

Л. К. Мартенс

Техническая энциклопедия

том 15

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 62
ББК 30.6
Л11

Л11 **Л. К. Мартенс**
Техническая энциклопедия: том 15 / Л. К. Мартенс – М.: Книга по Требованию, 2018. – 489 с.

ISBN 978-5-458-23053-7

Техническая энциклопедия издавалась в 1927—1934 годах издательством «Акционерное Общество Советская энциклопедия» (Москва), позже ставшим Государственным Словарно-Энциклопедическим издательством "Советская Энциклопедия". Главный редактор Л. К. Мартенс. 1-ый том вышел 1 января 1928 г. Вместе с Энциклопедией выпускался "Справочник Физических Химических и Технологических величин вышедший в 8-ти томах". Первый том Справочника вышел в 1927 году. 26 томов, около 6000 статей, около 5000 внутрисклаевых иллюстраций. (в последующем — в конце 1936—1938 гг. были выпущены дополнительный том и предметный указатель). Репринтное издание по технологии print-on-demand с оригинала 1931 года.

ISBN 978-5-458-23053-7

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2018
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2018

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ОЛИВКОВОЕ ДЕРЕВО, олива, маслина (*Olea europaea* L.), невысокое дерево (до 8—12 м высоты), с малочисленными ветвями и серой корой, из семейства Oleaceae, произрастает в средиземноморской области Европы, где оно культивируется как масличное растение с давних пор. Родина О. д. — Сирия и песчаное анатолийское побережье. Культура О. д. распространена в Италии, ю. Франции, Испании, Греции, кроме того О. д. культивируется в Ю. Америке (Перу, Чили) и в С. Америке (Калифорния). Различают до 40—43 разновидностей О. д., которые отличаются не только по внешнему виду, форме листьев и цветов, но и по величине и химич. характеру плодов. Плод О. д. — **м а с л и н а** — продолговатая костянка, длиной 2,5—4,0 см, окруженная мясистым черным цветом околоплодником, заключающая продолговатую, ланцетовидную, с боков сдавленную, остроконечную твердую косточку. Околоплодник и сама косточка содержат значительное количество *оливкового масла* (см.), получаемого из плодов О. д. выдавливанием. Качество масла зависит от разницы в климате и почве мест, где культивируется О. д., от сорта его, от степени зрелости плодов и обращения с ними при их сборе. Плоды О. д. употребляются по созреванию в пищу. Созревают они в ноябре месяце. Древесина О. д. бурая с темнозеленоватыми жилками, уд. вес 0,98, твердая, прочная, хорошо поддается полировке; она употребляется для столярных и токарных изделий. Во всех частях дерева содержится до 50% масла (Пеньковский). У нас О. д. культивируется в небольшой степени на Черноморском побережье Кавказа, в Закавказье и частично в Крыму. Породы эта заслуживает большого внимания, она нетребовательна к почве, произрастает даже на каменистых местах, но не на сырых почвах, легко разводится семенами, отводками, отпрысками и черенками; будучи разведена, растет очень долго (200—300 лет), при срубке возобновляется порослью.

Лит.: Пеньковский В. М., Деревья и кустарники как разводимые, так и дико растущие в Европ. России, на Кавказе и в Сибири, ч. 3, Херсон, 1901; Медведев Я. С., Деревья и кустарники Кавказа, 3 изд., Тифлис, 1919; Wiesner J., Die Rohstoffe d. Pflanzenreiches, B. 1, 4 Aufl., Lpz., 1927; Leunis J., Synopsis d. drei Naturreiche, T. 2, Botanik, B. 2, Spezielle Botanik, 3 Aufl., Hannover, 1885. **Н. Нобранов.**

ОЛИВКОВОЕ МАСЛО добывается из плодов *оливкового дерева* (см.). О. м. как пищевое занимает одно из первых мест на мировом рынке. Масло стойкое в хранении, не окисляющееся. Мякоть **м а с л и н ы** содержит до 56%, семена (косточки) до 12% масла (сорта «бутко», «отур», «тифлис» из-под Батума—45,3—46,2% масла). Масло не вполне зрелых плодов маслины более стойко в хранении, чем масло вполне зрелых или перезрелых плодов. Это обстоятельство благоприятно для культуры оливкового дерева в Мугани (Закавказье) и на Черноморском побережье, где по климатическим условиям плоды оливкового дерева могут не вполне вызреть. Характеристики оливкового масла — см. *Спр. ТЭ*, т. III (Животные и растительные масла, жиры и воски). В состав оливкового масла входят глицериды следующих кислот: пальмитиновой кислоты 7—10%, стеариновой 2—4%, арахидной 0,1—0,2% и следы миристиновой; олеиновой к-ты 70—87%, линолевой 4—12%. Выделены смешанные триглицериды — олеино-пальмито-стеарин с $t^{\circ}_{пл.}$ 30°; олеино-пальмито-олеин — жидкий при комнатной t° . О. м. южного происхождения в общем богаче насыщенными жирными к-тами: в масле из Туниса 25% насыщенных кислот, в итальянском 9—18%. При стоянии масла в спокойном состоянии высокомолекулярные глицериды оседают, так что верхний и нижний слои масла слегка различаются по составу. Горячее — второе прессование дает масло окрашенное и более низкого качества и вкуса. Третье прессование дает непипсовое, технич. масло. О сортах О. м. см. приведенную ниже табл. В несвежих, загнивших плодах в масле образуются уксусная, энантовая, азелаиновая и пробковая кислоты. Прогоркание масла наступает очень медленно; высыхание в тонком слое на стекле через 4—9 месяцев неполное; на свинцовой пластинке (с катализатором) масло через 6 недель остается жидким; под влиянием ультрафиолетовых лучей через 2 недели дает в тонком слое твердую пленку. Применяется О. м. как пищевое и в медицине; экспортируют его Португалия, Испания, Италия и Франция. Фальсификация оливкового масла широко распространена. Северная Америка фальсифицирует оливковое масло кунжутным, арахидным и хлопковым.

Сорта оливкового масла.

Торговое название О. м.	Род обработки	Материал
Столовое масло (I сорт), Huile vierge Салатное масло (II сорт), Huile d'olive	Легкое прессование (холодное) Прессование с боль- шой нагрузкой (хо- лодное прессование) Прессование холод- ное Прессование горячее	Мякоть оливы Мякоть оливы
Кухонное масло (III сорт) Деревянное (лампад- ное) масло, Brennöi	Прессование холод- ное Прессование горячее	Измельченная мякоть вместе с зернами Выжимки, оставшие- ся после получения I и II сорта масла Выжимки
Серное масло (Sulfur- öl) Цистерное масло (ад- ское, турьянговое, Huile d'enfer, бро- дильное)	Экстрагирование се- роуглеродом Брожение в цистер- нах	Выжимки, обработан- ные горячей водой

Фальсификация оливкового масла хлопко-
вым контролируется реакцией Халь-
фена: равные части масла, пиридина или
амилового спирта и раствора 1% серы в се-
роуглероде нагревают на водяной бане
10—15 мин.; хлопковое масло дает малино-
во-красное окрашивание.

Лит.: Tschirsch A., Handb. d. Pharmakognosie,
B. 2. Abt. 1, Leipzig, 1912; Elsdon C., Chemistry
and Examination of Edible Oils and Fats, London,
1926.

