,14	1,86	1,46339	1,46630	1,47319	1,47926	0,01587	—
2	50	79,08	3,24	0,857	20,77	24,75	25,72	29,23	38,90	1,15	1,87	349	660	319	926	0,01577	—
3	50	82,90	3,39	0,857	21,00	24,82	26,06	29,82	39,20	1,14	1,87	319	610	299	896	0,01577	—
4	50	72,01	2,95	0,857	20,50	24,58	25,65	29,30	38,72	1,14	1,89	349	630	329	926	0,01577	—
5	50	86,00	3,53	0,857	20,97	24,69	25,90	29,63	38,75	1,14	1,85	339	630	319	926	0,01587	—
6	50	75,24	3,09	0,857	20,95	24,67	25,82	29,63	38,94	1,15	1,86	339	660	319	916	0,01577	—
7	50	90,14	3,70	0,857	20,80	24,72	25,73	29,44	39,00	1,14	1,87	339	630	319	926	0,01587	—
8	50	62,33	2,55	0,857	20,78	24,55	25,70	29,21	38,73	1,14	1,86	359	640	329	936	0,01597	—
9	50	83,12	3,41	0,857	20,50	23,94	25,16	28,95	37,36	1,15	1,82	349	660	329	936	0,01587	—
10	50	79,90	3,27	0,857	20,14	23,94	25,03	28,95	37,62	1,15	1,87	349	640	319	936	0,01587	—
11	50	65,60	2,69	0,857	20,22	24,94	25,37	29,25	38,57	1,15	1,91	329	640	319	936	0,01607	—
12	50	76,60	3,22	0,857	20,60	23,64	24,76	28,37	37,63	1,15	1,83	349	640	339	926	0,01577	—
13	50	70,72	2,90	0,857	20,55	24,03	25,00	28,74	38,14	1,15	1,86	319	640	319	926	0,01607	—
14	50	85,16	3,49	0,857	20,69	24,05	24,86	26,87	38,00	1,15	1,86	339	660	319	926	0,01577	—
15	50	72,44	2,97	0,857	21,03	24,26	25,44	29,10	38,54	1,14	1,83	339	630	319	936	0,01597	—
16	50	100,75	4,13	0,856	20,64	23,64	24,79	28,36	37,65	1,14	1,82	359	650	349	943	0,01587	—
17	55	61,23	2,51	0,857	17,80	21,18	23,32	25,36	33,67	1,13	1,90	418	769	423	1,48034	0,01616	—
18	54	79,42	3,26	0,857	20,20	22,97	29,90	27,67	36,56	1,16	1,31	359	690	349	1,47956	0,01597	—
19	55	84,42	3,46	0,856	20,43	24,17	25,18	28,30	33,10	1,14	1,86	329	650	319	896	0,01567	—
20	58	79,88	3,27	0,857	20,35	23,00	14,07	27,37	36,61	1,14	1,80	349	680	349	946	0,01597	—
21	60	72,77	2,98	0,857	17,53	21,13	22,05	25,42	33,78	1,15	1,93	418	769	433	1,48024	0,01606	—
22	65	71,43	2,93	0,857	14,32	16,42	17,23	19,94	26,75	1,16	1,87	615	946	630	249	0,01634	—
23	65	78,66	3,22	0,857	9,56	11,22	11,70	13,63	18,73	1,16	1,96	763	1,47143	828	436	0,01673	—
24	66	84,18	3,45	0,857	7,65	8,60	9,10	11,21	15,05	1,23	1,96	853	292	887	635	0,01782	—
25	66	66,68	2,73	0,857	3,72	4,36	4,45	5,59	3,16	1,25	2,17	960	300	1,48035	700	0,01740	—
26	66	77,75	3,19	0,856	2,47	2,77	3,00	3,76	6,12	1,25	2,43	1,47010	360	064	710	0,01700	—
27	68	72,07	2,95	0,856	0,10	0,15	0,05	0,14	1,27	2,80	12,70	039	390	113	730	0,01691	—
28	69	53,22	2,18	0,856	-3,56	-4,14	-4,14	-4,60	-5,10	1,11	1,43	137	497	231	897	0,01760	—
29	76	59,76	2,45	0,857	-6,70	-7,68	-8,08	-8,96	-11,02	1,11	1,64	315	664	426	1,49102	0,01787	3,88
30	84	70,15	2,88	0,870	-4,08	-4,58	-4,77	-5,40	-6,37	1,13	1,56	648	1,48035	786	481	0,01833	15,85
31	107	36,75	1,50	0,907	+7,65	+3,87	+9,29	+10,98	+15,12	1,18	1,97	1,48038	367	1,49127	798	0,01760	38,3
Остаток.	110,10	4,51	0,948	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,8
Всего.	2 440,40	100 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

деления скипидара изменился. Скипидар извлекается теперь из канифольного мыла или из ще-

локов. Вахтанский же скипидар извлекается из осмола растворителем—бензином, после чего выделяется из экстракта перегонкой.

Эти изменения технологического процесса переработки осмола неизбежно должны были сказаться на составе продукции заводов КСТ. Поэтому мы сочли небесполезным предпринять исследование состава товарных скипидаров из осмола. В качестве объектов исследования послужили два образца скипидаров Новобелицкого и Долгополянского канифольно-мыльных заводов и образец экстракционного скипидара завода Вахтан. В каждом образце скипидара определяли содержание пинена, карена и терпеновых спиртов. В экстракционном скипидаре была кроме того определена примесь бензина.

Анализ скипидаров по физическому методу Дармуа — Дюпона

В каждом случае в анализ брали 2,5—3 л скипидара, который разгоняли на 2-метровой колонне Дюпона с 26 сетчатыми тарелками на 25—30 фракций. Разгонку вели под вакуумом. Остаток

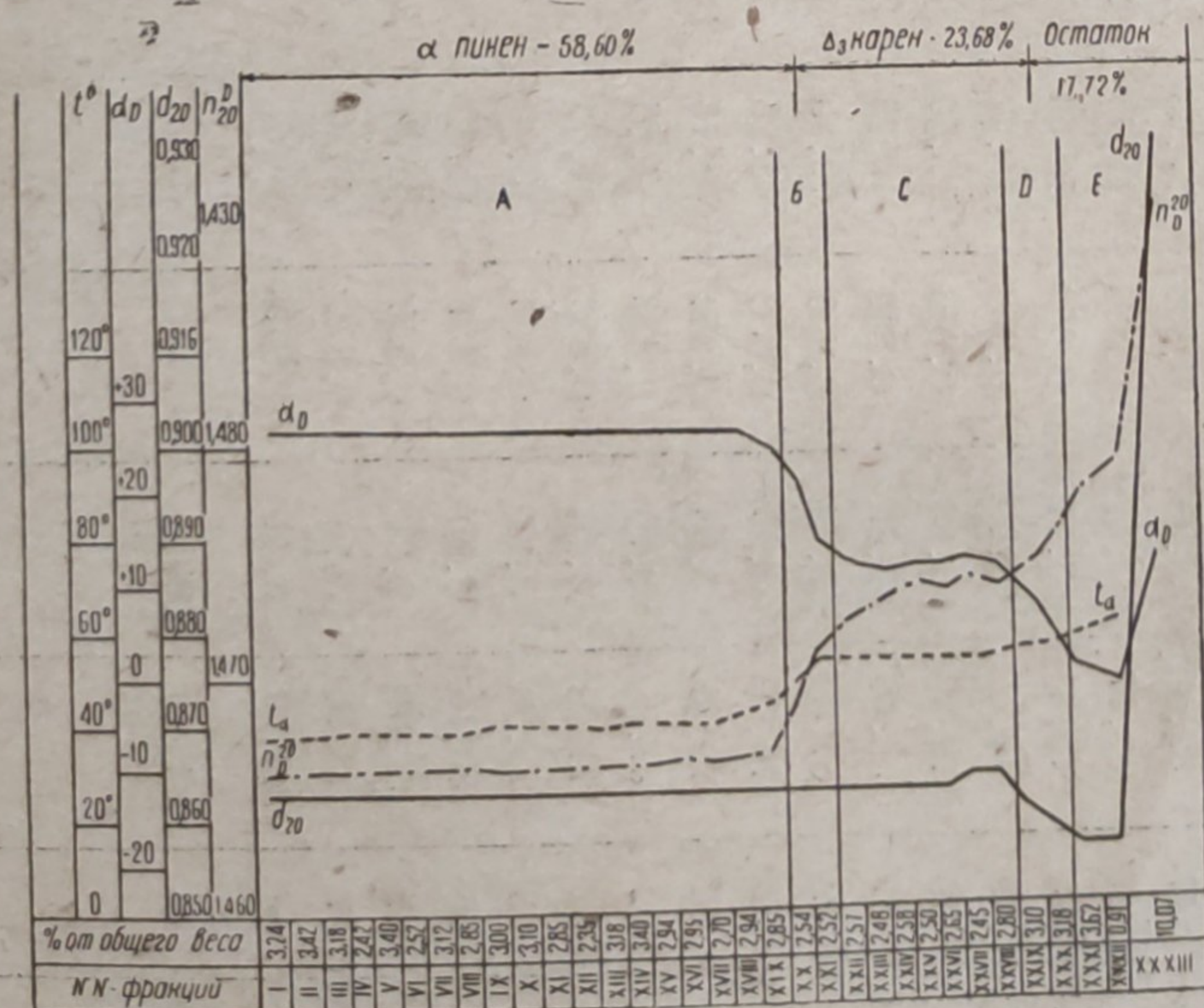


Рис. 1. Новобелицкий скипидар

Таблица 4

Скипидар завода Вахтан

№ фр.	Темп. кип.	Вес фракций	% от общего веса	d_{20}	α_C	α_D	α_{H_2O}	α_{H_2O}	α_F	$\frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{H_2O}}$	$\frac{\alpha_F}{\alpha_D}$	n_D^{20}	n_F^{20}	n_D^{20}	$n_D^{20}-n_C^{20}$	% спирт. $C_{10}H_{17}OH$	
1	20	71,93	3,06	0,790	5,67	6,96	7,22	8,24	10,84	1,14	1,91	1,43260	1,43529	1,44079	1,44548	0,01283	—
2	41	78,53	3,34	0,848	16,75	19,87	20,96	23,74	31,25	1,13	1,87	1,46051	1,46302	1,46999	1,47571	0,01520	—
3	45	71,74	3,48	0,652	17,72	21,25	22,20	25,18	33,05	1,13	1,87	220	531	1,47147	719	0,01495	—
4	46	76,15	3,24	0,854	17,87	21,82	22,64	25,88	33,51	1,14	1,89	279	561	256	827	0,01548	—
5	46	84,00	3,57	0,855	18,28	21,94	22,05	26,04	34,30	1,14	1,86	309	691	276	846	0,01537	—
6	46	87,10	3,70	0,855	18,42	22,13	23,00	26,13	34,40	1,14	1,87	319	610	304	876	0,01557	—
7	47	59,92	2,97	0,855	18,46	22,13	23,10	23,13	34,43	1,13	1,87	319	630	314	876	0,01557	—
8	47	69,28	2,94	0,855	18,55	23,36	23,22	26,46	34,65	1,14	1,87	329	620	314	886	0,01557	—
9	47	68,47	2,91	0,855	18,44	22,10	23,05	26,33	34,52	1,14	1,87	329	640	324	896	0,01557	—
10	47	64,84	2,75	0,855	18,50	22,10	23,04	26,13	34,31	1,13	1,85	319	620	324	896	0,01567	—
11	47	92,83	3,94	0,856	18,48	22,06	22,75	26,00	34,13	1,14	1,85	339	630	314	896	0,01557	—
12	47	85,72	3,64	0,856	17,82	21,38	22,27	25,28	33,30	1,14	1,86	359	670	344	926	0,01567	—
13	47	89,58	3,80	0,856	17,57	21,00	21,90	24,68	32,86	1,14	1,87	379	670	364	946	0,01567	—
14	47	82,00	3,48	0,856	17,98	21,50	22,34	24,50	33,48	1,14	1,86	369	660	344	926	0,01557	—
15	47	86,77	3,69	0,856	17,43	20,50	21,61	24,45	32,22	1,13	1,85	438	680	393	976	0,01538	—
16	48	73,30	3,11	0,856	16,30	19,53	20,19	23,00	30,42	1,14	1,87	478	779	463	1,48024	0,01546	—
17	49	70,47	2,99	0,856	15,22	18,20	19,88	21,56	28,62	1,08	1,88	527	828	541	142	0,01615	—
18	49	78,47	3,33	0,856	13,70	16,75	17,52	20,05	26,36	1,14	1,92	595	838	610	191	0,01596	—
19	51	58,30	2,48	0,856	13,28	15,95	16,70	19,05	25,24	1,14	1,90	635	946	650	239	0,01624	—
20	52	87,00	3,70	0,856	10,80	13,12	14,65	15,64	20,73	1,07	1,92	735	1,47025	798	475	0,01740	—
21	58	76,70	3,26	0,856	8,25	10,11	10,75	12,25	16,29	1,14	1,97	911	222	965	593	0,01582	—
22	62	78,30	3,33	0,854	6,15	7,60	8,04	9,25	12,70	1,15	2,07	1,47000	350	1,48103	680	0,01630	—
23	62	87,00	3,70	0,853	4,66	5,51	5,84	6,88	9,36	1,17	2,01	148	498	241	818	0,01670	—
24	62	74,20	3,15	0,853	4,38	5,31	5,64	6,57	9,33	1,16	2,13	186	478	278	858	0,01672	—
25	63	75,80	3,22	0,853	3,00	3,37	4,02	4,87	6,76	1,21	2,25	246	566	406	994	0,01748	—
26	65	80,10	3,40	0,851	1,30	1,63	1,76	2,17	3,27	1,18	2,51	414	742	561	1,49150	0,01734	—
17	68	52,00	2,21	0,850	-0,30	-0,75	-0,75	-0,80	0,89	1,06	2,96	563	968	786	421	0,01858	—
28	87	74,70	3,18	0,872	0,20	0,48	0,48	0,64	1,31	1,33	6,55	941	1,48288	1,49137	752	0,01811	—
29	—	198,80	8,44	0,939	—	—	—	—	—	—	—	1,48348	638	—	—	19,65	—
Всего	—	2554,0	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	52,60	—

