

ГАНС ВОЛЬФ

БАЛЬЗАМЫ, СМОЛЫ,

ИСКУССТВЕННЫЕ СМОЛЫ,
ОЛИФЫ И ЛАКИ

ПЕРЕВОД

под редакцией проф. Л. М. Лялина



Научное Химико-Техническое Издательство
Научно-Технический Отдел В. С. Н. Х.
ПЕТРОГРАД — 1923

ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

Андреев, И. И. Азотистые соединения. 1922.

Баймаков, Ю. В. Рафинирование меди. 1919.

Банг, Ивар. Микрометоды для исследования крови. Пер. К. А. Николаева, под редакцией проф. А. Н. Баха. 1923.

Брызов, Б. В. Количественный анализ. 1922.

Качественный анализ. 1923.

" Справочник отдела Химической Промышленности имени А. Я. Карпова. Вып. III. Резиновая промышленность. 1922.

Блох, М. А. Развитие химической промышленности, ч. I, 1920. Изд. разошлось.

" Творчество в науке и технике. 1920.

" Жизнь и творчество Вант-Гоффа. 1923.

Вальден, П. М., акад. Наука и жизнь, ч. I, 2-ое изд. 1922; ч. II, 1919; ч. III, 1921.

" " Теории растворов в их исторической последовательности. Перевод. Н. П. Страхова, под ред. М. А. Блох. 1921.

Вальгис, В. К. Светильный газ. 1920.

Василевские, Л. А. и Л. М. Пищевые суррогаты. 1923.

Вернадский, В. И., акад. Очерки и речи, ч. I и II, 1922.

" " Живое вещество в химии моря. 1923.

Деринг, М. Обзор работ по аналитической химии. Пер. Е. Д. Воловой, под ред. и с доп. М. А. Блох. 1922.

Добрянский, А. Ф. Пирогенетическое разложение нефти. 1922.

Долицо-Добровольский, В. Н. Справочник отдела Химической Промышленности имени А. Я. Карпова. Вып. I. Бумажная промышленность. 1922.

Донат, Э. и Лисснер, А. Уголь и нефть. Пер. А. Ф. Добрянского.

Залькинд, Ю. С. Химия циклических соединений. 1922.

Записная книжка на 1923 г. в переплете. 1923.

Иванов, А. П. Электрические свойства.

Иванов, В. Н. Серная кислота.

Известия Ин-та Хим. Чистых Веществ. 1922.

Ипатьев, В. Н., акад. Органическая химия. 2-е изд. 1922.

" " Производство аммиака. 1920.

" " Разложение пиронафта. 1920.

" " Туреханский графит.

" " Наука и промышленность на Западе и в России. 1922.

" " Нефть. 1922.

Ипатьев, В. Н., акад. и *Фокин, Л. Ф.* Химический Комитет при Г. А. У. 1921.

Ипатьев, В. Н., акад. и *Блох, М. А.* Каталитические явления в природе. 1922.

К десятилетию открытия лауэ. Статьи из „Naturwissenschaften“. Перев. Э. Бонштедт, под ред. акад. А. Е. Ферсмана.

