

ТЕХНОЛОГИЯ ЖИРОВ

Инж. Рудаков В. Г.

Заведывающий производством промпредприятий Заб.ТНО.

ПРОИЗВОДСТВО ОЛИФЫ

ПОС. А. И. Б. С. О.

„Печатное Дело“.

Чита == 1928

ПОС. А. И. Б. С. О.

ПОС. А. И. Б. С. О.

ДЕП

Инж. Рудаков В. Г.

Заведующий производством предприятий ЗабТЛО.

ПРОИЗВОДСТВО ОЛИФЫ

„Печатное Дело“
Чита == 1928

Инж. В. Г. Рудаков
Зав. производством предприятий ЗабТЛО

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА.

О времени, когда начали изготавливать олифы, точных данных нет. Однако, можно предположить, что олифы применялись в самом раннем историческом периоде. Так, есть данные, что греческий художник Апеллес пользовался олифой для своих картин в 400 г. до Р. Х. Немного позднее олифа были известна японцам. В средней Европе олифой стали пользоваться в средневековую эпоху. Способ изготовления олифы из льняного масла первым опубликовал монах Gheophilus в 168 г. после Р. Х. С этого времени способы изготовления олиф стали быстро увеличиваться. Особенно большое внимание уделялось олифному производству в XVI и XVII столетиях.

Л. Е. Анде приводит, как самую старую книгу Иоганна Цигерса о приготовлении лаков и олифы из льняного масла и их употреблении, вышедшую в Нюрнберге в 1696 г. под названием: „Вторая часть художественной и ремесленной школы, в которой можно научиться изготовлению олифы лаковой, шпиковой, скипидарной и т. д.“.

Теперь олифа, как нам известно, пользуется очень широким и разносторонним применением. Главное применение олифы в малярном деле и типографиях (типографская олифа).

ЛИНОКСИН.

Линоксином называется эластичная пленка, которая получается после высыхания высыхающего масла или олифы. Он представляет собою смесь триглицеридов гексаоксилиноленовой и тетраоксилинолевой кислоты. Пленка, образовавшаяся при высыхании олифы, не представляет собою чистого линоксина, т. к. она содержит некоторое количество металла, который вносится в олифу в качестве сиккатива, или некоторое количество канифоли, если олифа была сварена на резинате. Присутствие металлов в олифе придает твердость покровному слою, а присутствие канифоли придает покровному слою хрупкость, и, если ее было в избытке, наблюдается появление трещин в покровном слое в роде сетки. При присутствии в льняном масле пальмитиновой и стеариновой кислот, покровный слой получается более эластичным и мягким. Минеральные краски, прибавляемые к олифе, в случае основного их характера, действуют на нее омыливающим образом. Характерным свойством линоксина является то, что он нерастворим в эфире. Линоксин очень гигроскопичен, но несмотря на это он обладает непроницаемостью против жидкостей и газов. На линоксин неблагоприятно действуют: влага, свет и кислород воздуха, а потому, чтобы устранить эти влияния, обыкновенно предметы, покрашенные масляною краской, покрывают лаком, который предохраняет линоксин от разрушения. Райд установил, что линоксин в течение 2-5 лет превращается в густую, вязкую жидкость, которую он назвал „перекисленным льняным маслом“; эта жидкость тяжелее воды, нерастворимая в эфире, но легко растворимая в спирте и значительно растворимая в воде. Вот поэтому то линоксин, в конце-концов, разрушается, а с этим разрушается и тот цемент, который связывал мельчайшие частицы краски. Линоксин, подвергшийся изменению, легко смывается дождевой водой или водой при мытье покрытых им предметов, а вместе с ним смывается и минеральная краска.

Химическая природа линоксина определена многими химиками. Гацура считает линоксин пентаоксилиноленовой кислотой. Фарион путем анализа полимеризованного масла нашел гексаоксилиноленовую кислоту, состава $C_{18}H_{30}O_8$. Фарион сопоставлением данных анализа линоксина Мульдера и вычислением формулы глицеридов пришел к выводу, что линоксин есть не что иное, как смесь триглицеридов гексаоксилиноленовой и тетраоксилинолевой кислоты: $C_3H_5(C_{18}H_{30}O_8)_3$ и $C_3H_5(C_{18}H_{32}O_6)_3$.

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА ВЫСЫХАНИЯ МАСЕЛ.

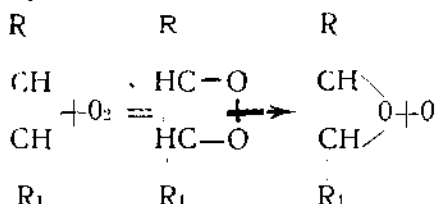
Раньше предполагали, что химическое изменение в льняном масле происходит при варке его. Но в 1867 году химиком Мульдером это предположение было опровергнуто и в его книге „Химия высыхающих масел“ был высказан совершенно другой взгляд на природу высыхания масел. На основании ряда опытов Мульдер пришел к следующим выводам. Прежде всего происходит отщепление всего глицерина и окисление его сперва в глицериновую и акриловую кислоты, а затем в уксусную, муравьиную и угольную кислоты. Свободная олеиновая кислота также в небольшой степени окисляется, пальмитиновая же и миристиновая кислоты остаются совершенно неизменными, и их присутствие сообщает линоксину мягкость и эластичность. Линоксин образуется из свободной льняномасляной кислоты через отщепление воды и поглощение кислорода. Этим первая стадия заканчивается и наступает период химического покоя, после чего процесс окисления переходит во вторую стадию. Окисляется сначала олеиновая кислота, а потом пальмитиновая и миристиновая кислоты в летучие вещества, вследствие чего высохший слой делается хрупким. Дальше вследствие дальнейшего окисления, масло постепенно превращается в летучее вещество—линоксин, что разрушает красящий слой, т. е. несвязанная краска водою смывается и таким образом покровный слой уничтожается.

Этот взгляд Мульдера господствовал очень долго. Но потом появился целый ряд работ А. М. Зайцева, Бауэра и Гацуры, которые высказали в общем следующее: высыхание масла состоит в поглощении кислорода, а потому высыхательная способность у масел будет тем выше, чем больше в химическом составе масла содержится жирных кислот с шестью свободными сродствами (линоленовая кислота, $C_{18}H_{30}O_2$), потом следуют масла, содержащие в своем составе жирные кислоты с четырьмя свободными сродствами (линолевая кислота, $C_{18}H_{32}O_2$) и, в третьих, масла, содержащие олеиновую кислоту. Масла первой группы называются высыхающими, второй—полувысыхающими и третьей—невысыхающими. В противоположность Мульдеру, Бауэр и Гацура пришли к выводу, что глицерин входит в состав линоксина около 50%, а отщепляется только глицерин, связанный с насыщенными кислотами. Как видим, главную роль в процессе высыхания масла играют кислоты линолевая и линоленовая, а потому чем больше в

масле этих кислот, тем лучше сохнет масло, что характеризуется иодным числом. Чем больше иодное число, тем лучше сохнет масло. Бауэр и Гацера указывают, что распада глицеридов не происходит, а наоборот—сам линкосин сохраняет характер глицерида, который ими был назван „оксилинолеин“, при чем образуются продукты окисления, содержащие гидроксильные группы, и конечным продуктом окисления линоленовой кислоты Гацера считал нектаоксилиноленовую кислоту, $C_{18}H_{30}O_7$.

Фарион установил, что при поглощении кислорода образуются продукты окисления, которые состоят, главным образом, из оксикислот, которые он выделил и установил присутствие тетраоксилиноленовой и гексаоксилиноленовой кислоты. По мнению Фариона при одновременном окислении происходит полимеризация, а образовавшаяся при высыхании пленка—линоксин представляет смесь триглицеридов гексаоксилиноленовой и тетраоксилиноленовой кислоты состава $C_3H_5(C_{18}H_{30}O_8)_3$ и $C_3H_5(C_{18}H_{32}O_6)_3$.

Энглер и Вайсберг выдвинули теорию „аутоокисаации“ (самоокисления). При действии кислорода воздуха на высыхающее масло, ненасыщенные соединения присоединяют по месту двойной связи молекулу кислорода, образуя перекиси, которые легко отдают половину поглощенного кислорода акцепторам (телам, способным к окислению).



Этот кислород передается или соседней молекуле, или идет для собственного внутреннего окисления внутри молекулы, т. е. перекиси подвергаются некоторой молекулярной перегруппировке. Одновременно с перегруппировкой может происходить и полимеризация.

Энглер высказался, что как аутоокисаация, так и полимеризация зависят от наличия и постепенного насыщения свободных средств: в первом случае—молекулярным кислородом, а во втором—свободными средствами собственной молекулы, при чем основным моментом является ненасыщенная природа соединения. Относительно процесса аутоокисаации льняного масла при продувании воздухом надо предполагать, что процесс этот носит тот же ха-

рактар, как и при высыхании масла с той разницею, что под влиянием высокой температуры образующиеся перекиси сейчас же подвергаются перегруппировке.

Е. И. Орлов установил, что в пленке высыхающего масла имеется часть растворимая в серном эфире и часть нерастворимая. Он нашел в линоксине иодное число 15, что соответствует содержанию 18% олеиновой кислоты, находящейся в льняном масле. Е. И. Орлов называет линоксином нерастворяющуюся часть в эфире. Он находил линоксина от 11 до 49%, при чем линоксину получалось тем меньше, чем меньше было кислородное число. По мнению Е. И. Орлова процесс высыхания масла следует рассматривать, как комплекс физико-химических явлений.

Айбнер считает процесс высыхания масла процессом очень сложной химическо-каталитическо-колоидальной реакции, сущность которой еще далеко не разрешена.

Процесс высыхания масла протекает очень медленно, причем скорость высыхания зависит от слоя высыхающего масла. Льняное масло переходит в линоксин в толстых слоях в продолжении нескольких месяцев. Если льняное масло нанести тонким слоем, то оно высыхает в 3—7 дней. Чтобы сократить срок высыхания масел, стали прибавлять к ним сиккативы. Мюльдер объясняет действие сиккативов простой передачей кислорода маслу. Но это не совсем так. Льняное масло при сиккативах поглощает кислорода не больше, чем без них. Процесса высыхания сиккативы не изменяют, а только его ускоряют, т. е. сиккатив является катализатором или контактом, другими словами они являются такими посторонними веществами, которые своим присутствием увеличивают скорость естественного высыхания масла. О влиянии сиккативов на процесс высыхания масла и вообще о сиккативах будет изложено ниже.

ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ ОБ ОЛИФАХ.

ПРЕДМЕТ ОЛИФОВАРЕНИЯ.

Масляной олифой называется высыхающее масло, соответствующим образом обработанное с сиккативом и когда 1 миллиграмм его, распределенный ровно на 1 кв. сан. дает высыхание не позднее 1 суток. При изготовлении олифы масло нагревается лишь только для того, чтобы в нем растворился сиккатив. Но тем не менее говорят, что „олифа варится“. Название „варка“ произошло благодаря работ химика Ван-Дей, который при нагревании льняного масла до температуры 220°C с окисью цинка получил олифу. Мы теперь знаем, что олифу можно приготовить без всякого нагревания, так называемым, холодным способом. Изготовление олифы можно подразделить: 1) варка олифы на голом огне, т. е. в льняном или других высыхающих маслах растворяют при нагревании до $220-280^{\circ}\text{C}$ окиси металлов свинца, марганца и др. или их соли; 2) варка олифы паром, т. е. в льняном или других высыхающих маслах растворяют при нагревании до $120-150^{\circ}\text{C}$, так называемые, сиккативы: резинаты, линолеаты, тунгаты, периллаты и 3) изготовление олифы холодным способом, т. е. в высыхающие масла примешивают жидкие сиккативы без всякого нагревания.

Первый способ варки олиф очень старый. Он дает олифу хуже чем другие два способа, но тем не менее этот способ имеет и сейчас сторонников между олифоварами, что объясняется недостаточным знанием химии. Олифа, приготовленная по первому способу, называется: „окисная олифа“, а олифа, приготовленная по второму и третьему способам, называется „резинатной“, „линолеатной“ и т. д. Резинатная олифа свое название получила от того, что она приготавливается на сиккативах, в состав которых входят смоляные кислоты, смолянокислые соли свинца, марганца и друг. Линолеатной олифой называется такая олифа, которая изготавливается на сиккативах, в состав которых входят соли льняномасляной кислоты свинца, марганца и др. Тунгатной и периллатной олифой называется олифа, в которой вместо линолеата взяты тунгаты или периллаты.

Резинаты и линолеаты растворяются в масле большею частью при температуре 150°C , при чем они растворяются без всяких осадков и потому называются „растворяемыми сиккативами“. Благодаря этим свойствам, резинатные и ли-

нолаатные сиккаты широко стали применяться в технике производства олифы. Эти свойства дали возможность изготовлять олифу при помощи пара и по изготовлении олифы сейчас же сливать ее, не давая нисколько отстаиваться. В то время как по старому способу требовалась температура настолько высокая, что применять пар было невозможно, а после варки олифа должна была сливаться в особые отстойные баки, где она в продолжении нескольких недель и отстаивалась. Как уже сказано, резинатные и линолеатные олифы можно по охлаждении сейчас же разливать в бочки и они не дадут мути, конечно если в них не попадет вода, которая является уже „ядом“ для олифы.

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ОЛИФЫ.

Раньше считали, что при варке олифы происходит химическое изменение масла и что, когда варится масло, оно окисляется и глицерин разлагается, и это является одним из факторов получения олифы. Теперь рядом анализов установили, что процесс варки сам по себе не вызывает никаких сколько нибудь значительных изменений в химическом составе масла, при чем масло делается только гуще, повышается его вязкость, что указывает на его полимеризацию. Если бы масло окислилось, то появились бы оксикислоты, имеющие гидроксильную группу. Но таких оксикислот в олифе обнаружено не было. Что касается разложения глицерина, то это также не подтверждается, так как, при производстве анализа олифы, в составе ее всегда определяется известная часть глицерина. Конечно, глицерина в вареной олифе содержится меньше, чем в масле, так как при нагревании масла происходит частичное разложение глицерина, ибо при этом выделяется удушливый газ — акролеин.

Итак, масло, из которого изготовлена олифа, своего химического состава не меняет. Но когда олифа нанесена тонким слоем на какой либо предмет, тогда по мере высыхания будет изменяться и ее химический состав. Например, высыхая, льняное масло изменяется и дает эластическую пленку, называемую „линоксином“. Таким образом, химическое изменение олифы происходит только при самом процессе высыхания.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОЛИФ.

Мы уже сказали, что олифу можно изготовлять по трем способам: 1) варкой на открытом огне, 2) варкой паром и 3) холодным способом, и что каждый способ дает особое качество олифы. Но на качество олифы, кроме спо-

соба варки, влияет еще род и качество масла и сиккатива. Так, например, льняная олифа—лучше конопляной, льняное масло, полученное из семян севера, дает олифу лучше чем из семян юга, льняное масло хорошо очищенное—лучше неочищенного, льняное масло холодного прессования—лучше масла горячего прессования и т. д. Исходя из этого можно было бы подразделить каждый способ еще по роду масла, т. е. льняная, конопляная и т. д., по роду сиккатива, т. е. пиролюзитовая, глетовая, свинцового сурика и т. д. В действительности на рынке олифа подразделяется только по роду масла, т. е. на льняную, конопляную и т. д. Каким способом олифа приготовлена рынок не интересуется, лишь бы она удовлетворяла предъявляемым ей требованиям. Для уяснения научных оснований олифования, мы будем придерживаться классификации по способу ее изготовления.

ВЛИЯНИЯ НА КАЧЕСТВО ОЛИФЫ.

Наиболее важным свойством олифы является ее высыхание, на которое и обращают главное внимание маляры, требуя от нее наиболее быстрого высыхания. Требования высыхания олифы самые разнообразные. Принято считать нормальным высыханием олифы не свыше 1 суток. Наиболее быстро сохнущая олифа требуется при ремонте пароходов, где время работ крайне ограничено, а именно около одного месяца. На качество олифы имеют влияние разнообразные факторы, а главным образом: 1) температура, при которой она изготовлялась и ее густота, 2) попадающая в олифу влага, 3) холод, 4) температура и влага окружающего воздуха, 5) способ получения масла, 6) свободные жирные кислоты, 7) непредельные жирные кислоты и 8) отстаивание или очистка масла.

1. Влияние на качество олифы температуры, при которой она изготовляется и ее густоты.

Температура, при которой изготовляется олифа, никакого влияния не оказывает на ее высыхание. Как горячим, так и холодным способом можно получить одинаково хорошую олифу.

Совершенно неправильно думают, что масло можно переварить или недоварить, отчего оно якобы теряет способность высыхания. Переварить или недоварить масло нельзя, т. к., при изготовлении олифы, оно не варится, а только нагревается для того, чтобы растворить сиккатив и сделать олифу настолько густой, чтобы краска, сделанная на этой олифе, не стекала с кисти при малярных работах.

Для получения олифы определенной густоты, как требует рынок, масло или нагревается продолжительное время или продувается воздухом. При нагревании олифа получается всегда темной, а потому для получения олифы светлой рекомендуется применять продувание воздухом. Кроме того преимущество продвинутой олифы то, что она удерживает в себе сиккатив, тогда как вареная олифа через некоторое время мутнеет, т. е. сиккатив выпадает.

2. Влияние на качество олифы попадающей в нее влаги.

Влага оказывает очень большое влияние на качество олифы, т. к. от нее олифа мутнеет. Если в олифу попадет ничтожное количество воды, то она сейчас же дает муть. Так, если нальете хорошую прозрачную олифу в сырую бочку или бутылку, то эта олифа будет мутной и даст отстой. Если же эту мутную олифу нагреть до того, что вода вся испарится, олифа опять будет прозрачной и никакого отстоя не будет.

3. Влияние на качество олифы холода

Кроме воды на олифу плохо влияет еще мороз, который также может сделать олифу мутной. Это явление объясняется тем, что внесенные в масло в виде сиккативов смолянокислые и льнянокислые мыла, а также входящие в состав масла твердые жирные кислоты, как, напр., стеариновая, при холоде выпадают, делая олифу мутной. Мне лично неоднократно приходилось отправлять зимою хорошую прозрачную олифу, которая прибывала через несколько морозных дней к месту назначения уже мутной и браковалась, как дающая чрезмерно большой осадок, хотя этот осадок при нагревании сейчас же растворялся. Обыкновенно эту олифу приходится перед употреблением нагревать до 100° С, чтобы, выпавший от холоду осадок, растворился.

4. Влияние на качество олифы температуры и влаги окружающего воздуха.

Температура и влага окружающего воздуха оказывают большое влияние на скорость высыхания олифы.

Мы знаем из практики, что летом олифа высыхает гораздо скорее чем осенью. Так, если летом она сохнет 4 часа, то осенью ей понадобится для высыхания до 8 час. Насколько температура имеет громадное влияние на высыхание олифы видно из следующего произведенного мною опыта. Я взял три стеклянных пластинки и одинаково нанес на них тонкий слой одной и той же олифы и поместил каждую пластинку в отдельный темный сушильный шкаф.

Температура поддерживалась в шкафу № 1 50° С, в № 2 100° С и в № 3 120° С. Полное высыхание олифы на пластинках произошло в шкафу № 1 через 3 часа 10 мин., в № 2 через 20 мин. и в № 3 через 12 минут. В практике можно видеть влияние температуры на высыхание олифы при окраске железных крыш: в летнее время, когда железо нагрето, олифа высыхает гораздо быстрее, чем осенью, когда крыша холодная. Также большое влияние на высыхание олифы оказывает влажность атмосферы воздуха.

Здесь практикой установлено, что марганцевые олифы лучше сохнут в сухом воздухе, а свинцовые олифы лучше сохнут в сыром воздухе. Выходя из этих свойств и рекомендуется употреблять свинцовые олифы преимущественно для окраски внешних фасадов, а марганцевые олифы—для окраски внутри помещения: полы и пр.

5. Влияние на качество олифы способа получения масла.

Большое влияние на качество олифы имеет способ очистки и подготовки семян перед получением масла. Для производства олиф рекомендуется употреблять масло, полученное прессованием семян не свежих, а пролежавших несколько месяцев. Масло от горячего прессования получается хуже, чем от холодного. Но еще хуже масло получается при экстрагировании. При этом способе из семян извлекается почти все масло, но оно получается темное и содержит большое количество красящих и белковых веществ. Белковые вещества особенно вредны при изготовлении типографских олиф, т. к. здесь присутствие белков может вызвать порчу фабриката. Простейший способ удаления белков заключается в быстром нагревании масла до 280-300° С. Под влиянием этой температуры белковые вещества свертываются в хлопья, которые удаляются или отстаиванием или пропусканием масла через фильтрпресс. Но отделить хлопья не так легко, т. к. отстаивание идет очень медленно, а при пропускании через фильтрпресс, хотя процесс и ускоряется, происходит быстрое заклеивание фильтров, вследствие чего требуется частая их чистка.

Гаддан предложил пропускать предварительно масло после нагревания горячим через центрифугу, где отделяется главная масса белков и затем холодное масло для окончательной очистки пропускается через фильтрпресс.

6. Влияние на качество олифы свободных жирных кислот.

В зависимости от добывания и хранения масла, в нем находится то или другое количество свободных жирных кислот. Установлено, что глицериды в присутствии значи-

тельного количества слизистых веществ, влаги, некоторых бактерий и при действии света при долгом хранении частично разлагаются на свободные жирные кислоты и глицерин, и масло, как говорят, „прогоркает“.

Значительное количество свободных жирных кислот в масле и олифе может оказать на краску вредное влияние. Некоторые краски (свинцовый сурик, цинковые белила и др.), растертые с прогорклым маслом или олифой, при хранении затвердевают и становятся негодными к работе. Количество свободных жирных кислот показывает кислотное число, которое для масла, идущего для приготовления олиф, не должно превышать 8.

7. Влияние на качество олифы непредельных жирных кислот (иодного числа).

Насколько олифа хорошая можно судить по иодному числу масла, из которого изготовлена олифа, или самой олифы. Теперь установлено определенно, что чем выше иодное число масла, тем лучше из него получается олифа. Так, масло, полученное из семян, произрастающих на Западе и Северо-Востоке Европейской России, как обладающее высоким иодным числом, дает олифу лучше, чем масло получаемое из семян южно-кавказских, индийских, аргентинских, которое имеет иодное число меньше.

8. Влияние на качество олифы отстаивания или очистки масла.

Отстаивание масла оказывает на олифу ничтожное влияние, а потому выдерживание масла в отстойных баках полгода или даже год, что задерживает оборот капитала, может быть оправдано только для высоких сортов олиф, как, например, типографской. Можно получить очень хорошую олифу из масла, только что полученного из семян. Я брал льняное масло холодного прессования через 6 часов после выхода его из под прессов, пропускал через фильтрпресс и варил из него олифу на резинате. Олифа получалась такого же качества, как олифа, приготовленная таким же способом на льняном масле, полученном холодным прессованием из того же семени, отстаивавшемся в продолжении 4 месяцев.

ИСКУССТВЕННЫЕ ОЛИФЫ.

В последнее время нередко можно встретить в продаже, так называемые, „искусственные или химические олифы“, которые обыкновенно изготавливаются из смоляного масла, имеющего удельный вес, совпадающий с удельным весом льняной олифы, с точкой кипения 230-240° С. Этого масла

получается из канифоли 50-55%. Чтобы уничтожить запах смоляного масла, к этой олифе прибавляют 10-15% льняной олифы и при надобности нагревают.