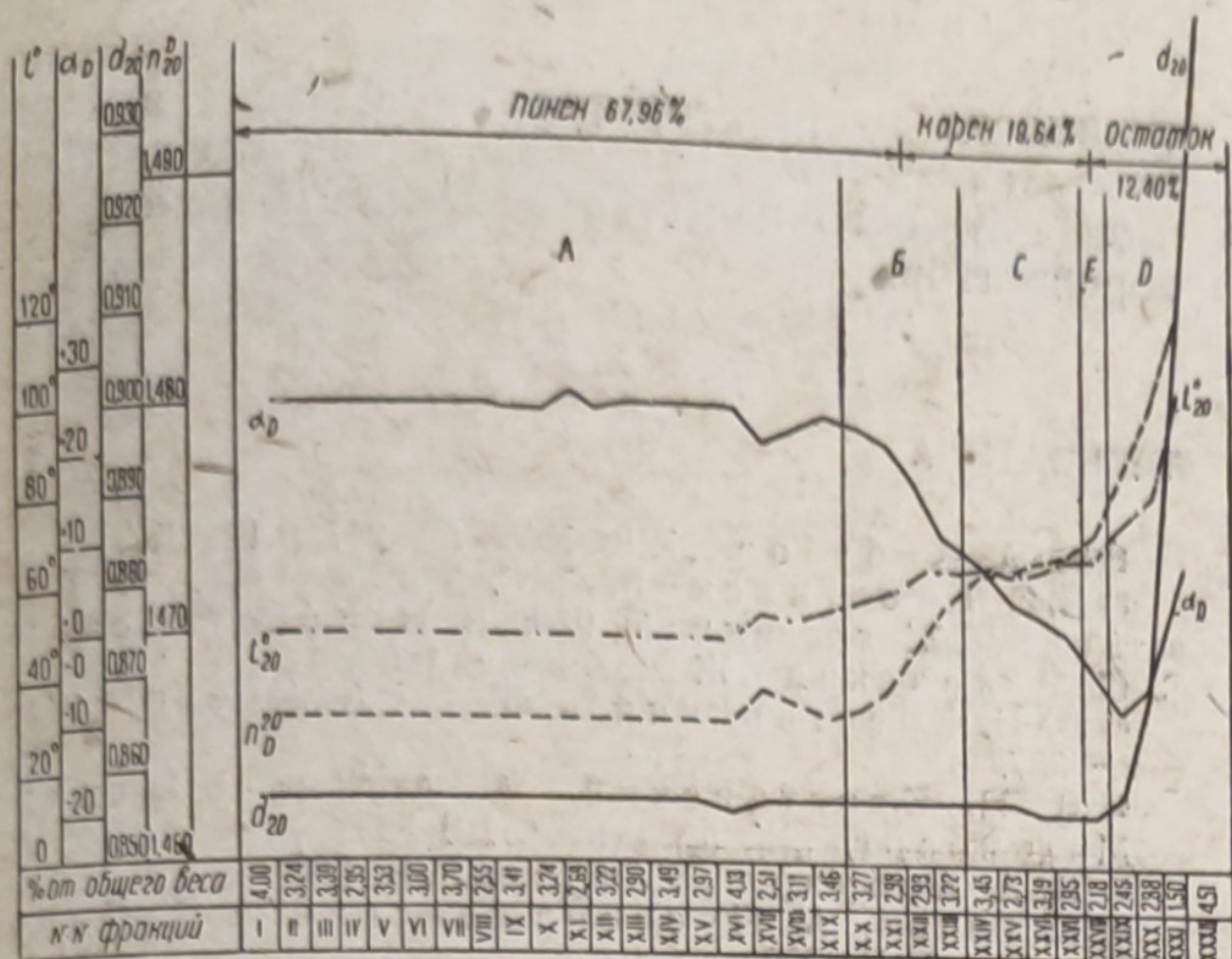


Рис. 2. Долгополянскй скипидар

от перегонки разгоняли на 1-метровой колонке. Для каждой фракции определялись основные физические константы: уд. вес весами Вестфала — Мора, угол вращения плоскости поляризации для лучей света с длинами волн в мμ: 656,3 (C), 589,3 (D), 578 (Hg_β), 546 (Hg_γ) и 486,1 (F), коэффициент

дисперсии $\frac{\alpha_{Hg_\beta}}{\alpha_{Hg_\gamma}}, \frac{\alpha_F}{\alpha_C}$ показатель преломления при 20° (рефрактометр Пульфриха) для лучей с длинами волн в мμ: 656,3 (C), 589,3 (D), 486,1 (F) и 434,0 (G) и дисперсии $n_D^{20} - n_C^{20}$.

Результаты измерений сведены в табл. 2, 3, 4.

На основании этих данных вычерчивались кривые таким образом, что на оси ординат откладывались величины соответствующих констант, а на оси абсцисс — величины, соответствующие количеству фракций в процентах от всего количества перегнанного скипидара (рис. 1—3).

По точкам перегиба на кривых можно установить зоны, занимаемые отдельными компонентами. По физическим константам фракций, входящих в каждую зону, и по соответствующим производным (нитрозохлорид для пинена и нитрозат для карена) определен следующий состав скипидаров (табл. 5).

Таблица 5

Происхождение скипидара	Состав в %		
	пинен	карен	бензин
Новобелицкий завод	58,6	23,7	—
Долгополянскй завод	68,0	19,6	—
Завод Вахтан	55,1	26,3	4,7

Таким образом по содержанию пинена канифольно-мыльный скипидар почти не отличается от живичного. Экстракционный же содержит несколько меньше пинена и небольшую примесь бензина.

Определение спиртов в скипидарах

Как уже отмечалось, в скипидарах, выделенных из осмол с достаточной полнотой, в особенности если осмол не слишком молод, содержится значительное количество спиртов. Эти спирты не труд-

Таблица 6

Происхождение скипидара	Содержание спиртов в пересчете на $C_{10}H_{17}OH$ в %
Новобелицкий завод	5,17
Долгополянскй завод	2,78
Завод Вахтан	4,65

но выделить из скипидаров с целью применения в виде флотореагента. Поэтому представлялось интересным определить спирты в наших товарных скипидарах и отдельных фракциях от их ректификации.

В качестве метода анализа был избран метод ацетилирования по Буле (7), позволяющий определять третичные спирты, отщепляющие воду в обычных условиях ацетилирования. Предварительно метод был проверен на техническом терпинеоле и химически чистом изоборнеоле. Среднее из четырех анализов технического терпинеола показало содержание спиртов $C_{10}H_{17}OH$ — 96,2%, среднее из пяти анализов изоборнеола — 99,4%.

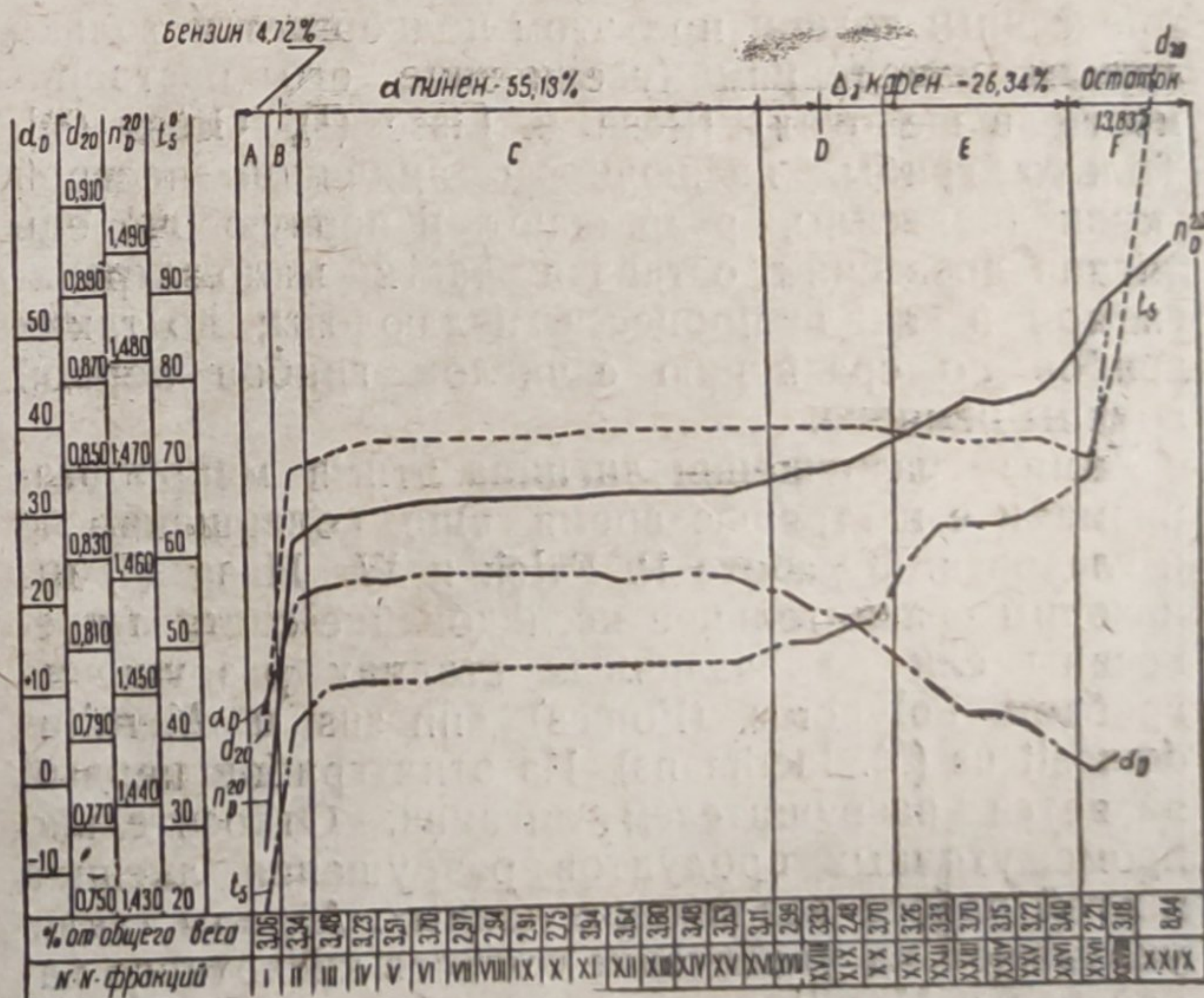


Рис. 3. Вахтанскй скипидар

Данные определения спиртов в осмольных скипидарах, сведенные в табл. 6, показывают весьма низкое содержание спиртов.

Кроме определения спиртов в неразогнанных скипидарах было произведено их определение в хвостовых фракциях от разгонок скипидаров по

Дармуа. Данные анализов внесены в табл. 2, 3 и 4. Они показывают, что спирты в высокой концентрации можно полностью выделить в хвостовых фракциях.

Выводы

По содержанию пинена и карена проанализированные образцы канифольно-мыльных скипидаров почти не отличаются от живичных.

Очень низкое содержание спиртов в этих скипидарах можно объяснить неполной их отгонкой из мыла и щелоков. Так как терпеновые спирты представляют собой весьма ценный продукт и без труда могут быть выделены из скипидара, желательна более полная выгонка скипидара на канифольно-мыльных заводах.

Анализ вахтанского экстракционного скипидара показал небольшую примесь к нему бензина (около 5%), несколько меньшее содержание пинена, чем в канифольно-мыльных скипидарах, и около 4,5% спиртов.

Этот анализ говорит о желательности установки ректификационных аппаратов для отгонки скипидара от растеорителя — бензина и содержащихся в осмоле спиртов, так как это даст скипидар лучшего качества и увеличит выход флотореагентов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Б. А. Арбузов, „ЖРФХО“, 59, 247 и 61, 257.
- 2) В. Н. Крестинский, С. С. Малевская, Ф. Т. Солодкий, „Ж. пр. хим.“, 5, 950; В. Н. Крестинский и С. С. Малевская „Ж. пр. хим.“, 1063.
- 3) В. Н. Крестинский и Ф. Т. Солодкий, „Ж. пр. хим.“, 337.
- 4) В. Н. Крестинский, А. А. Ливеровский и В. Мальмберг, „Ж. пр. хим.“, III, 533.
- 5) Б. А. Арбузов „Ж. пр. хим.“, II, 585.
- 6) Е. Титов, А. Преображенский и В. Панов, „Ж. пр. хим.“, V, 958.
- 7) Буле, Bull., (4) 1, 171, (1907); Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, стр. 319, ОНТИ, 1935 г. Киев—Харьков.

Биохимическое разложение лигносульфоновых кислот сульфитного щелока

(Предварительное сообщение)

А. С. Казанский
(УралНИЛХИ)

Лигнин древесины, как известно, сравнительно легко поддающийся различного рода химическим воздействиям, значительно труднее поддается разложению микроорганизмами — бактериями и грибами. Громадное большинство дереворазрушающих грибов (грибы, являющиеся причиной бурой или красной гнили древесины) разрушает углеводы древесины: лигнин при этом подвергается только легким изменениям (увеличение его растворимости в щелоках) [Rose и Lisse (¹), Grüss (²)]. Только грибы, являющиеся причиной пестрой гнили древесины, разрушают в первую очередь лигнин древесины, оставляя участки мало затрагиваемой в начале процесса целлюлозы; но таких грибов по сравнению с числом грибов первой группы немного.