ОЛИФА, высыхающее масло (главн. обр.
льняное и конопляное), препарированное
каким-либо способом с целью ускорения его
высыхания. Чаще всего для этой цели при-
меняют т. н. *сикативы* (см.); иногда высыхаю-
щее масло (или смесь масел) подвергают дей-
ствию высокой t° —до 300° и выше (типо-
графская и литографская О.), или продува-
нию воздуха (лаковая О.), или обрабатыва-
ют каким-либо другим способом; такого рода
бессикативные О. можно отнести к специаль-
ным О. Обыкновенная, или малярная, О.—б.
или м. вязкая жидкость, которая, будучи
нанесена тонким слоем на какую-
либо поверхность (железо, дерево и др.), в
короткий срок «высыхает», т. е. дает твер-
дую, прозрачную и эластичную пленку. В то
время как сырое льняное масло, намазанное
тонким ровным слоем на поверхность (1 мг
на 1 см²), высыхает при комнатной t° в те-
чение 3—6 суток, приготовленная из него О.
при тех же условиях высыхает обыкновенно
в 12—16 час., а иногда и значительно скорее
(3—4 ч.). Способность О. высыхать в корот-
кое время имеет важное практич. значение
при ее технич. применении. Напр. масляные
краски и грунты должны высыхать доста-
точно скоро, т. к. они обыкновенно наносят-
ся на предмет не один, а несколько раз, при-
чем каждый следующий слой м. б. наложен
только после того, как высох предыдущий
слой. При употреблении вместо олифы сы-
рых масел эта работа естественно требо-
вала бы очень много времени. При наруж-
ных окрасках быстрота высыхания часто
особенно необходима, так как работа неред-
ко ведется при неблагоприятных условиях
(пыль, ветер, дождь). Однако скорость вы-
сыхания О. не д. б. слишком велика, т. к.
в этом случае получается менее прочная
пленка. Другое важное свойство О., отлича-
ющее ее от масла,—густота, которая м. б.
различной в зависимости от способа полу-
чения и технического назначения олифы; на-
пример при малярных работах О. не должна

стекать с кисти; для печатных
красок, в производстве клеен-
ки и лаков требуется еще бо-
лее густая олифа. Удельный
вес олифы колеблется в широ-
ких пределах: у обыкновенной
льняной О. при 15° от 0,934 до
0,952, у густых (полимеризо-
ванных и окислированных О.)
до 0,980 и выше, соответствен-
но различным техническим тре-
бованиям. Область применения
О. довольно обширна. О. упот-
ребляется: 1) для пригото-
вления малярных красок (О.
малярная) и масляных лаков (О.
лаковая); 2) для типограф-
ских, литографских и других масляных кра-
сок; 3) для получения масляных грунтов
в производстве клеенки, линоксина, в про-
изводстве линолеума и линкрусты, различ-
ного рода замазок и других составов; 4) как
связывающий материал для красок, смол,
наполнителей и т. д.; 5) для защиты раз-
личных материалов от действия воды, ат-
мосферных влияний, химических веществ,
гниения (дерева) и ржавчины (металлов) и
6) для получения водонепроницаемых про-
питок (парусов, одежды, резервуаров и др.
изделий). Исходными материалами для при-
готовления О. служат *высыхающие масла* (см.)
и *сикативы* (см.).

Высыхающие масла, наиболее ча-
сто применяемые для приготовления О.,—
льняное, конопляное и древесное; для особо
высоких сортов олифы, применяемых в жи-
вописи,—маковое, ореховое и др.; для более
низких сортов О.—смесь льняного масла с
подсолнечным, соевым или с другими полу-
высыхающими маслами. О. получает назва-
ние в зависимости от масла, из которого она
изготовлена; различают льняную О., коно-
пляную О. и другие. Чем лучше сохнет масло
и чем оно светлее, тем более оно пригодно
для получения О. Способность масел к вы-
сыханию зависит от содержания в них не-
предельных к-т: линоленовой и элестеари-
новой (с тремя двойными связями) и лино-
левой (с двумя двойными связями). Л. н. я.
о.е. масло содержит по Eibner'у 22,8%
линоленовой и 58,9% линолевой к-т. Приго-
товленная из него О. дает быстро высыхаю-
щую, эластичную, прочную, не плавящуюся
при нагревании и трудно растворимую плен-
ку. Поэтому льняное масло нашло самое ши-
рокое применение для получения как маляр-
ной, так равно и лаковой О. В общежитии
льняную О. часто называют просто О. Ко-
нопляное масло (12% линоленовой и
68% линолевой к-т) употребляется в СССР
также в большом количестве для получения
темной и более дешевой О., идущей гл. обр.
для грубых работ: окраски фасадов, крыш
и т. п. Конопляное масло, подвергнутое от-
беливанию, становится совершенно бесцвет-
ным и в таком виде может служить для по-
лучения более высоких сортов О. Конопля-
ная О. сохнет немного медленнее льняной,
дает при высыхании глянцевую и эластичную
пленку, мало отличающуюся от пленки льня-
ного масла, но размягчается и плавится при
нагревании. Древесное, или тунговое,

масло (содержит 75—80% элеостеариновой к-ты) чаще всего применяется в смеси с льняным. О., полученная из него, обладает многими ценными качествами, т. к. дает быстро высыхающую, блестящую и твердую пленку, превосходящую по твердости и прочности пленку льняного масла. Употребляется она гл. образом для изготовления масляных лаков. Одно сырое древесное масло дает матовую пленку с «ледяными» узорами, а при нагревании выше 200° легко желатинируется. Очень близко к льняному маслу по физич. и химич. свойствам п е р и л л о в о е масло, добываемое из семян растения *Perilla osuroides*, распространенного в Манчжурии, Японии и других восточных странах. Оно сохнет много скорее льняного и дает более прочную и твердую пленку; применяется для получения лаковой олифы и с успехом может заменить льняное масло, однако употребление его до настоящего времени очень ограничено. П о д с о л н е ч н о е и с о е в о е масла нередко употребляются в смеси с льняным для изготовления малярной О., но в отдельности не применяются, так как дают плохо сохнущую пленку. М а к о в а я и о р е х о в а я О. в технике не употребляются вследствие высокой цены, хотя и обладают ценными свойствами: не меняют оттенков красок и быстро сохнут.

С и к а т и в ы (сушки) — вещества, к-рые, будучи растворены в масле, ускоряют его высыхание. В производстве О. употребляютс я главн. обр. марганцевые, свинцовые и кобальтовые сикативы и их комбинации. Часто применяют комбинированные или смешанные сикативы, состоящие из двух или более металлов, напр. Pb и Mn, Co и Mn и т. д., потому что совместное действие их сильнее, чем каждого отдельно взятого сикатива в том же количестве. Свинцовые сикативы отличаются хорошей сушкой, но имеют ряд недостатков: 1) при большом содержании их вполне прозрачная О. через некоторое время часто становится мутной, выделяя объемистый осадок свинцовых соединений оксикислот, трудно растворимый в масле, в связи с чем скорость высыхания О. значительно уменьшается; 2) при наружных окрасках пленка с избытком свинцовых сикативов менее прочна—скорее растрескивается; 3) свинцовые сикативы не применяются для О., к-рую смешивают с белыми красками, т. к. от действия H_2S , находящегося в воздухе, они со временем темнеют; по тем же причинам свинцовую О. нельзя смешивать с красками, содержащими сернистые соединения, напр. кадмевой желтой, киноварью, ультрамарином и др. Марганцевые сикативы не имеют перечисленных выше недостатков, но зато плохо сохнут во влажном воздухе. Одни из них (перекись марганца, гидрат окиси Mn) дают более темную олифу, чем свинцовые сикативы, другие (борнокислый марганец, уксуснокислый марганец) дают олифу светлую, но медленно сохнущую. В последнее время часто употребляют кобальтовые сикативы (резинат, уксуснокислый кобальт и др.), дающие светлую, хорошо сохнущую и прозрачную О. Окиси и соли Pb и Mn употреблялись главн. обр. в прежнее время, когда О. готовилась на голом огне. Они не

растворяются в масле полностью даже при продолжительном нагревании до 220—250°, из-за чего полученную О. приходится отстаивать или фильтровать. Поэтому в настоящее время, при нагревании масла паром, почти исключительно применяют резинаты и линолеаты, к-рые благодаря хорошей растворимости в масле при 120—150° в короткое время дают быстро высыхающую и светлую О. Резинаты Co, Pb и Mn дают быстро высыхающую и совершенно прозрачную О., не требующую отстоя. Линолеаты сохнут медленнее, дают более прочную пленку, чем резинаты, но приготовленная с их помощью О. долго остается мутной. Свинцовые и марганцевые резинаты после высыхания О. во влажном воздухе дают «отлип», чего не наблюдается при употреблении линолеатов.