Искусственная олифа имела широкое распространение на рынке, как суррогат льняной олифы, в то время, когда цена канифоли была гораздо ниже льняного масла. Что касается достоинства искусственной олифы, то она очень низкого качества. Теперь она применяется преимущественно, как примесь к чистой льняной олифе с целью удешевления, как ее фальсификация.

СЫРЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

Для изготовления олиф употребляются обыкновенно следующие сырые материалы:

1. **Масла и жиры:** льняное, конопляное, маковое, ореховое, древесное, перилловое, подсолнечное, бобовое, хлопковое, рыжиковое, кунжутное, сурепное и ворвань.

Чтобы не повторяться и сделать руководство менее объемистым и достаточно полным, здесь будет изложено об этих маслах только то, что так или иначе влияет на олифу и ее изготовление.

2. **Сиккативы:** свинцовый сахар, глет, свинцовый сурик, перекись марганца, гидрат окиси марганца, гидрат закиси марганца, борноокислый марганец, умбра, окись цинка, серноокислый цинк, уксусноокислый кобальт, окись кальция, линолеаты, резинаты, тунгаты, периллаты и др.

1. МАСЛА и ЖИРЫ.

1. Льняное масло.

Льняное масло получается из семян льна, возделываемого главным образом в Центральной Азии, Индии, Сев. Америке, Аргентине и России. Льняное семя содержит масла до 35 проц. Масло получается холодным и горячим прессованием, а также и экстрагированием. Льняное масло имеет светложелтый цвет. Обыкновенно на рынке можно встретить масло рафинированное, идущее в пищу, и сырое, идущее для технических надобностей. Льняное масло получается или из сырого, или из поджаренного семени. Для олифы предпочитается масло, полученное из поджаренного семени, т. к. оно требует меньше времени варки, ибо оно бывает обыкновенно более густое и более чистое по сравнению с сырым маслом. Кроме того, для олифы имеет значение сорт льняного семени. Льняное семя, полученное из северной полосы (средняя и северная Россия), дает масло, из которого готовится более лучшая олифа по качеству, чем из льняного масла семян южных стран (Индия, Южн. Америка, Южн. Кавказ). Это объясняется тем, что масло семян северной полосы содержит больше непредельных кислот, чем масло семян южных стран.

Масло, полученное прессованием, обыкновенно, или отстаивается в больших железных баках или фильтруется



при помощи фильтрпресса. Но при фильтровании при помощи фильтрпресса, надо предпочитать, чтобы масло шло самотеком, а не накачивалось насосом, т. к. в последнем случае может возникнуть большое давление и с маслом будут проходить посторонние мелкие частицы, которые при варке олифы на растворимых сиккативах дадут мусть. Следовательно при варке олифы на растворимых сиккативах должно быть обращено особенное внимание на очистку масла.

Для получения высших сортов олиф, рекомендуется льняное масло, кроме тщательной очистки, еще охлаждать, чтобы твердые жирные кислоты выпали. Потом выпавшие твердые кислоты отфильтровываются и получается масло более жидкое. Чем больше выделено из льняного масла твердых жирных кислот, тем скорее высыхает олифа, полученная из этого масла. Таким образом, на качество олифы влияют степень очистки масла и количество находящихся в масле твердых жирных кислот. Для определения достоинства масла для олифы обыкновенно берется проба в пробирку и нагревается до 300° С (до кипения), затем охлаждается. Если после охлаждения масло останется прозрачным, то оно считается хорошим, а если на дне пробирки будет осадок-слизь, то это показывает на то, что очистка была плохая.

Иногда требуется совершенно светлая олифа, а потому в этом случае прибегают к отбелке масла. Отбеливание масла производится или химически или механически. Наиболее распространенными реактивами и способами отбеливания масла являются следующие. Химическое отбеливание наиболее часто ведется при помощи серной кислоты (H_2SO_4). В виду того, что серная кислота обугливает дерево и разлагает железо, отбелка жиров производится в баках, выложенных свинцом. Также и змеевик, помещаемый в чане для нагревания масла, должен быть свинцовый. Для очистки масла употребляется обыкновенно 2—5% серной кислоты крепостью 66° Б, в зависимости от цвета и засоренности масла. Серная кислота вливается в масло тонкой струей при постоянном размешивании в продолжении 10—12 часов. После этого мешание прекращается и маслу дают отстояться, а потом опять немного мешают и затем все разливается в стеклянные баллоны и ставится на солнце. В продолжение трех недель масло в баллонах время от времени взбалтывается, а потом остается в покое до нужного обесцвечивания. Совершенное обесцвечивание при этом способе наступает недель через шесть. Красящие ве-

щества, обугленные серной кислотой, выпадают на дно. Масло, находящееся выше осадка, сливается в особый сосуд и промывается теплой водою, а потом нагревается для того, чтобы оставшуюся в нем воду удалить выпариванием.

Иногда вместо серной кислоты для отбеливания масла употребляется железный купорос в размере 10—11% , при чем предварительно растворяется в воде в отношении 1 : 2½. Железный купорос отбеливает масло хуже, чем серная кислота.

Кроме того, для отбелки масла применяются еще марганцево-кислый калий и соляная кислота. Марганцево-кислого калия берется около 3% , он предварительно растворяется в 10 частях воды. Раствор этот прибавляется к маслу и размешивается в продолжение одного часа. После этого масло оставляют стоять в продолжении 1½—2 суток, при чем время от времени его перемешивают и прибавляют 6% соляной кислоты крепостью 20° Б. После прибавки соляной кислоты масло размешивается около часу и потом дают ему отстояться. После отстаивания масло также промывается теплой водою и высушивается (при 40—50° С.). Этот способ отбеливания масла не уступает отбеливанию серной кислотой. Марганцево-кислый калий можно заменить хромпиком (двухромово-кислый калий). Метод отбеливания остается тот же.

Из механических способов последнее время широкое распространение принял метод поглощения. Для этого употребляются разные отбеливательные земли, как-то: флоридин, тонсилъ, бланкин и др.

Флоридин перед употреблением, чтобы действовал более энергично, рекомендуется прокалывать при 300—400° С. Для отбеливания масло нагревают до 80° С и прибавляют к нему до 5% флорида и мешают в продолжение 5—6 часов. После этого масло пропускается через фильтр-пресс, в котором флоридин и задерживается. Флоридин поглощает красящие вещества и таким образом масло обесцвечивается. Кроме красящих веществ, флоридин поглощает масло до 20% его веса, что является его отрицательным свойством. Раньше флоридин, налитый маслом, шел на заправку, а теперь обыкновенно масло из него экстрагируется, а сам флоридин регенерируется. Регенерирование флорида заключается в том, что его прокалывают в ретортах при температуре до 500° С. К прокаленному флоридину прибавляют 10—12% свежего флорида и опять пускают в работу.

Тонсиль выпущен в Германии фирмой Toonwerk Moosburg близ Мюнхена. Порошок тонсиль можно употреблять без подсушки. Он имеет большую отбеливательную способность, чем флоридин. При хранении тонсиль не впитывает в себя влагу, а флоридин очень гигроскопичен. Для отбеливания тонсиля берется до 1% и прибавляют его к маслу, нагретому до 80° С при постоянном мешании в течение часа. После этого масло пропускается через фильтр-пресс. Тонсиль, так же, как и флоридин, кроме красящих веществ масла, поглощает и само масло до 15% его веса. Масло из него выделяется так же, как и из флоридина.

Кроме химического и механического отбеливания масла применяется и естественное отбеливание на солнце. Для отбеливания по этому методу масло наливается в стеклянные бутылки и выставляется на солнце. Через некоторое время масло совершенно отбеливается. Иногда вместо стеклянных бутылей применяются плоские ящики, в которые масло наливается тонким слоем, и масло покрывается стеклом.

Для расщепления льняного масла на глицерин и жирные кислоты можно применять способ Твитчеля с расщепителем Твитчеля, Г. С. Петрова и др.

В олифованиях громадное значение имеют, так называемые, слизистые вещества масла, химический состав которых пока не известен. При быстром нагревании масла до 120° С слизистые вещества свертываются, а при нагревании до 280—300° С слизистые вещества выделяются в виде хлопьев. Слизистые вещества можно выделить также и при охлаждении масла до 0° С. Льняное масло, освобожденное от слизи, называется „лаковым маслом“.

Воды в льняном масле содержится до 0,3%, золы 0,04—0,16%. Льняное масло имеет: удельный вес 0,930—0,937, кислотное число 3, число омыления 187—195, иодное число 170—205. В состав льняного масла входят жирные кислоты (по Фариону): олеиновая (15—20%), линолевая (25—35%), линоленовая (35—45%) и твердых насыщенных кислот 8—9%.

Кроме глицеридов жирных кислот льняное масло содержит: лицетин и фитостерин. Лицетина в льняном семени около 0,88%, а в масле около 0,33%. Фитостерин—воскообразная желтая масса, растворяющаяся в горячем спирте. Он получается из неомыляемой части льняного масла.

Часто можно встретить льняное масло с примесью рыжикового масла, которое очень плохо влияет на выс-

хание олифы, с одной стороны, а с другой—белая окраска от присутствия в олифе рыжикового масла, в котором есть сера, с течением времени темнеет. Потом бывает примесь сурепного масла, которое дает плохосохнущую олифу. Ни в коем случае нельзя допустить примесь к льняному маслу рыжикового масла выше 50%, а сурепного выше 10%.

Льняное масло может быть фальсифицировано минеральным и смоляным маслом и канифолью, которые очень ухудшают качество олифы.

2. Конопляное масло.

Конопляное масло получается из семян конопли. Семя содержит масла до 35%, а получается его при прессовании до 25%. Масло это имеет зеленый цвет благодаря большому содержанию в шелухе семени хлорофилла. Конопляное масло в торговле можно встретить зеленого и желтого цвета. Первое будет натуральное конопляное масло, а второе обесцвеченное разрушением хлорофилла, напр., окислами азота. Конопляное масло получается холодным и горячим прессованием и экстрагированием. При холодном прессовании масло получается светлозеленого цвета более жидкое, а при горячем прессовании—темнозеленое и густое. Для олифы идет то и другое масло, причем из первого олифа получается более светлая, чем из второго. Конопляная олифа сохнет несколько дольше льняной и употребляется преимущественно для грубых работ. Отбеленное конопляное масло иногда идет и для изготовления олиф высших сортов. Если требуется сварить из конопляного масла светлую олифу, на растворимых сиккативах, то для этого обыкновенный способ варки олифы изменяется следующим образом. Масло вливается в котлы и нагревается до 100—120° С, потом прибавляется 5 частей сиккатива и при постоянном размешивании продувается воздухом в течение нескольких часов. Когда масло примет желтый цвет, продувание останавливается и дается оставшая сиккатив и при размешивании масло нагревается до 150° С и держится при этой температуре до готовности олифы. При огневой варке олифы хлорофилл разрушается при самой варке благодаря тому, что температура масла доводится до 220—280° С.

Кроме того, конопляное масло можно обесцвечивать флоридином, тонсилем и др. отбеливающими средствами, о чем достаточно подробно изложено в нашей книге „Рафинация масел“.

Конопляное масло очень широко применяется для изготовления олиф. Конопляная олифа при прибавлении 3—5%

марганцево-свинцового резината получается хорошо высыхающая в течение суток.

Конопляное масло имеет следующие константы: удельный вес 0,925—0,932, кислотное число 1, число омыления 190—195, иодное число 145—166.

Конопляное масло состоит из кислот: линолевой (70%), линоленовой (15%) и олеиновой (15%).

3. Маковое масло.

Маковое масло получается из семян маковых растений холодным и горячим прессованием. Масло холодного прессования почти бесцветное и приятного вкуса, а горячего—темного цвета, вкус мало приятный. Масло это иногда употребляется для изготовления олифы. Олифа, изготовленная из макового масла, имеет то преимущество перед льняной и конопляной олифами, что она сообщает краскам более светлые тона и при накладывании краски густым слоем не дает морщин, но пленка получается хрупкой. Олифа из макового масла широко применяется в живописи, т. к. она не портит цвета краски, хорошо высыхает, не загустевает в тюбиках и т. п. После высыхания этой олифы замечается быстрая потеря веса, доходящая до 40%, чем и объясняется растрескивание красок, приготовленных на этой олифе. Чистое маковое масло почти бесцветно и прозрачно и имеет удельный вес при 15° С 0,924—0,927, кислотное число 0,4—35, число омыления 189—197, иодное число 140—160.

Маковое масло состоит из кислот: линолевой (65%), олеиновой (30%) и линоленовой (5%).

4. Ореховое масло.

Ореховое масло получается из плодов орехового дерева. Орехи содержат масла до 65%. Для олифования употребляют обыкновенно масло холодного прессования. Ореховое масло на свету быстро отбеливается. Оно употребляется главным образом для изготовления олифы для живописи, т. к. краска на ореховой олифе не трескается и не облупляется.

По составу это масло стоит между льняным и маковым. По высыханию подходит к маковому маслу. Увеличение веса при свежем масле достигает 15,8%, при старом 12%, а затем наступает быстрая потеря веса 45—56% и размягчение пленки. Несмотря на большое содержание линоленовой кислоты и сравнительно большое увеличение веса, ореховое масло более приближается к маковому маслу, чем к льняному. Высохшая пленка орехового масла плавит-

ся при 118°C , что приближает его к маковому маслу, а пленка, полученная высушиванием полимеризованного орехового масла, не плавится, а обугливается при 260°C , как у льняного масла. Преимущество орехового масла перед льняным то, что оно не желтеет и не меняет тона светлых красок.

Ореховое масло имеет: удельный вес $0,925-0,927$, кислотное число $1-10$, число омыления $186-197,3$, иодное число $142-152$.

Ореховое масло состоит (по Гацура) из кислот: линолевой (80%), линоленовой (13%), олеиновой (7%).

5. Древесное или тунговое масло.

Древесное (китайское, японское, гурьюновое) масло в Японии и Китае давно уже применяется для приготовления олиф и лаков. В данное время оно широко применяется для этой цели в Европе и Америке. Древесное масло имеет своеобразные свойства, благодаря которым оно может применяться очень широко.

Древесное масло производится в Китае и Японии. Оно там добывается прессованием холодным и горячим из семян различного вида лакового дерева. Масло это, в зависимости от вида дерева и способа его получения, имеет весьма различное качество и цвет. Цвет масла колеблется от светложелтого (холодного прессования) до темнокоричневого цвета (горячего прессования).

Древесное масло имеет резкий неприятный запах, чем резко отличается от других масел. Оно высыхает скорее и тверже, чем льняное (в среднем 2—5 дней). Нужно заметить здесь, что высыхание этого масла идет от нижних слоев к верхним, а не от верхних к нижним, как это наблюдается у льняного и других высыхающих масел. Какие явления происходят при высыхании древесного масла пока неизвестно, но ясно, что здесь высыхание происходит не так, как в льняном масле. Нам известно, что в льняном масле момент полного высыхания совпадает с небольшим увеличением веса масла, другими словами, с наибольшим присоединением кислорода в то время, как при высыхании древесного масла, момент полного высыхания не совпадает с моментом наибольшего веса, который наступает только через несколько дней после полного высыхания. Поверхность высохшего сырого древесного масла получается не ровной и не блестящей, как у льняного масла, а несколько матовой и часто имеет вид мелкой сетки.

Древесное масло имеет свойство превращаться в желатиновую массу при сравнительно низкой температуре

(200—250° С.). В присутствии 10% древесного масла в льняном, смесь превращается в хрупкую массу. Под влиянием света древесное масло твердеет (свертывается). Для исправления, свернувшееся масло нагревается до 300—400° С с 30% льняного масла и 30% гарпиуса. При наличии свойства свертываться при 20° С, олифа из древесного или тунгового масла должна вариться при температуре не выше 180° С, при чем более пригодными для варки олифы считаются свинцовые сиккативы и линолеаты, чем марганцевые сиккативы и резинаты. Из тунгового масла готовится наиболее грубая олифа, напр., для окраски полов. Для того, чтобы тунговое масло было пригодно для изготовления олифы, его подвергают предварительной следующей обработке. Масло нагревают в эмалированном котле в течение двух часов при 170° С. Потом масло оставляют в котле в течение двух дней. Затем его нагревают до 180° С в течение часа, при чем оно становится гуще. После этого масло охлаждается до 130° С и к нему примешивают 2% измельченного свинцового глета.

Рядом опытов было установлено, что тунговое масло не может заменить льняное, но в смесях с ним и при особой обработке дает хорошие результаты, придавая льняному маслу крепость, стойкость к воде и щелочам. Переработка тунгового масла с льняным ведется или нагреванием в равных пропорциях при 240—260° С до получения сгущенной массы или нагреванием тунгового масла с гарпиусом при той же температуре. Эта масса растворяется в каком либо растворителе и применяется как дешевый лак.

Прибавление к тунговому маслу других высыхающих масел узнается следующим способом: тунговое масло быстро нагревают в стаканчике до 280° С и при этой температуре масло размешивается, пока оно не затвердеет. Если древесное масло чистое, то затвердение происходит не более, как через 5 минут после нагревания до 280° С, при чем, при таком нагревании, получается светлая твердая масса, которую можно резать ножом и она не должна быть клейкой. Если масло отвердело более чем через 5 минут или масса получилась темная или клейкая, то это показывает присутствие других масел. Прочие исследования тунгового масла производятся так же, как и других жиров и масел.

Тунговое масло широко применяется для изготовления сиккативов, так называемых тунгатов.

Древесное масло имеет: удельный вес 0,936—0,945, кислотное число 2—11, число омыления 188—197, иодное число 154—176.

Состав древесного масла пока точно не известен, но установлено, что около 70% приходится на элеостеариновую кислоту и 25% на олеиновую кислоту.

6. Перилловое масло.

Перилловое масло добывается прессованием из семян растения *Perilla ocymoides*, произрастающего в Японии, Китае и Индии. Масло это во многих отношениях превосходит льняное масло и является прекрасным сырьем для производства олиф и лаков.

Высокое иодное число периллового масла указывает на то, что это масло должно обладать выдающимися способностями к высыханию.

Цвет масла светложелтый. Масло, нагретое до 270° С или обработанное белильной землей, становится прозрачным, как вода. Масло это высыхает быстрее льняного, образуя тонкую блестящую пленку. Оно употребляется для приготовления олиф и лаков и широко применяется при изготовлении сиккативов, так называемых, „периллатов“.

Перилловое масло нагреванием можно сгущать, как льняное масло, и таким образом получить литографскую олифу. Так же из этого масла получают хорошие лаки.

Олифа, изготавливаемая из периллового масла, должна нагреваться до 250° С для того, чтобы она распределялась при окраске ровным слоем, ибо перилловое масло имеет свойство, при намазывании его тонким слоем, собираться в отдельные капли, а при 250° С это свойство теряется.

Олифа, приготовленная из периллового масла, образует пленку прочную и эластичную и пленка не дает трещин, но замечается сильное потемнение, а потому перилловое масло считается непригодным для белых красок. Пленка его, как пленка льняного масла, не плавится. Перилловое масло, как и льняное, легко полимеризуется. Олифа, приготовленная на 30% свинцово-марганцевого резината, при 150° С высыхала: льняная через 10 часов (кислотное число 15,1), а перилловая через 6 часов (кислотное число 22).

Перилловое масло имеет: удельный вес 0,920—0,931, кислотное число 0,9, число омыления 187—197, иодное число 180—206.

7. Подсолнечное масло.

Подсолнечное масло получается холодным и горячим прессованием, а также экстрагированием из семян подсолнечника. В зависимости от переработки семян, масло по-

лучается от светложелтого до темного цвета. Оно имеет запах и вкус приятный. Подсолнечное масло для производства олифы применяется мало, благодаря слабой высыхаемости. Для этого оно употребляется обыкновенно в смеси с льняным или конопляным маслом. Слабая высыхаемость подсолнечного масла объясняется присутствием в нем большого количества олеиновой кислоты и отсутствием линоленовой кислоты.

Свеже отпрессованное подсолнечное масло при стоянии выделяет осадок, представляющий белковые вещества. Темные сорта этого масла можно отбеливать теми же способами, как и льняное масло.

Подсолнечное масло, нанесенное на стеклянную пластинку, высыхает в 8—12 дней. Айбнер указывает, что при высыхании масла на пластинке максимальное увеличение веса достигается между 11—20 днями в 13—16% и затем быстро падает. Он также отмечает наступление размягчения слоя через некоторое время, при чем высохшая пленка плавится при 85—90° С, отличаясь от льняного масла, пленка которого не плавится. Следовательно в этом отношении оно напоминает маковое масло.

По опытам Петрова, подсолнечное масло с 2% марганцевого резината высыхает в 15 часов, а с 2% марганцевого линолеата в 38 часов; продутое масло с 2% марганцевого резината высыхает в 25 часов, продутое с 2% марганцевого линолеата в 38 часов.

Подсолнечное масло имеет: удельный вес 0,924—0,926; кислотное число 3—8, число омыления 190—194, иодное число 122—138.

Подсолнечное масло состоит по Айбнеру из кислот: α -линоловой 34,3%, β -линоловой 12%, олеиновой 39%, насыщенных 9%, глицеринового остатка 4,3% и неомыляемых веществ 0,6%.

8. Бобовое масло.

Бобовое масло (соевое, китайское) получается холодным и горячим прессованием, а также экстрагированием из семян сои. Масло это широко применяется, особенно в Китае, в пищу, для мыловарения и для производства олиф и лаков. По своему свойству его следует отнести к слабо-высыхающим маслам. Высыхает оно пятнами и дает пленку более темную, чем льняное масло. На стеклянной пластинке оно высыхает в 8—12 дней, максимально увеличивается в весе 13%, дает отлив. Олифа, приготовленная из бобового масла, употребляется для малярных работ большею частью

в смеси с льняным маслом. Пленка бобового масла менее стойкая к внешним влияниям, чем пленка льняного масла. Шток указывает, что темные пятна на поверхности бобового масла исчезают, если его предварительно нагреть. При прибавлении 2^{1/2} % кобальтового резината масло высыхает в 11 часов.

Бобовое масло имеет: удельный вес 0,924—0,929, кислотное число 4,5, число омыления 188—212, иодное число 114—137.

Бобовое масло состоит (по Штоку) из насыщенных кислот (14 %) и ненасыщенных, при чем в состав ненасыщенных входят: олеиновая (около 60 %), линолевая (около 20 %) и линоленовая (около 5 %).

9. Хлопковое масло

Хлопковое масло получается из семян хлопчатника, после отделения от них волокна, так называемого хлопка. Хлопок возделывается в Соединенных Штатах, Египте и у нас в Туркестане и на Кавказе. Хлопковое масло получается холодным и горячим прессованием и экстрагированием. Масло получается чернобурого цвета, горькое и неприятное на вкус. Оно имеет кислую реакцию и содержит свободные жирные кислоты: стеариновую, пальмитиновую и олеиновую. Хлопковое масло, как содержащее небольшое количество линолевой кислоты, относится к полувывсыхающим маслам. В сыром виде хлопковое масло почти не употребляется, а его рафинируют. Очистка его производится обыкновенно едким натром, которого берут разное количество, в зависимости от содержания в нем кислот, — от 4 % раствора в 6° Б до 20 % раствора в 15° Б. При очистке потери масла достигают 8—9 %. В остатке получается soapstock, который представляет собою густую темную массу. После очистки масло получается совершенно нейтральное, приятное на вкус, желтого цвета. Очищенное масло идет как в пищу, так и в технике. За последнее время хлопковое масло иногда употребляется для олифования. В состав хлопкового масла входят жирные кислоты: твердые 22—33 % и жидкие 68—78 %. Хлопковое масло имеет: удельный вес 0,920—0,930, точку застывания 3—4° С, число омыления 191—198, иодное число 101—117.