Химизм разрушения лигнина этими микроорганизмами в настоящее время еще совершенно не исследован. В работе R. Falck и W. Haag (³) мы находим сравнительное исследование состава древесины ели на различных стадиях разрушения грибами *Polyporus (Fomes) annosus* и *Merulius domesticus (M. lacrimans)*. Из этих грибов первый является разрушителем лигнина. Относительно промежуточных продуктов разрушения лигнина в этой работе нет никаких данных. Авторы также указывают на увеличение веществ кислотного характера в *Merulius* — лигнине, 75% которого растворяются в 1 N растворе NaOH при слабом нагревании.

В работе J. Wiertelak (⁴) мы также находим анализы различных стадий разрушения хвойной древесины грибами *Trometes pini* и *Polyporus hirsutus*, но в этом исследовании совершенно не затрагивается вопрос о ходе разрушения лигнина этими грибами. Некоторый интерес в этом отношении представ-

ляет старая работа O. Naumann „Über den Gerbstoff der Pilze“, 1895 (цит. по А. А. Ячевскому „Основы микологии“, 1933, стр. 365 и дальше).

Автор исследовал мицелий нескольких грибов при помощи реакции FeSO_4 . Появление зеленого или синего окрашивания автор приписывал наличию в клетках мицелия дубильных веществ „флорбафенов“, считая, что грибы воспринимают эти вещества из питательного субстрата, на котором они развивались. Однако прямые опыты автора с культурами шампиньона на среде с 0,1% дубильных веществ не привели к появлению в грибнице этого гриба окрашивания с солями железа.

Кроме того автор указывает на случаи, когда грибы, развивавшиеся на одном и том же субстрате (на древесине лиственных пород), одни дают реакцию с FeSO_4 (*Polyporus fulvus* Fr.), другие не дают (*Polyporus hirsutus* Fr.). Автор также отмечает, что мицелий грибов из группы *Muscogaceae*, *Peronosporaceae*, *Uredinales*, *Pyrenomycetes* и *Discomycetes*, несмотря на то, что в субстратах, на которых развиваются эти грибы, нет недостатка в дубильных веществах, не дает окрашивания с солями железа. Необходимо указать, что среди этих грибов нет грибов, разрушающих древесину. Из списка Naumann приводим разрушающие древесину грибы, мицелий которых дает окрашивание с FeSO_4 .

- | | |
|-------------------------------------|--------------------|
| <i>Polyporus abietinus</i> Dickson | — зеленая окраска. |
| <i>P. destructor</i> Fr. | — синяя. |
| <i>Huholoma fasciculare</i> Huds. | — зеленая. |
| <i>Panus stipticus</i> Bull. | |
| <i>Polyporus fomentarius</i> Fries. | } синяя |
| <i>Polyporus fulvus</i> Scop. | |
| <i>P. Hausmanni</i> Fries. | |
| <i>P. pinicola</i> Fr. | |

<i>P. rufo-pallidus</i> Trog.	}	синяя
<i>P. igniarius</i> Fr.		
<i>P. ulmarius</i> Sow.		
<i>P. velutinus</i> Fr.		
<i>Telephora undulata</i> Fr.		
<i>Trametes pini</i> Fr.		
<i>Tremella elegans</i> Fr.—зеленая.		

По Hartig (по А. А. Ячевскому) мицелий видов *Trametes* дает реакцию с солями окисного железа, причем окраска молодых гиф темносиняя, более старых—грязнозеленая. По нашему мнению эта реакция в описанных случаях может указывать на наличие в клетках мицелия некоторых продуктов распада лигнина, например пирокатехина, протокатеховой кислоты, ванилина, эвгенола, изоэвгенола и др., которые, как известно, являются продуктами, возникающими из лигнина древесины при таких химических воздействиях на древесину, как сплавнение ее со щелочами, сухая перегонка.

В связи с этим необходимо указать на предположение Zopf о наличии кониферина и ванилина в плодовых телах трутовиков (цит. по А. А. Ячевскому).

Kürschner⁽⁶⁾ также сообщает об образовании ванилина и ванилиновой кислоты при экстрагировании древесины, разрушенной *Merulius lacrimans*, водой при продолжительном кипячении, извлечении эфиром и при сублимации остатков после отгонки эфира. Это также является определенным указанием на то, что при разрушении древесины дереворазрушающими грибами образуются из лигнина вещества, близкие к возникающим при сплавлении древесины со щелочами.

Относительно разложения микроорганизмами препаратов лигнина, выделенных из древесины, в литературе имеются различные указания. По Schrader [цит. по W. Fuchs⁽⁷⁾] лигнин Вильштеттера не разлагается микроорганизмами садовой земли даже после прибавления к культурам целлюлозы и минеральных питательных солей. С. Wehmer⁽⁸⁾ также указывает на то, что препараты выделенного лигнина не поддаются разрушению грибами даже при прибавлении к культурам сахара или солодового экстракта. С другой стороны, Н. Pringsheim и W. Fuchs⁽⁹⁾, заражая лесной землей алкалилигнин, взятый для культур в виде аммиачной соли с прибавкой необходимых минеральных солей, наблюдали распад (до 40—60%) взятой лигниновой кислоты, причем остаток (60—40%) отличался от первоначального вещества: увеличивалась растворимость остатка в алкоголе, увеличивалось содержание в нем углерода и уменьшалось в нем (особенно у фракции, растворимой в спирту) содержание метоксильных групп.

В культурах развивались бактерии. Культура велась в высоком слое жидкости при 37° Ц. Из культурной жидкости (после удаления из нее лигнина осаждением HCl) эфиром извлекается краснокоричневое вещество, относительно состава которого авторы не дают никаких указаний.

Никаких работ по вопросу воздействий микроорганизмов на лигносульфоновые кислоты сульфитного щелока нам неизвестно. Поэтому в наших первоначальных опытах мы поставили целью выяснить, происходит ли разложение лигносульфоновых кислот при культуре на сульфитном щелоке различных микроорганизмов, и затем при наличии такого разложения установить, образуются

ли при этом ароматические производные лигнина, указанные выше: пирокатехин, протокатеховая кислота, ванилин, эвгенол, изоэвгенол и т. п.

Для проведения опытов мы располагали несколькими образцами сухого выпаренного сульфитного щелока и небольшим количеством жидкого сульфитного щелока.

Первые опыты были поставлены с тремя штаммами дереворазрушающих грибов, разлагающих при их росте на древесине в первую очередь лигнин: *Trametes pini*, *Stereum hirsutum*, *Fomes annosus*.

Жидкий щелок предварительно нейтрализовался до pH=7 раствором NaOH. На нейтрализацию 10 см³ щелока расходовалось 15,73 см³ 0,1 N NaOH. 10 см³ щелока при выпаривании дают 1,3105 г сухого остатка.

Исходя из этого определения, в дальнейших параллельных опытах с жидким и сухим щелоком мы пользовались 13,105% раствором последнего; pH этого раствора — 5,14. На нейтрализацию 10 см³ раствора требуется 11,5 см³ 0,1 N NaOH.

Ввиду того что в золе сухого щелока имеется Mg, в качестве питательных солей мы добавляли KН₂РO₄ в количестве 0,25% и (NH₄)₂НРO₄ в количестве 0,1%, обычно применяемые нами для культуры дереворазрушающих грибов. Как жидкий щелок, так и раствор сухого щелока перед прибавкой солей подвергались нейтрализации раствором NaOH.

После стерилизации приготовленных из жидкого щелока (среда № 1) и из раствора сухого щелока (среда № 2) сред среда № 1 имела pH 6,12, а среда № 2 — 6,37.

Культуры были поставлены в материальных банках вместимостью в 500 см³, в которые помещалось по 50 см³ среды и по 3 г стеклянной ваты, служившей для поддержания мицелия гриба.

Заражение производилось кусочками мицелия грибов, взятыми из чистых культур на агаре. Дальнейшие наблюдения за ростом культур (культуры ставились в двух повторениях) показали следующее.

1. На среде № 1 (жидкий щелок) *Fomes annosus*⁽¹⁰⁾ и *Trametes pini* роста не обнаружили. *Stereum hirsutum* показал слабые признаки роста лишь на 9-й день после перевивки. Рост этого гриба в дальнейшем оставался весьма слабым, угнетенным.

Совершенно очевидно, что среда, приготовленная из жидкого щелока, непригодна для культивирования наших штаммов вероятно вследствие содержания в ней фурфурола, отравляющего наши грибы.

По литературным данным щелока могут содержать от 0,01 до 0,02% фурфурола (см. E. Sutermeister⁽¹⁰⁾). Возможно, что подобно дрожжам наши грибы могли бы быть приучены к этой среде, но в предварительных опытах мы не располагали необходимым для этого временем, и поэтому для дальнейших опытов жидкий щелок нами не применялся.

2. На среде № 2 (раствор выпаренного щелока) *Stereum hirsutum* обнаружил рост уже на 3-й день после перевивки. Мицелий очень нежный, высокий и быстро стал развиваться на стеклянной вате, несколько уплотняясь в центральной части.

на 15-й день мицелий покрывал почти всю поверхность культуры.

Trametes pini обнаружил рост на 3-й день после перевивки. Рост несколько более медленный, чем у предыдущего штамма.

Fomes annosus обнаружил признаки роста только на 7-й день после заражения. Рост и в дальнейшем слабый. Повторные опыты с перевивкой этого гриба также не дали хороших результатов. Характер развития мицелия этого гриба на нашей среде резко отличается от развития его на обычных питательных средах. Цвет мицелия желтоватый, переходящий в кофейный, на поверхности мицелия множество капелек красноватого цвета. Развитие гриба явно угнетенное. В дальнейших опытах мы от культивирования этого гриба отказались.

Кроме опытов с дереворазрушающими грибами мы, основываясь на указании S. A. Waksman (11), что в почвах разложение лигнина производится микроорганизмами, относящимися преимущественно к актиномицетам и бактериям, поставили культуры на обеих питательных средах с заражением их различными почвами (5 образцов) и разложившимся конским навозом. Из почв были испытаны огородная земля и 4 образца лесного перегноя, взятых непосредственно под мертвой подстилкой.

Во всех культурах, как на среде № 1, так и на среде № 2, на поверхности стеклянной ваты сравнительно быстро развилась пышная микрофлора, в жидкости же—большое количество бактерий (в каждой культуре 30 см³ культурной жидкости и 3 г стеклянной ваты). рН среды № 1—6,24; рН среды № 2—6,5.

Культуры были поставлены в колбах Эрленмейера вместимостью 250 см³. Микроскопическое исследование обнаружило в культурах различных представителей Мисогасеае и Аспергилласеае и, как уже сказано, большое количество бактерий. По внешнему виду развитие культур одинаково и на среде № 1 и на среде № 2.

При исследовании культурной жидкости после окончания развития на ней наших культур мы, вследствие отсутствия точных методов количественного определения лигносульфоновых кислот, остановились на осаждении спиртом. Хотя в этом случае полного осаждения не достигается, мы все же можем таким способом разделить вещества культурной жидкости на две фракции: растворимую и не растворимую в спирту. Сравнивая полученные количества этих фракций с содержанием их в исходной питательной среде, мы имеем возможность судить об изменении веществ щелока.

На основании предварительных опытов, показавших, что осаждение 10- и 20-кратным объемом спирта дает очень близкие результаты, мы в дальнейших опытах производили осаждение культурной жидкости 10 объемами спирта.

Первые опыты с исследованием культур *Trametes pini* и *Stereum hirsutum* были произведены следующим образом. Мицелий и стеклянная вата отфильтровывались от культурной жидкости и промывались на фильтре водой. Отфильтрованная жидкость с промывными водами подвергалась извлечению эфиром. После отгона из экстракта эфира остаток испытывался 4%-ным раствором FeCl₃; окраски никакой не получено. Культурная жидкость после извлечения эфира подвергалась отгонке с водяным паром. При отгонке культур-

ной жидкости после роста *Stereum hirsutum* наблюдался слабый запах ванилина. Но в отгоне как после *Stereum hirsutum*, так и после *Trametes pini*, реакция с FeCl₃ дала отрицательный результат с подвергнутой такой же обработке жидкостью контрольной колбы, без культуры на ней гриба. Аналогичный результат в отношении этой реакции (как с экстрактом, так и с отгоном) был получен.

После отгонки культурная жидкость выпаривалась досуха в фарфоровой чашке, остаток взвешивался, растворялся в небольшом количестве воды и осаждался 10-кратным объемом спирта. Осадок собирался на фильтре, высушивался и взвешивался; фильтрат выпаривался в фарфоровой чашке, и остаток взвешивался. Полученные результаты приведены в табл. 1. Количество питательной среды в культурах 50 см³. Исследованию подвергались культуры, давно закончившие свой рост (50—60-дневные).

Таблица 1

№ культур	Название штамма гриба	Вес фракции, не растворимой в спирту		Вес фракции, растворимой в спирту		Вес сухого остатка
		в г	в % от веса сухого остатка	в г	в % от веса сухого остатка	
1	<i>Trametes pini</i>	3,1055	71,85	1,2171	28,15	4,3226
2	„ „	3,7744	73,11	1,3880	26,89	5,1624
3	<i>Stereum hirsutum</i>	3,8037	74,47	1,3041	25,53	5,1078
4	Контрольная	3,2488	64,14	1,8163	35,86	5,0651

В дальнейшем мы упростили обработку, подвергая культурную жидкость без предварительного отфильтровывания мицелия и стеклянной ваты осаждению 10 объемами спирта. Осадок вместе с мицелием и стеклянной ватой отфильтровывался на взвешенный фильтр и после высушивания взвешивался (из полученного веса вычитался вес стеклянной ваты—3 г); фильтрат выпаривался в фарфоровой чашке и остаток взвешивался. После этого остаток в чашке обрабатывался небольшим количеством эфира, эфирная вытяжка оставалась на воздухе на часовом стекле до испарения эфира, и с остатком проделывалась реакция с хлорным железом; результаты показаны в табл. 2.