- Климов, Б. К.** Сырейно-красильная промышленность. 1921.
- Курбатов, В. Я.** Введение в химию. 1919. Изд. разошлось.
- „ Начала химии. 1923.
- Лазарев, П. П.,** акад. Учение о химическом действии света, ч. I, 1919
ч. II и III, 1920.
- Лапиров-Скобло, М. Я.** Пути и достижения русской науки и техники
за 1918 — 23 г.
- Левиксон-Лессинг, Ф. Ю.** Введение в геологию. 1923.
- Лондон, Е. С.** Принцип относительности. 1922. Издание разошлось.
2-ое изд. 1823 г.
- Лоу, А.** Технический анализ руд. Перев. И. И. Средника. 1921.
- Лукашук, А.** Редкие газы, нахождение их в природе и техническое
применение. 1923.
- Любименко, В. Ж.** Химико-Технический Справочник, часть V, вып. I.
Распительное сырье. 1921.
- Лялин, Л. М.** Химическая технология органических веществ, ч. I,
1920; ч. II, в. I и II, 1922.
- „ Хлеб. 1919.
- „ Научные основы консервирования. 1922.
- Машкиллейсон, Е. К.** Гидрогенизация жиров. Под ред. и с вступи-
тельной статьей акад. В. Н. Ипатьева. 1923.
- Мейтнер, Л.** Радиоактивность и строение атома. Перевод.
В. А. Унковской. 1922.
- Меншуткин, Б. Ж.** О новейших направлениях в химии. 1922.
- Новиков, М. М.** Пределы познания природы. 1922.
- „ Бючли и его работа. 1922.
- Хозин, К. М.** Смолокуренно-скипидарное производство.
- Омелянский, В. Л.** Практическое руководство по микробиологии
1923.
- „ Луи Пастер. 1922.
- „ Кефир и кумыс. 1923.
- Отчет Техн. Совета.** Отд. Хим. Пром. ВСНХ. 1921.
- Паров, Е.** Сушка картофеля. Перевод И. С. Щегляева, под ред.
Л. М. Лялина. 1923.
- Периодическая система химических элементов.** Стенная таблица.
1923.
- Попов, С. М. и Якимов, М. Я.** Метод приготовления хлористого
кальция. 1919.
- Порай-Кошиц, Я. Е. и В. М. Милова.** Домашнее крашение волок-
нистых веществ. 1919.
- Порай-Кошиц, Я. Е.** Руководство к лабораторным работам по
химической технологии волокнистых веществ,
ч. I. 1920.
- Ракузин, М. Я.** Протеины растительного царства. 1919.
- „ Химия протеинов и родственных им веществ, ч. I.
1923.
- Садиков, В. С.** Химия жизни. Вып. I. 1923.
- Сапожников, А. В.** Грибки-вредители дерева. 1922.
- Селибер, Т. Л.** Химико-Технический Справочник, часть V, вып. II,
под ред. В. Н. Любименко. Масличные растения. 1922.
- Селяков, Ж. Я.** Рентгеновы лучи и структура вещества. 1923.

Д Е П

~~66~~
~~13A1~~

B. C. C. P.

Вспышки света

~~Начальник~~ Г. С. Голосов

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО

под редакцией проф. Л. М. Лялин

CRIMINAL

LIBRARY

DD FORM 1300 (10-66)

научно-техническая
библиотека

Научное Химико-Техническое Издательство

Научно-Технический Отдел В. С. Н. Х.

ПЕТРОГРАД — 1923

ПОГАЩЕНО

9 0 0 8

1888 1888 1888 1888

1888 1888 1888 1888

1888 1888 1888 1888

1888 1888 1888 1888

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
I. Бальзамы, смолы и искусственные смолы.	
1. Общее введение	5
Химия и систематика смол	5
Аналитическое исследование смол	10
Растворимость	10
Удельный вес	10
Температура плавления	10
Содержание воды	11
Содержание золы	11
Кислотное число и число обмыливания	11
Непрямое или косвенное кислотное число	12
Иодное число	13
2. Описание важнейших бальзамов и смол	15
А. Бальзамы	15
Б. Смолы	22
а) Ревитанноловые смолы и танной резины	22
б) Резеновые смолы	26
в) Резиновоокислые смолы	29
г) Резиновые смолы	39
д) Алифаторезины	40
е) Глюкорезины	44
В. Гумми-смолы	43
Г. Лакторезины	51
Д. Энзиморезины	51
3. Искусственные смолы	52
II. Олифы и лаки	
1. Сиккативы	58
2. Растворители	58
3. Олифы	60
4. Сгущенные масла	63
5. Масляные лаки	64
а) копаловые лаки	65
б) смоляные лаки	66
в) асфальтовые лаки	67