10. Рыжиковое масло.

Рыжиковое или верблюдовое масло получается из семян рыжика, который встречается в яровых хлебах, как сорная трава, а на юге России он возделывается для семян. Рыжиковое масло иногда применяется в олифование.

нии, но из него получается олифа, которая на воздухе сохнет медленно, и кроме того она со свинцовым сиккативом, а также со свинцовыми красками дает покровный слой быстро чернеющий от присутствия в рыжиковом масле серы. От присутствия серы в составе рыжикового масла получается сернистый свинец черного цвета. Кроме олифования масло это употребляется в пищу и в мыловарении. Рыжиковое масло имеет: удельный вес 0,920—0,927, число омыления 185—188, иодное число 135—153.

11. Кунжутное масло.

Кунжутное или сезамовое масло получается из семян кунжута, который у нас культивируется в Закавказье и Туркестане. Масло получается холодным и горячим прессованием. От холодного прессования получается масло светложелтого цвета, почти без запаха, приятного вкуса, а от горячего прессования получают темные сорта масла, идущие для технических целей. Это масло иногда применяется и в олифоварении и в мыловарении. Кунжутное масло представляет собою глицериды кислот: олеиновой, линолевой (12,6 — 16,4%), стеариновой, пальмитиновой и миристиновой, при чем твердых кислот считается 12,1—14,1 проц. Масло имеет: удельный вес при 15° С 0,921—0,924, число омыления 187—193, иодное число 103—112.

12. Сурепное масло.

Сурепное масло получается из семян рода *Brassica*. Различают три рода этого масла: 1) кольцовое масло, 2) рапсовое масло и 3) сурепное масло. Сурепка встречается как сорная трава, а на юге России она культивируется. Сурепное масло получается прессованием. Оно имеет темнорусый цвет. Его очищают при помощи крепкой серной кислоты или щелочи. При охлаждении сурепное масло выделяет осадок—стеарин сурепного масла. Оно на воздухе поглощает кислород, горкнет, густеет, но не засыхает. Сурепное масло состоит главным образом из глицеридов эруковой и рапиловой кислоты. При действии азотной кислоты оно твердеет вследствие превращения эруцина в брасидин. Сурепное масло имеет: удельный вес 0,911—0,918, число омыления 168—179, иодное число 94—106.

13. Ворвани.

Ворвани получают из морских животных и рыб. Они имеют жидкую консистенцию с неприятным запахом и вкусом. Главные сорта ворвани: китовая, дельфиновая, тюленья и разных рыб. Преобладающая часть ворвани—гли-

цериды непредельных жирных кислот (иодное число до 120). Но несмотря на большую непредельность, ворвани не обладают способностью высыхать на воздухе, как высыхающие масла. В виду этого применение их в олифованиях совершенно недопустимо. Но тем не менее нередко ворвани примешиваются к олифе, чем ухудшается олифа пропорционально количеству прибавленной ворвани.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЕЛ И ЖИРОВ.

Для определения качества масел, употребляемых при производстве олифы, обыкновенно производят исследование их, т. к. в практике очень важно знать с каким материалом работаете. Особенно важно производить исследование масел при их сомнительном качестве, ибо в последнее время очень широко применяются самые разнообразные методы фальсификации.

Для исследования масел употребляются общепринятые способы исследования жиров и масел, а потому здесь описывать их не будем. Здесь приведем только наиболее характерные константы масел и жиров, чаще всего употребляемых при изготовлении олиф.

Т а б
Главнейших константов масел,

		Температ. застывания °С.	Удельный вес при 15° С.	Показат. преломл. при 15° С.	Число омыления
1	Льняное масло . .	15° до —20°	0,930 0,937	1,4812 1,4851 (85—92)	187—195
2	Конопляное масло .	—20°	0,925 0,932	при 22° 1,4760 1,4768 при 40° 68,5—71,7	190—195
3	Маковое масло . .	—15° до —20°	0,924 0,927	1,477 1,478 77,8—78,4	189—197
4	Ореховое масло . .	—27° до 30°	0,925 0,927	при 40° 1,469—1,471 (64,8—68)	186—197
5	Древесное масло .	17° до —18°	0,936 0,945	Китайское 1,510 1,520 Японское 1,503 1,509	188—197
6	Перилловое масло .	—	0,920 0,931	1,483 1,485 при 60° 1,3808	187—197
7	Подсолнечное масло	—16° до 19°	0,924 0,926	при 40° 1,467 1,4685 62,5—64	190—194
8	Бобовое масло . .	—8° до 16°	0,924 0,929	1,477 1,480	188—212
9	Хлопковое масло .	—3°—4°	0,920 0,930	25° 65—69 1,4601 1,4619	191—198
10	Рыжиковое масло .	—17° до 18°	0,920 0,927	— —	185—188
11	Кунжутное (сезамо- вое) масло . .	—4° до 6°	0,921 0,924	при 25° 1,4699 1,4918	187—193
12	Сурепное масло (масло рапсовое)	—4° до 6,5°	0,911 0,918	при 40° 1,4649 до 1,4654	168—179
13	Ворвань	—	0,915 0,930	при 20° 87 при 25° 72,5	178—196

Л И Ц Я

жиров и их жирных кислот.

Количество неомыляем. веществ	Иодное число	Гексабромное число	Жирные кислоты			
			Температ. плавления	Температ. застыван.	Число омыления	Иодное число
0,5—1,5 ⁰ / ₀	170—205	48—59	17—24 ⁰	16—20 ⁰	192—200	175—210
до 1,1 ⁰ / ₀	145—166	20—25	17—19 ⁰	15—17 ⁰	—	160—170
0,4—0,6 ⁰ / ₀	140—160	0	20—21 ⁰	15—17 ⁰	—	145—165
—	142—152	около 4	16—20 ⁰	14—16 ⁰	—	150—155
0,4—0,7 ⁰ / ₀	154—176	0	35—44 ⁰	31—37 ⁰	190—203	160—180
—	180—206	52—54	4 до 5 ⁰	—	—	190—205
до 1 ⁰ / ₀	122—138	—	21—24 ⁰	17—20 ⁰	195—200	130—140
0,5—1,0 ⁰ / ₀	114—137	до 7	20—29 ⁰	14—25 ⁰	—	110—142
—	101—117	—	34—43 ⁰	32—35 ⁰	—	112—115
—	135—153	—	18—20 ⁰	13—14 ⁰	—	136—165
—	103—112	—	24—30 ⁰	20—24 ⁰	—	—
—	94—106	—	16—23 ⁰	12—19 ⁰	—	—
—	127—191	—	—	—	—	—

II. СИККАТИВЫ.

Свойства сиккативов.

Мы видели, что высыхающие масла, как льняное, конопляное и др., нанесенные тонким слоем на какую либо поверхность, через несколько дней дают эластичную твердую пленку, как говорят, „высыхают“. Но такое продолжительное высыхание масла с красками в практической работе очень неудобно. Так, если краска скоро не высыхает, то при наружных окрасках дождь может ее смыть, пыль засорить и т. д. В виду этого стали процесс высыхания ускорять посредством сиккативов (сушек), при чем прибавка небольшого количества этих веществ может сократить продолжительность высыхания до нескольких часов. Таким образом, сиккативами называются вещества, которые ускоряют высыхание высыхающего масла. Сиккативы можно разделить на три группы. К первой группе отнесем окиси тяжелых металлов, соли неорганических кислот высокого молекулярного веса, как глёт, сурик, перекись марганца, гидрат окиси марганца, борнокислый марганец и др. Ко второй группе отнесем соли органических кислот высокого молекулярного веса абетиновой и льняномасляной. За последнее время эти сиккативы стали изготовляться из периллового и тунгового масел. Сиккативы второй группы, изготовленные из льняного масла или льняномасляной кислоты, называются линолеатами, а из канифоли (абетиновая кислота)—резинатами. Третья группа представляет собою растворы металл-линолеатов и резинатов в масле, скипидаре или бензине.

В первой группе первое место занимает глёт (PbO), т. к. он хорошо растворяется в масле и дает наиболее быстро высыхающую олифу. Но здесь надо отметить, что олифа, сваренная на свинцовых сиккативах, при белой окраске дает с течением времени потемнение или пожелтение. Это получается вследствие соединения сероводорода воздуха жилых помещений со свинцом, образуя сернистый свинец, имеющий черный цвет. Вот этот сернистый свинец и придает белой окраске темный или желтоватый цвет. При окраске в темный цвет, конечно, это явление никакого значения не имеет. Для получения совершенно белой, неизменяющейся, окраски употребляют обыкновенно олифы, сваренные на марганцевых сиккативах. Первое место между марганцевыми сиккативами занимает гидрат окиси марганца ($Mn_2 O_3 \cdot H_2 O$), под названием „коричневый порошок“, т. к. он легко растворяется в масле и канифоли при температуре

170—175° С, и дает олифе большую высушительную способность при употреблении его даже 0,2%. Благодаря его легкой растворимости при такой низкой температуре, можно готовить сиккативы нагреванием паром (давление в котле 8 атмосфер может дать температуру до 170° С). Мы знаем, что чем ниже температура, при которой изготавливается сиккатив, тем сиккатив будет светлее, благодаря чему получится и более светлая олифа. До последнего времени гидрат окиси марганца применялся в России очень редко. Чаще всего можно было встретить пиролюзит—перекись марганца (MnO_2), но он труднее растворяется в масле и канифоли, при чем варка сиккатива должна вестись при температуре 230—250° С. Также очень часто можно встретить на русских олифоваренных заводах борнокислый марганец, под названием „белый порошок“, не смотря на то, что он больших преимуществ не имеет. Он употребляется, главным образом, для изготовления светлой олифы. Прибавляется он к маслу или растворенным в глицерине или растертым в небольшом количестве того же масла.

Для изготовления олиф, употребляемых для белых красок, очень часто берут окись цинка (ZnO). Она растворяется в масле и канифоли при 230—250° С. Наиболее легко растворяется сернокислый цинк ($ZnSO_4$). При изготовлении сиккативов предварительно его нагревают, чтобы удалить из него воду. Здесь нужно отметить, что цинковые олифы плохо сохнут, а потому, не смотря на их преимущество не изменять цвета белой окраски, употреблять их избегают.

Особенное внимание между сиккативами заслуживают соли кобальта, из которых первое место занимает уксуснокислый кобальт. Он, подобно гидрату окиси марганца, имеет свойство давать светлую и очень быстро высыхающую олифу при прибавлении его к маслу 0,3%, при чем белая краска не желтеет и не темнеет.

Во второй группе (растворимые сиккативы) главную роль играют линолеаты—соли льняномасляной кислоты и резинаты—соли абиетиновой кислоты. По способу изготовления и своему свойству растворения, эти соли разделяются на сплавленные и осажденные. Сплавленные растворяются в масле и скипидаре при 130—150° С, а осажденные могут растворяться в этих растворителях при обыкновенной температуре в отличие от сиккативов первой группы, которые совершенно не растворяются в скипидаре, а в масле растворяются при температуре 200—250° С., исклю-

чая только гидрат окиси марганца, который растворяется в масле при 170—175° С.

Растворимые сиккативы быстро вытеснили первую группу сиккативов и теперь олифа готовится преимущественно на них не только за границей, но и у нас в России. Это объясняется тем обстоятельством, что олифа, изготовленная на сиккативах первой группы всегда дает темную олифу и некоторый осадок и требует при варке высокой температуры, а после варки долгое отстаивание или фильтрование. Что касается растворимых сиккативов, то здесь получается олифа совершенно прозрачная, не требует отстоя и варка ведется при низкой температуре (130-150° С), благодаря чему можно применить паровое нагревание.

Для изготовления резината следует употреблять американскую или русскую канифоль. Ни в каком случае нельзя применять французскую канифоль, т. к. при варке из нее сиккатива получается мутная олифа. Мутнение олифы наблюдается после наливания в деревянные бочки. Получается почти полное выпадение сиккатива и рыхлая густая масса наполняет почти всю бочку. Но если эта мутная олифа вновь будет нагрета, то она делается опять прозрачной. Между прочим если эта олифа будет слита в стеклянную или железную посуду, то никакого помутнения и осадка не наблюдается.

Третья группа (растворы металл-линолеатов и резинатов в масле, скипидаре или бензине) имеет два рода сиккативов: сиккатив-экстракт и собственно жидкие сиккативы. Первые представляют собою концентрированные растворы линолеатов и резинатов в скипидаре, масле или бензине, которые прибавляются к льняному маслу при обыкновенной температуре изготовления олифы холодным способом). Вторые встречаются в продаже под различными названиями, например: „Брунолин“, являющийся раствором льнянокислого свинца в скипидаре, „Феномей“ — кобальтовый сиккатив, „Сикколин“ — марганцовый препарат и пр. Сиккативы-экстракты имеют тот недостаток, что, при изготовлении олифы, для получения определенного эффекта высыхания, их требуется брать по весу больше, чем сухого сиккатива. Обыкновенно их применяют только для исправления плохо сохнущей олифы.

Собственно-жидкие сиккативы изготовляются непосредственно из соли или окиси металла и масла. Из этого рода сиккативов заслуживает внимание „жидкий кобальтовый сиккатив“, который имеет то преимущество, что жидким вносится при изготовлении олифы в масло, нагретое

до 120° С, в то время как линолеаты требуют температуру масла 130—150° С. Сейчас же после вливания в масло жидкого сиккатива и размешивания, олифа готова. Олифа, изготовленная при помощи жидких сиккативов, получается светлая, совершенно прозрачная, без отстоя и хорошо высыхающая при 30% сиккатива.

Таким образом, наиболее лучшая олифа получается из свинцового и марганцевого сиккативов, при чем олифа, сваренная на свинцовом резинате, сохнет лучше чем на марганцевом.

Резинаты свинцовый и марганцевый, взятые вместе, дают олифу, сохнущую гораздо скорее, чем взятые отдельно.

Свинцовые олифы сохнут лучше в сухом воздухе.

Олифа, содержащая много марганца, в сухом воздухе сохнет лучше, а во влажном сохнет скорее тогда, когда содержит меньше марганца.

Марганцевый линолеат имеет гораздо ниже высыхающую способность, чем марганцевый резинат.

Свинцовые олифы с большим содержанием окиси свинца высыхают скорее.

Марганцевые олифы с большим содержанием окиси марганца поглощают кислород медленнее, чем с меньшим.

Олифы, содержащие свинец и марганец, поглощают кислород скорее чем олифы, содержащие только свинец или марганец.

Свинцово-марганцевые олифы имеют наибольшую скорость высыхания при малом содержании окиси марганца и большем окиси свинца.

Резинаты и линолеаты должны растворяться в масле полностью, не должны давать никакого осадка и должны растворяться в скипидаре.

Степень влияния рода и количества сиккативов на высыхание олиф.

Практикой установлено, что скорость высыхания зависит от количества сиккатива, от металла, который прибавляют и от того в каком виде этот металл прибавляется. Высыханию масел металлы содействуют очень различно. С. А. Фокиным установлено, что металлы можно распределить по свойствам ускорять высыхание масел в следующем порядке: кобальт, марганец, хром, железо, платина, палладий, свинец, кальций, барий, висмут, ртуть, уран, медь, цинк, при чем олифа, приготовленная с кобальтом, высыхала за 3—4 часа, с марганцем 5—6 часов, со свинцом 10—11 час.

По другим исследованиям, по способности содействовать высыханию олифы, металлы располагаются несколько в другом порядке, что надо объяснить, повидимому, различными условиями, при которых готовится олифа.

Рядом исследований было установлено, что сиккативы, состоящие из соединения металла с абиетиновой кислотой, которая составляет главную часть гарпиуса, действуют сильнее, чем соединения металлов с кислотами льняного масла, а последние сильнее, чем чистые металлы.

Также было установлено, что смесь некоторых металлов действует гораздо энергичнее, чем каждый из них порознь. По степени действия, их можно поставить в следующем порядке:

Сиккативы \ Олифа	Цинк	Свинец	Цинк и кобальт	Свинец и кобальт	Свинец и цинк	Марганец	Марганец и кадмий	Марганец и цинк	Марганец и кобальт	Свинец, цинк и известь	Марганец, цинк и известь	Свинец, цинк и кобальт	Марганец и свинец	Марганец, цинк и кобальт	Марганец, свинец и цинк	Марганец, свинец и известь
Высыхает без отлипа через часов . . .	30	26	23	21	14	12	11	10	10	9½	9	8	7½	7	7	6

Олифа готовится льняная с 2% сиккатива или смеси в равных количествах сиккативов.

Как видно из таблицы, наиболее скорое высыхание олифы происходит при смеси сиккативов: марганца, свинца и извести.

Кроме выбора сиккативов и их комбинации, на скорость высыхания олифы влияет и количество прибавляемых сиккативов. Вегером установлено, что способность высыхания олифы ускоряется пропорционально количеству сиккатива и, что для каждого сиккатива есть максимум, после которого сколько бы мы не прибавляли сиккатива, скорость высыхания не увеличится, а, наоборот, после достижения максимума высыхающая способность вновь падает.

Опытами и практикой установлено, что критическая точка прибавления сиккативов, считая на чистый металл, будет: марганца—0,25%, свинца—0,5%, цинка—0,15%, извести—0,1%, кобальта—0,13%. Принимая во внимание ко-

личество металла, содержащегося в продажных сиккативах, при приготовлении олифы обыкновенно прибавляется следующее количество сиккативов:

Уксусно-кислый кобальт	0,3—0,5%.
Пирролизит	по 0,5—1%.
Борно-кислый марганец	
Г л е т	
Сурик свинцовый	
Свинцовый сахар (сахар-сатурн)	по 1—2%.
Смоляно-кислый марганец	
Смоляно-кислый марганец и свинец	по 1,5—2,5%.
Смоляно-кислый свинец	
Линолеат марганца	1,5—3%.
Смоляно-кислый кобальт	

Находящиеся в продаже сиккативы по Вегеру имеют в среднем примерно следующее количество металла и температуру их растворения:

	Колебание содержа- ния метал- ла.	Среднее содержа- ние метал- ла.	Температура, при которой растворяются в масле
Пирролизит MnO_2	30—60% Mn ;	55% Mn ;	около 250° С.
Борно-кислый			
марганец, MnB_4O_7	10—20% Mn ;	15% Mn ;	„ 200° С.
Гидрат окиси мар-			
ганца, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$	50—62% Mn ;	45% Mn ;	„ 200° С.
Сурик свинцо-			
вый, Pb_3O_4	90—91% Pb ;	90% Pb ;	„ 250° С.
Глет свинцовый,			
PbO	91—93% Pb ;	92% Pb ;	ок. 200—250° С.
Сахар свинцо-			
вый, $Pb(C_2H_3O_2)_2$	50—55% Pb ;	52% Pb ;	около 200° С.
Смоляно-кислый			
резинат Mn	4—7% Mn ;	5% Mn ;	ок. 120—150° С.
Смоляно-кислый			
свинец, Pb	16—20% Pb ;	18% Pb ;	„ 120—150°
Линолеат мар-			
ганца, Mn	7—10% Mn ;	8% Mn ;	„ 120—150° С.
Смоляно-кислый			
Mn, Pb	8—14% Pb ; 2—4% Mn ;	— —	ок. 120—150° С.
Уксусно-кислый			
кобальт, Co	25—30% Co ;	26% Co ;	около 200° С
Смоляно-кислый			
кобальт, Co	4—7,5% Co ;	5% Co ;	ок. 120—150° С

При изготовлении олиф в сравнительно большом количестве рекомендуется сиккативы изготовлять тут же на фабрике, а если это сделать нельзя, то получаемые сиккативы с рынка надо хорошо исследовать.

ОПИСАНИЕ СИККАТИВОВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИХ К УПОТРЕБЛЕНИЮ.

При производстве олиф необходимо хорошо знать свойство и изготовление сиккативов, ибо без этого качество олифы будет получаться случайное, а потому мы приведем здесь описание и приготовление более распространенных сиккативов, подразделив их, как было изложено выше, на три группы.

СИККАТИВЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ.

К сиккативам первой группы относятся:

а) **Соединения свинца:** свинцовый сахар, $Pb = (C_2 H_3 O_2)_2 + H_2 O$; глет, PbO ; свинцовый сурик, $Pb_3 O_4$ и др.; б) **соединения марганца:** пиролюзит или перекись марганца, $Mn O_2$; гидрат окиси марганца, $Mn_2 O_3 \cdot H_2 O$; гидрат закиси марганца, $Mn O H_2 O$; борнокислый маганец, $Mn B_4 O_7$; умбра и др.; в) **соединения цинка:** окись цинка, ZnO ; сернокислый цинк, $Zn SO_4$ и др.; г) **соединения кобальта:** уксуснокислый кобальт и др.); д) **соединения кальция:** окись кальция и др.

Свинцовые сиккативы.

1. **Свинцовый сахар**, сахар-сатурн, уксуснокислый свинец, $Pb (C_2 H_3 O_2)_2 + H_2 O$, получается от растворения в уксусной кислоте свинца или глета ($Pb O$). Свинцовый сахар в продаже встречается в виде круглых белых прозрачных кристаллов, которые, при продолжительном лежании на воздухе, сильно выветриваются. Свинцовый сахар при нагревании до $75^\circ C$ плавится, при продолжительном нагревании вода, находящаяся в кристаллах, улетучивается и он, при охлаждении, застывает в твердую массу, плавящуюся уже при $280^\circ C$. Этот сахар-сатурн называется обожженным и применяется, как сиккатив, при приготовлении олиф. Он растворяется в масле при температуре около $200^\circ C$.

2. **Глет**, PbO , встречается в продаже в виде мелкого порошка или небольших чешуек желтого или темнокоричневого цвета. Он получается при обжигании свинца при высокой температуре, при которой окись сплавляется. Глет растворяется в масле при температуре около $200^\circ C$. Для

приготовления сиккатива лучше брать глет английского происхождения оранжевого цвета, чем немецкий, слегка желтого цвета.

3 Свинцовый сурик, Pb_3O_4 , в продаже встречается в виде порошка от желтого до оранжевого цвета. Он получается при обжигании (до $300^\circ C$) массикота. Его можно рассматривать как соединение окиси свинца с его перекисью. Сурик представляет собою высшую степень окисления Pb_2O_3, PbO . При обработке азотной кислотой, он растворяется только при продолжительном кипячении и в избытке этой кислоты с прибавлением спирта, в то время как глет растворяется при обработке его азотной кислотой. Этим можно воспользоваться для определения фальсификации сурика, к которому часто подмешивают тяжелый шпат. Красный сурик представляет собою другой сорт сурика—более дешевый. Этот сурик получается из массикота через дальнейшее его прокаливание. Красный сурик менее пригоден как для приготовления сиккатива, так и для олифования. Свинцовый сурик растворяется в масле при температуре около $200^\circ C$.

Марганцевые сиккативы.

1. Пиролюзит, перекись марганца, MnO_2 , часто встречается в природе в виде руды, а кроме того он получается искусственно. Качество пиролюзита определяется содержанием перекиси марганца: чем больше перекиси марганца, тем лучше пиролюзит. Обыкновенно природный пиролюзит содержит перекиси марганца в среднем 55%, а в искусственном пиролюзите перекиси марганца бывает до 90%.