Уменьшение процента растворимых в спирту веществ (табл. 1) сравнительно с контрольной несомненно связано с потреблением углеводов щелока, израсходованных на рост и дыхание мицелия гриба. Если здесь и происходит некоторое изменение веществ не растворимой в спирту фракции, то оно очень незначительно.

Совершенно иное представляют цифры табл. 2. Здесь мы находим уже для *Stereum hirsutum* несомненное изменение не растворимой в спирту фракции. Несомненно, что и здесь происходила убыль углеводов на дыхание. Тем не менее цифра, выражающая процентное отношение растворимой

Таблица 2

№ культур	Название штамма гриба или почвы, употребляемой для заражения	Фракция, не растворимая в спирту		Фракция, растворимая в спирту		Вес сухого остатка в г	Количество среды в см ³
		в г	в % от веса сухого остатка	в г	в % от веса сухого остатка		
1	Контрольная	3,4809	65,97	1,7951	34,03	5,2760	50
2	<i>Trametes pini</i>	3,7724	72,41	1,3924	27,59	5,1648	50
3	<i>Stereum hirsutum</i>	3,2535	63,96	1,6791	34,04	4,9326	50
4	Лесной перегной № 1	1,4433	45,77	1,7097	54,23	3,1530	30
5	„ „ № 2	0,7852	27,05	2,1174	72,95	2,9026	30
6	„ „ № 3	1,3504	45,14	1,6412	54,86	2,9916	30
7	„ „ № 4	1,3022	44,72	1,6090	55,27	2,9112	30
8	Огородная земля	1,7840	60,89	1,1072	39,11	2,8312	30
9	Перегнивший конский навоз	1,5128	50,91	1,4588	49,09	2,9716	30
10	Контрольная (в пересчете на 30)	2,0885	65,97	1,0771	34,03	3,1656	30

в спирту фракции к весу всего сухого остатка, не меньше цифры контрольной (34,04%) при общей убыли сухого вещества сравнительно с контрольной в 0,3434—6,49%.

Следовательно здесь произошло разложение веществ, не растворимых в спирту, и образование за их счет новых количеств растворимых в спирту веществ, покрывших убыль от потребления углеводов. При этом необходимо отметить, что в табл. 2 цифры, выражающие вес не растворимых в спирту веществ, больше истинных, так как к нему прибавляется вес выросшего мицелия, который в этих опытах не отфильтровывался от культурной жидкости.

Еще резче проявляется изменение веществ не растворимой в спирту фракции и переход их в вещества, растворимые в спирту, в культурах, зараженных почвами. Здесь например для культуры с лесным перегноем № 2 мы имеем процент растворимых в спирту веществ, равный 72,95, сравнительно с цифрой для контроля 34,03.

Таким образом цифры табл. 2 с несомненностью показывают, что в наших культурах мы имеем превращение лигносульфоновых кислот, не растворимых в спирту, в растворимые. В особенности это очевидно для культур, инфицированных почвами.

Реакция эфирных вытяжек с раствором хлорного железа дала следующие результаты: оливково-зеленое окрашивание получилось от культуры с лесным перегноем № 1 и от культуры с перегнившим конским навозом; буроватая окраска — с культурами *Stereum hirsutum*, *Trametes pini* и со всеми остальными почвенными культурами. Только культура *Trametes pini* на жидком щелоке не дала окрашивания.

Оливково-зеленое окрашивание, полученное для двух наших культур с FeCl_3 , сходно с окрашиванием, получаемым для изоэвгенола; но, конечно, на основании только одной цветной реакции нет основания считать наличие образования изоэвгенола в этих культурах установленным.

Реакция с хлорным железом была проведена и с мицелием наших культур, причем только более

толстые гифы *Stereum hirsutum* дали слабое зеленое окрашивание.

Наконец в табл. 3 приводим результаты исследования культур, инфицированных почвами на среде № 1 (жидкий сульфитный щелок).

Таблица 3

№ культур	Название гриба	Фракция, не растворимая в спирту		Фракция, растворимая в спирту		Вес сухого остатка в г	Количество среды в см ³
		в г	в % от веса сухого остатка	в г	в % от веса сухого остатка		
1	Лесной перегной № 1	1,6975	52,08	1,5616	47,92	3,2591	30
2	„ „ № 2	1,9359	58,82	1,3554	41,18	3,2913	30
3	„ „ № 3	1,9426	57,57	1,4318	42,43	3,3744	30
4	„ „ № 4	1,8945	57,75	1,3858	42,25	3,2803	30
5	Огородная земля	2,1920	68,61	1,0029	31,39	3,1949	30
6	Перегнивший конский навоз	1,7934	59,11	1,2408	40,89	3,0342	30
7	Контрольная	1,9723	59,49	1,3431	40,51	3,3154	30

Здесь мы также наблюдаем увеличение процента растворимых в спирту веществ сравнительно с контрольной фракцией за исключением культуры, инфицированной огородной землей. Однако увеличение меньше, чем на среде с раствором сухого сульфитного щелока.

Повидимому и в этом случае сказались неблагоприятные для роста микроорганизмов свойства этой среды.

Таким образом можно считать доказанным, в отличие от взглядов Wehmer (см. выше), что разложение лигнина, выделенного из древесины, в нашем случае лигносульфоновых кислот, при помощи дереворазрушающих грибов и почвенных микроорганизмов происходит, что для алкаилигнина, как мы уже указывали выше, показано Н. Pringsheim и W. Fuchs. Работа должна быть продолжена в направлении точного химического исследования получающихся при этом продуктов, изучения почвенных микроорганизмов, чистые культуры которых нами выделены.

Можно предполагать, что разложение лигнина в наших культурах не идет до таких соединений, как пирокатехин, ванилин, эвгенол и другие производные пирокатехина, потому что многие из этих соединений обладают антисептическими и антиферментативными свойствами, и образование их в культурах в более или менее значительных количествах приводило бы наши культуры к гибели. Однако может быть все-таки при этом образуются более сложные продукты полимеризации этих веществ, не ядовитые для микроорганизмов, которые удастся несложными химическими операциями превратить в интересующие нас вещества [см. цитированную выше работу Kürschner⁽⁶⁾]. Это также должно явиться предметом дальнейшего исследования.

Экспериментальная часть настоящей работы выполнена научным сотрудником М. А. Михайловой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rose und Lisse, „J. Ind. Eng. Chem.“, 9, 284, 1917.
2. Grüss, Ber. d. d. bot. Ges. 41, 51, 1923.
3. R. Falck und W. Haag, Ber. d. d. chem. Ges., 60, 225, 1927.
4. J. Wiertelak, Bull. de l'Acad. de sc. et de lettres, classe de sc. math. et natur, ser 19, 1932.

5. А. А. Ячевский, Основы микологии, 1933.
6. Kürschner, Zschr. f. angew. Chemie, 40, 2, 8, 1927.
7. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin, 1926.
8. C. Wehmer, Brennstoffchemie. 6, 101, 1925.
9. H. Pringsheim und W. Fuchs, Ber. d. d. Chem. Ges. 56, 2085, 1923.
10. E. Sutermeister, Chemistry of Pulp and Paper-Making.
11. S. A. Waksman, Principles of Soil Mikrobiologie, 1927.

Окисление лигнина

(Окончание *)

ЧАСТЬ II

Исследование образования щавелевой кислоты из древесины и лигнина методом сплавления

Наряду с результатами, полученными выше, из которых видны условия образования щавелевой кислоты из лигнина при окислении его азотной кислотой, представлялось интересным для сравнения произвести окисление древесины, а также технического лигнина до щавелевой кислоты методом сплавления со щелочью.

Одной из первых работ по этому вопросу является работа L. Possoz (17) получившего 70% кристаллической щавелевой кислоты при сплавлении опилок в тремя весовыми частями едкого кали при 200—225° Ц. При добавках едкого натра (очевидно с целью удешевления способа) наилучшие результаты были получены при отношении едкого кали к едкому натру, как 2 : 1. С одним едким натром были получены неблагоприятные результаты, на что указывает в своих работах также Thon (18), получивший до 80% щавелевой кислоты при сплавлении древесины со смесью едкого натра (60%) с едким кали (40% по весу). Температура при этом достигала 240—250°. Дуб и бук давали выхода на 10% больше, чем ель, сосна и тополь.

По данным W. Qvist (19), для получения очень высоких выходов щавелевой кислоты необходимо брать на 1 вес. ч. опилок 2—2,5 ч. едкого кали; выхода при этом достигают 80—100% от веса древесины. S. D. Mahood и D. E. Coble (20) нашли в продуктах сплавления древесины со щелочами кроме щавелевой кислоты также уксусную кислоту и метанол (до 2,5% от веса древесины). E. Heuser и F. Hermann, а также E. Heuser и A. Winswold выяснили, что для образования щавелевой кислоты при сплавлении со щелочами лигнина необходимо присутствие воздуха. Количество образующейся при этом из лигнина щавелевой кислоты достигает 20%. Из целлюлозы выхода были достигнуты 90%, а из сосновой муки 65%. Что касается образования уксусной кислоты при сплавлении древесины со щелочами, то этот вопрос был изучен C. F. Cross (21), E. I. Bryan и F. V. Isaac.

Из приведенных ссылок на литературные данные видно, что большинство авторов работало со смесью едких щелочей, считая необходимым для получения высоких выходов щавелевой кислоты

присутствие едкого кали, кроме того они работали либо с чистым лигнином, либо с древесиной.

Необходимо было внести ясность в вопрос о возможности вести сплавление не со смесью едкого кали с едким натром (что делает способ дорогим), а с одним едким натром. В этом направлении и была проведена излагаемая ниже часть работы.

Методика сплавления древесины и лигнина со щелочами и исследования плава

Для сплавления применялся технический лигнин в виде тонко измельченного порошка и еловые опилки размером 1—2 мм. Едкий натр применялся в виде 40%-ного водного раствора. Точная навеска древесины (или лигнина), влажность которой определялась в отдельной пробе, смешивалась с рассчитанным количеством раствора едкого натра, после чего смесь ставилась в электрическую воздушную баню, температура которой регулировалась реостатом. Сплавление производилось в железных тиглях. Рядом со сплаваемым образцом ставился тигель с песком, в который вставлялся термометр, показаниями которого мы руководствовались. Непосредственное измерение температуры плава оказалось невозможным вследствие разъедания термометров щелочью при высокой температуре. Началом реакции считался момент достижения требуемой условиями опыта максимальной температуры.

По окончании сплавления плавы извлекались из тигля разбавленной соляной кислотой. Полученный темный, почти черный (от присутствия органических продуктов распада древесины) раствор осветлялся очисткой активированным углем, затем подщелачивался едким натром. Выпавшая гидроокись железа, которая попадала в раствор из-за разъедания стенок тигля, отфильтровывалась, количественно отмывалась на фильтре. Фильтрат подкислялся уксусной кислотой, и затем щавелевая кислота осаждалась хлористым кальцием. Полученный оксалат кальция разлагался серной кислотой на фильтре. Отфильтрованная щавелевая кислота титровалась 0,04 N перманганатом.

Влияние температуры на образование щавелевой кислоты

Для выяснения оптимальной температуры, при которой получается наилучший выход щавелевой кислоты, были поставлены две серии опытов: 1) с техническим лигнином и 2) с еловыми опилками.

* См. журн. „Лесохим. пром.“ № 10 за 1936 г.

Технический лигнин перед сплавлением высушивался нами на воздухе, растирался в порошок и смешивался с рассчитанным количеством водного раствора 40%-ного едкого натра. Затем лигнин подвергался нагреву в воздушной бане в условиях, указанных в табл. 6.

Таблица 6

№ опыта	Название исходного материала	Температура, при которой велось сплавление в °C	Время сплавления в часах	Выход щавелевой кислоты в %	Примечание
1	Технический лигнин	170—180	6	0	Контрольное определение из того же сплава
2	"	190—200	6	28,28	Контрольное определение из того же сплава
3	"	230—240	6	16,51	Делалось контрольное определение из того же плава Делалось повторное сплавление
4	"	250—260	6	20,88	
5	"	270—280	6	16,40	Делалось контрольное определение из того же сплава
6	Еловые опилки	170—180	6	11,67	
7	"	190—200	6	48,14	
8	"	230—240	6	60,48	
9	"	250—260	6	нет	Контрольное определение из того же сплава
10	"	270—280	6	нет	

Еловые опилки применялись также воздушно-сухие, размером 1—2 мм, специально приготовленные в дисковой мельнице и отсеянные.

Из табл. 6 видно, что образование щавелевой кислоты из технического лигнина начинается в более жестких условиях, чем образование щавелевой кислоты из еловой древесины: при 170—180° C выход щавелевой кислоты из еловых опилок равен 11,67%, а из лигнина в этих условиях щавелевая кислота еще не образуется. Дальнейшее повышение температуры до 190—200° C дает повышение выхода щавелевой кислоты и для лигнина и для древесины, причем для лигнина это повышение является предельно максимальным.

Что касается древесины, то для нее оптимальной температурой сплавления установлена температура 230—240° (при 6-часовом нагреве). Общий выход щавелевой кислоты из лигнина приблизительно вдвое ниже, чем выход ее из еловой древесины.