	Стр.
6. Летучие лаки	71
а) Спиртовые лаки	74
б) Целлюлозные лаки	75
в) Ацетицеллюлозные лаки	75
г) Другие летучие лаки	76
7. Водяные лаки	77
8. Сургуч	77
9. Анализ и испытание лаков	78

III. Таблицы.

1. Смоляные кислоты важнейших смол	84
2. Смоляные кислоты терпентинов	90
3. Важнейшие резинолы и таннины	91
4. Таблица растворимости важнейших бальзамов и смол	92
5. Константы важнейших бальзамовых смол	96
6. Таблица важнейших растворителей	100
7. Растворимость и числа гумми-смол	102

Литература.

- L. E. Andes: Die Fabrikation der Kopal, — Terpentinöl — und Spirituslacke.
Wien 1909.
- M. Bottler: Die Lack- und Firnisfabrikation. Halle 1908.
«Harze und Harzindustrie, Hannover 1907.
- K. Dieterich: Die Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze, Berlin 1900.
Thenius: Die Harze und ihre Produkte.
- A. Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906.
- Seeligmann-Zieko: Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, Berlin 1914.
- M. Weger: Ergänzungswerk zu Muspratts Enzyklopädie, Bd. 3, Braunschweig 1917.
Farben- Zeitung, Berlin.
Chemiker - Zeitung, Cöthen.
Chemische Umschau auf dem Gebiete der Harz-, Fett- und
Oelindustrie.
Farbe und Lack, Hannover.
Seifensiederzeitung, Augsburg.
Zeitschrift für angewandte Chemie. Leipzig.
Kunststoffe.

Часть I.

Бальзамы, смолы и искусственные смолы.

1. Общее введение.

Химия и систематика смол.

Под названием бальзамов и смол разумеют известные вещества, выделяемые растениями. Частью они представляют собою нормальные продукты обмена веществ растений, частью-же являются так сказать патологическими продуктами, образующимися при повреждении растений. Нормальные, физиологические бальзамы находятся в растениях по большей части непосредственно под корою, в особых ходах (сосудах) или-же в пузыреобразных пустотах. Иногда они выделяются сами собою на поверхности растения, что, например, наблюдается у большинства хвойных пород деревьев, по большей же части их выделение обуславливается каким-либо повреждением коры растения, и в этом случае ток смолы или бальзама в значительной степени усиливается. Выделяемый „физиологически“ бальзам по своему составу не всегда одинаков с бальзамом „патологическим“, что, например, хорошо доказано Чирхом относительно перуанского бальзама. Огромное большинство бальзамов и смол добываются, как „патологические“ продукты, выделившиеся после повреждения коры растения; очень часто в самом растении таких бальзамов и смол и не находится; они образуются лишь при повреждении растения, и последнее в них ищет как бы целебное средство для заживления полученной раны.

Практическое применение смол и бальзамов известно человечеству с древнейших времен; их употребляли, как лечебное средство, как клей, как вещество, наиболее пригодное для бальзамирования

трупов, их сжигали и сжигают в настоящее время при богослужениях в православной и католической церквях, пользуясь выделяющимися при этом ароматическими продуктами (ладан).

Благодаря применению бальзамов и смол в медицине они служили предметом постоянного исследования химиков, и названия выделенных из них веществ по большей части произошли от названий самих смол. Так, например, Агрикола в 1546 году при сухой перегонке янтаря получил кислоту, которую он и назвал янтарной кислотой; Александр Педемонтанус, перегоняя бензойную смолу, обнаружил присутствие кислоты, названной им бензойной (1560 г.).

Химия смол и бальзамов таким образом имеет свою очень длинную историю, но действительно научное изучение их началось после работ Унфердорбена, который в 1823 г. попытался создать систематику смол и бальзамов, которая до известной степени сохранила свою жизнеспособность и в настоящее время. Унфердорбен делит смолы на два класса:

1. „Электронетативные“ смолы, вступающие в соединения с щелочами и аммиаком. Эти смолы по своей большей или меньшей кислотности подразделяются на известные группы.