В продаже пиролюзит встречается в виде черного порошка и у мастеров он идет под названием „черный порошок“. Порошок этот должен быть мелко размолот. Для определения качества пиролюзита, часто определяют только примесь песку, для чего применяют следующую пробу: в реактивный стаканчик кладут 20 гр пиролюзита, обливают серной кислотой и прибавляют немного сахара, а потом все это кипятят до тех пор, пока исчезнет черный цвет порошка. На дне стаканчика остается только нерастворенный песок, который отделяют от жидкости, высушивают и взвешивают. Положим, песку осталось 2 грамма, следовательно примесь песка будет $100 : X = 20 : 2$; отсю-

$$\text{да } X = \frac{100 \cdot 2}{20} = 10\%.$$

Чем больше песку, тем хуже будет пиролюзит. Кроме того от пиролюзита требуется, чтобы он не содержал углекислых солей, что определяется прибавлением к нему серной кислоты и при этом он не должен шипеть и выделять углекислоту.

Пиролюзит растворяется в масле при нагревании около 250°C .

2. Гидрат окиси марганца, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в природе встречается в виде манганита. Он имеет вид коричневого порошка и у мастеров идет под названием „коричневый порошок“. Он содержит 35—60% марганца и растворяется в масле при температуре около $200\text{—}220^{\circ}\text{C}$.

3. Гидрат закиси марганца, MnOH_2O , получается из солей закиси марганца. В продаже он встречается обыкновенно в виде коричневого или черного порошка, содержащего 50—60% марганца. Растворяется в масле при 220°C .

4. Борнокислый марганец. MnB_4O_7 , имеет вид розовато-белого порошка. У мастеров он идет под названием „белый порошок“. Его можно получить действием на раствор хлористого марганца раствором буры. Борнокислый марганец содержит от 10 до 20% марганца. Чем больше марганца содержится в борнокислом марганце, тем он лучше. К борнокислому марганцу часто подмешивают гипс, мел и тяжелый шпат, от чего он ухудшается пропорционально примеси. Борнокислый марганец растворяется в глицерине, и в таком растворе прибавляется к льняному маслу. Его можно растворять на масле в пасту и в этом виде употреблять для изготовления олифы.

5. Умбра содержит в себе соединение марганца, а потому она очень часто применяется для варки темных олиф. Для варки светлых олиф употреблять ее нельзя, так как в умбре всегда находится железо, которое, соединяясь с кислотами масла, образует темнокоричневое мыло, которое придает олифе темный цвет.

Цинковые сиккативы.

1. Цинковые белила, окись цинка, ZnO , встречается в продаже в виде порошка белого цвета получается при прокаливании углекислого цинка, ZnCO_3 . Чистая окись цинка легко растворяется в слабой кислоте без шипения. Окись цинка растворяется в масле при температуре около $220\text{—}250^{\circ}\text{C}$.

2. Сернокислый цинк, цинковый купорос, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, встречается в продаже в виде кристаллов или в виде по-

рошка, который получается или при обжигании цинковой обманки, $Zn S$, или растворением металлического цинка или окиси цинка в серной кислоте. Для производства олиф кристаллы сернокислого цинка, содержащие значительное количество кристаллизационной воды, прокаливают. Сернокислый цинк растворяется в масле, при температуре около $280^{\circ} C$.

Кобальтовые сиккативы.

Уксуснокислый кобальт встречается в продаже в виде порошка красноватого цвета с содержанием кобальта около 30%. Уксуснокислый кобальт при прибавлении 0,3-0,5% дает светлую и скоро сохнущую олифу.

Этот сиккатив растворяется в масле при температуре около $200^{\circ} C$.

Известковые сиккативы.

Известковые или кальциевые сиккативы употребляются редко, т. к. они мало способствуют высыханию масла. Обыкновенно известь вводится в олифу для того, чтобы придать масляной пленке твердость и блеск.

СИККАТИВЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ.

К сиккативам второй группы относятся: линолеаты и резинаты.

ЛИНОЛЕАТЫ.

Линолеаты есть соли тяжелых металлов льняномасляной кислоты (мыла). Для изготовления их берут или чистую льняномасляную кислоту или непосредственно льняное масло. По способу изготовления линолеаты разделяются на сплавленные и осажденные.

Сплавленные линолеаты.

Сплавленные линолеаты после изготовления наливаются горячими в ящики или бочки, где они застывают в варообразную массу, которая получается твердая, хрупкая и ломкая. Сплавленные линолеаты растворяются полностью в масле при $130-150^{\circ} C$ и в скипидаре при $120-135^{\circ} C$.

В продаже они встречаются в виде кусков разной величины темной окраски.

Приготовление к употреблению сплавленных линолеатов.

При употреблении сплавленного линолеата для изготовления олифы, они сначала измельчаются на кусочки величиной не больше кедрового ореха, а потом прибавляются к маслу, нагретому до $130-150^{\circ} C$. Сплавленного линолеата берется обыкновенно 1—2% от веса масла. Иногда

сплавленные линолеаты растворяют в скипидаре и употребляют их уже как жидкие сиккативы.

Изготовление сплавленных линолеатов.

Сплавленные линолеаты изготовляются из масла или льняномасляной кислоты обработкой их при высокой температуре (240—250° С) окисями металлов: глет, сурик, гидрат окиси марганца и др. Здесь надо иметь в виду, что в практике льняномасляной кислотой называют смесь жирных кислот, выделяющихся при расщеплении льняного масла, которая состоит обыкновенно из кислот: олеиновой, линолевой, линоленовой, изоолеиновой, пальмитиновой и стеариновой.

При изготовлении надо следить, чтобы вся кислота была связана и чтобы сиккатив был совершенно нейтральный, т. е., чтобы он не имел избытка ни оснований, ни кислоты, т. к. нерастворенный при 150°С избыток сиккатива выпадает и делает олифу мутной, а избыток кислоты дает олифу медленно сохнущую. Практикой установлено, что для омыления льняного масла требуется окисей металлов и их солей меньше, чем это требуется по теории для получения совершенно нейтрального сиккатива.

Сплавленные линолеаты изготовляются по очень многим рецептам. Почти каждый мастер имеет свой рецепт, но все они сводятся к изменению соотношений между окислами одного металла или окислами смеси многих металлов. Приведем здесь несколько характерных рецептов.

Рецепт № 1.

Масла льняного	100 частей.
Г л е т а	21 "
Сурика свинцового	28 "

Сначала нагревают масло до 180° С, а потом к нему прибавляют понемногу при постоянном мешании глет и сурик, представляющие собою мелкие порошки, при этом температура постепенно подымается до 220—230° С. Содержимое в котле окрашивается в красный цвет, сильно подымается и пенится (в виду этого наливается масла в котел только 1/3—1/4 его объема). Потом постепенно пена исчезает, а красный цвет переходит в темно-бурый. К концу варки температуру массы доводят до 240—250° С и все время пробуют на готовность линолеата. Для этого время от времени берут каплю массы на стекло. Если капля будет быстро застывать, делается ломкой и прозрачной, то линолеат готов и его сливают в ящики или бочки.

Рецепт № 2.

Масла льняного	100 частей
Г л е т а	12 "
Гидрата окиси марганца	3 "
Извести (окись кальция)	1 "

Сначала нагревается масло до 180° С, а потом при постоянном мешании прибавляется глет, гидрат окиси марганца и окись кальция (известь). Потом температура подымается постепенно до 240—250°С и при этой температуре примерно через 4-5 часов заканчивается варка. Пробу на готовность линолеата производят также, как в рецепте № 1.

Рецепт № 3.

Льняномасляной кислоты	100 частей
Уксуснокислого свинца (в порошке)	0,8 "

Льняномасляная кислота и уксуснокислый свинец хорошо смешиваются в стеклянной посуде и ставится на солнце, при чем она должна часто взбалтываться. Таким образом получается жидкий линолеат.

Рецепт № 4.

Льняного масла	100 частей.
Пиролюзита (борно-кислого марганца или гидрата окиси марганца)	12-20 "

Сначала льняное масло нагревается до 250—300° С, а потом к нему при постоянном мешании прибавляется пиролюзит, борнокислый марганец или гидрат окиси марганца. Готовность сиккатива узнается так же, как описано выше. Этот сиккатив растворяется в бензине, скипидаре и масле.

Осажденные линолеаты.

Изготовленные осажденные линолеаты укупориваются обыкновенно в бочках. Они представляют собою в большей части порошкообразную или тягуче-липкую массу. Осажденные линолеаты растворяются в масле полностью при 120—150° С.

Приготовление к употреблению осажденных линолеатов.

При употреблении осажденных линолеатов для изготовления олифы, обыкновенно они растворяются сначала в небольшом количестве масла и уже этот раствор прибавляется к маслу, из которого изготавлиется олифа.

Изготовление осажженных линолеатов.

Осажденные линолеаты получают омылением льняного масла или льняномасляной кислоты, а потом осаждением водным раствором солей тяжелых металлов.

Для омыления льняного масла берется едкий натр (каустическая сода), а для омыления льняномасляной кислоты,—едкий натр или углекислая сода. Омыление ведется следующим образом. Льняное масло или льняномасляную кислоту нагревают и прибавляют раствор каустической соды или углекислой соды, при чем предварительно определяют титрованием какое количество соды необходимо для омыления взятого количества масла или льняномасляной кислоты (определяют число омыления и высчитывают потребность в соде). Нагревание ведется до полного омыления с образованием мыльного клея, т. е. когда масса будет совершенно прозрачной. Воды добавляют столько, чтобы потом легко осаждались соли тяжелых металлов льняномасляной кислоты. Мы в своей практике к определению числа омыления прибегали редко. Без определения числа омыления мы работу вели следующим образом. Наливали в котел льняного масла или льняномасляной кислоты и нагревали, прибавляя щелочи определенной крепости (20—25°Б) до тех пор, пока не получится прозрачный мыльный клей со слабой щелочностью, а именно, когда мыльный клей, взятый на язык, слабо щиплет, или когда остывший на стеклянной пластинке мыльный клей от капли 1% раствора фенолфталеина дает бледномалиновый цвет. Если случайно мыльный клей получится щелочным, то прибавляется еще льняного масла или льняномасляной кислоты столько, чтобы нейтрализовать щелочность и масса варится опять до тех пор, пока не получится мыльный клей с желаемым щипом. Когда получится мыльный клей с желаемой щелочностью, то, по признакам мыльного клея, устанавливается его консистенция прибавлением того или другого количества воды (мы называем это „выравнивание клея“).

После выравнивания клея к нему медленно, при постоянном мешании, прибавляется раствор того или другого металла в количестве вычисленном, как описано выше. Получается линолеат свинца, марганца и т. д., который оседает на дно котла. Этот осадок промывается водой и сушится.

Это общий ход работы по изготовлению осажженных линолеатов, но в зависимости от состава рецепта этот ход

работ несколько видоизменяется. В дальнейшем мы эти особенности и укажем, при чем в рецептах будет указано примерное количество щелочи и металлов, необходимых для получения того или другого осажденного линолеата. Для получения осажденных линолеатов существует много рецептов. Здесь мы приведем из них только несколько более или менее характерных.

Рецепт № 1.

Льняного масла 100 частей.

Едкой щелочи 20° Б до полного омыления.

Уксуснокислого свинца 60 частей,
растворенного в 160—200 частях воды.

Льняное масло нагревается и прибавляется к нему едкая щелочь. Нагревание прекращается, когда получится полное омыление с образованием мыльного клея, т.е. когда масса будет совершенно прозрачной и немного щелочной, при чем прибавляется нужное количество воды. Если щелочи мало, то прибавляют еще раствора едкого натрия, а если излишек, то—льняного масла и опять нагревают до полного соединения. Считается достаточной щелочностью, когда мыльный клей, взятый на язык, слабо шиплет или когда остывший на стеклянной пластинке мыльный клей от капли 1% раствора фенолфталеина дает бледномалиновый цвет. Когда клей готов к нему медленно при помешивании приливается раствор уксуснокислого свинца. Получается линолеат свинца, который оседает на дно котла. Этот осадок промывается водой и сушится.

Рецепт № 2.

Льняного масла 100 частей.

Едкой щелочи 20° Б до полного омыления.

Хлористого марганца (кристал) 20—22 части,
растворенного в 200—220 частях воды.

Сначала производится омыление льняного масла каустической содой, при чем не должно быть избытка щелочи; лучше оставить избыток масла, чем щелочи. После омыления прибавляют 20—22% кристаллического хлористого марганца, растворенного в воде в количестве в 10 раз больше марганца (в 200—220 ч.). Марганец соединяется с линолевой кислотой и выпадает из раствора. Полученный линолеат немного тягуч, липкий, хорошо растворяется во всех растворителях и в масле при температуре 130—150° С.

Линолеат марганца идет обыкновенно на изготовление, так называемой, марганцевой олифы, при которой белые

краски не темнеют и не желтеют. Линоеат марганца лучше применять предварительно растворенным в льняном масле, при чем на 1 часть линоеата марганца берется $1\frac{1}{2}$ части масла. Этот раствор называется „экстрактом“.

Рецепт № 3.

Льняного масла 100 частей.

Едкой щелочи 20% до полного омыления.

Уксуснокислого кобальта 30 частей.

Линоеат кобальта изготовляется так же, как и линоеат марганца. Этот линоеат в сухом состоянии имеет коричневокрасную, мягкую массу, которая немного липнет и имеет запах льняного масла. Линоеат кобальта продается обыкновенно в жидком состоянии в виде темно-коричневокрасной колесной мази. Жидкий линоеат кобальта хорошо растворяется как в холодном, так и горячем масле, и дает светлую олифу, высыхающую в 4—5 часов. Линоеат кобальта лучше растворяется в масле при 120°C и его берется 1— $1\frac{1}{2}\%$ от масла. Здесь надо отметить особенность всех кобальтовых сиккативов, а именно: они имеют свойство осветлять олифу, что имеет очень большое значение при употреблении олифы для белых красок. Особенно сильное осветляющее действие кобальтовые сиккативы производят на олифу при доступе солнечного света.

Линоеат меди. Этот линоеат продается в виде твердой массы зеленого цвета. Линоеат меди рекомендуется употреблять для изготовления олиф, предназначенных для окраски днищ судов, т. к. медные соли, будучи ядовиты для разного рода водорослей и моллюсков уничтожают их и не дают покрывать им дно судна. Но олифа эта, как судовая, имеет большой недостаток — медленно сохнет. Для ускорения высыхания следует к ней прибавлять немного свинцово-марганцевого сиккатива.

РЕЗИНАТЫ.

Резинаты есть соли абиетиновой кислоты, которая представляет главную составную часть канифоли. Резинаты изготовляются так же, как и линоеаты, только вместо льняного масла берется канифоль. Здесь употребляется только американская и русская канифоль и преимущественно марки „Н“ и „I“. Практикой установлено, что нельзя употреблять для резинатов французскую канифоль, т. к. олифа,

сваренная на резинате, приготовленном на этой канифоли, делается мутной и непригодной. Характерная особенность этой олифы та, что при хранении в стеклянной и железной посуде осадка не дает, а в деревянной через неделю—полторы получается муть, и олифа превращается в гущеобразную массу. От каких причин это получается наукой еще пока не установлено.

Резинаты по способу изготовления, как и линолеаты, можно подразделить на спавленные и осажденные.

С п а в л е н н ы е р е з и н а т ы .

Спавленные резинаты имеют вид канифоли более или менее окрашенной в темный цвет. Масса эта хрупка и в торговле встречается в виде кусков. Для получения резинатной олифы одинаковой степени высыхания с линолеатной, спавленного резината требуется брать в 3—4 раза больше спавленного линолеата.

Приготовление и употреблению спавленных резинатов.

Спавленные резинаты употребляются для изготовления олифы или непосредственным прибавлением в масло при 150° С после измельчения или в виде экстракта, т. е. расплавленной 1 части спавленного резината в 2—3 частях льняного масла. Экстракт готовится в отдельном котле перед употреблением и выливается в масло, нагретое до 150° С при размешивании.

Изготовление спавленных резинатов.

Рецептов для изготовления спавленных резинатов существует так же много, как и при изготовлении линолеатов. Здесь приведем несколько рецептов.

Рецепт № 1.

Канифоли . . . 100 частей.

Глёт 10

Сначала расплавляют канифоль. Когда канифоль вся расплавится и будет иметь температуру около 150—160° С, ее понемногу прибавляют порошкообразный глёт, просеянный через сито, при чем во время прибавления глёта и после до конца варки масса хорошо размешивается и температура постепенно повышается до 210—220° С. При этом образуется много пены. Здесь надо следить, чтобы пена не вышла из котла. Мешание должно быть очень энергичное и производится вдвухванием воздуха и механической мешалкой (не больше 55 оборотов в минуту). Для пробы на готовность резината берут из котла, на стекло каплю и

смотрят: если остывшая масса на стекле будет совершенно прозрачная, то сиккатив готов.

Готовый сплавленный резинат сливается горячим в бочки и там застывает в канифолеобразную массу.

Для изготовления олифы этого сиккатива берется 2,5—3^ю « и обыкновенно в виде экстракта.

Рецепт № 2.

Канифоли 100 частей.

Пирролизита 6 «
или

Гидрата окиси марганца 5 «

Этот сиккатив можно получить следующими двумя способами: по первому способу гарпиус нагревают до 170° С и потом понемногу прибавляют 6^ю « пирролизита, содержащего 55—60^ю « перекиси марганца, или 5^ю « гидрата окиси марганца. Предварительно порошок пирролизита или гидрата окиси марганца хорошо высушивается при температуре 110—120° С, при чем порошок должен быть хорошо размолот. Порошок прибавляется понемногу при постоянном размешивании гарпиуса, при этом следующая порция прибавляется только тогда, когда поднявшаяся пена осядет. Когда порошок весь будет прибавлен, температуру массы доводят до 230—240° С.

По другому способу сначала нагревают гарпиус до температуры 230—240° С, а потом котел с расплавленным гарпиусом снимают с огня и прибавляют сразу все количество пирролизита. Соединение происходит почти моментально с выделением очень много пены, а потому, чтобы масса не вытекла из котла, он должен иметь для этого свободное место. После окончания реакции, масса мешается еще 15—20 минут и потом оставляется в покое для охлаждения. Когда масса остынет до 120—130° С, ее вливают в ящики или бочки. На дне котла должен остаться только песок из пирролизита. Если остался на дне котла черный порошок, то это показывает, что работа по изготовлению этого сиккатива производилась неправильно.

Марганцевый резинат имеет темный цвет и хорошо приготовленный не должен иметь в изломе крапинок порошка и быть прозрачным. Марганцевый резинат легко растворяется без остатка в скипидаре и масле при температуре 120—150° С. Сплавленного марганцевого резината для изготовления олифы берется 3^ю «.

Рецепт № 3.

Канифоли	100 частей.
Перекиси марганца . .	2 "
Глётта	6 "

Изготовление резината здесь производится так же, как и в предыдущих рецептах, только здесь варка заканчивается при температуре 220—230° С.

Рецепт № 4.

Канифоли	100 частей.
Марганцевого свинца .	10 "

Этот препарат гораздо лучше предыдущего. Здесь варка ведется так же, как и в предыдущих рецептах, и заканчивается при температуре 270° С.

Рецепт № 5.

Канифоли	100 частей.
Уксусно-кислого свинца в порошке	2,5 "
Борнокислого марганца . .	5 "

Этот сиккатив сплавляется при 220° С и получается очень светлый сиккатив.

Рецепт № 6.

Канифоли	100 частей.
Уксусно-кислого кобальта	9—10 "

Этот препарат изготавливается так же, как и предыдущие, при нагревании 220—230° С. Он встречается в продаже в кусках розоватого цвета и легко растворяется в масле при 120° С. Для изготовления олифы холодным способом, этот препарат растворяют в масле или скипидаре и получают жидкий сиккатив. Для получения олифы прозрачной и без осадка, берется этого сиккатива 2,5" от веса жира.

Кобальтовые сиккативы имеют большую будущность и в последнее время в клееночном производстве они почти совсем вытеснили свинцово-марганцевые сиккативы.

Рецепт № 7.

Канифоли	100 частей.
Окиси цинка	6 "

Приготовление резината по этому рецепту довольно затруднительное, т. к. сплавленная масса быстро застывает, при чем выделяется большое количество удушливых газов.

Смолянокислый цинк плавлением получается следующим образом: канифоль нагревается до 100°C , а потом прибавляют окись цинка при постоянном мешании и постепенном повышении температуры до $180-190^{\circ}\text{C}$. Когда температура будет около 185°C , масса как бы свертывается и становится твердой. При дальнейшем нагревании канифоль начнет разлагаться. Этот сиккатив по изготовлении сливается в бочки, а для употребления размалывается в порошок.

Рецепт № 8.

Канифоли	100 частей.
Окиси цинка	5 "
Негашеной извести	2,5 "

Этот препарат получается сплавлением так же, как указано в предыдущем рецепте. Этот сиккатив уже не затвердевает при 185°C , так что его свободно можно сливать. Присутствие извести придает покровному слою олифы твердость и блеск. Эластичности в этой олифе будет меньше, чем у олифы, приготовленной на сиккативе без извести.

Рецепт № 9.

Канифоли	100 частей.
Негашеной извести	8—10 "

Сначала канифоль нагревается до $165-175^{\circ}\text{C}$, а потом к ней прибавляется совершенно сухая, свежееобожженная и мелко размолотая известь, при чем прибавляется она небольшими порциями. Следующая порция извести прибавляется только тогда, когда взятая на стекло канифоль не будет содержать белых крупинок извести. При прибавлении извести и при дальнейшей варке температура держится не выше 220°C и масса все время размешивается.

Осажденные резинаты.

Изготовленный осажденный резинат укупоривается обыкновенно в бочках. Он представляет собою порошкообразную массу. Осажденные резинаты растворяются в масле при $16-18^{\circ}\text{C}$.

Приготовление к употреблению осажденных резинатов.

При употреблении осажденных резинатов для изготовления олифы, обыкновенно они растворяются сначала в небольшом количестве масла и уже этот раствор прибавляется к маслу, из которого готовится олифа.

Изготовление осажденных резинатов.

Осажденные резинаты изготовляют в общем так же как и осажденные линолеаты. Омыление канифоли производится или едким натром или углекислой содой. Сначала растапливается канифоль в котле и к ней прибавляют едкую щелочь. Варка производится до тех пор, пока получится полное омыление канифоли, т. е. прозрачный мыльный клей. Для лучшего хода работы по омылению, рекомендуется нагревать щелочь и прибавлять к ней мелко разбитую канифоль маленькими порциями. При омылении канифоли, а также и льняномасляной кислоты углекислой содой, выделяется очень много пены, а потому, чтобы масса не пошла через край котла, следует загружать котел не больше $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ его объема. Дальнейшая работа по изготовлению осажденного резината в общем ведется так же, как и при изготовлении осажденного линолеата.

Рецепт № 1.

Канифоли 100 частей.

Едкого натра в 25° Б. или углекислой соды до полного омыления.

Уксуснокислого свинца 100 частей.

Сначала растапливают канифоль в котле и прибавляют едкую щелочь. Варка производится до тех пор, пока получится полное омыление канифоли, при этом прибавляется нужное количество воды. Получается прозрачный мыльный клей. К этому моменту нагревается раствор уксуснокислого свинца и соединяется с мыльным клеем. При этом образуется резинат свинца, который выпадает на дно котла в виде порошка, если реакция велась при невысокой температуре, или в виде тягучей массы. Этот резинат промывается водой и сушится. Для варки олифы такого сиккатива берется обыкновенно 1,5—2%. Осажденный резинат свинца дает олифу, которая при хранении выделяет в виде осадка пальмитиновокислый и стеариновокислый свинец, в особенности при доступе воздуха и света, вследствие чего олифа делается светлее, но теряет скорость высыхания.

Рецепт № 2.

Канифоли 100 частей.

Едкого натра в 25° Б. или углекислой соды до полного омыления.

Хлористого марганца 14° Б. 200 частей.