При 250—260° C и более высокой температуре

выход щавелевой кислоты в случае древесины падает до нуля, очевидно за счет разложения ее в этих условиях. Для лигнина же эта точка сдвигается в сторону более высоких температур, что может быть объяснено более медленным и постепенным образованием щавелевой кислоты из лигнина, в результате чего в единицу времени и разлагается меньшее количество щавелевой кислоты.

Влияние времени сплавления со щелочами на выход щавелевой кислоты

После установления оптимальной температуры сплавления лигнина и древесины со щелочами с целью получения щавелевой кислоты возникла необходимость выяснить значение фактора времени. Для этого были взяты амплитуды нагрева в интервалах от 45 мин. до 12 час. как для лигнина, так и для древесины. Температура же нагрева была взята из табл. 6 оптимальная: для лигнина 190—200°, а для древесины 230—240° C. Полученные результаты помещены в табл. 7.

Таблица 7

№ опыта	Наименование исходного материала	Температура сплавления	Время сплавления в часах	Выход щавелевой кислоты в %
1	Еловые опилки	230—240	0,75	12,05
2	"	230—240	1,5	25,74
3	"	230—240	3	52,06
4	"	230—240	6	66,75
5	"	230—240	12	48,04
6	Технический лигнин	190—200	0,75	Нет
7	"	190—200	1,5	Нет
8	"	190—200	3	3,09
9	"	190—200	6	22,32
10	"	190—200	12	52,9

Из этой таблицы видно, что оптимальным временем сплавления с едким натром для древесины является 6 час., при этом достигается выход щавелевой кислоты 66% от абсолютно-сухого веса древесины. При дальнейшем нагреве образовавшегося плава при 230—240° ввиду начавшегося разложения щавелевой кислоты выход ее начинает снижаться и при 12-часовом нагреве достигает 48,04%.

Данные, полученные для лигнина, вполне подтверждают результаты, приведенные в табл. 6.

Образование щавелевой кислоты из лигнина и в этом случае протекает медленнее, чем из древесины. Оно начинается лишь на 3-м часу нагрева, в то время как для древесины уже через 45 мин. после начала нагрева выход щавелевой кислоты равен 12,05%. В то время как для древесины максимальный выход щавелевой кислоты при оптимальной для древесины температуре нагрева 230—240° C получается на 6-м часу, для лигнина необходим более длительный нагрев, и максимальный выход при температуре 190—200° достигается лишь к 12-му часу нагрева.

Влияние концентрации щелочи при сплавлении на выход щавелевой кислоты

Сплавление лигнина и древесины с едким натром производилось путем добавки едкого натра в виде 40%-ного раствора. Это было необходимо для получения равномерного перемешивания щелочи со сплавляемым материалом.

Так как температуры нагрева при сплавлении во всех случаях были выше 100° Ц, то очевидно, прежде чем была достигнута температура, требуемая для того или иного опыта, необходима была затрата определенного отрезка времени на испарение содержащейся в добавляемом к древесине растворе едкого натра воды (работа у нас велась без давления). Это обстоятельство разумеется сказывается на скорости образования щавелевой кислоты. Из табл. 8 видно, что при одном и том же весовом количестве исходного едкого натра, взятого по отношению к абсолютно-сухой древесине (3-кратной), концентрация его имеет решающее влияние на выход щавелевой кислоты при сплавлении с древесиной.

Таблица 8

№ по пор.	Название исходного материала	Время сплавл. в часах	Темп. сплавл. в °Ц	Концентр. едкого натра в %	Выход щавел. кислоты в %
1	Еловые опилки.	6	230—240	10	нет
2	" "	6	230—240	18	43,16
3	" "	6	230—240	30	66,89
4	" "	6	230—240	50	78,82

Так например при 10%-ной концентрации едкого натра за 6 час. не успевает образоваться щавелевая кислота в сколько-нибудь заметных количествах. При 18%-ной концентрации едкого натра картина резко меняется и выход щавелевой кислоты достигает 40%, повышаясь (при прочих равных условиях опыта) при 30%-ной концентрации едкого натра до 66,89% и при 50%-ной концентрации до 78,82% щавелевой кислоты, считая от веса абсолютно-сухой древесины.

Выводы

В настоящей работе были изучены конечные и промежуточные продукты окисления лигнина Вильштеттера азотной кислотой. Из конечных продуктов выделялась щавелевая кислота, для которой выяснились оптимальные условия ее образования. Максимальный достигнутый выход щавелевой кислоты — 19,5% от веса лигнина Вильштеттера—получен при окислении 20-кратным количеством 25%-ной азотной кислоты в течение 8 час. при 85—90° Ц.

«Полуокисленное» состояние лигнина Вильштеттера, признаком которого, по нашему определению, является растворимость в разбавленных щелочах, может быть достигнуто действием азотной кислоты любой концентрации от 3% и выше. Процесс окисления лигнина сопровождается уменьшением процента содержания углерода, водорода, метоксидов и гидроксидов при одновременном увеличении количества альдегидных и кислотных групп. Для достижения «полуокисленного» состояния необходим минимальный расход азотной кислоты около 60% от веса лигнина. При меньшей затрате азотной кислоты добиться растворимости лигнина Вильштеттера в разбавленных

щелочах не удастся, даже если вести окисление под давлением.

«Полуокисленный» лигнин обладает способностью растворения в 72%-ной серной кислоте с образованием до 20% редуцирующих веществ от веса лигнина. Качественный анализ этих веществ на монозы дает отрицательные результаты.

При сплавлении технического лигнина с 3-кратным количеством едкого натра при температуре 190—290° Ц достигнут выход щавелевой кислоты свыше 50% от веса лигнина. Образование щавелевой кислоты из лигнина при сплавлении с едким натром начинается при 190—200° Ц; при дальнейшем повышении температуры увеличения выхода не наблюдалось, очевидно вследствие протекающего при этом разложения ранее образовавшейся щавелевой кислоты.

Еловые опилки при той же рецептуре сплавления дают максимальный выход щавелевой кислоты не при 190—200° Ц, а при 230—240° Ц.

Влияние времени сказывается таким образом, что еловые опилки дают максимальный выход на 6-м часу сплавления при оптимальной для древесины температуре сплавления 230—240° Ц, а лигнин дает максимальный выход в 52,9% на 12-м часу сплавления при температуре 190—200° Ц. Концентрация применяемой при 6-часовом сплавлении щелочи имеет большое значение. При 10%-ной щелочи за 6 час. еще не начинается образование щавелевой кислоты, а при 50%-ной за 6 час. из еловых опилок получено 78,82% щавелевой кислоты.

Таким образом с точки зрения выходов щавелевой кислоты метод сплавления со щелочами дает гораздо лучшие результаты, чем окисление азотной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Heuser, H. Roesch und L. Gunkel, „Cellulosechemie“, № 2 за 1921 г.
2. „Arkiv Kemi Mineral Geol.“ 7, Part 8, 18 (1918).
3. „Ber.“, 56, 2044 (1923 г.).
4. K. Freudenberg und F. Sohns, „Ber.“, 66 (1933 г.), стр. 262.
5. I. König, „Ber.“, 39, 3564 (1906).
6. C. Dorée and L. Hall, „J. Soc. Chem. Ind.“, 43, 257, 1924.
7. I. König, E. Rump, „Z. Nahr. Genuss.“ 28, 194 (1914).
8. O. Anderzen and B. Holmberg, „Ber.“, 56, 2044 (1923).
9. E. Häglund and C. B. Bjorkmann, „Biochem. Z.“, 147, 87 (1924).
10. H. Urban, „Cellulosechemie“, 7, 73 (1926); B. Rassow and P. Zickmann, „J. prakt. Chemie“, (2) 123, 228 (1929).
11. F. Fischer und H. Tropsch, „Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle“, 6, 271 (1923).
12. F. Fischer, H. Schrader und A. Friedrich, „Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle“, 6, 1 (1923).
13. E. Heuser und S. Samuelson, „Cellulosechemie“, 3, 80 (1922).
14. E. Heuser und S. Samuelson, „Cellulosechemie“, 3, 78 (1922).
15. A. Schaarschmidt, P. Nowak und W. Letzsch, „Z. angew. Chemie“, 42, 618 (1929).
16. O. Horn, „Brennstoff-Chem.“, 10, 364 (1929).
17. H. Pauly and K. Feuerstein, „Perfumery-Essent. Oil Record“, 20, 488 (1929).
18. M. Phillips and M. J. Goss, „J. Am. chem. Soc.“, 55, 3406 (1933).
19. M. Phillips, „Chemistry of Lignin“, „Chem. Reviews“ 14, 1, 103, 1934 г.
20. „Dingl. polyt. Journ.“ 150, 127, 382 (1858); C. r., 47, 207, 648 (1858).
21. „Chemiker-Ztg.“, 34, 613 (1910) 35, 853 (1911).
22. „Acta Academiae Aboensis, Mat. et. Phys.“, 3 (1924).
23. „Journ. Ind. Chem.“, 11, 651 (1919).
24. „Cellulosechemie“, 5, 1 (1924); 4, 49, 62 (1923).
25. „Journ. Soc. Chem. Ind.“, 11, 986 (1892).

К вопросу о физико-химических свойствах сульфитных щелоков и лигносульфоновых кислот

С. А. Авербух и Е. Жигач

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

(Окончание *)

Высаливание лигносульфоновых кислот из сульфитных щелоков

В наших исследованиях по высаливанию лигносульфоновых кислот мы поставили перед собой задачу на основе более обстоятельного изучения режима высаливания охарактеризовать коллоидные свойства лигносульфоновых кислот, а также попытаться найти технически пригодный метод выделения лигносульфоновых кислот из сульфитных щелоков высаливанием.

Проведенные нами качественные пробы по высаливанию лигносульфоновых кислот различными солями $ZnCl_2$, $NaCl$, KCl_3 , $ZnSO_4$, $CaCl_2$, KNO_3 , Na_2SO_4 и по осаждению растворителями (спиртом, ацетоном и др.) показали, что для изучения процесса высаливания наиболее целесообразно остановиться на хлористом натрии как на продукте, наиболее дешевом и дающем наилучший эффект по сравнению с остальными испробованными нами электролитами и растворителями.

После высаливания поваренной солью и удаления высолённой фракции нам удавалось из фильтрата выделить еще часть лигносульфоновых кислот серной кислотой.

а) Высаливание лигносульфоновых кислот из сульфитного щелока при различных концентрациях кислоты или щелочи в растворе.

Лигносульфоновые кислоты высаливались по методу Меландера. К нагретому до 40° сульфитному щелоку прибавляли 25 г поваренной соли на 100 см³ щелока, после чего выпадал осадок желтого цвета. Осадок отфильтровывался через 24 часа после осаждения.

Из натурального щелока высаливалось поваренной солью 24,9% сухих веществ. После отделения осадка к фильтрату прибавляли 10% Na_2SO_4 для удаления Са. Выпавший осадок удаляли из раствора и затем к фильтрату добавляли 22%-ную серную кислоту.

Когда содержание серной кислоты в щелоке доходило до 6—8%, из раствора выпадал коричневый осадок, который затем темнел и делался зеленоватым. При увеличении процента серной кислоты в щелоке выпавший осадок пептизировался. В результате обработки серной кислотой выпадает еще 16% сухих веществ. Таким образом поваренной солью и серной кислотой совместно удается выделить 41% сухих веществ из щелока.

Далее изучалось высаливание лигносульфоновых кислот поваренной солью из среды с различным содержанием кислоты или щелочи. Изменение содержания кислоты или щелочи в сульфитном щелоке достигалось прибавлением нескольких кубических сантиметров соляной кислоты или раствора едкого натра.

Общая концентрация кислоты или щелочи в щелоке определялась кондуктометрическим титрованием. Определить pH растворов, приготовленных для высаливания, как уже указывалось выше, не удавалось вследствие отравления водородного и хингидронного электродов свободной сернистой кислотой, имеющейся в натуральном щелоке. Результаты высаливания приведены в табл. 5.

Таблица 5

Концентрация кислоты или щелочи	% высалив. хлористым натрием сух. вещ.	Концентрация кислоты или щелочи	% высалив. хлорист. натрием сух. вещ.
0,107 N кислоты	26,30	0,015 N кислоты	21,27
0,053 N "	25,09	0,005 N "	21,18
0,035 N "	24,90*	0,015 N щелочи	18,70
0,025 N "	23,04	0,085 N "	16,79

* Натуральный щелок

Полученные данные показывают, что процент высаливаемых поваренной солью лигносульфоновых кислот падает с уменьшением содержания кислоты. При переходе в щелочную среду процент высаливаемых сульфокислот снижается еще больше. Этот факт заставляет предполагать, что в щелочной среде происходит деполимеризация, а возможно и более глубокие процессы химического разложения лигносульфоновых кислот щелока. О том, насколько далеко идут процессы разложения лигносульфоновых кислот в щелочной среде, до некоторой степени можно судить по данным изменения процента высаливаемой части лигносульфоновых кислот щелока в зависимости от времени, прошедшего от начала подщелачивания до момента высаливания. Концентрация щелочи в сульфитном щелоке в момент подщелачивания была равной 0,085 N.

Таблица 6

Время от момента подщелачивания в днях	Высолено NaCl в %	Высолено после NaCl серной кислотой в %	Общий процент высолённых кислот
0	16,79	18,6	35,39
10	13,30	—	—
20	8,70	20,6	29,30

Из приведенных в табл. 6 результатов исследования видно, что общий процент высаливаемых сульфокислот с течением времени уменьшается, причем в высолённой части происходит сдвиг в сторону фракции от серной кислоты как более высокодисперсной.

* См. журн. „Лесохимическая промышленность“ № 9 за 1936 г.