2. „Индиферентные“ смолы, с щелочами не реагирующие.

Позднейшие исследования, несмотря на богатство накопленного материала и разъяснение многих частных, мало внесли в дело химической систематики смол. Только работы Чирха и его учеников пролили некоторый свет в эту темную область. Прежде всего заслуга Чирха состояла в том, что он научил избегать при исследованиях отдельных компонентов смол всяких сильных воздействий (нагревания или обработки слишком энергичными реактивами), на что раньше не обращалось внимания, а потому при исследованиях нельзя было с достоверностью сказать, находилось ли полученное вещество в самой смоле, или же оно образовывалось во время анализа. Относительно методов работы Чирха и его учеников здесь можно дать лишь общие указания, так как, смотря по природе данной смолы, приходится соответственным образом варьировать методы.

Сначала освобождают смолу от посторонних примесей, как, напр., песка, обломков дерева и проч., для чего смолу растворяют, напр., в спирте, рас-

¹⁾ Уже давно было известно, что в состав смол входят С, О и Н, что N в них встречается редко. Присутствие было обнаружено лишь при ближайшем исследовании янтаря.

твор отфильтровывают и вливают в большое количество воды. (При этом содержащиеся во многих смолах горькие вещества переходят в водный раствор).

Затем очищенную от примесей смолу растворяют насколько возможно в эфире и эфирный раствор повторно извлекают с 1% раствором углекислого аммония до тех пор, пока не прекратится растворение в нем некоторых веществ смолы. Перешедшие в раствор углекислого аммония смоляные кислоты осаждают прибавлением к раствору минеральных кислот. Эфирную вытяжку, после извлечения раствором углекислого аммония всех переходящих в него веществ, обрабатывают сначала 1% раствором соды и наконец 1% раствором КОН. Вещества, полученные из указанных вытяжек, очищают перекристаллизацией, а также иногда осаждением их алкогольных растворов спиртовым же раствором углекислого свинца и производят дальнейшее разделение.

Освобожденные от свободных кислот смолы обмывают слабым раствором КОН при продолжительном пропускании водяного пара. При этом переходит в раствор как смоляные кислоты, так и высокомолекулярные „смоляные спирты“. Последние прибавлением твердого КОН могут быть осаждены в виде каменных соединений, а затем фракционированной кристаллизацией или другими методами органического анализа смесь их может быть подвергнута дальнейшему разложению на компоненты.

После обработки эфирного раствора углекислыми щелочами и КОН в эфире остаются в растворе эфирные масла, которые удаляются перегонкой с водяным паром, а также и не вступающие в реакцию с щелочами соединения, названные Чирхом „резевами“, составляющие в некоторых смолах один из главных компонентов.

Если при помощи известных методов органического анализа удастся установить в отдельных составных частях смолы количество гидроксильных, карбоксильных групп и т. д., все же действительно установить строение удастся лишь в отдельных случаях. Очень часто и самая формула бывает сомнительна, так как часто нельзя быть уверенным в точных формулах изолированных компонентов; благодаря тому, что они представляют собою высокомолекулярные соединения, данные элементарного анализа не всегда приводят к правильным заключениям.

Составные части смол, обнаруженные Чирхом описанным образом, он делит на следующие группы:

1. Резитаннолы или Таннолы, имеющие характер дубильных веществ (с FeCl_3 дают окраску), по своему составу относятся к алкоголям (фенолам) по большей части с одной гидроксильной группой, обладают приятным запахом и интенсивной окраской. В смоле находятся частью в свободном состоянии, частью в виде эфиров, — таннолрезинов.

2. Резинолы, бесцветные смоляные спирты, с одной или несколькими гидроксильными группами, по большей части хорошо

кристаллизующиеся, находятся частью в свободном виде, частью в виде эфиров,—резинолрезинов.