Оборудование производства О. состоит: 1) из приемников с насосами для хранения и отстаивания масла, 2) фильтр-прессов, 3) котлов или аппаратов для приготовления О., 4) котлов и других приспособлений для приготовления сикативов, 5) приемников для отстаивания и хранения олифы, 6) компрессоров (если применяется продувание воздуха). В виду того, что производство олифы является огнеопасным и вредным (выделение акролеина), к постройкам и оборудованию мастерских предъявляются требования как полной безопасности их в пожарном отношении, так и по отношению к охране труда. В качестве материалов для устройства мастерских употребляются только негорючие: кирпич, камень, железо и т. п. (дерево исключается). Масло, поступающее на завод, хранится в приемниках иногда очень большой емкости—10—80 т и больше, к-рые располагаются на нек-ром расстоянии от мастерских.

Производство О. состоит из следующих основных операций: 1) подготовка масла, 2) получение О., 3) отстаивание или фильтрация О. и 4) укупорка.

Масло, употребляемое для олифы, должно удовлетворять следующим требованиям: 1) быть совершенно прозрачным, без всякой мути и отстоя, 2) не содержать примеси других масел, в особенности содержащих серу, как например рапсового, горчичного, так как последние дают со свинцовыми сикативами черные осадки PbS , 3) иметь кислотное число не более 8. Для очистки масла на з-дах применяют гл. обр. два способа: 1) отстаивание и 2) фильтрацию. При первом способе из масла, налитого в большие отстойники, при продолжительном хранении выделяются механич. примеси и белковые вещества; при доступе света и воздуха разрушаются также и красящие вещества, отчего масло становится не только прозрачным, но и более светлым. Так как этот способ требует очень много времени и места, на з-дах ограничиваются или непродолжительным отстаиванием масла или применяют фильтрацию его через ткань на рамочных фильтр-прессах или centrifугирование. Масло, очищенное т. о., даже вполне прозрачное, содержит часто слизистые и белковые вещества, которые несмотря на очень незначительное количество их (~0,3%) оказывают вредное влияние на качество О., задерживая ее высыхание (в ла-

ковых О.). Слизистые вещества кроме того при нагревании масла образуют много пены и задерживают работу, а при высокой t° , разлагаясь вместе с белковыми веществами, могут вызвать желатинирование масла. Присутствие этих примесей в масле определяется посредством быстрого нагревания пробы до 300° , при котором они выделяются в виде мути или в виде хлопьевидного объемистого осадка. Масло, не дающее при таком испытании мути, так назыв. **лаковое**, употребляется для приготовления лаковой и других О. Для удаления слизистых и белковых веществ применяют различные способы: 1) очистку масла при помощи так наз. отбельных земель, 2) быстрое нагревание до $280-300^\circ$ и удаление выпавшего осадка отстаиванием, фильтрованием или же центрифугированием, 3) продувание через подогретое масло теплого воздуха, 4) обработку при помощи извести и т. д. (см. *Беление масел* и *Рафинация масел*). Отбелка масел, т. е. полное или частичное обесцвечивание их, в производстве олифы не требуется, за исключением особых случаев, когда готовятся очень светлые и высокие сорта олифы. Масло, полученное прессованием, предпочтается экстрагированному при помощи растворителей, так как оно содержит меньше примесей.

Приготовление О. в зависимости от технического назначения производят различными способами: 1) так наз. холодным способом, при котором масло или а) на холоду смешивается с жидким сикативом или б) предварительно обрабатывается хлористой серой (О.-новолъ); 2) горячим способом—нагреванием масла а) с окисями и др. соединениями металлов до $220-250^\circ$ и выше, обычно на голом огне (старый «голландский» способ), б) с резинатами, линолеатами и другими т. н. растворимыми сикативами до $130-150^\circ$, гл. обр. при помощи пара (новый способ); 3) сгущением масла а) путем полимеризации, т. е. нагревания при $t^\circ 300-320^\circ$, б) путем окислации, т. е. окисления масла при помощи продувания воздуха при $t^\circ 100-120^\circ$. Кроме этих существуют и другие способы получения О., напр. путем нагревания масла при уменьшенном давлении в вакуум-аппаратах, путем пропускания озона через подогретое масло, при помощи ультрафиолетовых лучей и т. д., однако все эти способы не имеют пока широкого технического применения.

Приготовление О. холодным способом наиболее просто. Жидкий сикатив в количестве 5—8%, растворенный в отношении 1 : 1 или 2 : 3, прибавляется к холодному чистому маслу и хорошо размешивается, иногда с продуванием воздуха. После этого О. дают некоторое время стоять. Полученная таким образом олифа сохнет медленнее нагретой, дает менее прочную и менее эластичную пленку и имеет жидкую консистенцию, вследствие чего она не находит широкого применения. Тем не менее этот способ нередко применяется в том случае, когда приходится иметь дело с плохо сохнувшей олифой и требуется ускорить ее высыхание,—в этом случае к ней прибавляют необходимое количество жидкого сикатива.

Приготовление малярной О. горячим способом обычно производится нагреванием масла с сикативами, и такая О. называется иногда *вареным маслом* (см.). Котлы для О. употребляются гл. обр. железные, цилиндрической формы со слабо выгнутым дном, емкостью при огневой варке 0,5—3 т, а при паровой, когда работа ведется с растворимыми сикативами,—до 8 т и более. За границей котлы внутри часто обкладываются алюминием или делают их целиком из алюминия с медным дном (железо отчасти растворяется в масле и делает цвет олифы более темным). Над котлами устраивают подвижные племы с отводными трубами для газов, выделяющихся при нагревании, с крышками для наблюдения за ходом работы, измерения температуры, засыпки сикатива и ручного перемешивания. Обычно котлы для О. снабжают механич. мешалками, так как хорошее перемешивание 1) способствует более равномерному нагреванию масла—оно не пригорает ко дну и дает более светлую О., 2) способствует растворению сикативов, 3) уменьшает количество образующейся пены. Масло в котлы поступает из отстойников чаще всего самотеком по трубам; оно должно заполнить не более $\frac{2}{3}-\frac{3}{4}$ емкости котла, т. к. при нагревании масло поднимается вследствие образования пены. Готовую О. часто спускают из котла в ниже расположенные отстойники. При нагревании голым огнем котлы тщательно вмазываются в каменную кладку, которая скрепляется анкерными связями. Топки располагаются под котлами т. о., чтобы дверцы их выходили в другое помещение, отделенное от котлов для О. каменной стеной. В топках нередко устраивают опрокидывающиеся колосники для быстрого тушения огня в воде, налитой в ванну под колосниками. Во избежание попадания масла в топку вокруг котлов устраивается жолоб, по которому вытекшее через край масло отводится в особый запасный бак. Самый процесс приготовления О. (по старому способу) состоит в следующем: после того как в котел налито масло до определенной высоты, в топке разводят огонь. При $t^\circ \sim 100^\circ$ масло начинает покрываться пеной от пузырьков выделяющейся воды; нагревание в это время следует вести осторожно, т. к. пена может быстро подняться и перелиться через край котла. Для облегчения выделения воды и равномерного нагрева масла пускают в ход мешалку и медленно продолжают нагревание масла. При $t^\circ \sim 160-170^\circ$, когда пена начинает исчезать, к маслу прибавляют небольшими порциями сикатив при непрерывном перемешивании. Сикатив д. б. совершенно сухим, т. к. иначе вследствие быстрого испарения воды может произойти разбрызгивание масла и взрыв. Целесообразно сикатив предварительно растереть с небольшим количеством масла. После прибавления сикатива температуру поднимают до $220-250^\circ$ (или выше) и держат в течение нескольких часов (от 4 до 6) до получения определенной вязкости. Готовую олифу охлаждают и спускают в отстойник. Описанный выше способ имеет следующие недостатки: 1) огнеопасность, 2) олифа требует отстаивания, так как сикативы не растворяются нацело в