Аналогичные исследования были проведены также и в кислой среде с концентрацией кислоты в сульфитном щелоче 0,143 N. Как видно из приводимых ниже данных, лигносульфонные кислоты в кислой среде своей степени дисперсности заметно не меняют.

Время от момента подкисления в днях	% выделенной хлористым натрием лигносульфоновой кислоты
0	26,8
10	26,4
20	27,0

б) Влияние термической обработки щелока на высаливание.

Опыты по определению влияния термической обработки щелока на процент высаливаемых лигносульфоновых кислот заключались в том, что щелок подвергался кипячению в течение нескольких часов с обратным холодильником и затем производилось высаливание поваренной солью и серной кислотой. Щелок при кипячении темнел. После нескольких часов кипячения оказывалось уже возможным определить его pH с помощью платиново-водородного электрода. После 14 час. кипячения pH щелока был равен 3, т. е. принимал такое же значение, как у диализованного щелока, что объясняется очевидно, как при диализе, отщеплением слабосвязанной сернистой кислоты и удалением легколетучих кислот.

Таблица 7

Время кипячения в часах	% высаливаемых NaCl лигносульфоновых кислот	% высалив. после NaCl серной кислотой	Общий процент высаливания
0	24,9	16	40,9
6	37,0	—	—
14	40,0	8	48,0

Как видно из табл. 7, в результате 14-часового кипячения общий процент высаливаемой части увеличился с 40,9 до 48, причем значительно возрастает удельный вес фракции, выделенной поваренной солью (с 24 до 40%), и уменьшается фракция, полученная при действии серной кислоты. Подвергались также кипячению, а затем высаливанию подкисленный щелок и щелок, доведенный до нейтральной реакции. Результаты этих исследований приведены в табл. 8 и 9.

Как видно из приведенных данных, после одинаковой термической обработки процент высаливаемых лигносульфоновых кислот в кислой среде значительно больше, чем в нейтральной. Очевидно кислая среда благоприятствует процессу полимеризации.

в) Ультрамикроскопические исследования и определение диффузионной способности.

Некоторое представление об изменяемости степени дисперсности помимо результатов высалива-

Таблица 8

Нейтрализованный щелок (C=0,005 N кислоты)	
время кипячения в часах	% высаливания NaCl кислот
0	21,0
6	34,4
14	35,6

ния дают также ультрамикроскопические исследования и опыты по изучению диффузионной способности различных фракций лигносульфоновых кислот и натурального щелока до и после термической обработки.

Таблица 9

Подкисленный щелок (C=0,143 N кислоты)			
время кипячения в часах	% высалив. NaCl кислот	% высалив. после NaCl серной кислотой	всего в %
0	26,8	—	—
6	38,2	—	—
14	45,0	3	48

При исследовании растворов лигносульфоновых кислот наблюдается конус Тиндаля с отдельными светящимися точками. Однако число наблюдаемых в ультрамикроскоп частиц значительно ниже, чем это должно было бы быть соответственно концентрации лигносульфоновых кислот в исследуемых растворах. Основная масса частиц лигносульфоновых кислот имеет следовательно степень дисперсности более высокую, чем разрешающая сила ультрамикроскопа, и сливается в сплошной светящийся конус.

Ультрамикроскопические исследования дали следующие результаты:

	Характер конуса
Натуральный щелок	Синий конус со средним количеством мелких светящихся частиц
Диализованный щелок	Яркий синий конус с несколько большим количеством частиц, чем в натуральном щелоке
Фракция от высаливания хлористым натрием	Синий конус средней силы с большим количеством видимых частиц
Фракция от обработки серной кислотой	Слабый синий конус с очень небольшим количеством видимых частиц
Щелок после 14-часового кипячения	Коричневый конус средней силы с большим количеством крупных светящихся частиц

Определение диффузионной способности проводилось следующим методом: в градуированные цилиндры наливались растворы фракций лигносульфоновых кислот и щелока с одинаковыми

весовыми концентрациями, и изучалась их диффузия в дистиллированную воду в течение трех дней.

Если предположить, что коэффициенты диффузии при прочих равных условиях пропорциональны скорости распространения окраски растворов в дистиллированную воду, то мы получим следующие соотношения коэффициентов диффузии исследованных растворов:

	Относит. коэффициент диффузии
Натуральный щелок	1,00
Фракция от высаливания хлористым натрием	0,86
Фракция от обработки серной кислоты	1,20
Щелок после 14-часового кипячения	1,22

Для натурального щелока и для фракций лигносульфоновых кислот ультрамикроскопические наблюдения и данные по диффузионной способности совпадают с результатами высаливания. Что же касается щелока, подвергнутого термической обработке, то для него ультрамикроскопические наблюдения также подтверждают данные высаливания, а определение диффузионной способности дало несколько неожиданный результат: после 14-часового кипячения диффузионная способность увеличилась.

Для сравнения адсорбционных свойств щелока до и после термической обработки изучалась адсорбция на кожном порошке натурального щелока и щелока после 14-часового кипячения. Результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10

	Натуральный щелок	Щелок после 14-час. кипячения
Сухих веществ в 100 см ³ до адсорбции, в г	2,39	2,286
Сухих веществ в 100 см ³ после адсорбции, в г	2,083	2,00
Адсорбция в %	12,8	12,5

Таким образом термическая обработка лигносульфоновых кислот не изменяет их адсорбционную способность на кожном порошке.

г) Зависимость процента высаливаемых лигносульфокислот от концентрации сухих веществ в щелоке.

С целью установления, высаливаются ли лигносульфоновые кислоты как коллоиды или как истинно растворенные вещества, проводилось высаливание из щелоков с различным содержанием сухих веществ одним и тем же количеством поваренной соли (25 г на 100 см³ щелока). Растворы щелоков с различной концентрацией сухих веществ получались следующим образом: щелок упаривали до самой высокой концентрации, и затем разбавляли этот упаренный щелок до требуемых концентраций. Из полученных данных можно заключить, что лигносульфоновые кислоты высаливаются как коллоидные вещества (табл. 11).

Таблица 11

Сухих веществ в 100 см ³ до высаливания в г	Сухих веществ в 100 см ³ после высаливания в г	Высолилось сухих веществ 25 г NaCl из 100 см ³ щелока в г
3,2725	2,3477	0,9298
2,2510	1,6740	0,5770
1,5524	1,1821	0,3776
0,9598	0,6831	0,2767

Выводы

Физико-химическое исследование сульфитцеллюлозных щелоков велось в различных направлениях, причем каждое из них имело целью найти наиболее яркую характеристику тех или иных свойств исследуемого объекта.

Были обследованы такие физико-химические свойства, которые или совсем не обследовались или мало обследовались другими авторами.

1. Электрофорез. Он показал, что коллоиднорастворенная часть сульфитцеллюлозных щелоков заряжена отрицательно. Однако процесс гораздо сложнее, и в данном случае наиболее заслуживающим внимания является выделение у катода осадка, содержащего до 60% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что может иметь большое практическое значение.

2. Адсорбция. Здесь констатирована характерная индивидуальность действия различных адсорбентов.

а) Нелетучая органическая часть щелока как из раствора диализованного щелока, так и из натурального адсорбируется только на угле.

б) На силикагеле, животном угле из натурального раствора щелока в различной мере адсорбируются летучие органические и минеральные кислоты (главным образом сернистая кислота), как это видно по данным изменения электропроводности.

в) В результате адсорбции из растворов диализованного щелока на животном угле, кизельгуре наблюдается резкое увеличение pH: для угля — с 3,98 до 6,92, для кизельгура — с 3,98 до 6,7. Анализы серы говорят за то, что этот эффект повидимому связан с поглощением SO_2 , но это нуждается в дальнейшей проверке.

3. Потенциометрическое титрование. Здесь нужно отметить, во-первых, характерное явление «гистерезиса». Этот гистерезис несомненно зависит от того, что в щелочной области происходят явления диспергации частиц, связанные, возможно, с химическими превращениями, что подтверждается дальнейшими исследованиями в области высаливания и диффузии. Во-вторых, следует отметить наличие на кривых титрования двух не резко выраженных площадок при pH около 6 и около 8,5.

4. Высаливание. Изучение высаливания лигносульфоновых кислот привело к следующим выводам.

а) Высаливание лигносульфоновых кислот носит явно выраженный коллоидный характер, и с уменьшением pH процент высаливаемых кислот увеличивается.

б) В щелочной среде протекают медленные процессы деполимеризации лигносульфоновых кислот, в результате чего процент высаливаемых ки-

слот с течением времени значительно уменьшаются. В кислой среде лигносульфоновые кислоты своей степени дисперсности почти не изменяют и следовательно по отношению к кислой среде устойчивы.

в) При термической обработке сульфитного щелока, особенно в кислой среде, дисперсность лигносульфоновых кислот уменьшается, и процент высаливаемых хлористым натрием продуктов увеличивается почти в 2 раза. Таким образом при помощи предварительной термической обработки можно высолить основную массу лигносульфоновых кислот, находящихся в коллоидном состоянии.

Полимеризация лигносульфоновых кислот при термической обработке идет главным образом за счет лигносульфоновых кислот, обладающих средней дисперсностью, так как повышение про-

цента продуктов, высаливаемых хлористым натрием, идет за счет фракции, осаждаемой серной кислотой после NaCl, в то время как общий процент высоленных почти не изменяется. Таким образом термическая обработка не сопровождается по видимому полимеризацией той части лигносульфоновых кислот, которая находится в истинно растворенном состоянии.

г) Упаривание щелока практически не повышает процента высаливаемых продуктов.

5. Изучение диффузионной способности щелоков и высоленных фракций и ультрамикроскопическое наблюдение подтверждают в общем соображение, высказанное на основании результатов высаливания.

Выражаем сердечную благодарность доктору химических наук проф. Н. П. Пескову за руководство данной работой.

По Заводом

Освоение проектной мощности барабанных сушилок для уксуснокислого кальция на Ижевском лесохимическом заводе

П. С. Васильев и В. Кропотков

Для переработки концентрированной жижки¹ с 3-корпусного аппарата на Ижевском заводе установлено 10 барабанных сушилок.

Каждая сушилка имеет по два железных барабана длиной 2600 мм, диаметром 900 мм, толщиной стенки 30 мм. Площадь нагрева барабана 1,65 м². Валы барабанов опираются на железные стойки, причем валы сделаны из толстостенных стальных труб, по которым внутрь барабана поступает острый пар. Движение барабанов осуществляется через шестеренную, а затем червячную передачу. Скорость вращения барабанов 6—10 об/мин., вращаются они один в правую, другой в левую сторону. Снизу барабаны имеют железный противень высотой 193 мм, а сверху зонт. С боков устроены для обоих барабанов ножи, регулируемые винтами, причем во время работы сушилки ножи плотно прилегают к стенкам барабанов. При работе барабанов концентрированная жижка из верхних напорных баков поступает по трубам через мерный горшок в противень каждой сушилки.

Барабаны, нагреваемые паром, во время своего враще-

ния, касаясь жижки, находящейся в противне, захватывают ее на свои стенки, нагревают, и пары воды постепенно удаляются, оставляя пасту. Плотные прилегающие к барабанам ножи производят срезку с барабанов образовавшейся из жижки пасты. Ножи своими лезвиями направлены против вращения барабанов. Паста в горячем состоянии стекает в бункер, а затем попадает на скребковый транспортер, который уносит ее в мешалку, откуда паста, охлажденная до 30—40° Ц, поступает в распределительную коробку и далее в загрузочные коробки сушилок Гилларда. Выделившиеся из жижки пары воды удаляются через отверстие в зонте вентилятором за помещение цеха.

Скребок транспортер состоит из железного троса, на котором через 25 см закреплены диски-скребки. Указанный транспортер непрерывно уносит пасту в загрузочную коробку мешалки. Мешалка имеет такое же устройство, как обыкновенная глиномешалка.

Освоение описанных выше барабанных сушилок на заводе являлось основной задачей в налаживании производства. Первоначально не удавалось получить пасту нужного качества: она получалась или очень густая, или, наоборот, жидкая. При этом густая паста получалась в виде комков, что делало невозможным сушку пасты на сушилках Гилларда.

Была сделана попытка работать без ножей. Концентрированная жижка сначала упиривалась вращающимися барабанами в противень, а затем, доведенная до состояния пасты (в горячем состоянии при температуре 85—110° Ц паста имела довольно подвижный жидкий вид), из противня выливалась, после чего в противень снова нали-

¹ Термин «жижка» автором настоящей статьи употребляется не в обычном смысле, так как жижкой, или древесным уксусом, у нас принято называть жидкий дистиллят, образующийся путем конденсации парообразных продуктов разложения древесины при сухой перегонке. Здесь же жижкой называется раствор уксусно-кальциевой соли, образовавшийся в результате промывки известковым молоком сырого газа, поступающего из генераторов, работающих на дровах.

Ред.

лась порция жижки, и т. д. Такой способ работы создавал большие затруднения, и сушилки работали лишь на 40—50% своей мощности.

Необходимо было перейти на работу с ножами, достигнуть проектной мощности и дать пасту с 50—52% сухого вещества, вполне однородную и пригодную для сушилки на сушилке Гилларда. Для этой цели силами работников заводской лаборатории был проведен ряд наблюдений и выработаны условия получения пасты и режим работы барабанных сушилок.

Для наблюдения были взяты барабанные сушилки № 7 и 8, как находящиеся в наиболее удовлетворительном техническом состоянии. Во время производства наблюдений соблюдались следующие условия:

1) подача концентрированной жижки в противень из деревянных баков производилась в количестве 16—20 л/мин.;

2) давление пара в барабанах поддерживалось от 2,5 до 3 ат;

3) собирание пасты производилось ножами, когда она имела пенообразный вид;

4) скорость вращения барабанов составляла 6,5—7,5 об/мин.;

5) поступающая на барабаны жижка была с концентрацией 29—32% сухого вещества.