3. Резиноловые кислоты или смоляные кислоты; некоторые из них хорошо кристаллизуются, растворы их обладают слабой реакцией, некоторые дают характерные хорошо кристаллизующиеся металлические соли. В смолах они находятся почти всегда в свободном состоянии и обуславливают тот или иной характер смол хвойных деревьев; они находятся в смоле растений сем. *Salsalpinoidee*.

4. Резены, индифферентные, в щелочах нерастворимые соединения, по своим свойствам не могущие быть отнесены ни к кислотам, ни к альдегидам или кетонам; резены обуславливают характер смол растений семейств *Burseraceae* и *Dipterocarpaceae*.

Кроме указанных, собственно смоляных веществ, эфирных масел и гуммиподобных соединений почти все смолы содержат небольшие количества горьких веществ.

Из описанной номенклатуры составных частей смол понятны названия различных групп смол, установленные Чирхом, а именно, он называет смолу по преобладающему в ней веществу. Эти группы суть следующие:

1. Резитаноловые смолы, или резинозные смолы (бензойный, перуанский, толунский бальзамы, акаронд, драконова кровь, аммониакум и т. д.).

2. Резеновые смолы: (мастикс, эжеми, дамар, опопонас, кирраолибанум).

3. Резинолововислые смолы (терпентин, сандарак, копат).

4. Резиноловые смолы: гваяковая смола.

Сюда еще принадлежат следующие группы:

5. Алифаторезины, содержащие по преимуществу алифатические соединения (штоклак).

6. Хроморезины (гуммигут), окрашенные смолы, причем цвет обуславливается не примесью какого-либо красящего вещества, а присущ самой смоле.

7. Энизморезины, т. е. смолы, содержащие в себе особые эзимины, как, например, известная смола японского лака.

8. Глюкорезины, содержащие в себе сахар (алаппа, сямоний).

9. Лакторезины, млечный сок некоторых растений (каучук, гуттаперча).

Однако, по большей части смолы систематизируют не по только что описанным группам, а просто разделяют на: 1—бальзамы (жидкие смолы, содержащие много эфирных масел), 2—собственно смолы (твердые смолы) и 3—гумми (содержащие растворимые в воде гуммиобразные вещества). В специальной части этой книжки именно так и подразделены смолы.

Особенно интересным является вопрос о родстве содержащихся в смолах эфирных масел ¹⁾ с самими смолами. Эфирные масла представляют собою по большей части углеводороды терпенового ряда (чаще всего содержится пинен $C_{10}H_{16}$). Прежде полагали, что смолы образовались вследствие полимеризации и окисления этих углеводородов, однако, в настоящее время такой взгляд поколебался, так как лишь в одной мирре содержится легко окисляющееся эфирное масло.

За признание родства смол с эфирными маслами говорят такие факты, как получение из смол углеводородов путем сухой перегонки смол, перегонки их с S , продолжительным восстановлением и т. д. Так, например, из смолы хвойных в подобных случаях получается ретен $C_{16}H_{18}$, 8-метил-5-изопропилфенантрен. Обратного же получения смол путем окисления углеводородов осуществить до сих пор не удалось; в лучшем случае, например, при окислении скипидара, получают продукты резинового характера, которые в натуральной смоле хвойных, состоящей, главным образом, из смоляных кислот, находятся лишь в незначительных количествах ²⁾. По мнению Чирха ни углеводороды не переходят в смолы, ни смолы не восстанавливаются в углеводороды, а вероятнее всего и те, и другие происходят из какого-то общего вещества. Однако, все эти предположения носят лишь гипотетический характер, и интересующихся мы отсылаем к приведенному в списке литературы сочинению Чирха.