масле даже при высокой температуре (отстой идет обычно для приготовления замазки), 3) б. или м. темный цвет О., 4) требуется внимательное наблюдение за топкой. К положительным сторонам этого способа следует отнести возможность варьировать температуру варки и получать олифу любой консистенции; по мнению нек-рых такая олифа дает наиболее прочную пленку. Характеристики нормальных олиф и масел приведены в табл. 1.

Сгущенные масла (олифы) в зависимости от способа приготовления делятся на 1) полимеризованные (типографская и литографская олифа, штандоль, ди-коль и др.), получаемые путем нагревания при темп-ре 300—320°, иногда без доступа воздуха или в струе индифферентного газа, например CO_2 , и 2) окисленные (продутые, окисленные масла), получаемые при помощи продувания воздуха или озона. В зависимости от условий работы (t° , про-

Табл. 1.—Характеристики нормальных олиф и масел.

Вид олифы или масла	t° нагревания	Удельный вес при 15°	Вязкость по Э. 20°	Рефракция при $t^\circ=20^\circ$	Иодное число	Кислотное число	Число омыления	Продолжит. высыхания при 30°
Льняное масло		0,930—0,936	6,8—7,4	84—90°	170—195 и выше	1—3 и выше (не более 8)	187—195	3—6 дней
Конопляное масло		0,925—0,928 *3	8,3	76—78° (22°)	145—166	1—10	190—195	4 1/2—8 дней
О. малярная с растворимыми сикативами *1.				при 25° *2				
а) из льняного масла	~150°	0,938—0,945	7—9	83—92°	≤ 150	≥ 8	≤ 185	не более 24 ч.
б) из конопляного масла	~150°	0,930—0,940	7—9	83—92°	≤ 130	≥ 12	≤ 185	
О. малярная с нерастворимыми сикативами (старый способ) . .	~225—250°	0,945—0,952	11—13	—	≤ 130	≥ 12	≤ 185	

*1 ОСТ—О. малярная № 46.

*2 Изменение рефракции на $\pm 1^\circ$ при бл. $\pm 0,6^\circ$.

*3 И выше.

В последнее время этот способ все более вытесняется новым способом приготовления О.—с растворимыми сикативами при помощи обогрева паром. Паровой котел устанавливается в особом помещении рядом с мастерской, отделенном капитальной стеной. Котлы для О. устраивают с паровой рубашкой или (при больших размерах) со змеевиком. Пар, в зависимости от t° , до которой нагревается масло, употребляется обыкновенный (давлением 7—8 atm) или перегретый. Для получения более вязкой О. применяют продувание воздуха, для чего на дне котла помещают змеевик с мелкими отверстиями, через который проходит воздух, нагнетаемый компрессором. К нагретому до 120—130° маслу после прекращения выделения пены прибавляют при помешивании резинат или линолеат. Затем t° поднимают до 150° и поддерживают ее до полного растворения сикатива. Иногда сикатив предварительно растворяют в небольшом котелке в отношении 1:1 к маслу и затем вливают в котел. При продувании воздуха t° поднимают до 150° и держат ее около 5 час., после этого прибавляют сикатив, продолжают перемешивание около 1 часа и затем охлаждают О., пуская в змеевик вместо пара воду. Готовую О. спускают в отстойник, если нужно, фильтруют до полной прозрачности и разливают в совершенно сухие деревянные бочки, эмалированные внутри костяным клеем. Для получения более высоких температур на больших заводах применяют для нагревания перегретую воду, которая насосом подается из перегревателя в змеевик, находящийся в дне котла. Таким способом может быть получена температура до 350° при небольшом расходе топлива и при полной безопасности в пожарном отношении.

должительности нагревания или продувания воздуха) получают сгущенные масла, различные по вязкости, цвету, скорости высыхания и качеству пленки. При прибавлении к готовым сгущенным маслам жидких сикативов получают настоящие скоро высыхающие лаковые О. Пленка их отличается от пленки обычной О. большей твердостью, блеском, прочностью покрытия и большей стойкостью к различным атмосферным влияниям; поэтому эти пленки находят все большее применение в лаковой технике и составляют основу так называемых бескопаловых лаков.

Типографские и литографские О. готовят из хорошо очищенного льняного масла, не дающего никакого осадка при нагревании до 300°, так как они (не говоря о возможности желатинирования в присутствии примесей) должны высыхать в строго определенное время (без применения сикатива во избежание засыхания на шрифте), не давать отлипа, хорошо связываться с красками и не протекать через бумагу; продукт д. б. вполне однороден и тягуч. Типографские О. жиже литографских; те и другие делятся по вязкости на несколько сортов: жидкую, среднюю, густую О. и т. д. Для быстрого печатания (газеты, афиши и т. п.) употребляется жидкая О., для книжной печати более густая, а для художественной идут наиболее густые сорта. О. готовится большей частью на голом огне в железных или медных котлах. Масло нагревается медленно до температуры 130°, пока не испарится вся вода, затем температуру поднимают до 270—320° или выше и держат при ней масло 8—15 часов, в зависимости от сорта олифы. Раньше практиковалось даже закигание масла на нек-рое время—способ,

который теперь более не применяется. Вязкость О. практически определяют по длине нити, которая получается между смоченными олифой двумя пальцами. Низкие сорта типографской олифы готовят из смеси льняного масла, канифоли, смоляного масла, мыла и других веществ. Характеристики литографской олифы (по Левковичу) приведены в табл. 2.

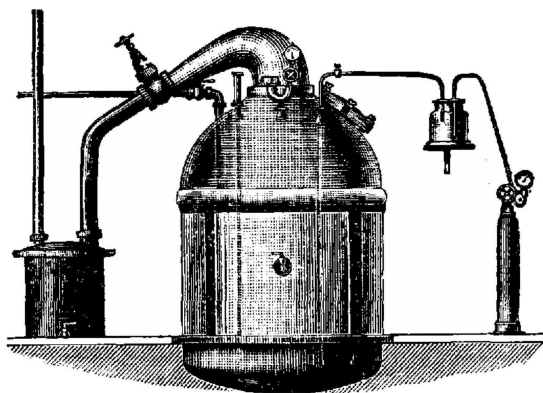
Табл. 2.—Анализ литографской О., приготовленной варкой на голом огне (по Левковичу).