Результаты наблюдений видны из приводимой ниже таблицы.

2. Режим работы на барабанных сушилках и условия получения хорошей пасты устанавливаются следующие:

а) давление пара в барабанах поддерживать не ниже 2,5, но не выше 3 ат, так как при сниженном давлении состояние пасты жидкое, при повышенном — слишком густое;

б) количество оборотов барабана в минуту должно равняться 6—8, но не более, так как при быстром вращении барабана паста получается слишком жидкой;

в) поступление концентрированной жижки на барабаны должно равняться 16—20 л/мин., или в час 900—1100 л, при содержании в ней сухого вещества 30—32%;

г) получение пасты хорошего качества с содержанием сухого вещества в 50—52% возможно, когда паста сходит с ножей в виде пены;

д) поступающая с трехкорпусного аппарата жижка должна содержать не менее 30% сухого вещества; при содержании последнего ниже 25% паста получается жидкая, и производительность сушилок сильно уменьшается.

3. При указанных выше условиях производительность барабанных сушилок далеко превышает проектную мощность, установленную в 2 т пасты с каждой сушилки за 8 час.

При проведении опытов минимальная выработка пасты с 51% сухого вещества равнялась 4,2 т за 8 час. Следовательно мощность барабанных сушилок может быть увеличена по сравнению с проектом на 110—176%, и про-

№ по пор.	№ барабанных сушилок	Давление пара в барабанных сушилках в ат	Число оборотов барабанов в минуту	Продолжительн. работы барабанной сушилки за смену в час и мин.	Количество переработанной жижки в кг	Качество переработан. жижки				Выработано пасты в кг	Качество пасты			Часов. производ. барабанной сушилки в кг		Часов. производ. в пересчете на		Возможн. производ. за 8 час. (выработка пасты с 51% сух. вещества)
						содержание ацетата кальция в %	сухого вещества в %	смолы в %	уд. вес при 20° Ц		содержание ацетата кальция в %	сухого вещества в %	смолы в %	жижки	пасты	жижку с 32% сухого вещества	пасту с 51% сухого вещества	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1	7	2,5	7,5	6—30	6 380	19,12	29,4	3,85	1,144	3 692	32,49	50,8	7,54	982	568	902	566	4 528
2	7	3,0	7,5	4—45	5 560	21,88	29,6	2,96	1,150	3 352	34,50	49,2	8,08	1 316	705	1 058	679	5 432
3	7	2,8	7,5	5—10	5 480	18,90	30,8	4,01	1,155	3 259	38,25	52,0	8,85	1 060	629	1 022	641	5 128
4	7	2,8	7,5	6—15	6 460	19,24	31,6	4,35	1,160	3 859	34,81	52,9	9,52	1 031	617	1 021	637	5 096
5	8	2,5	6,5	4—40	4 580	20,40	31,4	3,04	1,155	2 854	36,30	50,4	8,25	985	574	964	605	4 840
6	8	3,0	6,5	4—55	5 560	19,50	31,2	4,21	1,158	3 339	36,54	51,8	6,27	1 130	688	1 101	690	5 520
7	7	2,8	7,5	2—00	1 800	21,30	30,4	—	1,152	1 042	36,80	52,5	—	900	521	855	536	4 288
8	8	2,8	6,5	2—00	2 200	22,22	30,7	—	1,155	1 291	37,95	52,3	—	1 100	645	1 055	662	5 296

Примечания:

1. Полностью 8 час. барабанные сушилки не работали ввиду того, что была лишняя паста или нехватало жижки.

2. Данные наблюдения проведены при участии стажеров-барабанщиков, которые в настоящее время обеспечивают выработку пасты за 8 час. 4,2—5,5 т с одной барабанной сушилки.

На основании проведенных наблюдений мы пришли к следующим выводам, которые приняты за основу в практической работе.

1. На барабанных сушилках на нашем заводе мы можем получать пасту, вполне пригодную для сушилок Гилларда, применяя для съемки пасты ножи.

Производительность 10 барабанных сушилок может обеспечить выработку пасты для сушилок Гилларда в сутки в среднем в количестве 150 т, что эквивалентно 75—80 т готового уксусно-кальциевого порошка.

Следовательно при мощности сушилок Гилларда в 30 т порошка в сутки может находиться в действии лишь 50% барабанных сушилок, т. е. 4—5 шт.

В. С.

М. Klar, „Die Zellstoff-Faser“, № 5/6, стр. 65—79, 1936.

При сравнении выходов продуктов, полученных при сухой перегонке древесины красного бука в лабораторных условиях (1 кг в течение 8 час.) и в заводских условиях (10 тыс. кг в течение 20—24 час.), оказывается, что выхода уксусной кислоты (по анализу жижки) в обоих случаях почти одинаковые. В заводских условиях получается больше древесного спирта (тоже по анализу жижки) и газообразных продуктов (CO₂ и CO), но значительно меньше смолистых веществ. Кляр объясняет это возникновением вторичных реакций вследствие довольно продолжительного пребывания продуктов сухой перегонки при температуре около 400° в заводском дистилляционном аппарате прежде, чем они попадут в конденсаторы. В силу этого происходит образование ацетона и крекинг смолистых веществ с образованием газов.

Практические выходы товарных продуктов из 1 м³ при сухой перегонке древесины главных пород по опыту Кляра приведены в таблице.

Показатели	Лиственные породы					Хвойные породы	
	германский красный бук	североамериканский клен	береза из Вольни	германский дуб		сосна	ель
Содержание влаги в %	20	20	20	20	20	20	20
Сорт древесины . .	Коло-тые по-ленья	Коло-тые по-ленья	Коло-тые по-ленья	Круг-ляки	Корни	Гор-были	
Содержание плотной древесины	0,7	0,7	0,7	0,6	0,5	0,5	
Вес 1 скл. м ³ в кг .	495	480	455	455	260	235	
Вес сухого вещества в 1 скл. м ³ в кг .	396	384	364	364	208	188	
Выход древесного угля в кг	145	124	142	138	76	66	
Выход товарной ук-сусной кислоты в 100-ном выражении в кг	19,00	14,70	18,50	14,30	4,80	4,15	
Выход сырого дре-весного спирта в 100-ном выраже-нии в кг	7,92	7,85	6,75	4,90	1,70	1,60	
Выход древесной смолы и масел в кг	35,00	30,00	28,00	27,50	34,50	15,00	
Выход скипидара и др. содержащих терпены продук-тов в кг	—	—	—	—	8,60	1 60	

Стоимость товарных продуктов, получаемых из 1 м³ древесины красного бука, Кляр оценивает в 23,52 марки. При этом 48,48% приходится на уксусную кислоту и лишь 10,08% на спирт. В силу этого для промышленности сухой

перегонки дерева гораздо большее значение имела угроза со стороны синтетической уксусной кислоты, нежели со стороны синтетического метанола. Древесина хвойных пород для получения уксусной кислоты и метанола путем сухой перегонки применяется весьма редко вследствие низких выходов (см. таблицу). Причину низких выходов этих продуктов у хвойных пород Кляр видит как в меньшей плотности древесины хвойных пород, так и особенно в различиях химического состава (различное содержание пентозанов и лигнина).

Общий объем мировой переработки древесины путем сухой перегонки Кляр оценивает в 4,5—5 млн. скл. м³ в год¹. Из них на США и Канаду приходится 30%, на Европу — 50% (в том числе на Германию — 20%), на СССР — 10% и на заокеанские страны — 10%. По породам по крайней мере 50% падает на бук и самое большее 10% на хвойные породы. Остальное приходится на клен, березу, дуб и древесину неучтенного происхождения.

Стоимость получаемых ежегодно продуктов в виде угля, уксусной кислоты, формалина и растворителей Кляр оценивает в 100 млн. герм. марок, а размер капиталовложений (производственные здания и оборудование) — в 150 млн. марок.

Касаясь технологии сухой перегонки, Кляр приводит подробную классификацию аппаратов для переугливания древесины на основании материала аппаратов и способа теплопередачи. Из разнообразных типов аппаратов для переугливания самыми распространенными в настоящее время являются ретортные печи с вагонетками, состоящие в основном из реторт, сделанных из кованого железа; 75%¹ всей переугливаемой древесины перерабатывается именно в таких ретортах с вагонетками. Перегонка в них продолжается обычно 24 часа. Для лучшего охлаждения угля применяется обливание наружных стенок тушильников водой. Для постепенного насыщения угля кислородом к концу пребывания вагонетки в тушильниках последние вентилируются.

Для переработки мелких отходов лесной промышленности (опилок, стружек и т. п.) периодические ретортные печи с вагонетками не пригодны вследствие отсутствия при таком сырье достаточных воздушных промежутков и малого загрузочного веса сырья. Для такой цели нужна аппаратура непрерывного действия, снабженная средствами механического передвижения. На заводе Форда в Айрон Маунтэне (США, штат Мичиган) перерабатывается в сутки до 400 т древесных отходов. Крупные отходы — горбыли, рейки — размельчаются и переугливаются в ретортах Стаффарда, мелкие отходы — во вращающихся ретортах Зимана.

Получающийся при сухой перегонке древесный уголь занимает довольно видное место в стоимости продукции (по Кляру при перегонке красного бука — 36,98%). В последнее время он получает новые области применения в качестве горючего для автомашин (газогенераторный уголь), топлива для железных дорог (брикеты), адсорбента для улавливания растворителей и обесцвечивания жидкостей.

До появления в 1914 г. синтетической уксусной кислоты процесс переработки сырого древесного уксуса сводился к получению технической уксусно-кальциевой соли (древесного порошка) и сырого древесного спирта при помощи так называемой «трехкубовой системы». Такой способ

¹ Кляр очевидно имеет в виду лишь собственно сухую перегонку, откидывая углежжение. — В. С.

требовал много пара. Различные улучшения, описанные Кляром в его книге «Les produits chimiques du bois» (смолоделители, многокорпусная выпарка под вакуумом и т. д.), не давали все же возможности конкурировать с синтетическими способами. Проблему разрешили новые методы получения уксусной кислоты из древесного уксуса:

1) методы экстракции: Геринг (1883 г.), Брюстер (1922—1923 гг.);

2) методы азеотропного отделения при помощи увлекающих: патент Марквальда (1904 г.) и мн. др.;

3) метод абсорбции Сюйда.

Кляром приводится схема аппаратуры для получения уксусной кислоты по методу Геринга, видоизмененному Кляром.

Растворителем является уксусно-этиловый эфир. Процесс очистки уксусной кислоты с доведением ее до технической чистой ледяной кислоты крепостью 99,5% производится непрерывно в многоколенном аппарате. Сравнение различных методов между собой произведено Кляром в статье в *Chem. Ztg.* № 77, 1934¹.

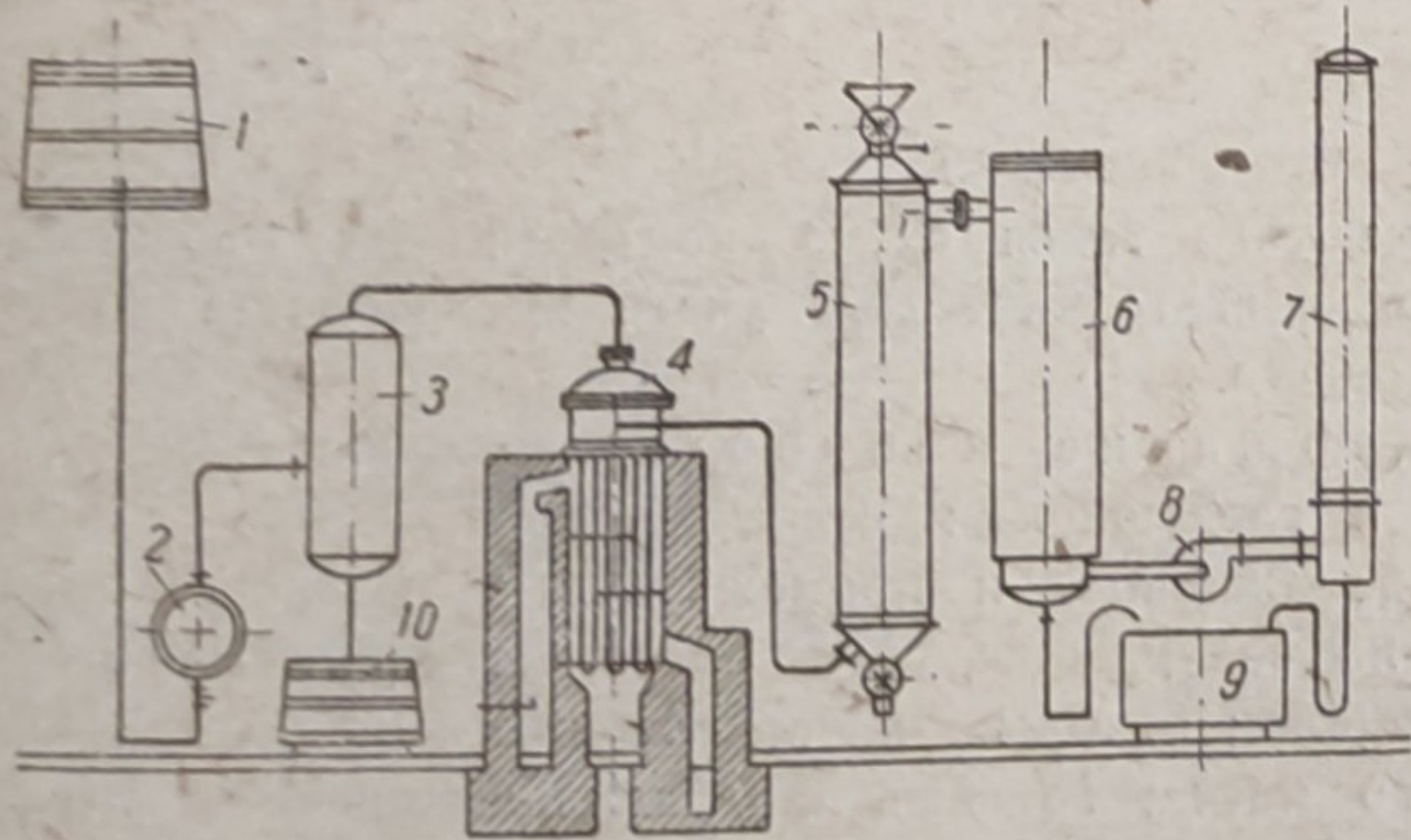
Новые методы дали возможность промышленности сухой перегонки дерева успешно конкурировать с синтетической.