Сначала омыляется канифоль, как и в предыдущих рецептах. Потом прибавляется воды с таким расчетом, чтобы

в котле было воды всего 1000 частей, и продолжают нагревать пока раствор будет совершенно прозрачным, при чем испарившуюся воду добавляют. После полного омыления канифоли прибавляют, при постоянном мешании, раствор хлористого марганца, нагретого до кипения. После этого получается густая масса, которая при нагревании делается опять жидкой. Марганцевый резинат всплывает на поверхность, быстро темнеющими на воздухе комьями. Воду сливают, а осадок промывают горячей водою 2—3 раза, отделяют его и высушивают при 70—80° С, а потом измельчают в порошок. При изготовлении осажденного резината при помощи углекислой соды образуется много пены. Чтобы пена не ушла из котла следует иметь наготове рукав от крана с водою и в случае надобности вспрыскивать пену водою. Нужно следить, чтобы не было избытка щелочи, т. к. при приливании хлористого марганца будет получаться гидрат окиси, который не растворяется в холодном масле сполна. Для изготовления олифы, осажденного марганцевого резината берется 112%.

Рецепт № 3.

Канифоли	100 частей.
Углекислой соды 25° Б. до полного омыления.	
Серноокислого цинка	25 частей,
растворенного в воде	100

Сначала наливают в котел углекислую соду и доводят до кипения, а потом понемногу прибавляют канифоль. Выделяется много пены. При варке прибавляется требуемое количество воды. Когда канифоль полностью омылится, к ней медленно приливают раствор серноокислого цинка. Образуется смолянокислый цинк, который осаждается на дно котла и затем промывается водою и высушивается при 30—35° С. Он имеет вид беловатого порошка, каковым и встречается в продаже. Этот сиккатив дает слабое высыхание. Он употребляется обыкновенно в смеси с другими сиккативами, чтобы придать большую твердость и глянец окрашенной поверхности.

ТУНГАТЫ И ПЕРИЛЛАТЫ.

Тунгаты и периллаты изготовляются из тунгового и периллового масел в общем так же, как и линолеаты.

Т у н г а т ы.

Наиболее часто встречаются тунгат свинца и тунгат кобальта. Тунгат свинца представляет собою смолообразное вещество, желтое, в виде глины, в кусках, которые

легко ломаются и растираются. Гарднер своими опытами установил, что тунгат свинца должен считаться хорошим сиккативом. Опытами было установлено, что приготовленная на тунгате олифа по скорости высыхания не уступает олифе, приготовленной на льнянокислом марганце. Тунгат кобальта по скорости высыхания соответствует линолеату. Тунгаты в общем труднее растворяются в масле, чем резинаты и линолеаты. Тунгаты имеют то преимущество перед другими сиккативами, что они хорошо сохнут и во влажном воздухе (по Гарднеру).

Периллаты.

Наиболее часто встречаются периллат кобальта, периллат свинца и периллат марганца. Периллат кобальта представляет собою темно-коричневую массу. Периллат кобальта применяется для изготовления светлых масляных олиф и вообще для изготовления льняных олиф, свободных от осадка. По Карлу Иегеру олифа готовится следующим образом. Берут 1,5 части весовых периллоксидного кобальта и растворяют при 240°C в 20 частях весовых льняного масла, а потом хорошо и равномерно размешанную массу разбавляют 80 частями (весовыми) льняного масла. Осадка не должно быть, а масса имеет вид светлого и прозрачного раствора. Прибавка кобальта 0,5—1,5% не оказывает никакого влияния на покровный слой светлой олифы. Время высыхания при 0,5% периллата кобальта 8 часов, 1%—7 часов и 1,5%—6 часов. Олифы, полученные на периллате кобальта сохнут очень хорошо и без отлипа, при чем при влажной погоде они высыхают скорее, чем другие олифы.

Периллат свинца представляет собою желтую мазеобразную массу, которая растворяется в льняном масле при 240°C . Периллата свинца берется обыкновенно 1,5%, при чем сначала получается молочно-мутный раствор, а потом раствор при дальнейшем нагревании (при 240°C) становится совершенно прозрачным. Олифе дают отстояться в течение нескольких дней и получается светлая олифа, готовая к употреблению. Льняная олифа при 1,5% периллата свинца высыхает в 24 часа. Периллат марганца представляет собою светло-желтую мазеобразную массу, которая на воздухе очень быстро окисляется и делается темно-коричневой. Для получения олифы нагревают льняное масло до 240°C и прибавляют к нему 1,5% периллата марганца. При задании сиккатива подымается пена. Когда пена исчезнет, олифа получается прозрачной без осадка. Она может

употребляться для работ сейчас же после ее изготовления. Олифа, изготовленная на 1,5% периллата марганца, высыхает в течение 9 часов.

СИККАТИВЫ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ.

К сиккативам третьей группы принадлежат жидкие сиккативы. Как уже было сказано, эта группа представляет собою растворы металлов, линолеатов и резинатов в масле, скипидаре или бензине.

Жидкие сиккативы разделяются на экстракты-сиккативы и собственно жидкие сиккативы.

Экстракты-сиккативы есть концентрированные растворы линолеатов и резинатов в масле, скипидаре или бензине. Обыкновенно линолеаты и резинаты по отношению к растворителям берутся в следующей пропорции: 1:1, 4:5, 2:3, 4:7, 1:2. При употреблении для варки олифы резинатов, обыкновенно они предварительно растворяются в масле в отношении 1:3 и в таком виде прибавляются к маслу нагретому до 150° С. Для изготовления олифы холодным способом линолеаты и резинаты растворяют в скипидаре, который предварительно подогревается до 80—130° С. Обыкновенно раствор представляет 35—50% сухого сиккатива и от 65 до 50% растворителя.

Эти жидкие сиккативы применяются также для того, чтобы плохосохнущую олифу сделать скоросохнущей. Но здесь надо иметь в виду, что прибавлять эти жидкие сиккативы (теребины) к олифе, сваренной на линолеате или резинате не следует, т. к. излишний сиккатив оказывает только вред.

Собственно-жидкие саккативы изготовляются непосредственно из соли или окиси металла и масла. На рынке из таких сиккативов чаще встречается так называемый „жидкий кобальтовый сиккатив“. Этот сиккатив имеет то преимущество, что, будучи жидким, легко растворяется в масле, нагретом до 120° С, а линолеаты и резинаты, как мы видим, требуют для своего растворения температуру до 150° С. Жидкий сиккатив вливается в масло и размешивается и олифа готова, при чем олифа получается светлая, прозрачная, без отстоя и хорошо сохнущая при прибавлении 3% сиккатива.

При стоянии жидкие сиккативы иногда выделяют осадок, что отражается на их качестве, ибо они делаются слабее.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИККАТИВОВ.

При исследовании сиккативы обыкновенно подразделяются на две группы: 1) сиккативы не растворимые в скипидаре, бензине и т. п. растворителях, но растворимые в маслах только при высоких температурах, т. е. окиси и соли металлов и 2) сиккативы, растворимые в скипидаре, бензине, бензоле, в масле и др. растворителях, т. е. к этой группе принадлежат, главным образом, резинаты и линолеаты.

1. Проба на растворимость и скорость высыхания.

Сначала производится проба на растворимость сиккативов в различных растворителях. Обыкновенно одну часть сиккатива растворяют в 2—3 частях скипидара или бензина до полного растворения, при чем производится небольшое подогревание. Когда растворение закончится, наблюдают, какое количество сиккатива остается нерастворимым и не будет ли растворенный сиккатив, после нескольких дней стояния, выпадать из раствора, при чем обращается внимание на цвет раствора и вязкость. После этого берут 5—10% этого раствора и прибавляют к льняному маслу, хорошо-перемешивают и смотрят какой будет цвет и прозрачность масла, выпадает ли осадок и определяют скорость высыхания, при нанесении его тонким слоем на поверхность стекла. Чем лучше сиккатив, тем свежее, прозрачнее масло и скорее высыхает, а пленка получается более блестящей и эластичной. Сиккативы растворяются также непосредственно в маслах. Так, линолеаты и резинаты должны растворяться почти без остатка при 120—150° С, а окиси и соли металлов при температуре выше 200° С. При растворении производится так же, как в предыдущем случае, наблюдение светлости, прозрачности, скорости высыхания и свойства пленки.

2. Химическое исследование сиккативов.

Химическое исследование сиккативов можно подразделить: 1) определение металлов и 2) определение органических кислот.

Определение металлов в сиккативах.

Качественное определение металлов в сиккативах.

Для того, чтобы определить, какой металл имеется в сиккативе, берут 5 гр. сиккатива и прокаливают его в форфоровом тигле. Если получается зола белого цвета и все время остается белой, то это показывает, что в сик-

кативе есть известь, магнезия или алюминий. Если получится зола коричневого цвета, то в сиккативе может быть марганец и свинец. Потом золу обрабатывают азотной кислотой при нагревании, фильтруют, выпаривают досуха в фарфоровой чашечке. Затем прибавляется вода и через водный раствор пропускают сероводород. Если получается черный осадок, то в сиккативе есть свинец. В фильтрат прибавляют аммиак до сильно щелочной реакции и обрабатывают сероводородом. Если получится бурый осадок, то это показывает, что есть марганец, а белый осадок показывает, что есть алюминий. Осадок отфильтровывают и к фильтрату прибавляется щавелевокислый аммоний. Если получится белый осадок, то это указывает на присутствие извести.

Для определения качества пиролюзита его нагревают со слабой серной кислотой, прибавляют немного сахара и кипятят, пока не исчезнет черный цвет порошка. На дне получается песок. Чем больше получится песку, тем хуже пиролюзит.

Для того, чтобы узнать достаточен ли был нагрев и продолжительность нагрева при изготовлении сиккатива, берется 5 гр. сиккатива в стаканчик или колбочку и приливается туда в 10 раз больше эфира (по объему), а при свинцово-марганцевом сиккативе—хлороформа. Затем все взбалтывается и оставляется в покое. Если на дне осаждается порошок, то это показывает, что во время приготовления сиккатива недостаточно была нагрета масса.

Для того, чтобы установить сплавленный или осажденный сиккатив взят для испытания, определяют содержание в нем воды, т. к. осажденный сиккатив содержит около 6% воды, а сплавленный же безводный. Кроме того, разницу между ними можно видеть и под микроскопом.

Количественное определение металлов в сиккативах.

Определение свинца. Сначала определяется общее количество золы в сиккативе. Для этого берут 5-10 гр. сиккатива и осторожно его сжигают во взвешенном тигле и прокаливают, пока не исчезнут следы угля. Потом тигель с золою охлаждается в эксикаторе и взвешивается. Из разности веса тигля с золою и простого тигля определяется общее количество золы. Затем золу осторожно растворяют в слабой соляной кислоте и осаждают свинец сероводородом. Получается осадок сернистого свинца, который отфильтровывают и промывают сероводородной водой. Потом осадок растворяют при нагревании в азотной

кислоте удельного веса 1,2 и нерастворившуюся часть отфильтровывают и промывают раствором уксуснокислого аммония. Полученный фильтрат нейтрализуют аммиаком и затем прибавляют уксусной кислоты до слабокислой реакции. К раствору прибавляют раствор двуххромовокислого калия, пока осадок не делается ясно желтым. После этого раствор оставляют стоять на ночь. Затем отфильтровывают, промывают двухпроцентной уксусной кислотой, высушивают до постоянного веса и определяют $PbCrO_4$. По расчету 1 ч. $PbCrO_4 = 0,6411$ $Pb = 0,6906$ PbO , устанавливается количество свинца в сиккативе.

Осадок хромовокислого свинца можно не высушивать, а непосредственно растворить в слабой соляной кислоте, прибавляя около 2 гр. раствора иодистого кали (в 10 куб. сан. воды). Этот раствор титруют $\frac{1}{10}$ или $\frac{1}{5}$ н. раствором серноватистокислого натрия и определяют количество свинца, выходя из того, что 1 куб. сан. $\frac{1}{10}$ н. раствора серноватистокислого натрия соответствуют 6,9 mgr. $Pb = 7,44$ mgr. PbO .

Определение марганца. Фильтрат, полученный от сернистого свинца, кипятят, чтобы удалить сероводород и прибавляют азотной, кислоты для окисления железа. Затем после нескольких минут кипения, раствор нейтрализуется уксуснокислым аммонием до слабо кислой реакции и опять кипятят несколько минут. Потом отфильтровывают получившийся осадок железа и алюминия и к фильтрату прибавляют бромной воды и затем аммиака до ясно щелочной реакции. При кипячении этого раствора выпадает весь марганец. Все это фильтруют, а затем осадок промывают горячей водой, высушивают, прокаливают и получают Mn_2O_3 , количество которого определяется взвешиванием и вычитанием из этого веса веса тигля. Потом Mn_2O_3 пересчитывается на Mn , выходя из того, что $Mn_2O_3 = 0,7203$ Mn .

Определение кобальта. В фильтрат, полученный от марганца (при отсутствии никкеля), пропускают сероводород. Получается осадок CoS , который отфильтровывают, промывают слабым раствором сернокислого аммония и потом слабой соляной кислотой, чтобы растворить цинк. Полученный сернистый кобальт растворяют в возможно малом количестве царской водки, выпаривают, прибавляя серную кислоту. Затем нейтрализуют аммиаком и осаждают при кипячении фосфорнокислым аммонием. Фосфорнокислый кобальт фильтруют через взвешенный фильтр, промывают и выпаривают при $100-120^\circ C$. Полученный фосфорнокислый

кобальт, CoNH_4PO_4 , пересчитывают на Co , выходя из того, что $1 \text{ ч. } \text{CoNH}_4\text{PO}_4 = 0,328 \text{ Co}$.

Определение кальция. Фильтрат, полученный от сернистого кобальта, кипятят, чтобы удалить сероводород, причем в конце прибавляют бромной воды, затем нейтрализуют аммиак и осаждают кальций щавелевой кислотой. Выпадает щавелевокислый кальций, который отфильтровывают, промывают разбавленным аммиаком, пока фильтрат уже не будет содержать щавелевой кислоты, на что испытывается хлористым кальцием. Осадок переносят в колбу, прибавляют к нему около 20 куб. сан. 20% серной кислоты, нагревают, прибавляют 100-150 куб. сан. горячей воды и титруют $\frac{1}{10}$ н. раствором марганцевокислого кали до появления розового окрашивания. Потом высчитывают содержание CaO , выходя из того, что 1 куб. сан. $\frac{1}{10}$ н. раствора $\text{KMnO}_4 = 0,0028 \text{ CaO}$.

Определение цинка. К кислому фильтрату, полученному после отделения кобальта, прибавляют углекислого натрия до появления исчезающей мути, которую растворяют в нескольких каплях аммиака и прибавляют на каждые 100 куб. сан. жидкости по 5 гр. уксуснокислого аммония или роданистого аммония и затем небольшой избыток свежее приготовленного бесцветного сернистого аммония. Колба наполняется до верха водой, закрывается пробкой и остается в покое на сутки. Потом с осадка жидкость сливают через фильтр, а осадок обливают раствором, содержащим в 100 куб. сан. 5 гр. уксуснокислого или роданистого аммония и 2 куб. сан. сернистого аммония, взбалтывают, осадку дают осесть и фильтруют, а потом промывают водой, содержащей сернистый аммоний, сушат и переносят в взвешенный тигель. Потом сжигают фильтр в платиновой спирали и золу кладут в тот же тигель, куда прибавляют к осадку чистой серы, перемешивают и покрывают его тонким слоем серы, нагревают в струе водорода, и на основании веса сернистого цинка высчитывают количество цинка в процентах по формуле:

$$\frac{100 \cdot \text{Zn} \cdot \text{P}}{\text{Zn} \cdot \text{S} \cdot a}, \text{ где}$$

P—вес полученного сернистого цинка.

a—навеска.

Определение органической части сиккативов.

Определение органической части сиккативов можно подразделить: 1) выделение жирных и смоляных кислот,

- 2) разделение кислот, 3) определение количества масла и 4) определение неомыляющихся веществ.

Выделение жирных и смоляных кислот. Для выделения жирных и смоляных кислот, к сухому сиккативу прибавляют смесь эфира и крепкой соляной кислоты, а потом хорошо взбалтывают и нагревают на водяной бане пока весь эфир не улетучится. Остаток извлекают в воронке эфиром. Эфирные вытяжки соединяются вместе, эфир выпаривают, а осадок взвешивают. В этом остатке могут быть жирные кислоты (масел льняного, тунгового, периллового и др.), смоляные кислоты (канифоли, копалов и др.) и необмыленные масла (льняное, тунговое, перилловое и др.).

Разделение кислот. Разделение кислот можно произвести объемным методом (Вольф-Шольца). При определении по этому методу сначала отвешивают 2-5 гр. смеси кислот, растворяют в 10-20 куб. сан. древесного спирта и соединяют с 5-10 куб. сан. смеси: 1 ч. крепкой серной кислоты и 4 ч. древесного спирта, а потом смесь нагревают ровно 2 минуты с обратным холодильником на маленьком пламени, прибавляют 7-10% раствора поваренной соли в 5-10 раз больше смеси и экстрагируют, взбалтывая в воронке с эфиром. Эфир сливают и 2-3 раза водный раствор промывают эфиром. Эфирные растворы соединяют и 2 раза промывают 10% раствором поваренной соли. Потом к эфирному раствору прибавляют такое же количество по объему спирта и титруют в присутствии фенолфталеина $\frac{1}{2}$ н. раствором едкого кали до появления красного окрашивания. Записывают количество куб. сан. израсходованного едкого кали и высчитывают содержание в смеси смоляных кислот по следующей формуле:

$$\frac{a \cdot 17,76}{m} - 1,5\%, \text{ где:}$$

a—количество куб. сан., употребленного на титрование едкого калия,

m—вес смеси испытуемых кислот.

Определение количества масла ведется путем установления чисел: кислотного, омыления и эфирного. По последнему, умножая его на 0,47, устанавливают количество необмыленного масла в сиккативе, которое может находиться в сиккативе, потому что в практике часто выпускают в продажу концентрированный раствор сиккатива в масле.

Определение неомыляющихся веществ можно вести по способу Шпитц-Гениге. Для определения по этому способу отвешивают 10 гр. смолы экстракта, омыляют 50 куб. сан нормального спиртового раствора едкого кали и кипятят с обратным холодильником в течение 1 часа. Потом прибавляют 50 куб. сан. воды и дают вскипеть. Затем раствор охлаждается и переносится в делительную воронку а колбу промывают спиртом. В воронку прибавляют петролейного эфира (т. кип. 30-50° С), энергично встряхивают и дают отстояться. После отстаивания нижний водно-спиртовой слой сливают, смешивают его в воронке с новой порцией бензина и взбалтывают. Промывку бензином повторяют до тех пор, пока бензин больше ничего уже не будет извлекать из водно-спиртового раствора, что проверяется испарением нескольких капель бензина на форфоровой пластинке. Все бензиновые растворы соединяются вместе и промываются 2-3 раза небольшим количеством спирта, к которому прибавлено несколько капель едкого кали. Все бензиновые растворы переносятся во взвешенную колбу, соединенную с холодильником и отгоняют бензин на водяной бане. После отгонки бензина, в колбу прибавляют несколько куб. сан. абсолютного спирта. Для удаления влаги, оставшейся в остатке, нагревают на водяной бане до исчезновения запаха спирта. Колбу помещают в сушильный шкаф и высушивают до постоянного веса.

Изготовление олифы.

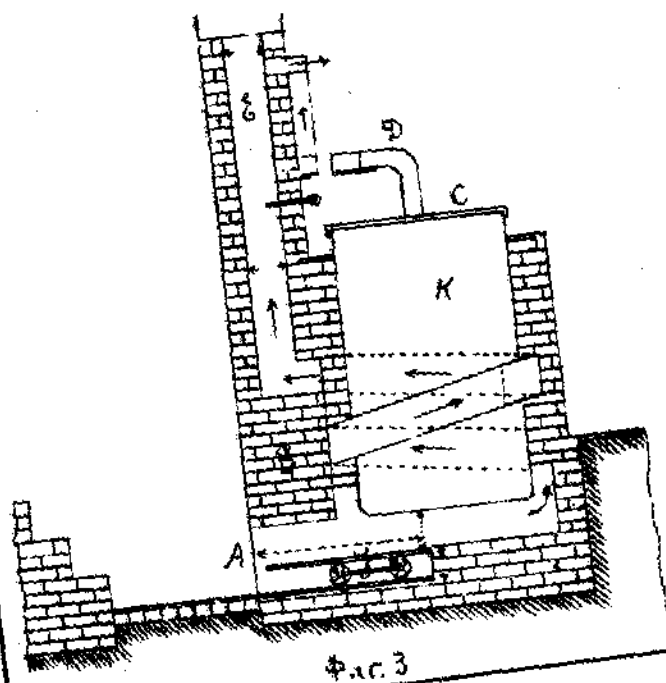
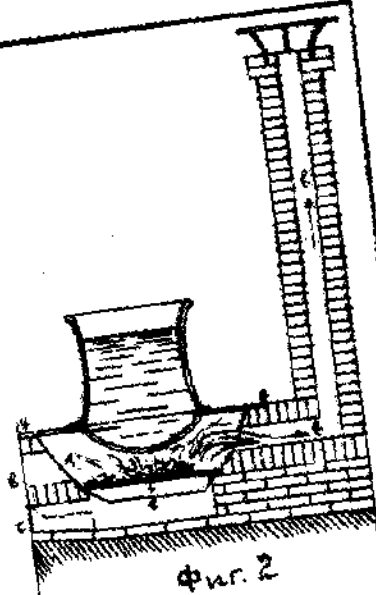
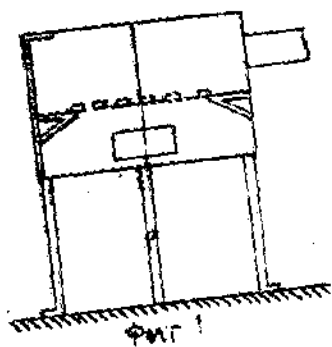
Олифа может быть изготовлена по следующим способам: 1) на открытом огне, 2) паром и 3) холодным замешиванием. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Для того, чтобы яснее представить себе преимущества и недостатки того или другого способа, мы рассмотрим их каждый отдельно.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОЛИФЫ НА ОТКРЫТОМ ОГНЕ.

Аппаратура

Для изготовления олифы на открытом огне требуется специальное оборудование в зависимости от размера производства. При мелком производстве нагревание масла производится в небольшом котле, помещенном на переносной железной печи (фиг. 1) или на печах, сложенных из кирпича (фиг. 2). Котлы эти бывают обыкновенно вместимостью около 50 кг. В сравнительно больших олифоваренных заводах часто можно встретить котлы уже большего размера и вмазанные в печь (фиг. 4, 5, 6). Форма котлов делается самая разнообразная (фиг. 3, 4, 5, 6, 7). Переносная печь при варке небольшого количества олифы довольно удобна, так как ее можно поставить на время варки олифы в более безопасное место, а после варки убрать, чтобы она не мешала. Что касается переносных котлов, устанавливаемых на кирпичных печах, то они имеют то преимущество, что топка может быть устроена из другого отделенного каменной стеной помещения. Таким образом, если случайно масло выйдет из котла, то вспышки его уже не получится, так как уплывшее из котла масло не соприкасается непосредственно с огнем. Устройство этих котлов и печей видно из фигур.