Вид олифы	Уд. вес при 15°	Свободных жирных к-т *1 в %	Число омыл.	Неомыл. в %	Оксидированных к-т в %	Иодное число
Сырое льняное масло	0,9321	0,85	194,8	—	0,30	169,0
Жидкая олифа	0,9584	1,46	197,5	—	1,50	113,2
»	0,9661	1,76	196,9	0,62	2,50	100,0
Средняя »	0,9721	1,71	197,5	0,85	4,20	91,6
Густая »	0,9741	2,16	190,9	0,79	6,50	86,7
Экстра-густая	0,978	2,51	188,9	0,91	7,50	83,5

Вязкость в аппарате Валента при 20° (вода = 1; касторовое масло = 33). Литогр. О. жидкая = 70, средняя = 340, густая = 2000.

*1 В пересчете на олеиновую к-ту.

Полимеризованные масла для лаков и светлых красок готовят из хорошо очищенного льняного масла или смеси льняного и древесного в отношении 2:1 или 9:1 и др. Для получения их раньше употребляли открытые котлы, вследствие чего масло получалось более темного цвета, т. к. при нагревании оно отчасти окислялось. В настоящее время для получения светлого масла применяются аппараты, в которых нагревание производится без доступа воздуха, в атмосфере углекислого газа (см. фиг.). Котлы в



этих аппаратах делают обыкновенно из алюминия с слабо выгнутым медным дном. Верхняя крышка котла соединена с конденсатором (изображенным на левой стороне чертежа); углекислота подается в котел из бомбы (изображенной справа) через сосуд, служащий для наблюдения за ее прохождением. Нагревание производится до тех пор, пока не получится необходимая вязкость. При употреблении древесного масла продолжительность нагревания уменьшают и понижают температуру нагревания, так как древесное масло при температуре выше 200° свертывается. Смесь 1:1 можно без опасения нагревать до 300°. Способность к вы-

сыханию у штандоля менее, чем у малярной О.; вообще, чем больше вязкость полимеризованного масла, тем оно медленнее сохнет. Присутствие древесного масла ускоряет высыхание и сообщает пленке другие ценные качества: большую прочность, твердость и т. д. Явление отлипа после высыхания у пленки штандоля наблюдается редко, у диколя (9:1) совершенно отсутствует; необходимо

обращать внимание на возможность загустения масла с красками; последнее зависит или от высокого содержания в нем свободных кислот или от способа изготовления. Полимеризованное масло применяется в настоящее время в значительных количествах: 1) как составная часть масляных лаков, 2) для приготовления эмалевых красок, 3) как добавка к тертым малярн. краскам, в особенности для наружных покрасок дерева и металлов, 4) для пропитыва-

ния материи. Характеристики полимеризованных масел (льняного, древесного и конопляного) даны в табл. 3.

Оксидированные масла (олифы) получают путем продувания подогретого масла воздухом или озоном. Последний способ в виду более дорогой установки применяется редко. Для окиссации употребляют вертикальные или горизонтальные котлы с рубашками для нагревания или для охлаждения масла. Воздух подается в котел при помощи компрессора через змеевик с мелкими отверстиями, расположенный на дне котла. Для лучшего перемешивания воздуха с маслом котлы снабжаются механич. мешалками. При соприкосновении воздуха с маслом, нагретым до 70° или выше, происходит его окисление с образованием оксикислот и летучих продуктов; последние удаляются из котла вместе с отработанным воздухом наружу, проходя предварительно через маслоуловитель. Так как при окислении выделяется много тепла и масло нагревается до 100° и выше, приходится его охлаждать, для чего пускают в рубашку вместо пара холодную воду или же на нек-рое время приостанавливают продувку воздуха. Окиссацию масла производят при различной t° (80° и выше); при низких t° получается очень светлое, лимонно-желтого цвета масло; при более высоких t° —более темное. Продувание воздуха применяют до получения требуемой густоты; продолжительность процесса зависит от t° ; обычно для получения густой лаковой олифы при $t^\circ=100^\circ$ продувание продолжается 3—4 дня. Химич. изменения, происходящие при продувании масел воздухом, очень сложны, так как при этом помимо окиссации происходит также и полимеризация их. Окисленные масла не обладают свойством тянуться в длинные нити, чем отличаются полимеризованные масла, но способны давать прочные эмульсии с водой. Окисленное льняное и другие масла упо-

Табл. 3.—Характеристики полимеризованных масел.

t° нагрев.	Продолж. нагрев. в часах	Кислотное число	Вязкость*1	Иодное число	Показатель преломления	Удельный вес
Льняное масло [1]						
—	0	1,1	1,00	175,0	1,479	0,924
200	20	2,6	1,13	168,7	1,480	0,926
200	40	3,4	1,35	160,1	1,482	0,929
260	15	5,8	2,35	145,6	1,486	0,933
260	30	7,4	7,96	108,0	1,489	0,946
300	10	17,8	115,0	120,4	1,492	0,961
300	20	40,0	—	76,3	1,496	0,970
Древесное масло [1]						
—	0	2,0	2,5	180,3	1,515	0,942
200	2	1,9	4,0	149,7	1,468	0,949
200	4	1,9	80,5	134,5	1,446	0,954
260	10'	1,9	4,5	156,8	1,511	0,946
260	20'	1,9	112,0	145,2	1,504	0,957
300	5'	—	—	—	—	—
Желатинируется						
Конопляное масло холодного прессования [2]						
—	0	0,93	(Э. 50°)	по Гюблю	(40°)	0,9247 (15°)
300	4	5,08	2,8	162,3	1,4720	0,8929 (100°)
300	8	7,35	10,5	123,3	1,4767	0,9023 (100°)
300	—	—	36,3	98,8	1,4801	—

*1 Вязкость ненагретого льняного масла по Энглеру принята за 1.

требляются часто в лаковом производстве для получения светлой О. Окончательным продуктом окисления является т. наз. лин-оксин, который употребляется в производстве *линолеума* (см.) и линкрусты в качестве главной составной части цементной массы. Характеристики окислированных масел приведены в табл. 4. В последнее время

поверхности жидкого слоя, абсорбируют кислород из воздуха, при помощи которого и происходит окисление масла, которое образует в результате этого процесса твердую пленку. По мнению других за начало высыхания надлежит считать химический процесс, т. е. реакцию окисления посредством кислорода воздуха, причем продукты окисления образуют в масле дисперсную фазу, которая по мере обогащения приводит наконец к образованию геля—твердой пленки. Во всяком случае несомненно, что при высыхании О. или масла происходит процесс окис-

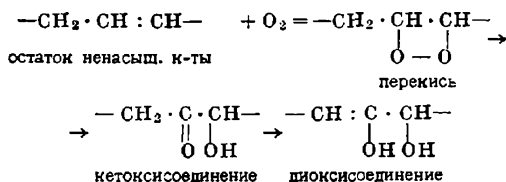
Табл. 4.—Характеристики окислированных масел.