По данным Кляра стоимость 100 кг 100%-ной уксусной кислоты, полученной из карбида кальция, составляет 30 марок, а по методу экстракции из древесного уксуса—26,12 марки, при получении же через древесный порошок—51,64 марки.

Переработка на уксусную кислоту всего древесного уксуса, получаемого при переугливание 5 млн. м³ древесины, может дать около 100 тыс. т уксусной кислоты. Приблизительно столько же или несколько больше производится синтетическим способом.

В отношении производных уксусной кислоты Кляр подчеркивает громадный рост производства сложных эфиров. Так, в США производство этилацетата выросло с 2300 т в 1921 г. до 27 тыс. т в 1929 г., т. е. в 11,5 раза, а производство бутилацетата—с 1100 т в 1922 г. до 15 тыс. т в 1929 г., т. е. в 13,6 раза.

Кляр указывает на возможность для промышленности сухой перегонки получать метилацетат и этилацетат непосредственно из древесного уксуса. Однако стоимость 100 кг уксусной кислоты в виде метилацетата будет вдвое меньше по сравнению со свободной уксусной кислотой. Несравненно более интересным является получение непосредственно из древесного уксуса ацетона. До войны 1914 г. весь ацетон получался сухой перегонкой древесного порошка или в чугунных чашках с мешалками (выход 16—17 кг из 100 кг 80%-ного порошка), или в муфельных печах, куда порошок загружался на железных листах на тележках (выход достигал около 20 кг). Мировая война, вызвавшая огромный расход ацетона, потребовала



Аппаратура для получения ацетона прямо из жижки каталитическим путем по способу Кляра:

1—напорный бак для жижки, 2—подогреватель, 3—испаритель для жижки, 4—подогреватель для паров жижки, 5—контактный аппарат, 6—конденсатор для сырого ацетона, 7—скруббер для промывания неконденсирующихся газов, 8—вентилятор для отсасывания неконденсирующихся газов, 9—резервуар для сырой ацетоновой воды и промывных вод, 10—бак для сбора кубовой воды.

новых методов получения его. В результате исследований появился в промышленности способ получения ацетона

из углеводов путем ацетонбутилового брожения. Кроме этого способа появились и другие методы получения ацетона, например из ацетилена или из изопропилового спирта.

Конкуренция со стороны всех этих способов вызвала необходимость перехода промышленности сухой перегонки к более рентабельному способу. Этим способом явился еще ранее известный способ перевода паров уксусной кислоты в ацетон каталитическим путем. При этом способе, по Кляру, получается из 100 кг летучих кислот, содержащихся в древесном уксусе, с пересчетом их на 100%-ную уксусную кислоту, около 33 кг химически чистого ацетона, около 0,33 кг метилэтилкетона и около 0,33 кг ацетоновых масел.

Стоимость 100 кг химически чистого ацетона при получении из порошка в чугунных чашках с мешалками составляет 85,9 марки, при получении из порошка в муфельных печах с вводом пара—70,5 марки и каталитическим путем непосредственно из паров древесного уксуса—49,5 марки. Такая стоимость дает уже возможность конкурировать со способом брожения. Процесс получения ацетона из паров древесного уксуса показан на рисунке.

Общая продукция ацетона в США составляла в 1933 г. 21 тыс. т. Годовая выработка ацетона во Франции выражается в 2400 т, включая сюда и ацетон, полученный брожением. Годовая выработка ацетона из порошка в Японии составляет 1400 т, а в Германии около 1500 т (только в отношении выработки из порошка или из древесного уксуса). Вся мировая выработка ацетона составляет примерно 35 тыс. т в год, включая сюда и получение ацетона брожением. Это количество можно было бы полностью получить из древесного уксуса при условии переработки его на ацетон.

Касаясь переработки сырого древесного спирта, Кляр отмечает чрезвычайно колеблющийся химический состав его, что зависит от разных способов переугливания древесины, способов конденсации продуктов разложения и наконец способов переработки сырого древесного уксуса. Переработка сырого древесного спирта сводится к отделению легкокипящих продуктов с температурой кипения ниже 65° (ацетальдегида, метилацетата, ацетона, диметилацетата, азеотропных смесей с водой фурана и сивана, образующих легкие древесные масла), и более высококипящих веществ с температурой кипения выше 65° (аллилового спирта, пропилового спирта, кетонов, альдегидов). Переработка начинается с разбавления сырого спирта до содержания воды в 85—90%. В статье приводится схема многократного непрерывно действующего аппарата для получения из сырья химически чистого метанола. Потери при ректификации составляют около 10—15%, а стоимость ее в германских условиях—8—10 марок на 100 кг 100%-ного сырого древесного спирта.

Мировая продукция метанола из сырого древесного спирта составляет, по Кляру, 20—25 тыс. т в год. Продукция синтетического метанола превосходит эту цифру по крайней мере втрое. Но синтетический метанол не составляет конкуренции ввиду большого спроса на метанол в качестве добавочного вещества в горючее для автомашин и в качестве антизамерзающего средства. Громадные количества метанола требуются также и для производства формальдегида. Первый завод для получения последнего был построен в Германии в 1899 г. В 1901 г. вся мировая продукция формальдегида составляла только 1000 т, производившихся исключительно в Германии. В настоящее же время мировая продукция составляет 75 тыс. т.

В статье дается аппаратура для получения формальдегида, приводившаяся ранее Кляром в особой статье о получении формальдегида в *Chem. Ztg.* № 73, 1935 г.¹ Формальдегид производится двух сортов: 1) с содержанием 40% по объему или 36% весовых, в котором содержится для предупреждения помутнения 7—15% метанола; 2) с 30% весового содержания. Формальдегид не содержит совсем или очень мало метанола, так как при такой концентрации он не мутнеет. Хорошим выходом может считаться выход 40%-ного (по объему) формальдегида в 185 кг на 100 кг химически чистого 100%-ного метанола, а выход 30%-ного (по объему)—250 кг. Это отвечает 88% теоретического выхода.

Из всего обзора Кляр делает вывод, что промышленность сухой перегонки дерева при появлении синтетических способов не только не умерла, но сумела оживиться, приспособив свои методы к новым условиям.

В. С.

¹ См. сокращенный перевод в журн. «Лесохимическая промышленность» № 12 за 1935 г.

¹ См. сокращенный перевод в журн. «Лесохимическая промышленность» № 1 за 1936 г.

К познанию первичных смоляных кислот

K. Kraft, „Ang. Chem.“, № 31, 5557, 1936.

Из двух наиболее распространенных в Западной Европе видов живицы — французского галиота и американского торпентина — изолирована новая кислота состава $C_{30}H_{50}O_2$, отличающаяся от пимаровых кислот физическими константами и в особенности тем, что не дает кристаллической труднорастворимой аммонийной соли. При нагревании с ледяной уксусной новая кислота, как и левопимаровая, превращается в абиетиновую кислоту, почему она и названа проабиетиновой.

Проабиетиновая кислота является таким образом промежуточным продуктом превращения левопимаровой кислоты в абиетиновую. Многочисленные первичные смоля-

ные кислоты, описанные в литературе, можно вероятно свести к трем основным: декстропимаровой, левопимаровой и проабиетиновой. Для разделения этих кислот сначала отделяются пимаровые кислоты в виде труднорастворимых аммонийных солей. Из маточного раствора солей при помощи CO_2 выделяются свободные «сапниновые кислоты», из которых систематической фракционировкой выделяется проабиетиновая кислота. При изучении строения левопимаровой кислоты доказано присутствие в ней двух конъюгированных двойных связей. Это же относится и к проабиетиновой кислоте и, как ранее установлено, к самой абиетиновой.

В. С.

Воспламеняемость древесины

„Bull. Soc. centr. forest de Belgique“ № 10, p. 454, 1936.

Сообщение о проведенных германской лабораторией по вопросам строительства подводных лодок в Киле исследованиях, касающихся воспламеняемости различных древесных пород.

Примерно для двадцати пород были установлены следующие характеризующие отношение древесины к воздействию огня моменты:

А — температура вспышки, т. е. температура, при которой становится возможным воспламенение летучих веществ, выделяемых нагреваемой древесиной, с немедленным затуханием пламени, и

Б — точка самовоспламенения, т. е. температура, при которой древесина воспламеняется сама собой.

Полученные результаты показывают, что эти характер-

ные показатели значительно меняются в зависимости от породы и что между ними как будто отсутствует какая-либо взаимная связь.

А Что касается температуры вспышки, то наиболее низка она у тсуи (гемлок) — $160^\circ C$ — и наиболее высока у «ядра» красной ели (от 260 до $290^\circ C$; средняя составляет около $275^\circ C$).

Б Что касается точки самовоспламенения на открытом воздухе, то наиболее низка она у вяза ($300^\circ C$), у ясеня ($330^\circ C$) и у граба ($340^\circ C$) и наиболее высока у дуба, у дуглазии, у «ядра» красной ели и тикового дерева ($470^\circ C$); средняя составляет около $380^\circ C$.

Р. Л.

Справочный отдел

Комиссией по стандартизации при ЦНИЛХИ разработан и внесен на утверждение Бюро стандартизации Наркомлеса проект стандарта «Методы химического контроля технологического процесса канифольно-терпентинного производства». Этот проект представляет особый интерес потому, что он является первой попыткой стандартизации не продукции, а процессов. Целевой установкой проекта является установление не только единых методов химического анализа продуктов и полупродуктов канифольно-терпентинного производства, но и унификация самой постановки контроля производства. В связи с этим проект устанавливает объекты и содержание контроля.

Объектами контроля являются: 1) сырье — живица — при поступлении в производство, 2) промежуточные растворы живицы в процессе производства, 3) отходы производства и 4) готовая продукция.

Установление систематического химического контроля промежуточных стадий производственного процесса дает возможность не только учесть конечные результаты производства, но и контролировать промежуточные стадии, а следовательно выявлять и устранять возникающие в процессе производства ненормальности.

Кроме того такая схема контроля дает возможность установления технического учета производства по стадиям процесса.

Содержание контроля, согласно проекту, сводится к следующему:

Сырье (живица) и промежуточные растворы проверяются на содержание сора, влаги, терпентинного масла и канифоли; отходы — на содержание канифоли и терпентинного масла; готовая продукция — канифоль и терпентинное масло — испытывается согласно действующим соответствующим ОСТ 3011 и 6208.

Установив объекты и содержание контроля, проект в дальнейшем дает схему точек отбора проб для анализа и самую методику отбора проб. Согласно этой схеме пробы отбираются: 1) живицы — перед загрузкой в аппарат — будь то шнек или непосредственно плавильник, 2) промежуточных растворов: перед плавильником, перед фильпрессом, перед сборником-отстойником и перед вальничным аппаратом, 3) отходов — перед выгрузкой их из аппарата и 4) готовой продукции — перед разливом в тару.

Что же касается метода отбора проб, то здесь необходимо указать, что наиболее слабым местом является

Таким образом из одной навески живицы сделано три определения: воды, сора и канифоли.

Для определения содержания в живице терпентинного масла новую навеску живицы около 50 г загружают в медную колбу прибора без сетчатого патрона, туда же добавляют из мерного цилиндра 150 мл дистиллированной воды и плотно собирают прибор. Ловушку-разделитель предварительно наполняют дистиллированной водой. После этого нагревают колбу и отгоняют терпентинное масло до тех пор, пока объем его в ловушке не перестанет увеличиваться. Перегонку ведут при открытом кране ловушки.

Содержание терпентинного масла в живице в процентах определяется по формуле:

$$T. m. = \frac{a \cdot 86}{ж},$$

где:

a — объем терпентинного масла в ловушке в миллилитрах,

$ж$ — навеска живицы в граммах.

Удельный вес терпентинного масла принят в формуле равным 0,86.

Методы испытания промежуточных растворов и отходов в основном соответствуют описанным выше методам испытания живицы.

Готовая продукция испытывается согласно действующим ОСТ 3011 — «Канифоль подсочная» — и 6208 — «Терпентинное масло».

Для удобства пользования стандартом в нем приведены методы испытания, принятые в упомянутых ОСТ.

БЕЛАРУСКІ
ТЭХНАЛАГІЧНЫ ІНСТЫТУТ
імя С. М. КІРАВА
БІБЛІЯТЭКА

Отв. редактор Р. П. Акич

Уполн. Главлита В-51804

Объем 4 печ. л.

Уч. авт. л. 4,4

Сдано в производство 15/X-36 г.

Зн. в печ. л. 51120.

Подписано к печати 8/XII-36 г.

Техн. ред. Е. Боброва.

Формат 62×94

Тираж 2500 экз.

8-я типография „Мособлполиграф“, улица Фридриха Энгельса, 46. Нар. 3024.