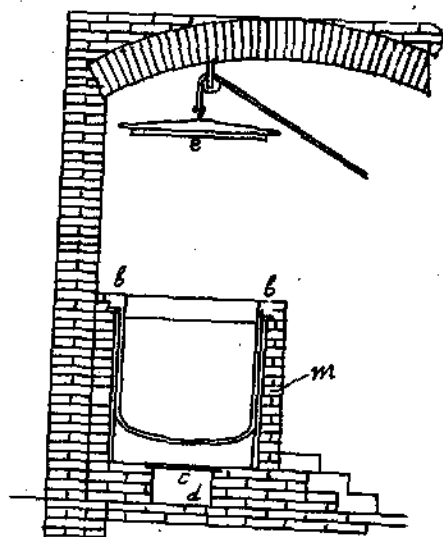
Переносные котлы могут быть только небольшого размера. Котлы большего размера уже переносить не представляется возможным и они обыкновенно вмазываются в печь (фиг. 3, 4, 5). На фигуре 3 представлен цилиндрический котел, вмазанный в печь, топка А которой устроена из другой комнаты, отделенной каменной стеной В. Котел плотно закрывается крышкой С, которая имеет отводную трубу D, направленную в дымоход Е. Пламя и горючие газы проходят сначала под котлом, обогревая его дно, а потом винтообразно охватывает и бока нижней половины котла. Выделяющиеся вредные газы здесь не поступают в рабочее по-



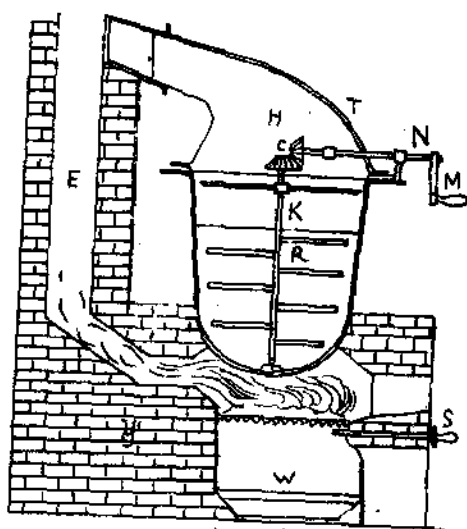
мещение, а отводятся через дымовую трубу в атмосферу воздуха. Для зачерпывания проб и для измерения температуры в крышке С имеется особое приспособление. Для регулирования нагрева котла, топливо кладется на тележку У, которая по мере надобности может двигаться в печь и выкатываться из нее. Эта печь, конечно, имеет то преимущество, что при наличии тележки здесь легче можно регулировать нагрев масла.

На фигуре 4 мы видим также вмазанный в печь котел. Здесь топливо кладется на колосники с, воздух поступает через поддувало d, пламя которого охватывает дно и бока котла А, так как между стенками котла и кирпичами печи оставляется кругом узкая щель m. Здесь топка производится также из другого помещения, а продукты горения отводятся в дымовую трубу. На случай воспламенения масла над котлом подвешивается тяжелая крышка е, которая в случае надобности спускается и плотно прилегает к краям котла bb. Так, если масло в котле вспыхнет, то спущенная крышка сейчас же прекращает горение масла. В этом котле удобно наблюдать за варкой олифы, но неудобство то, что рабочему приходится дышать вредными газами и едкие газы вызывают слезотечение.

Во всех этих котлах мешание олифы при варке производится рабочими при помощи мешалки. Нагревание олифы происходит неравномерное и в ручную перемешивать хорошо очень трудно, вследствие чего олифачасто пригорает и получается темного цвета. Чтобы устранить этот недостаток Андре предложил аппарат следующей конструкции (фиг. 5). Аппарат этот состоит из котла К, в котором помещается мешалка R. Мешалка эта приводится в движение при помощи рукоятки М, соединенной с валом N, который на другом конце имеет коническую шестерню с, сцепляющуюся с конической же шестерней мешалки. Котел закрывается плотно шлемом Н, который своим узким концом вставляется в сделанное в дымовой трубе отверстие. Все газы образующиеся в котле при варке олифы удаляются через шлем и трубу Е в атмосферу воздуха. В нижней своей части шлем имеет дверцы Т, через которые можно следить за варкой олифы и загружать масло и сиккатив. В печь У вмуровывается только нижняя часть котла и огонь охватывает только дно его. Топливо кладется на колосники Р, которые состоят из двух подвижных частей, устанавливаемых в нужное положение при помощи стержня S. Топливо кладется на выровненные колосники. Когда же потребуется огонь угасить, стержень S выдергивается, половинки колосников



Фиг. 4



Фиг. 5

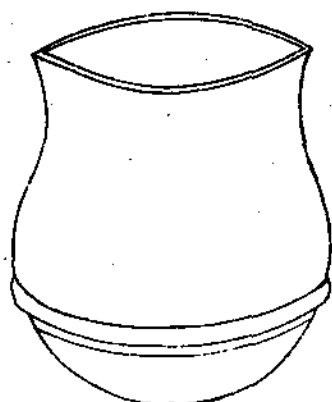
опрокидываются и горящее топливо падает в подставленный под колосники сосуд *w* с водою и тушится.

При установке олифоваренного завода прежде всего обращается внимание на опасность пожара, если варка ведется огнем, и на запах, который образуется при варке. Олифоваренный завод следует всегда устанавливать в огнестойких помещениях, чтобы избежать пожара в случае воспламенения масла, а для того, чтобы газы, выделяющиеся при варке олифы не оставались в олифоваренном помещении, делают отвод этих газов. Для примера опишем завод для варки олифы огнем (фиг. 8). Дно котла *A* от прямого огня защищено сводом *B*. Горючие газы после свода охватывают дно котла и, проходя через ряд узких щелей, попадают в канал, охватывающий котел несколько выше дна, и потом уходят в дымовую трубу. Канал охватывающий котел, имеет дверцы, через которые подводится к котлу холодный воздух в случае надобности охладить котел при варке олифы. Благодаря этому устройству, в случае надобности охлаждения олифы, не нужно гасить огонь. Выделяющиеся газы отводятся из котла по особой трубе и пар конденсируется. Котлы закрываются шлемами *H*, которые имеют люки для контролирования содержимого в котле. От шлемов идут трубы *m*, которые соединяются с собирателями *R*. В этих собирателях имеются разбрызгивательные сопла *P*, благодаря которым вода мелко распыляется, что производится посредством насоса, при чем падающая вниз вода опять применяется. Благодаря этому приспособлению горячие пары, выделяющиеся из масла, всасываются в закрытую систему труб. Происходит остывание паров без абсорбции и одновременно выделение перегнанных частей жира, которые увлекаются отходящей водою, и по трубам *S* идут в резервуар *C*, состоящий из нескольких камер, где жир отделяется сепаратором, а вода опять посредством насоса подводится к соплам. Полученный при этом жир называется оливковым жиром. Он употребляется в различных отраслях промышленности. После такого промывания пары, выделившиеся из масла, теряют свое неприятное действие. Пары, лишенные запаха, выводятся на воздух.

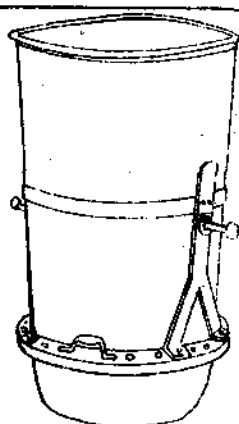
В а р к а о л и ф ы.

Варка олифы на открытом огне производится следующим образом. Сначала наливают масло в котел так, примерно, $\frac{2}{3}$ его объема, а потом постепенно нагревают его до 100°C , при свежих клейких и мутных маслах при $80-85^{\circ}\text{C}$ уже образуется пена. За период нагревания масла до 100°C обыкновенно содержащаяся в нем вода постепенно испа-

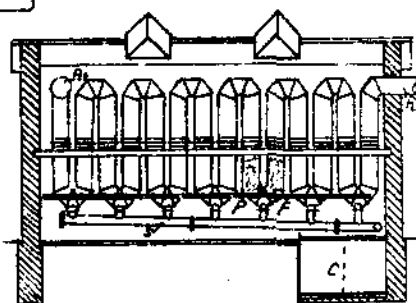
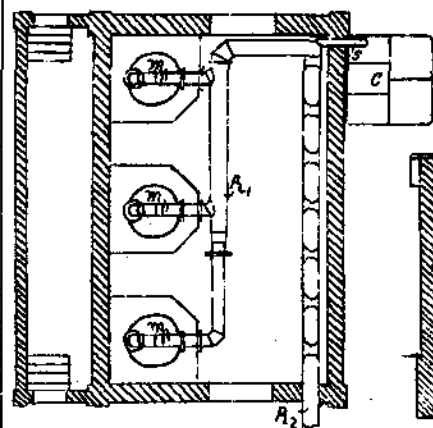
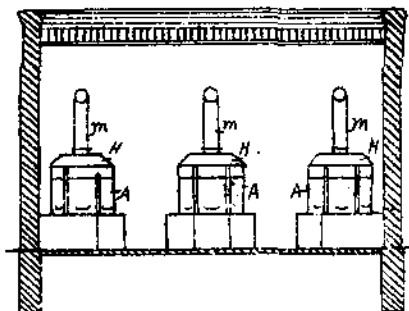
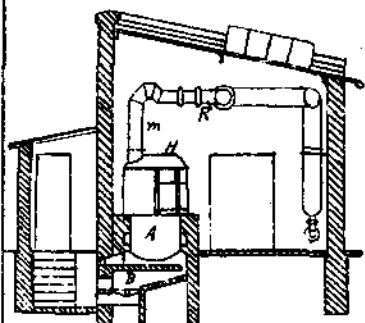
ряется, вследствие чего поднимается пена. Чем больше в масле воды, тем больше поднимается пена, а потому масло с содержанием большого количества воды должно нагреваться очень медленно, чтобы пена не ушла через борт котла. При энергичном нагревании масло содержащее воду, сильно разбрызгивается и горячее масло может причинить рабочим очень болезненные ожоги. Температура масла держится на 100-110°С до тех пор, пока образование пены будет слабое. Потом температуру масла повышают до 170-175°С. В этот период нагревания пена все время уменьшается, а клейкие части отделяются от масла и частью разлагаются. При этой температуре масло держится до тех пор, пока вся пена исчезнет. До полного исчезновения требуется нагревание 2-4 часа в зависимости от температуры нагрева, качества масла и проч. Когда масло, как говорят, выровняется, тогда к нему прибавляют сиккатив небольшими порциями. После прибавления каждой порции сиккатива масло сильно пенится, а потому эта работа должна вестись осторожно, чтобы пена не ушла из котла. Каждая следующая порция прибавляется только тогда, когда от предыдущей порции пена исчезнет. Надо следить внимательно, чтобы сиккатив задавался только совершенно сухой. Для того, чтобы сиккатив не осел на дно котла, масло должно все время мешаться или в крайности хорошо перемешивать через каждые 5-10 минут. И так олифа варится до готовности. Варка эта продолжается обыкновенно 2-3 часа. Сначала стремятся масло уварить до нужной консистенции, чтобы сваренная олифа не спадала с кисти маляра, а потом, когда масло будет уже настолько клейким, что вокруг мешалки образуются нити, усиливают нагрев масла при сиккативах первой группы до 250-280°С, а второй группы до 120-150°С. и усиленно мешают, чтобы теплота равномерно распределялась и жидкость не загорелась. В прежнее время, когда олифа изготовлялась с сиккативами только первой группы для определения степени нагревания пользовались гусиным пером. Перо свертывается при температуре около 270-275°С. Если масло будет иметь эту температуру, то опущенное в него перо издает небольшой треск и когда оно вынуто из масла, то сворачивает свои бородки. Теперь же пером почти никогда не пользуются, а применяют термометр Цельсия с делениями до 300°. После достижения нужной температуры, нагревание котла уменьшается, а потом, через несколько минут, огонь тушится. Олифа остается в закрытом котле до полного охлаждения. За время охлаждения обыкновенно



Фиг. 6



Фиг. 7.



Фиг. 8

оседает большая часть нерастворенного сиккатива. Когда олифа остынет, то ее пропускают или через фильтрпресс или просто через плотную ткань, на которой и осаждаются находящиеся в олифе вещества. Затем олифа сливается в баки для полного прояснения, при чем баки прикрываются, чтобы не попадала пыль, или в отстойные баки, где взвешанные частички оседают и олифа становится более прозрачной. Из этих сосудов через известный промежуток времени олифа разливается в бочки или другую укупорку.

При огневой варке не следует допускать, чтобы топочные дверцы печи находились в той же комнате, где помещается олифоваренный котел, потому, что, во время варки, масло пенясь может перейти через край котла и попасть в огонь, от чего может легко возникнуть пожар. Кроме того надо принимать меры, чтобы своевременно осадить пену. Обыкновенно пена останавливается прибавкой холодной олифы. Очень часто для механического разбивания и осаживания пены применяют металлические метелки. Рабочий стоит у котла, и этой метелкой разбивает пену. Эта работа очень вредная для рабочего, так как выделяющийся в это время акролеин сильно действует на слизистую оболочку глаз. Чтобы избавить рабочего от неотлучного присутствия у котла, за последнее время стали пользоваться механической пеноразбивалкой. Этот аппарат состоит из двух металлических лопастей из железной проволоки, приводящихся в движение от привода мешалки. Лопасты вращаются и разбивают пену.

При огневой варке олифы вместо уваривания масла, для придания ему нужной консистенции можно применять также продувание воздухом.

Продувание масла (окислирование)

Для получения масла более густой консистенции, его продувают воздухом. Продувание масла можно вести при низкой температуре (20°C), средней температуре (150°C) и при высокой температуре (200°C). При низкой температуре процесс идет значительно дольше, чем при средней и высокой. Но за то масло после продувания по цвету почти не отличается от его цвета до продувания. Масло же, продутое выше 100°C , имеет темно-коричневый цвет, в зависимости от времени продувания воздухом и степени его нагревания.

Продутое масло по своим физическим и химическим свойствам очень отличается от сырого масла. Оно по своей консистенции гуще сырого масла, а удельный вес и рефракция повышены. В химическом отношении продутое масло

имеет пониженное иодное число, повышенные кислотность и число омыления. При продувании наблюдается образование летучих кислот и оксикислот, присутствие которых является характерным для продутного масла. Увеличение числа омыления указывает на образование, так называемых, лактонных соединений.

Продутое льняное масло по Фарйону имеет (около 35 час. при 155-160° С);

	Сырое.	Продутое.
Кислотность	2,9	4,7
Число омыления	188,2	203,2
Иодное число	181,0	115,5
Жирных кислот %	95,4	69,8
Оксикислот %	0,2	21,0
Удельный вес	0,8952	0,9338

При продувании жирные кислоты претерпевают те же изменения, как и триглицериды.

Кроме высыхающего масла, продуваются смоляное масло, которое применяется для получения искусственных олиф, и гарпиус, применяющийся при изготовлении сиккативов и лаков. Продутая смола меньше липка, чем гарпиус. При варке сиккатива продувание гарпиуса ведется вместе с продуванием масла, в котором гарпиус растворяется при 150° С.

Продувание ведется следующим образом. На две котла, в котором продувается масло, помещается амеевик с мелкими отверстиями, расположенными винтообразно. Этот эмеевик соединяется трубкою с воздушным компрессором. Масло наливается в котел до $\frac{2}{3}$ его объема и пускают в ход воздушный компрессор, при чем воздух берется обыкновенно комнатный.

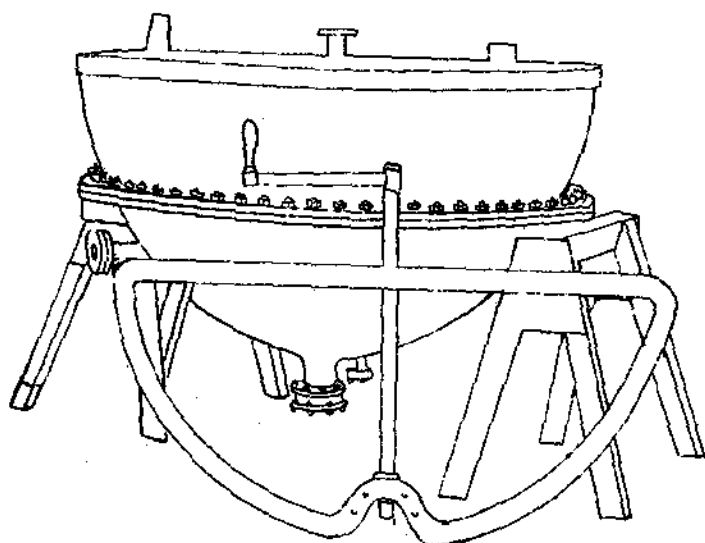
ПАРОВОЙ СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОЛИФЫ.

Аппаратура.

Для паровой варки употребляется сырой и перегретый пар. При сыром паре олифа варится при температуре ниже чем при огневой варке. Для варки олифы употребляются котлы с паровой рубашкой (фиг. 9) или со эмеевиком (фиг. 10) или с тем и с другим. Чаше всего употребляются двойственные железные котлы, снабженные предохранительным клапаном, выпускной паровой трубой и трубой для выпуска конденсированной воды. Котлы имеют крышки, которые плотно притягиваются винтами, а для напоянения маслом в крышке имеется отвер-

стие, куда вставляется воронка или другое приспособление. Для перемешивания в котле масла имеется мешалка. Готовая олифа спускается через спускную трубу с краном. Обыкновенно котлы приспособляются для нагревания перегретым паром, при чем пар перегревается перегревателем, помещенным в топке парового котла (фиг. 11) или отдельно от парового котла в особой печке (фиг. 12) или в печке, в которую замурован олифоваренный котел (фиг. 10). Во втором случае для перегрева пар из парового котла подводится по паропроводным трубкам к перегревателю, который представляет собой ряд трубок из ковального железа, расположенных в печи рядом 4, 3 и 2—в четыре ряда один над другим. Все эти трубки между собой соединены. Пар входит в перегреватель по трубке с и, пройдя по трубкам т, нагреваемым открытым огнем, уже перегретым выходит по трубкам а или б. Этот перегреватель имеет пробный кран h и манометр М. Из перегревателя перегретый пар поступает в олифоваренный котел. В третьем же случае (фиг. 10 пар) входит в перегреватель по трубке а, потом проходит по трубкам D и перегретым через вентиль b поступает в змеевик v, таким образом горючие газы перегревают не только пар в трубах перегревателя D, помещенных под котлом, но и обогревают стенки самого котла. Следовательно масло нагревается и перегретым паром посредством змеевика v, и от нагреваемых стенок котла k. Масло нагревается постепенно и равномерно. Котел k, где помещается масло, прикрыт конусообразной крышкой или шлемом N. Шлем имеет плотно закрывающееся отверстие, через которое можно наблюдать за процессом варки, перемешивать содержимое в котле и прибавлять сиккатив. От вершины шлема идет отводная жестяная труба p, через которую идут выделившиеся газы в топку перегревателя, где и сгорают.

Можно встретить на олифоваренных заводах аппарат Лемана несколько измененным. Здесь мы приведем устройство одного из олифных заводов, который оборудован измененным аппаратом Лемана (фиг. 11). У этого аппарата под котлом нет топки, а через то место, где должна занимать топка, проходит паропровод и спускной кран. От шлема так же идет жестяная труба f, которая отводит выделяющиеся из масла газы в топку перегревателя В. Перегреватель В устроен за каменной стеной, что совершенно безопасно в пожарном отношении. Пар, прошедший через масло аппарата, отводится в масляный бак, стоящий несколько выше аппарата Лемана и нагревает его. Таким



Фиг. 9

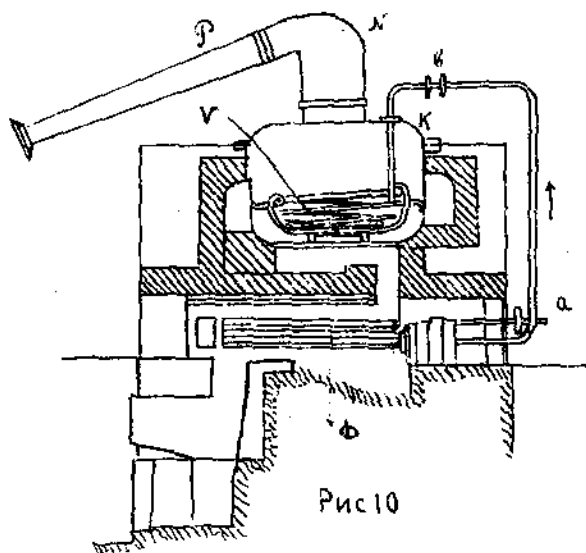
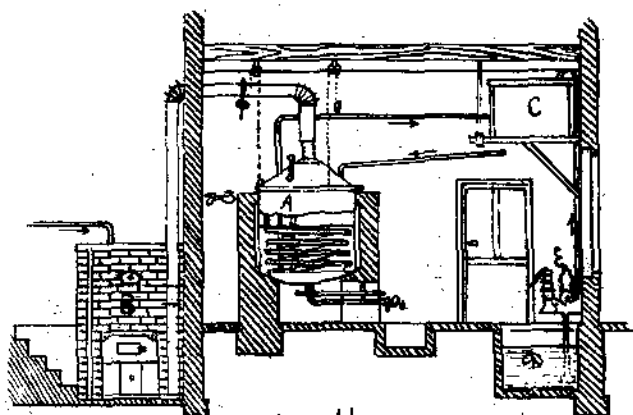
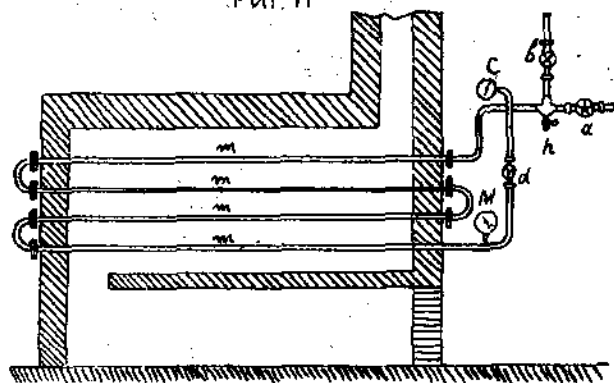


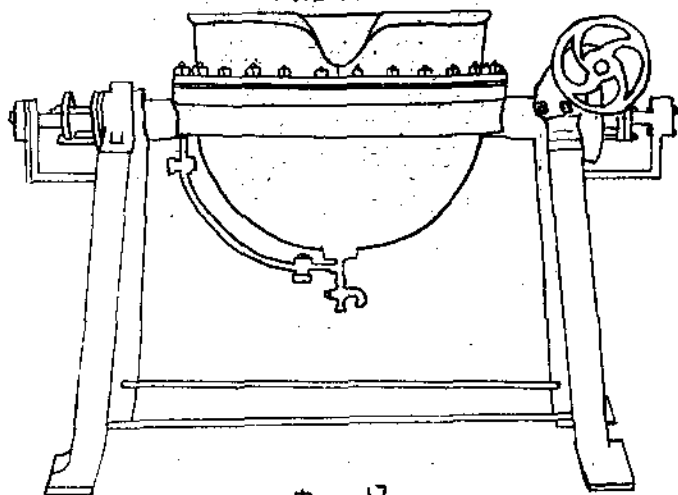
Рис 10



Фиг. 11



Фиг. 12.



Фиг. 13

образом масло при помощи насоса Е перекачивается в бак с, где нагревается уходящими парами и уже горячим самотеком поступает в аппарат Лемана. При таком оборудовании полнее используется пар и, как было уже указано, меньше опасности в пожарном отношении.