Вид масла	t° нагрев.	Продолжит. воз-духа (в час)	Уд. вес	Кислотное число	Иодное число (по Гюблю)	Число омы-ления	Вязкость по Э. 50°	Рефракция при 40°	Окислитель в %	Цвет
Конопляное холодного прессования	—	0	(15°) 0,9247 (100°)	0,93	162,3	193,7	2,8	1,472	—	Светлозеленый
Окислированное конопляное	75°	35	0,9311	8,86	87,4	225,6	72,3	1,4795	—	Светложелтый
	150°	5	0,9293	3,49	94,3	215,3	76,6	1,4791	—	Золотистожелтый
Льняное отбел.	—	0	(15°) 0,9349 (100°)	2,33	188,3	195,1	2,92	1,4761	—	То же
Окислированное льняное	75°	22	0,9422	8,48	108,2	219,2	80,2	1,4824	—	Светлозеленый
	150°	9	0,9344	2,76	121,5	210,0	41,9	1,4823	—	Красноватый
Льняное сырое	—	0	—	2,9	191,0	188,2	—	—	0,2	—
Окислированное льняное сырое	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
Льняное окислированное по способу Вальтона в производстве линолеума	155—160	~35	—	4,7	115,5 по Маргошесу	203,2	—	—	23,2	—
	~ 80°	16—18	0,990	5,4	78,4	218,4	18,6	—	29,3	—

находит применение для малярных и других работ т. наз. О.-новолъ, получаемая при перемешивании холодного льняного масла с хлористой серой. При этом хлористая сера присоединяется к ненасыщенным кислотам масла по месту двойных связей, причем выделяются пары S_2Cl_2 , HCl и значительное количество тепла, к-рое нагревает смесь до 90° и выше. Работа производится в закрытых железных котлах, снабженных снаружи рубашкой для охлаждения водой, а внутри мешалкой и змеевиком для продувания воз-

духа; котел соединен с трубой для отвода и улавливания газов. Хлористая сера в количестве 15—18% разбрызгивается воздухом из змеевика прямо в охлажденное масло при вращении мешалки, после чего в течение двух часов продувается воздух, затем прибавляют жидкий сикатив и масса разжижается уайт-спиритом (рыночное название погона нефти, среднего между бензином и керосином; иногда его называют лаковым бензином) до необходимой консистенции. О.-новолъ сохнет хорошо, но с некоторыми красками дает загустение и в виду большого содержания летучего растворителя не м. б. отнесена к настоящим олифам.

Высыхание О. представляет сложный физико-химич. процесс, который до настоящего времени еще мало изучен. По мнению одних высыхание начинается с физического процесса, состоящего в том, что частицы сикатива или частицы окислированного и полимеризованного масла, находясь на поверхности жидкого слоя, абсорбируют кислород из воздуха, при помощи которого и происходит окисление масла, которое образует в результате этого процесса твердую пленку. По мнению других за начало высыхания надлежит считать химический процесс, т. е. реакцию окисления посредством кислорода воздуха, причем продукты окисления образуют в масле дисперсную фазу, которая по мере обогащения приводит наконец к образованию геля—твердой пленки. Во всяком случае несомненно, что при высыхании О. или масла происходит процесс окис-



При этом помимо окисления молекул возможна также и полимеризация их. Окончательный продукт окисления—линоуксин образует твердую пленку и состоит из смеси триглицеридов гексаокислиноленовой и тетраокислиноленовой к-т. На высыхание О. кроме природы и качества масла, количества и природы сиккативов, способа приготовления и т. д. большое влияние оказывают и другие факторы: свет, t° , влажность и т. д.; напр. О. на свету высыхает приблизительно в 2 раза скорее, чем в темноте; О. со свинцово-марганцевым резинатом, высыхая при комнатной температуре в 10 часов, при 95° высыхает в 45 минут, а при 120° в 15–20 минут. Влажность замедляет процесс высыхания в различной степени, в зависимости от природы сиккатива.

Требования, предъявляемые к нормальной (маларной) О., следующие: 1) О. должна быть прозрачна, без мути; отстой не должен превышать 2% по объему в течение 24 час. при 20° ; 2) цвет льняной О.—от желтого до темнокоричневого; цвет конопляной О.—бурый с оттенками от светлого до темного; 3) олифа, намазанная тонким ровным слоем на стеклянную пластинку, должна высыхать при 20° не более чем в 24 часа; при надавливании на сухую пленку пальцем не должно получаться отпечатка; 4) пленка д. б. прочной, прозрачной, блестящей и эластичной; после высыхания не должна давать отлипа и не должна размягчаться; 5) олифа должна быть приготовлена из чистого льняного или конопляного масла, должна содержать не более 2% нерастворимых сиккативов, считая на окись металла, и не более 5% растворимых сиккативов, свободного гарниуса—следы [3]. Характеристики О. приведены в табл. 1.

Испытание О. Для определения качества олифы подвергается испытаниям на 1) скорость высыхания, 2) качество пленки, 3) цвет, прозрачность, 4) уд. вес, 5) вязкость, 6) рефракцию, 7) поляризацию, 8) кислотное число, 9) число омыления, 10) иодное число, 11) содержание сиккатива. В особых случаях определяют: ацетильное число, кислотное число, содержание окислителей, содержание неомыляемых веществ, специальные испытания на смолу, животные, минеральные, высыхающие и невысыхающие масла.

Суррогаты О. В виду высокой цены высыхающих масел сделано много попыток заменить их более дешевыми материалами и получить т. о. искусственную О., по качествам близкую к настоящей О. В настоящее время известно довольно много таких суррогатов О., но все они по сравнению с обыкновенной О. имеют те или иные недостатки. Все эти суррогаты м. б. разбиты на две группы: к 1-й относятся такие, у к-рых заменена только часть растительных высыхающих масел, а ко 2-й—те, у к-рых последние совершенно отсутствуют. К суррогатам первого рода принадлежат напр. следующие. 1) Смесь 50%-ной льняной О. и 50%-ного веретенного масла, продутого в присутствии сиккативов (2% свинцово-марганцевого резината) при $t^\circ 160^\circ$ в течение нескольких часов, после чего в нем растворяют еще 8%

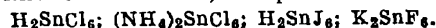
того же сиккатива, приготовленного в виде экстракта. Этот суррогат обладает хорошей высыхающей способностью, прочно фиксируется на железе, на дереве—гораздо хуже, прочность пленки ниже, чем у льняной О. 2) Смесь льняной О. со смоляным маслом в разных соотношениях сохнет хорошо, но дает хрупкую пленку. 3) Смеси льняной О. с полувысыхающими маслами—хлопковым и др., а также с мылами (олеатами), животными жирами (ворванью и др.), казеином и т. д. Суррогаты 2-го рода состоят из различных комбинаций животных жиров (главным образом отбросов), смол (канифоли и др.), минеральных масел, растворителей их и других веществ. Суррогат, который заменил бы О. во всех отношениях, до сих пор не найден.

Лит.: 1) К г у н б а а г, «Chemiker Ztg», Coethen, 1916, p. 937; 2) Киселев В. и Шаров М., Конопляное масло в производстве лаков и олиф, «Маслоб.-жировое дело», М., 1929, 11, стр. 24; 3) ОСТ 46 (Олифа маларная), 656 (О. льняная), 984 (О. конопляная).—Боттлер М., Производство лаков и олиф, 2 изд., пер. с нем., М., 1926; Вольф Г., Вальвамы, смолы, искусственные смолы, олифа и лаки, Л., 1923; Иванов С., Учение о растительных маслах, М., 1925; Киселев В., Приготовление олиф и сиккативов, М., 1922; его же, Олифа и лаки, М., 1926; Козлов И., Варка олиф, лаков, политуры и типографской краски, Одесса, 1918; Лилин Л., Жиры и масла, Л., 1925; Таланцев З., Олифование и приготовление сиккативов, М., 1924; его же, Технология жиров и масел, ч. 1, М., 1925; Руданов В., Производство олиф, Чита, 1928; Фарин В., Химия высыхающих масел, пер. с нем., П., 1913; «Труды Всесоюзной конференции масляной промышленности», М., 1925, вып. 3; Архангельский Б., Олифа и лаки из периллового масла, «Журнал прикладной химии», М.—Л., 1929, т. 2, ч. 2, стр. 445; Челинцев В., Полувысыхающие масла и их окисление в присутствии различных катализаторов, «Маслоб.-жировое дело», 1929, 6; Зиновьев А., О некоторых свойствах линолеатных и резинатных сиккативов в связи с применением их в производстве олиф, там же, 1928, 1; Тютюньков Б., Об анализе олиф, там же, 1927, 1; Беляев Н., Олифа из масла сои, там же, 1929, 6; Фримштейн М., там же, 1930, 1, стр. 25; A n d e s L., Die Surrogate in d. Lack-Firnis- u. Farbenfabrikation, W.—Lpz., 1908; B a u e r K., Die trocknenden Öle, Stg., 1928; B a u e r K., Chemische Technologie der Fette u. Öle, Berlin, 1928; E i b n e r A., Über Fette, Öle, Leinölersatzmittel u. Ölarten, Mch., 1922; F a h r i o n W., Die Chemie der trocknenden Öle, B., 1911; L o h m a n n P., Die Fabrikation d. Lacke u. Firnisse, B., 1890; L ö f f l K., Technologie d. Fette u. Öle, Brschw., 1926; L u n g e B e r l., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, B. 3, 7 Aufl., B., 1923; L e w k o w i t s c h J., Chemische Technologie u. Analyse d. Öle, Fette u. Wachsearten, Brschw., 1905; S c h e i b e r J., Lacke u. ihre Rohstoffe, Lpz., 1926; L e w k o w i t s c h J., Laboratoriumsbuch f. d. Fett- u. Ölundustrie, Brschw., 1902; H o l d e D., Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6 Aufl., B., 1924; H e f t e r G., Technologie d. Fette u. Öle, 7 Aufl., B. 1–3, B., 1921; U b b e l o h d e s Handbuch d. Öle u. Fette, B. 4, Lpz., 1926; U l i m. Enz., B. 5, p. 544; S t o c k E., Die Fabrikation d. Öllacke u. Sikkative, W.—Lpz., 1915; Waren- u. Materialienkunde d. Lack- u. Farbenfaches, hrsg. v. E. Stock u. W. Antony, B., 1927; S e e l i g m a n n F. u. Z i e s k e E., Handbuch d. Lack- u. Firnisindustrie, 4 Aufl., B., 1930; V a l e n t a E., Die Rohstoffe d. graphischen Druckgewerben, Fette, Harze, Firnisse u. s. w., 2 Aufl., Halle a/S., 1925; W o l f f H., Die Harze, Kunstharze, Firnisse u. Lacke, B., 1921; Taschenbuch f. d. Farben- u. Lackindustrie, hrsg. v. H. Wolff, W. Schlick u. H. Wagner, 7 Jg., Stg., 1930; «Chemische Umschau auf d. Gebiete d. Fette, Öle, Wachse u. Harze», Stg.; «Farben-Z.», B.; «Z. ang. Ch.»; «Chemiker-Zeitung»; «Revue de Chimie Industrielle», Paris; «Journal of the Society of Chemical Industry», London.

П. Чернин

ОЛОВА СОЕДИНЕНИЯ. В своих соединениях олово бывает двувалентным и четырехвалентным. Обе степени валентности олова могут обнаруживать в одних случаях металлические, а в других—металлоидные

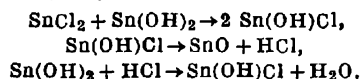
свойства, однако двухвалентное олово б. ч. образует ион Sn^{2+} со слабоосновными свойствами, а четырехвалентное олово чаще участвует в образовании кислотных ионов. Благодаря этому соли Sn^{2+} довольно устойчивы, хотя при действии воды и подвергаются гидролизу с образованием непрочных соединений типа Me_2SnO_2 (Me—одновалентный металл), соли четырехвалентного олова очень непрочны и нацело гидролизуются водой, между тем как вещества типа Me_2SnO_2 довольно устойчивы. О. обладает значительной способностью образовывать комплексные кислоты и соли, напр.



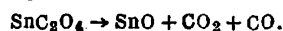
Соли такого состава могут вместе с тем обнаруживать и ионизацию, соответствующую формулам двойных солей, т. е. могут образовывать ионы Sn^{IV} .

Оксиды олова и их гидраты. Типичными оксидами для олова являются SnO и SnO_2 . Оба они амфотерны, однако для первого более характерны основные свойства, а для второго—кислотные. Кроме того описаны вещества с ф-лами Sn_2O_3 , Sn_2O_4 , $\text{SnO} \cdot 3\text{SnO}_2$, которые однако представляют собою по видимому смеси SnO и SnO_2 в различных соотношениях. Наконец получены также гидраты окислов SnO_2 и Sn_2O_3 .

Закись олова, SnO (иногда ее называют окисью олова), получается путем нагревания на паровой бане в течение нескольких дней смеси, приготовляемой действием избытка водного аммиака на раствор SnCl_2 ; полученный продукт промывается, высушивается при 100° и нагревается до 400° в токе CO_2 до полного удаления аммиака и воды. Приготовленная таким способом SnO содержит некоторое количество SnO_2 и следы NH_3 и H_2O . Закись олова м. б. получена также путем нагревания до кипения водной суспензии гидрата закиси олова с последующим прибавлением кристаллика SnCl_2 . Роль последнего состоит в образовании основной хлористой соли, $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, которая легко разлагается на SnO и HCl , причем HCl в дальнейшем образует с $\text{Sn}(\text{OH})_2$ новые молекулы $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$:

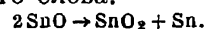


Закись олова часто готовится также нагреванием шавелевокислой соли Sn^{2+} без доступа воздуха:



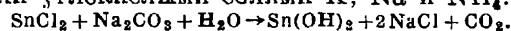
Недавно предложен следующий способ получения SnO : растворяют SnCl_2 в возможно малом количестве горячей конц. соляной к-ты и к раствору постепенно прибавляют раствор NaOH до щелочной реакции на фенолфталеин; полученная жидкость молочного цвета кипятится на бане из насыщенного раствора NaCl ; получаемый через несколько часов порошок промывают и высушивают. В зависимости от способа приготовления закись олова—зеленоватый либо буровато-черный порошок или кристаллы кубич. системы, уд. веса $D^{20} = 6,95$. При нагревании на воздухе выше 240° SnO воспламеняется и переходит в SnO_2 ; при 390° в отсутствии

воздуха превращается в SnO_2 с выделением металлического олова:

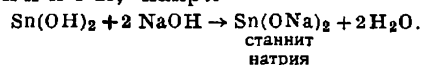


При обыкновенной t° SnO устойчива на воздухе, хотя есть указания на способность ее самовозгораться при хранении. В воде и в щелочах SnO нерастворима, но растворяется в к-тах с образованием солей Sn^{2+} . Обладает сильными восстановительными свойствами. Применяется в ситцепечатании в качестве протравы; может служить катализатором при получении формальдегида из муравьиной кислоты.

Гидрат закиси олова, $\text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot \text{SnO}$ (или $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$), а также $\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Получается осаждением растворов солей Sn^{2+} (большую частью SnCl_2) аммиаком, едкими щелочами или углекислыми солями K, Na и NH_4 :

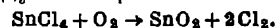


Белый аморфный осадок; при высушивании в вакууме превращается в аморфный желто-бурый порошок. Почти нерастворим в воде, NH_4OH и растворах углекислых солей щелочных металлов; под действием избытка щелочей переходит в растворимые в воде с т а н н и т ы, напр.:



При кипячении раствора станнита выделяется свободное Sn и образуется соль метаоловянной к-ты, Na_2SnO_3 . Под действием кислорода воздуха влажный гидрат закиси олова легко переходит в гидраты двуокиси олова. К-ты образуют при взаимодействии с гидратом закиси олова соли Sn^{2+} .