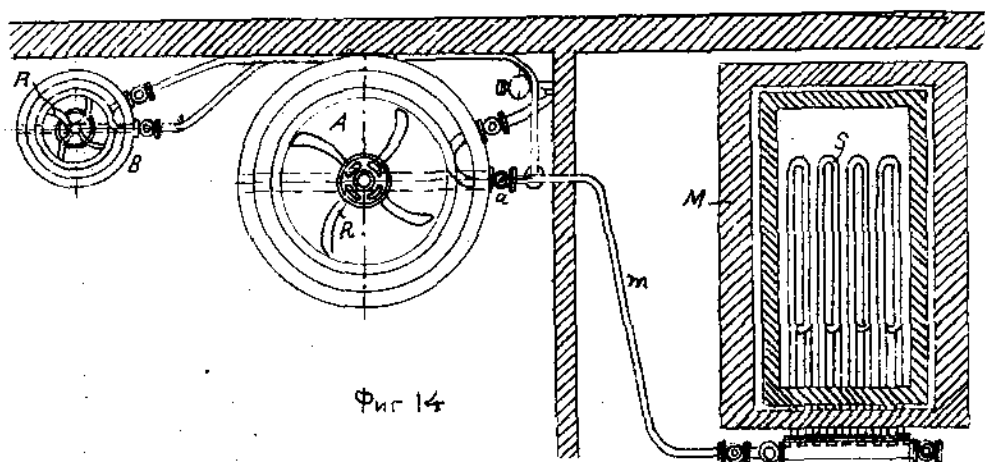
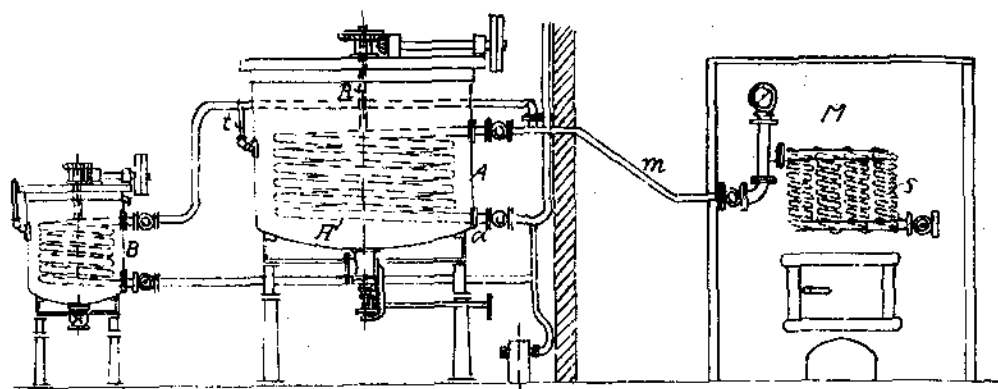
Гереус в Ганау строит олифоваренные котлы со змеевиками для сырого пара. Котлы эти имеют внутренний котел из алюминия, а наружный чугунный. Эти котлы могут работать на 3 атмосферы. Они имеют мешалки из алюминия. Такие котлы часто устанавливаются на подставках и их можно легко опрокидывать (фиг. 13). На приведенном рисунке котел снабжен паровой рубашкой и цапфами, которыми он упирается на подставку.

Для варки олифы паром опишем завод следующего устройства (фиг. 14). Для варки олифы имеется котел А с механической мешалкой R и согревается змеевиком Н. Пар из парового котла идет в перегреватель М, где он проходит через змеевик S и, доведенный до желаемого перегрева, входит в олифоваренный котел через трубу п и выходит из него через трубу а. Более маленький котел может применяться для варки небольшого количества олифы. Его конструкция похожа на большой котел.

Для варки олифы с растворимыми сиккативами можно применить следующую установку: масло помещается в котлы А и В и посредством змеевиков согревается до 210—260° С, и посредством компрессора продувается воздухом до нужной консистенции после этого прибавляется сиккатив. Когда сиккатив растворится, варка прекращается и олифу можно спустить в другой чан для охлаждения. После охлаждения, олифа для укупорки сливается в бочки, жестяные банки и пр.

Варка олифы.

Паровая варка олифы совершенно безопасна в пожарном отношении и очень проста, так что сварить олифу может каждый смекалистый рабочий даже не будучи специалистом. Но паровая варка олифы может быть применена только при растворимых сиккативах, линолеатах и резинах и жидких сиккативах. При варке олифы паром главное внимание должно быть обращено на густоту олифы и ее вязкость, а что касается сиккатива, то его прибавляется строго определенное количество. Как было указано выше, варка производится в котлах различной вместимости в зависимости от размера производства. Обыкновенно принята емкость котлов в небольших производствах около 1000 кгр., а в сравнительно больших около 5.000 кгр. и больше.



Фиг 14

Для варки олифы сначала наливают в котел масло, пускают продувание воздуха и постепенно поднимают его температуру с таким расчетом, чтобы примерно через два часа масло имело 120°C . Следующие два часа, продувая воздухом масло, температуру его повышают также медленно до 140°C . В следующие два часа температуру масла доводят до $150-155^{\circ}\text{C}$. После этого продувание воздухом прекращается и прибавляется к маслу сиккатив, который в течение $1\frac{1}{2}-2$ часов размешивается, при чем температура держится около 150°C . Если же сиккатив будет внесен при температуре масла ниже 150°C , то олифа получится темного цвета. Затем нагревание олифы прекращается и она спускается в запасный резервуар для охлаждения. Здесь надо отметить, что вдувать воздух после прибавки сиккатива не рекомендуется, так как от этого олифа темнеет. Продолжительность вдувания воздуха может быть очень разнообразная в зависимости от того какой консистенции требуется получить олифу. Для того, чтобы получить олифу более густую, требуется продувать больше времени, а для жидкой олифы меньше. Также не одинаковое время требуется и вообще для варки олифы. При варке большими партиями требуется больше времени, чем при варке малых количеств. Так, при варке до 5 000 кгр. требуется до 6-ти часов, а при варке до 1.000 кгр.—до $3\frac{1}{2}$ часов. Растворимые сиккативы прибавляются к маслу или в измельченном виде или растворенными в том же масле. При линолеатах лучше не готовить экстракта, а прибавлять его к нагретому до 150°C маслу измельченными маленькими кусочками, которые довольно хорошо растворяются в масле. При жидком сиккативе (кобальтовый жидкий сиккатив) масло нагревается до 150°C и при постоянном мешании вливается в него этот сиккатив.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОЛИФЫ ХОЛОДНЫМ СПОСОБОМ.

Аппаратура.

При изготовлении олифы холодным способом, т. е. без нагревания масла, требуется сосуд, в котором производится продувание масла воздухом. Если этот сосуд большой, то обыкновенно он имеет механическую мешалку, при помощи которой размешивается прибавляемый к маслу жидкий сиккатив.

Варка олифы.

Сначала в сосуд наливается хорошо очищенное масло которое продувается воздухом до нужной консистенции.

Когда масло примет нужную густоту и вязкость, к нему прибавляют при постоянном мешании жидкий сиккатив. Когда масса будет однородной, мешание прекращается и олифа сливается в запасный бак.

Олифа, изготовленная холодным способом по своему качеству очень уступает олифе, сваренной не только паром, но и на открытом огне. Кроме того при холодной варке приходится брать сиккатива гораздо больше, чем при горячей варке, а покровный слой этой олифы получается менее прочен и эластичен, чем при олифе горячей варки.

УКУПОРКА ОЛИФЫ.

Особенное внимание предприятия должно быть обращено на укупорку олифы, так как она очень сильно влияет на ее качество и удорожает ее. Для укупорки употребляют обыкновенно деревянные или железные бочки или жестяные банки. Наиболее дешевой укупоркой являются деревянные бочки, но они и влекут за собой некоторые неудобства. Деревянные бочки безусловно должны быть аккуратно эмалированы, при чем эмалировка производится обыкновенно горячим клеем. Здесь надо следить, чтобы бочки наливались олифой только после того, как эмалировка хорошо высохнет, в противном случае великолепная олифа делается мутной. Надо помнить, что олифа очень боится воды и если в нее попадет небольшое количество воды, то она делается мутной и даст отстой. Следовательно надо следить и за тем, чтобы клепки бочек, предназначенных для наполнения маслом были сухими. Делать эмалировку эластичной при помощи глицерина (40 : 1) не рекомендуется, так как глицерин очень гигроскопичен и сильно втягивает воду, вследствие чего олифа может получиться мутной. Для избежания заплесневения клеевой эмалировки рекомендуется на 350 частей клея прибавлять 1 часть силикатовой или борной кислоты. Иногда бочки эмалируются силикатом (жидким стеклом); эта эмалировка не плесневеет, не дороже клеевой и не дает мути олифе.

Идеальной была бы укупорка олифы в железные бочки и жестяные банки, но эта укупорка очень дорогая. Эта укупорка применяется только для высоких сортов олифы или в том случае, когда приходится транспортировать олифу в местности с жарким климатом.

СУРРОГАТЫ ОЛИФЫ.

В виду вздорожания льняного масла, некоторые предприятия стали изготовлять суррогаты олифы, которые по их

мнению, как покровный материал, должны были заменить олифу. Такого рода суррогаты олифы можно встретить на рынке, но они, конечно, заменить олифы пока не могут.

Химическая олифа. К суррогатам олифы принадлежит, так называемая, „химическая олифа“. Для изготовления этой олифы берут такое светлое смоляное масло, удельный вес которого совпадает с удельным весом льняной олифы (0,898—0,900), а для того, чтобы уничтожить запах смоляного масла прибавляют 10—20% льняной олифы. Такая олифа, хотя и высыхает сравнительно хорошо и дает блестящий покровный слой, но слой этот получается очень хрупким. Чтобы устранить этот недостаток стали прибавлять немного „мягчителя“, который готовится обыкновенно следующим образом:

Р е ц е п т.

Касторового масла	10 частей.
Светлого миндального масла	2 „
Уд. в. 0,898—0,900.	

Вару для пивных бочек (сплав смеси гарпиуса и воска или парафина с примесью золотистой олифы) 5 частей.

Сначала смешивают на холоду касторовое и миндальное масла, потом эта смесь нагревается и к ней прибавляется вар и все нагревается до 150° С. Когда масса получится светложелтая, похожая на льняное масло, нагревание прекращается, все это охлаждается и, так называемый „мягчитель“ готов.

Химическую олифу с эластичным слоем высыхания можно изготовить по следующему рецепту.

Р е ц е п т.

Смоляного масла	8 частей.
Мягчителя	1 „
Свинцово-марганцевого резината	1 „

Сначала наливают в котел смоляное масло и прибавляют к нему мягчитель, а потом нагревают до 125° С и прибавляют сиккатив. После этого температура повышается до 160° С. Когда масло будет однообразно, нагревание прекращается, и олифа готова.

После остывания олифа сливается в бочки. Химическая олифа, приготовленная по этому рецепту, получается хорошо высыхающая, как на жести, так и на дереве.

Канифольная олифа. Дальше заслуживает внимания предприятий, так называемая, канифольная олифа, которая

является также суррогатом льняной олифы. Эту олифу можно изготовить по следующему способу.

Р е ц е п т.

Светлой канифоли	48 частей.
Осажденной смоляно-кислой извести	5 „
Светлого минерального масла (удельный вес 0,898—0,900)	50 „
Осажденного резината марганца	3 „

Сначала растапливают канифоль, а когда она станет совершенно жидкой, к ней прибавляют при мешании осажденную смоляно-кислую известь, минеральное масло и осажденный резинат марганца. Масса эта нагревается в течение часа до 150° С. После этого мешание и нагревание прекращаются. Массе дают остыть. Остывшая масса разбавляется тяжелым бензином до густоты льняной олифы. По этому рецепту олифа получается также достаточно хорошая.

Минеральная олифа по железу. Для окраски железа может быть применена, так называемая, минеральная олифа по железу. Эта олифа очень хорошо фиксируется на железе, но плохо по дереву. Ее можно изготовить по следующему рецепту:

Р е ц е п т.

Светлого минерального масла удельного веса 0,898—0,900	10 частей.
Свинцово-марганцевого резината	1 „

Сначала свинцово-марганцевый резинат готовится в виде экстракта. Потом берется $\frac{1}{6}$ часть его и прибавляется к минеральному маслу, которое нагревается с продуванием воздуха до 160° С в течение нескольких часов. За это время вся влага из масла удаляется. После этого прибавляется и остальной сиккатив, при этом температура держится около 160° С и масса хорошо размешивается. Когда сиккатив хорошо смешается, олифе дают остыть. Когда минеральная олифа остынет, к ней прибавляют льняной олифы 20—40% и хорошо перемешивают. Получается олифа совершенно прозрачная и без всякого отстоя с высыханием 8—10 часов, при чем поверхность получается матовой. Олифа эта, растертая с краской, дает на железе и стекле очень прочный и твердый слой. Эта олифа вполне может быть применена для окраски железных мостов, изделий и пр. почему она и получила свое название „Минеральная олифа по железу“.

Казеиновая олифа. Казеиновую олифу можно получить следующим образом:

Р е ц е п т.

Казеина	100 частей.
Мыльного раствора	10-25 „
Гашеной извести	20-50 „

100 частей казеина смешиваются с 10-25 частями мыльного раствора и 20-50 частями гашеной извести. Масса эта тщательно перемешивается, при чем к ней постепенно прибавляется от 25 до 40 частей скипидара. Затем она разбавляется водой приблизительно до той же консистенции, какую имеет обыкновенная масляная олифа. Чтобы избежать осадка извести, который образуется при продолжительном хранении, к ней прибавляют немного нашатырного спирта.

Продукт этот, будучи значительно дешевле обыкновенной масляной олифы, может с успехом заменять ее. Он быстро сохнет. В смеси с краской может употребляться для окраски зданий, деревянных стен и проч. Высохший слой его не растворим в воде. Он к тому же очень хорошо держится и на металлических поверхностях.

ЛОЖКАРНАЯ ОЛИФА.

Ложкарной олифой называется олифа, приготовленная особым способом для покрытия деревянных ложек. В России производство деревянных ложек распространено очень широко, особенно в губерниях Нижегородской, Владимирской. Изготовлением этих ложек занимаются кустари и прежде они сами изготовляли особую олифу для покрытия их. Кустарным способом эта олифа изготавливается следующим образом. Льняное масло с сиккативом наливается в глиняный большой горшок, так называемую корчагу. Потом корчага с маслом ставится в жарко натопленную русскую печь на ночь, утром вынимается, а вечером опять ставится. Так продолжается в течение двух и более месяцев. На поверхности масла образуются пенки (линоксин), которые садятся на дно корчаги. Чем дольше ставится корчага в печь, тем гуще получается олифа. Теперь этот кропотливый и очень длительный способ производства ложкарной олифы постепенно вытесняется олифой, приготовляемой по способу проф. Таланцева. Для изготовления ложкарной олифы по этому способу берут котел и наливают в него льняное масло. Затем масло подогревается до 75° С и продувается воздухом при помощи компрессора. Продувание

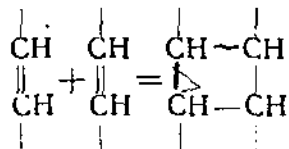
продолжается 48—52 часа, при чем температура быстро поднимается паром до 150° С, а затем пар выключается. От продувания воздухом температура подымается самонагреванием до 190° С. При этой температуре масло продувается непрерывно днем и ночью. После продувания в течении 45 часов следует брать пробы масла через каждые полчаса в стеклянную бутылку и быстро ее охлаждать. Готовность олифы определяют по ее консистенции. Когда масло достигнет желаемой консистенции, к нему прибавляется сиккатив—льнянокислый свинец марганца в количестве $\frac{1}{2}\%$.

Когда сиккатив растворится, олифа спускается в чан для охлаждения. Готовая олифа представляет собою густую, тягучую жидкость, темно-коричневого цвета, совершенно прозрачную, без всякого отстоя. При варке ложкарной олифы особенно обращается внимание на консистенцию масла. Как перевар, так и недовар масла делают олифу неудовлетворительной. При переваре масла получается резинообразная густая масса, которая никуда не пригодна и ни в чем не растворима. При недоваре получается олифа, стекающая с ложки, и также бракуется.

ТИПОГРАФСКАЯ ОЛИФА.

Типографской или литографской олифой называются полимеризованные масла. Для производства типографских олиф употребляется обыкновенно льняное масло. Типографская олифа отличается от обыкновенной олифы тем, что она изготовляется без примеси сиккатива, т. е. последний давал бы олифу, которая засыхала бы на шрифте настолько прочно, что шрифт нельзя было бы очистить.

Полимеризованное масло получается более или менее продолжительным нагреванием масла, при чем нагревание ведется медленно, подымая температуру масла до 250—300° С, без доступа воздуха. Масло это получается густое, тягучее и отличается от сырого по своим физическим и химическим константам. Сущность полимеризации до сих пор мало выяснена. Предполагается, что происходит взаимное соединение различных молекул по месту двойной связи непредельных кислот, находящихся в льняном масле:

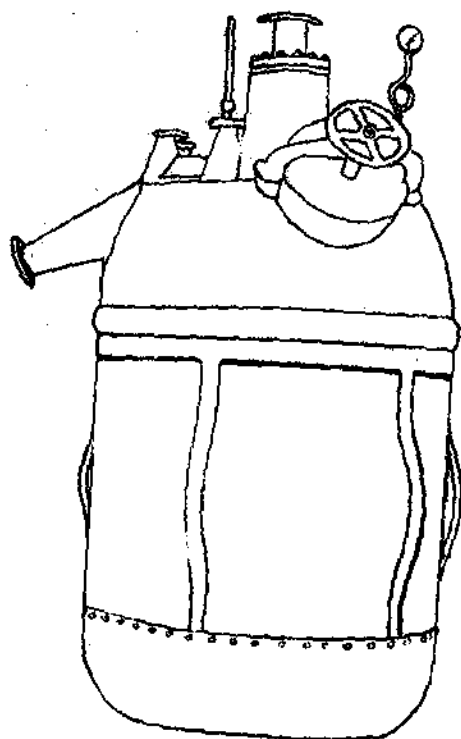


что подтверждает понижение йодного числа и падение гексобромного числа. По Левковичу гексобромное число

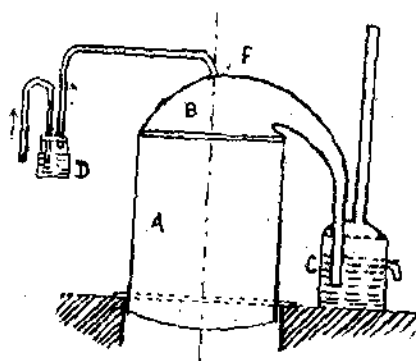
льняного масла 24,17, а нагретого масла до 320° С—8,44. Это указывает на то, что при полимеризации захватывается сначала линоленовая кислота, тогда как линолевая не изменяется. Процесс полимеризации в сущности есть процесс уплотнения, что подтверждается найденными у полимеризованных масел высокими молекулярными весами и др. числами. Полимеризованное масло, несмотря на глубокие изменения в своих свойствах, сохраняет характер глицеридов, что подтверждается тем, что глицериновая группа, C_3H_5 , не претерпевает изменения. Для полимеризованного масла является характерным его свойство тянуться длинными, тонкими нитями и оно много гуще сырого масла и по мере полимеризации в начале быстро падает иодное число, а потом оно медленно понижается и наблюдается увеличение оксикислот и неомыляемых веществ, что видно из следующей таблицы (Leeds):

Сырое льняное масло	Удельн. вес	Число омыле- ния	Иодное число	Оксикис- лот в %	Неомыля- ющиеся вещества в %
Образцы различн. консистенции	0,9321	194,8	169,0	0,3	—
I	0,9584	197,5	113,2	1,5	—
II	0,9661	196,9	100,0	2,5	0,62
III	0,9721	197,5	91,6	4,2	0,85
IV	0,9741	190,9	86,7	6,5	0,79
V	0,9760	188,9	83,5	7,5	0,91
VI burnt varnish	0,9675	195,5	92,7	0,85	1,35

Иногда при полимеризации, нагревши масло до 350° С, поджигают выделяющиеся при варке газы, которые горят некоторое время, а потом огонь тушится. Это делается для того, чтобы устранить влияние кислорода воздуха на масло. Таким способом получают олифу, известную под названием „burnt varnish“. Типографская олифа высыхает при обыкновенной температуре в течение 1—2 суток и дает твердую пленку. Обыкновенно олифу, по ее конси-



Фиг. 15



Фиг. 16

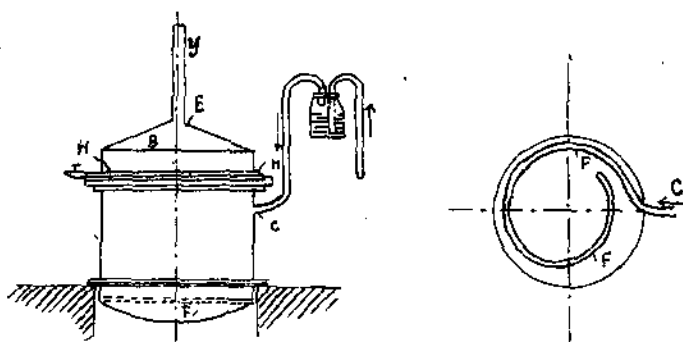
стенции, разделяют на жидкую, среднюю и густую. В зависимости от консистенции олифы изменяется и продолжительность варки. Обыкновенно варка олифы продолжается: жидкой 8 часов, средней 12 часов и густой 15 часов. Однако каждая фабрика имеет свои особенности производства и вырабатывает свой собственный сорт олифы и обыкновенно фабрика строго придерживается установленного стандарта, что определяется вязкостью, удельным весом и иодным числом.

Очистка масла. Масло, употребляемое для изготовления типографской олифы, должно быть хорошо очищено и при нагревании до 300°C не должно выделять мути. Недостаточно хорошо очищенное масло при нагревании выделяет белковые вещества. Неочищенное масло нельзя употреблять для изготовления типографской олифы, т. к. при продолжительном нагревании оно может желатинизироваться. Очистка масла производится или отстаиванием или отбеливанием землями при быстром нагревании до 300°C с прибавлением гашеной извести или без таковой и последующим пропусканием через фильтрпресс. Отстаивание больших количеств масла и при том продолжительное время очень затруднительно и невыгодно, а потому в больших фабриках применяется второй способ очистки масла. Подробно об очистке масла изложено в моей книге „Раффинирование масел“, а потому здесь на этом останавливаться не буду.

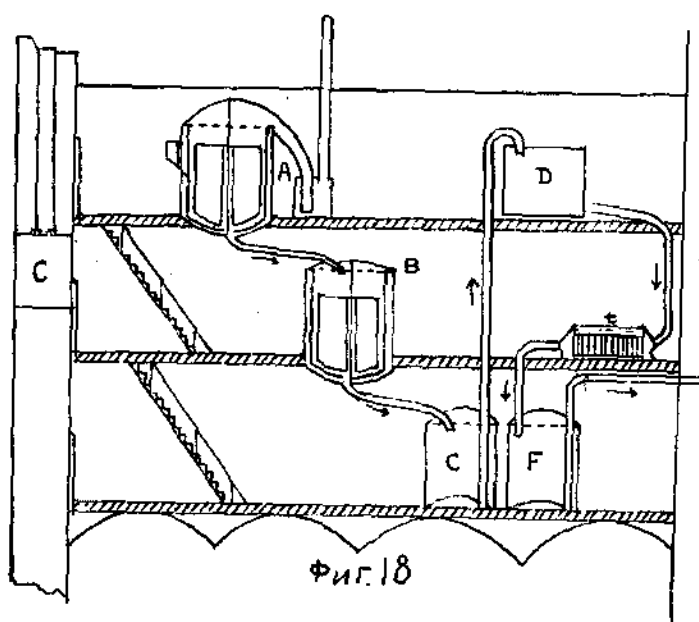
Аппаратура. Аппаратура применяется в зависимости от размера фабрики. В небольших фабриках, где изготавливается небольшое количество олифы, можно применять переносные закрытые котлы (фиг. 15 и 16), устанавливаемые на время варки над топкой. При производстве большого количества олифы употребляют закрытые котлы или вмазанные в печь или с паровой рубашкой и змеевиком (фиг. 17). Форма котлов и их размеры бывают очень различные. Котлы эти бывают: железные, железно-эмалированные, алюминиевые и др. При устройстве аппаратов для изготовления типографской олифы при помощи нагревания огнем надо стремиться к тому, чтобы в случае вытекания масла из котла, оно не вспыхнуло. Это имеет в практической работе большое значение, т. к. температура, до которой нагревается масло, очень высокая и постоянно угрожает опасностью пожара. Обыкновенно котлы, обогреваемые огнем, устанавливаются так, что огонь охватывает только нижнюю его часть, а верхняя часть совершенно изолируется от огня, при чем топка устраивается из другого помещения, кото-

рое отделяется от котла капитальной стеной. Для изготовления большого количества олифы (около 1 тонны и больше) обыкновенно применяется перегретый пар. При варке олифы паром, кроме безопасности в пожарном отношении, громадное значение имеет то, что легко можно регулировать температуру и остановить процесс варки в любой момент, что имеет, как увидим дальше, большое значение.

Процесс изготовления типографской олифы. Хорошо очищенное льняное масло наливают в котел и нагревают его сначала медленно до 130°C . для удаления влаги. При выделении влаги выделяется пена. Исчезновение пены показывает, что вся влага выделилась. После этого масло нагревается до 200°C и потом медленно доводится до $270\text{—}300^{\circ}\text{C}$. При этом нагревании происходит загустение масла. Для определения готовности олифы берутся пробы масла на стекло и, когда оно остынет, определяют его консистенцию: зажимают каплю масла между двумя пальцами и раздвигают их. При готовой олифе получаются тянущиеся нити, которые не должны разрываться при длине в 4—5 сан. Если же нити разрываются, не достигнув указанной длины, то варку еще продолжают. Степень варки также можно установить определением удельного веса при помощи ареометра, который погружается в охлажденную пробку олифы. Когда степень готовности олифы установили, нагревание прекращают. Здесь надо помнить, что процесс полимеризации не оканчивается одновременно с прекращением нагрева, а продолжается во все время процесса остывания. Если сварено большое количество олифы, то остывание ее идет очень продолжительное время и за все это время полимеризация продолжается. При установливании готовности олифы это должно быть учтено, т. е. варка масла останавливается несколько не доводя его до желаемой консистенции. Уловить этот момент очень трудная задача и требует продолжительного опыта и наблюдения, тем более, что он может колебаться с изменением качества масла. Чтобы вернее обеспечить получение олифы желаемой консистенции, стали применять систему охлаждения, устраивая аппаратуру таким образом, что из варочного котла масло, когда оно достигнет требуемой консистенции, сливают в нижестоящий котел с двойными стенками, между которыми циркулирует холодная вода (фиг. 18). Установка варки типографской олифы паром с системой охлаждения достаточно понятна из приведенного схематического чертежа (фиг. 18).



Фиг. 17.



Фиг. 18

Для получения чистой и светлой олифы, по возможности, без содержания оксикислот, варку ведут или в вакуумаппаратах, или над поверхностью масла в котле пускают струю углекислоты, для чего можно применять аппарат системы Цорна (фиг. 16) или углекислота пускается со дна и проходит сквозь толщу масла, для чего можно применять аппарат системы Зоммера (фиг. 17). Продолжительность нагревания и температура зависят от вязкости, которую должна получить олифа. При небольших количествах и нагревании 300—320° С, густая олифа получается через 10—15 минут. Если же температура будет более низкая, то продолжительность нагревания увеличивается.

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ОЛИФУ ЛЬНЯНУЮ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО КОМИТЕТА НКПС.

1. Олифа должна быть приготовлена варкой чистого льняного масла со свинцовыми, марганцевыми или кобальтовыми препаратами, но без примеси других масел—растительного, минерального или животного происхождения.

2. Олифа должна быть прозрачна и без мути. Отстой олифы при стоянии ее в течение 2-х суток при комнатной температуре не должен составлять более 1% высоты столба жидкости.

Олифа вагонная должна иметь темно-красный цвет, олифа половая может иметь более темную окраску.

3. Удельный вес олифы должен быть при 15° С от 0,935—0,948, иодное число не менее 150.

4. Олифа, нанесенная тонким слоем на стеклянную пластинку, должна засыхать при комнатной температуре в течение 24 часов настолько, чтобы палец не давал отпечатка; образовавшаяся пленка должна быть прозрачна и эластична.

5. В случае применения олифы для особоответственных работ, что указывается в заказе или договоре, производятся следующие добавочные определения:

I.—Число омыления должно заключаться между 180—195;

II.—Кислотное число должно быть не больше 12-ти.

6. **Отбор пробы.** Из каждой 10-ти бочек берется одна проба по указанию приемщика. Перед взятием пробы содержимое бочки предварительно взбалтывается катанием взад и вперед и покачиванием со стороны в сторону в течение 5 минут.

Взятые отдельные пробы хорошо смешиваются до получения вполне однородной смеси, после чего берется окончательная проба, которая разливается в 3 склянки, каждая по 0,4 литра (1 склянка отправляется в лабораторию для анализа, 1 остается у поставщика, 1—у приемщика).

При отборе проб из цистерны—пробы берутся из каждой цистерны—из верхней, средней и нижней части цистерны и смешиваются дальше, как указано выше.

7. В случае неудовлетворительного результата испытания, поставщику предоставляется право пересортировать поставляемую партию, анализ тогда производится над удвоенным количеством образцов, после чего результаты испытания считаются окончательными.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИФ.

Как было выше изложено, олифы изготавливаются: 1) варкой высыхающих масел при 220—300° С с прибавкой сиккативов (глета, сурика, окиси марганца, борноокислого марганца и др.); 2) растворением резинатов, линолеатов, тунгатов или периллатов в продутном высыхающем масле при 120—150° С и 3) холодным способом, т. е. прибавкою к продутному маслу жидких сиккативов.

При исследовании олифы обыкновенно ограничиваются установлением: высыхания, удельного веса, вязкости, рефракции, полимеризации, гексабромидного числа, иодного числа, числа омыления, неомыляемых веществ, содержания свободной кислоты, смолы и сиккатива.

Испытание на высыхание. Капают одну каплю олифы на стекло и растирают. Хорошая олифа через 12 часов высыхает, но имеет некоторую клейкость и только при 24 часовом просушивании при обыкновенной температуре олифа совершенно высыхает. Если олифа высыхает хуже, то это показывает на ее неудовлетворительность, вследствие или плохого изготовления, или фальсификации.

Удельный вес олифы нормального уваривания 0,935—0,948, а густоуваренные олифы, (крепкие) имеют до 0,980. Удельный вес понижается при прибавлении минерального масла, ворвани и др. жирных масел, а при прибавлении смоляных масел он повышается. Удельный вес определяется при помощи ареометра.

Рефракция является очень важным физическим способом исследования. Рефракция для льняной олифы равняется приблизительно 81°. Олифа, полученная при высокой температуре, имеет рефракцию гораздо больше. Если к олифе прибавлено смоляное или минеральное масло, то рефракция также повышается. Таким образом, олифа, имеющая рефракцию выше 90°, считается уже подозрительной.

Поляризация, которая определяется в поляризационном аппарате, служит указанием на чистоту олифы, т. к. смоляное масло и гарпиус отклоняют плоскость поляризации, а льняное масло этой способностью не обладает.

Иодное число. Нормально сваренные олифы имеют иодное число 150—172 и только у густоуваренных олиф иодное число понижается до 70. Вообще можно заметить, что чем продолжительнее и выше нагревалось масло и чем больше было действие кислорода, тем ниже иодное число. При низком иодном числе обыкновенно цвет олифы более

темный. При менее продолжительном нагревании и низкой температуре олифа имеет большее иодное число и светлый цвет, особенно олифы, приготовленные холодным способом. По Гёфельману иодное число чистой льняной олифы равняется 163—172,2, тогда как олифа с примесью смоляного масла показывает только 129,8—161,1. Надо иметь в виду, что олифы, приготовленные холодным способом, имеют высшие иодные числа.

Для определения иодного числа готовятся следующие реактивы:

1. Иодно-ртутный раствор, который получается смешиванием раствора 25 гр. иода в 500 куб. сан. 95% спирта с раствором 30 гр. сулемы в 500 куб. сан. спирта. Раствор сулемы, в случае надобности, перед употреблением фильтруется. Растворы иода и сулемы хранятся отдельно в хорошо закупоренных стеклянных бутылках и в темном месте. Смешивание этих растворов производится за сутки до употребления, так как титр свежереприготовленного раствора быстро меняется.

2. Раствор серноватистокислого натрия или гипосульфита, который готовится растворением 24 гр. серноватистокислого натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в 1 литре воды (H_2O).

3. Хлороформ.

4. Раствор иодистого калия, который получается растворением 10 гр. иодистого калия (не содержащего иодноватистокислой соли) в 100 куб. сан. воды.

5. Крахмальный клейстер, приготовленный размешиванием 1 гр. крахмала в 100 куб. сан. холодной воды и нагреванием этой смеси до кипения. Клейстер этот должен быть профильтрован.

Определение иодного числа ведется следующим образом. В пробирке отвешивают 0,2—0,3 гр. олифы. Пробирку помещают в склянку с притертой пробкой емкостью 300—500 куб. сан. и приливают 10 куб. сан. хлороформа для растворения олифы и осторожно побалтывают. Потом к хлороформенному раствору олифы прибавляют 25 куб. сан. иодно-ртутного раствора и склянку закрывают пришлифованной пробкой, смоченной предварительно раствором иодистого калия, чтобы предотвратить улетучивание иода, и оставляют стоять в темном месте. Если во время стояния будет заметно некоторое посветление темно-бурой иодной жидкости, то к ней добавляется еще некоторое, точно от мерное, количество иодно-ртутного раствора. Обыкновенно реакция оканчивается через 12—14 часов

стояния. После этого к жидкости приливают 15—20 куб. сан. 10% раствора иодистого калия и затем, размешав жидкость, прибавляют 100 куб. сан. воды и титруют раствором серноватистокислого натрия до слабо-желтого цвета, а затем, прибавив к раствору несколько капель крахмального клейстера, как индикатора, продолжают титровать до полного исчезновения синего окрашивания. Разность между количеством иода, содержащимся в прибавленном иоднортутном растворе, и количеством, найденным при титровании, дает количество иода, поглощенное навеской жира. Поглощенный иод перечисляется в проценты по отношению к навеске и таким образом находится иодное число исследуемой олифы.

Например, навеска олифы = 0,25 гр.; прибавлено иодного раствора 50 куб. сан.; при обратном титровании пошло гипосульфита 7,2 куб. сан.; 1 куб. сан. гипосульфита соответствует 1,67 куб. сан. иодного раствора. Следовательно 7,2 куб. сан. гипосульфита отвечают $7,2 \times 1,67 = 12,02$ куб. сан. иодного раствора; на насыщение пошло $50 - 12,02 = 37,98$ куб. сан. иодного раствора. Принимая во внимание, что 1 куб. сан. иодного раствора содержит 0,01008 гр. иода (J), иодное число будет равняться:

$$\frac{37,98 \cdot 0,01008 \cdot 100}{0,25} = 153,2.$$

Число омыления должно быть такое же, как у того масла, из которого приготовлена олифа. Так льняная олифа имеет число омыления 190—195, т.-е. такое же, какое имеет льняное масло. Обмыливаемого вещества в льняном масле около 97,5%, которое не повышается и при его варке. Минеральное масло не омыливается, вследствие чего, при прибавлении к олифе, оно резко понижает число омыления. Определение числа омыления обыкновенно ведется следующим образом. Отвешивают 2—2,5 гр. олифы в колбе емкостью до 200 куб. сан. Потом приливают 25 куб. сан. нормального алкогольного раствора едкого кали (KOH) и 25 куб. сан. спирта и кипятят в течение получаса с обратным холодильником. Мыльный раствор титруют в присутствии фенолфталеина обратно 1/2 н. раствором соляной кислоты (HCl).

Например, олифы отвешено 2 гр., которые омыливаются 1/2 н. раствором едкого калия. Для обратного титрования взято 9,5 куб. сан. 1/2 н. раствора соляной кислоты. Мы знаем, что 25 куб. сан. KOH = 22,5 HCl, 1 куб. сан. HCl = 30,1 mgr. KOH. Следовательно для омыливания по-

шло $22,5 - 9,5 = 13$ КОН. $30,1 = 391,3$ мгр. на 2 гр. олифы или: 1 гр. олифы $= 391,3 : 2 = 195,65$. Таким образом число омыления данной олифы $= 195,65$.

Неомыляемые вещества. Олифы имеют неомыляемых обыкновенно столько же, сколько их имеется в масле, из которого приготовлена олифа. Так, олифа, приготовленная из льняного масла, имеет неомыляемых около 1%. Качественная проба олиф на присутствие смоляного масла при помощи серной кислоты неприменима, так как чистая олифа дает такую же цветную реакцию. В тех случаях, когда к олифе прибавлено кроме смоляного масла и тяжелое минеральное масло, а также скипидар и патентованное терпентиновое масло (смесь бензина или керосина со скипидаром) при испытаниях с нагреванием вследствие улетучивания будет мало неомыляемого вещества. В этом случае действительное количество неомыляемого следует вычислять из числа омыления. Летучее масло может быть определено также перегонкой на голом огне или водяным паром. Присутствие скипидара в диситилляте узнается в присутствии бензина по запаху, способностью вращать плоскость поляризации и поглощением брома.

Определение неомыляемых веществ по способу Шпитца и Генига ведется следующим образом. После обработки пробы олифы $1\frac{1}{2}$ н. спиртовым раствором едкого калия (КОН), добавляют 20 куб. сан. воды и некоторое время кипятят. Потом этот раствор охлаждается и обрабатывается 50% по весу алкоголем и 50 куб. сан. петролейного эфира. Затем в делительной воронке алкогольный раствор отделяется и спускается, а оставшийся в воронке петролейный эфир промывается несколько раз 50% спиртом. Обработка алкогольного раствора петролейным эфиром повторяется до тех пор, пока при испарении капли петролейного эфира не будет на бумаге жирного пятна. Обыкновенно промывание производится 3—4 раза. После этого эфир промывается 50% спиртом и отгоняется. Следы эфира удаляются нагреванием на водяной бане до исчезновения запаха. Если в маслянистом остатке окажутся капли воды, то прибавляют 5 куб. сан. абсолютного спирта и удаляют его нагреванием до полного исчезновения алкогольного запаха и по охлаждении взвешивают.

Качественное определение при одновременном присутствии смоляного и минерального масла производится следующим образом: 1 часть необмыливаемого вещества взбалтывают с 1 частью ацетона. Если была большая часть

смоляного масла и небольшая часть минерального масла, то получается с ацетоном однородная смесь, а небольшая часть смоляного масла и большая часть минерального масла не дает с ацетоном такой смеси.

Смоляное и минеральное масло можно разделить по способу Валента, основанном на различной растворимости смоляного и минерального масла в ледяной уксусной кислоте (99° «). Валент нашел, что растворимость различных минеральных масел в 100 частях ледяной уксусной кислоты колеблется между 2,6—6 частями, а растворимость смоляного масла между 17 и 20 частями.

Свободные кислоты определяются установлением кислотного числа. Олифа, свободная от примеси смолы, обладает кислотным числом в среднем 3 и очень редко превышает 12, в то время как кислотное число смоляного масла около 60. Для определения кислотного числа отвешивают 5—10 гр. олифы и растворяют в нейтральной смеси эфира и спирта (1:2), или просто в спирте при нагревании и титруют $\frac{1}{10}$ н. или $\frac{1}{2}$ н. спиртовым раствором едкого калия (KOH) в присутствии фенолфталеина. Выходя из количества едкого калия, употребленного при титровании, высчитывают кислотное число, которое есть число миллиграмм едкой щелочи, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 гр. жира.

Например, олифы взято 12 гр. и для нейтрализации израсходовано $\frac{1}{2}$ н. раствора едкого калия 4 куб. сан. Следовательно кислотное число будет $\frac{28,4}{12} = 9,3$, где 28 есть число миллиграмм едкой щелочи в 1 куб. сан. $\frac{1}{2}$ н. раствора KOH.

Смола в олифах, изготовленных с примесью смоляных кислых солей, определяется посредством экстракции 70° « спиртом. Для этого берут 8—10 куб. сант. олифы и столько же спирту, а затем в пробирке взбалтывают при нагревании. После охлаждения сливают слой спирта, потом фильтруют и выпаривают. Если получается слишком много смолистого экстракта, то олифа фальсифицирована смолой. На примесь смолы может указать также и кислотное число. Олифы без примеси смолы имеют кислотное число редко выше 12, а в большинстве случаев около 7.

Содержание сиккатива определяется смотря по надобности качественно или количественно. Для качественного определения или взбалтывают эфирный раствор олифы со слабой азотной кислотой и исследуют кислую вытяжку, или взятую пробу олифы сжигают до получения золы и эту золу

исследуют. Для определения марганца золу сплавляют содой и селитрой, при чем в присутствии марганца получается зеленый сплав. Для количественного определения сиккатива растворяют 20 гр. масла в 50 куб. сан. бензина, прибавляют метил оранж и 30 куб. сан. воды. Смесь эту подогревают и титруют $1:2$ н. раствором соляной кислоты, пока, после продолжительного подогревания и взбалтывания, водный слой не делается розовым.

Зная основание мыла, по количеству израсходованной кислоты вычисляется количество сиккатива.

ЛИТЕРАТУРА

РУССКАЯ:

- Янде, Э. Лаки, олифы, политуры, и сургучи.
Боттлер М., проф. Производство лаков и олифы.
Браун, Д-р. Масла и жиры.
Дубовиц Гуго. Химический контроль в жировой промышленности.
Демьянов Н. Я. и Прянишников Н. Д. Жиры, химия и анализ.
Журнал „Маслобойно-жировое дело“ за 1926 г. № 10-11.
Журнал „Маслобойное Дело“ за 1925 г. № 3-4.
Журнал „Маслобойно - жировое дело“ за 1927 год № 5, № 6.
Иванов С. П. Учение о растительных маслах.
Кардашев К. П. Растительные масла.
Киселев В. С. Производство олифы и сиккативы.
Киселев В. С. Олифа и лаки.
Лунге. Методы исследования жировых веществ, лаков, смол, каучука.
Любавин. Техническая химия.
Ляпин. Масла и жиры.
Отто Эккарт и Антон Вирцмюллер. Отбельные земли.
Таланцев Э. М. Технология жиров и масел.
Таланцев Э. М. Олифование и приготовление сиккативов.
Тредуелль. Аналитическая химия.
Фарион В. Химия высыхающих масел.

ИНОСТРАННАЯ:

- Bottler M. Die Trockenmittel in der Lack Firniss und Farbenindustrie.
Coffignier. Les Vernis.
Eibner A. Über Fette-Öle, Leinölersatzmittel und ölfarben.
Halphen G. Couleurs et Vernis.
Hefter G. Technologie der Fette und Öle.
Lewkowitsch I. Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse.
Mcintosh I. The manufacture of varnishes and kindred industries.
Ubellhode. Handbuch der Öle und Fette.
Stock E. Fabrikation der Oellacke und Sikkative.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	<i>Стр.</i>
Историческая справка	3
Линоксин	4
Теория процесса высыхания масел	6
Общее понятие об олифах	9
Предмет олифования	—
Химическое изменение олифы	10
Классификация олифы	—
Влияния на качество олифы	11
1. Влияние на качество олифы температуры, при которой она изготовляется	—
2. Влияние на качество олифы попадающей в нее влаги	12
3. Влияние на качество олифы холода	—
4. Влияние на качество олифы температуры и влаги окружающего воздуха	—
5. Влияние на качество олифы способа получения масла	13
6. Влияние на качество олифы свободных жирных кислот	—
7. Влияние на качество олифы непредельных жирных кислот	14
8. Влияние на качество олифы отстаивания или очистки масла	—
Искусственные олифы	—
Сырые материалы	17
I. Высыхающие масла и жиры	—
1. Льняное масло	—
2. Конопляное масло	21
3. Маковое масло	22
4. Ореховое масло	—
5. Древесное или тунговое масло	23
6. Перилловое масло	25
7. Подсолнечное масло	—
8. Бобовое масло	26
9. Хлопковое масло	27
10. Рыжиковое масло	—
11. Кунжутное масло	28
12. Сурепное масло	—
13. Ворвани	—

Исследование масел и жиров	29
II. Сиккатиры	32
Свойства сиккативов	—
Степень влияния рода и количества сиккативов на высыхание олиф	35
Описание сиккативов и приготовление их к употреблению	38
Сиккатиры первой группы	—
Свинцовые сиккатиры	—
1. Свинцовый сахар	—
2. Глёт	—
3. Свинцовый сурик	39
Марганцевые сиккатиры	—
1. Пиролюзит	—
2. Гидрат окиси марганца	40
3. Гидрат закиси марганца	—
4. Борноокислый марганец	—
5. Умбра	—
Цинковые сиккатиры	—
1. Цинковые белила	—
2. Серноокислый цинк	—
Кобальтовые сиккатиры	41
Уксуснокислый кобальт	—
Известковые сиккатиры	—
Сиккатиры второй группы	—
Линолеаты	—
Сплавленные линолеаты	—
Приготовление к употреблению сплавленных линолатов	—
Изготовление сплавленных линолеатов	42
Осажденные линолеаты	43
Приготовление к употреблению осажденных линолеатов	—
Изготовление осажденных линолеатов	44
Линолеат меди	46
Резинаты	—
Сплавленные резинаты	47
Приготовление к употреблению сплавленных резинатов	—
Изготовление сплавленных резинатов	—
Осажденные резинаты	50
Приготовление к употреблению осажденных резинатов	—
Изготовление осажденных резинатов	51
Тунгаты и периллаты	52

Тунгаты	52
Периллаты	53
Сиккативы третьей группы	54
Исследование сиккативов	55
Изготовление олифы	61
Изготовление олифы на голом огне	—
Аппаратура	—
Варка олифы	65
Продувание масла	68
Паровой способ изготовления олифы	69
Аппаратура	—
Варка олифы	73
Изготовление олифы холодным способом	75
Аппаратура	—
Варка олифы	—
Укупорка олифы	76
Суррогаты олифы	—
Химическая олифа	77
Канифольная олифа	—
Минеральная олифа по железу	78
Казеиновая олифа	79
Ложкарная олифа	—
Типографская олифа	80
Технические условия на олифу льняную, НХПС	86
Научно-Технической Комиссии	87
Исследование олиф	87
Литература	93



Цена 2 р.

1928

RLST



0000000029316

ОБЯ В. Г.

по

ТЕХНОЛОГИИ ЖИРОВ.

I. Имеются в продаже:

1. Производство маргаринового масла. 2 р. 30 к.
2. Раффинация масел. 1 р. 20 к.
3. Производство глицерина. 1 р. 50 к.
4. Производство стеарина. 3 р. — к.
5. Производство олифы. 1 р. 50 к.
6. Производство свечей. 1 р. 50 к.
7. Масляничные бобы сои на Дальнем Востоке и их значение в жировой промышленности и сельском хозяйстве.

II. Готовятся к печати:

1. Производство мыл и мыльных порошков.
2. Гидрогенизация жиров.
3. Производство смазки для кож, кремов и ваксы.
4. Производство смазочных веществ.
5. Производство лаков.