Двуокись (окись) олова, оловянный ангидрид, оловянная зола, цинаш, SnO_2 . В природе встречается в трех видоизменениях, которые образуют кристаллы квадратной, гексагональной и ромбич. систем. Практич. значение имеет только о л о в я н н ы й к а м е н ь, или к а с с и т е р и т. В чистом виде он образует кристаллы квадратной системы, прозрачен и обладает алмазным блеском, но б. ч. бывает окрашен в желто-бурый, зеленоватый или черный цвет. Удельн. вес $D^{20} = 7$; тв. по Мосу 6—7. Искусственно SnO_2 получают сжиганием олова в атмосфере кислорода или прокаливанием на воздухе SnO , гидратов окислов, сернистых соединений или оксалата олова. Значительный практич. интерес представляет получение SnO_2 из SnCl_4 путем пропускания смеси паров SnCl_4 с воздухом через накалинные трубки:

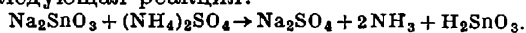


Выделяющийся при этом процессе хлор м. б. использован для хлорирования отбросов жести, в результате чего снова получается SnCl_4 , в свою очередь подвергаемое разложению, и т. д. SnO_2 —аморфный белый или желтовато-белый (в нагретом состоянии—желтый) порошок; $t^\circ_{\text{пл.}}$ ок. 1127° ; нерастворима в воде. SnO_2 , полученная при высокой температуре, очень плохо и медленно реагирует с к-тами и щелочами. SnO_2 —амфотерный окисел с преобладанием кислотных свойств. Соединения, образующиеся при действии на него кислот, непрочны, а при сплавлении со щелочами он образует значительно более стойкие соли оловянной кисло-

ты. При нагревании в токе водорода или с магнием, а также при прокаливании с углем SnO_2 восстанавливается в металлич. Sn . При прокаливании в токе Cl_2 образуется SnCl_4 , при сплавлении с серой— SnS_2 . Природная SnO_2 применяется при изготовлении молочных и матовых (мусселиновых) стекол, эмалей и глазурей, белых эмалевых, муфельных и подглазурных красок, кассиева пурпура, т. е. смеси SnO_2 с осажденным металлич. золотом, при фабрикации часовых циферблатов, печных кафелей и т. п., для полировки стекла, мрамора, стали и т. д.

Оловянные кислоты, гидраты окиси (двуокиси) олова, $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Существует несколько веществ, представляющих по своему составу гидраты окиси олова. Все они обладают б. или м. выраженными кислотными свойствами и только в некоторых случаях проявляют слабо основной характер. Состав и номенклатуру этих соединений, носящих общее название оловянных кислот, нельзя считать окончательно установленными. Обыкновенная оловянная кислота, α -оловянная кислота (ортооловянная, α -метаоловянная к-та). Получается при действии NH_4OH или растворов углекислых солей K и Na на свежеприготовленный раствор SnCl_4 или при действии HCl на раствор Na_2SnO_3 , а равно и при гидролизе растворов SnCl_4 . При высушивании осадка получается стеклообразная масса, во влажном состоянии имеющая кислую реакцию на лакмус. В зависимости от условий высушивания состав вещества приближается к ф-ле ортооловянной к-ты, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, или метаоловянной (α -оловянной) к-ты, H_2SnO_3 . В воде и разбавленных к-тах оловянная к-та образует коллоидный раствор, не обнаруживающий изменений при кипячении. В щелочах она также растворяется. Соли оловянной кислоты, станнаты. Станнат калия, $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получается при сплавлении SnO_2 с KOH или K_2CO_3 . При медленном испарении растворов выделяется в виде прозрачных ромбич. призм. При нагревании до красного каления теряет воду; в 100 ч. воды растворяется 106,6 ч. при 10° и 110,5 ч. при 20°. Растворы обнаруживают щелочную реакцию; в спирте соль нерастворима. Применяется в некоторых случаях при крашении и ситцепечатании. Станнат меди, CuSnO_3 , готовится путем осаждения раствора Na_2SnO_3 раствором CuSO_4 или путем действия на раствор олова в царской водке раствора CuSO_4 и последующего прибавления избытка NaOH . Употребляется в качестве зеленой краски. Станнат натрия (препаратная соль), $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получается при сплавлении SnO_2 или оловянной кислоты с NaOH или Na_2CO_3 . М. б. также получена при сплавлении олова с содой и NaNO_3 или при кипячении олова со свинцовым глетом и NaOH . Технич. препаратная соль, при получении к-рой применяют оловянный камень, представляет собою зернистую массу и содержит много примесей, благодаря чему при расчете на SnO_2 в ней оказывается 40—44% двуокиси олова вместо теоретич. 56,4%. Чистая $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные таблочки гексагональной системы, растворяющиеся при

низкой t° лучше, чем при высокой: при 0° в 100 ч. воды растворяется 67,4 ч., а при 20°—61,3 ч. соли. Растворы легко разлагаются к-тами и CO_2 с выделением оловянной к-ты. Препаратная соль применяется при крашении в качестве протравы и аппретуры. Кроме того этой солью пользуются для придания огнестойкости хл.-бум. тканям. В этом случае сперва пропитывают ткань раствором Na_2SnO_3 , потом высушивают и обрабатывают раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом происходит следующая реакция:



После промывания ткани для удаления Na_2SO_4 ее высушивают, в результате чего на ткани остается SnO_2 , присутствие которой и обуславливает ее огнеупорность. Иногда вместо препаратной соли применяется кристаллизующееся в блестящих игольчатых соединениях состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SnO}_2 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, дающее более светлые цвета. Его готовят путем прибавления HNO_3 к кипящей смеси растворов Na_2SnO_3 и Na_2AsO_4 и обработки получаемого осадка, имеющего состав $2\text{SnO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, избытком раствора соды. Кроме того описано соединение состава $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$. Станнат хрома см. *Хрома соединения*. Метаоловянная кислота, β -оловянная к-та. В чистом виде получается при действии HNO_3 уд. в. 1,3—1,4 на металлич. олово; полученный продукт подвергают гидролизу при помощи длительного промывания водой; осадок растворяют в небольшом количестве NaOH и осаждают раствор избытком едкого натра; новый осадок отфильтровывают и обрабатывают HNO_3 . Высушенный на воздухе осадок β -оловянной к-ты представляет собою белые аморфные куски, легко растираемые в порошок. В зависимости от степени и условий высушивания он по своему составу б. или м. приближается к ф-ле $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_2$ или $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$, которой он соответствует в виде белого аморфного порошка, получающегося после высушивания в вакууме. β -Оловянная кислота выделяется также из раствора α -кислоты в HCl , особенно при кипячении. В кислотах она нерастворима. При кипячении с HCl она переходит в метаклорное олово (см. ниже). В свежесосажденном состоянии растворяется в NH_4OH . В щелочах не растворяется, но вступает с ними во взаимодействие, образуя соли состава $\text{Me}_2\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ или $\text{Me}_2\text{O} \cdot 5\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также и $\text{Me}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —метастаннаты, трудно растворимые в воде и нерастворимые в щелочах. При продолжительном кипячении или при сплавлении со щелочами они переходят в соединения α -оловянной к-ты—станнаты. Метаоловянная к-та способна образовывать сложные комплексные соединения. В аналитич. химии большое значение имеет ее комплексное соединение с фосфорной к-той—фосфорнооловянная к-та, применяемая для осаждения и отделения фосфорной кислоты при действии олова и HNO_3 . Все оловянные к-ты при сильном нагревании теряют воду и превращаются в SnO_2 . α -Оловянная к-та применяется в качестве протравы в ситцепечатании, гл. обр. при изготовлении кумачовых тканей.

Соединения двувалентного олова получают при действии к-т на металлич. олово