Следует упомянуть, что некоторые составные части смол вероятно представляют собою изоциклические соединения; мы разумеем здесь резины, сопротивляемость которых к различным химическим агентам согласуется с высказанным соображением. Относительно попыток синтетического получения некоторых составных частей смол ³⁾ следует упомянуть о том, что Дебнеру удалось получить конденсацией крезола, гваякола и тиглинового альдегида вещество формулы

¹⁾ Встречающиеся в смолах горькие вещества некоторые считают также происходящими из смол, однако, это родство удалось доказать лишь в единственном случае (стр. 30).

²⁾ G. B. Frankforter (Am. Jour. Pharm., 85, 1913, 53) пытался получить изомер абиетиновой кислоты окислением дипинена; последний он получал из пинена, бромированием его, полимеризацией бромюра с последующим отщеплением брома.

³⁾ Синтез смол не следует смешивать с приготовлением искусственных смол, речь о чем будет идти дальше (стр. 52).

$C_{20}H_{24}O_4$, повидимому изомер гваяколовой смоляной кислоты (см. прим. стр. 40).

Помимо исследований чисто научного характера относительно химического характера смол, не менее важным при определении чистоты смол и бальзамов является анализ их. Дитерих говорит, что большинство смол и бальзамов, особенно экзотических, уже на месте их добычи настолько часто фальсифицируются, что чистые продукты к нам попадают чрезвычайно редко.

Аналитическое исследование смол.

1. Растворимость. Данные относительно растворимости отдельных смол и бальзамов в различных растворителях приведены в специальной части этой книжки в особой таблице на стр. 93. Здесь же мы упомянем об интересном свойстве некоторых смол относительно их растворимости, а именно: известные смолы совершенно растворяются в малом количестве растворителя и снова выделяются из раствора по внесении большого количества растворителя. Это явление обуславливается сложностью состава смол; один компонент, и именно растворимый, поддерживает в растворе другой или других при крепкой концентрации раствора, так сказать растворяет в себе; когда же количество растворителя увеличивается, то концентрация растворимого компонента уменьшается, и трудно-растворимые компоненты уже не могут поддерживаться в растворе (например, растворимость манильского копаля в спирте). Многие смолы, растертые в порошок, растворяются при экстрагировании их в аппаратах Сокслета гораздо хуже, чем при настаивании их в неизмельченном состоянии в покое. (Например, сандарак при спокойном настаивании его с бензолом растворяется в количестве 70%, между тем как в аппарате Сокслета мелкоизмельченный сандарак почти не растворяется). Вследствие указанного обстоятельства данные относительно растворимости смол часто не сходятся одно с другим.

2. Удельный вес и температуру плавления определяют обычными способами. Температура плавления у одной и той же смолы часто бывает не вполне одинакова. И удельный вес, и температура плавления даже у одних и тех же смол могут колебаться в значительных пределах, так что эти определения для анализа смол не столь существенны¹⁾.

¹⁾ Часто различают „нижнюю“ точку плавления, когда смола становится в капилляре прозрачной, и „верхнюю“ точку, при которой наступает пол-

3. Содержание воды. Всушивание смолы надо производить при температуре, лежащей ниже точки плавления смолы, так как расплавленная смола притягивает влагу. Рекомендуется производить сушку в вакууме или в атмосфере индифферентного газа, так как атмосферный воздух окисляет многие смолы.

4. Содержание золы. Это определение (производимое обычным способом) очень важно не только для распознавания фальсификации смол минеральными веществами, но и для определения достоинства смолы, могущей быть загрязненной так сказать естественными минеральными примесями, попавшими из земли.

5. Кислотное число и число обмыливания. Растворяют 1—2 грамма смолы в 50 куб. сант. смеси равных частей спирта и бензола или какого либо другого индифферентного растворителя¹⁾, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина 1 : 100 (при темноокрашенных смолах предпочитают брать тимолфталеин или алкаляблау) и титруют $\frac{1}{2}$ нормальным спиртовым раствором КОН до розового окрашивания; затем прибавляют титрованного раствора щелочи (смотря по количеству вещества берут 15—30 куб. сант., включая и пошедшее на титрование количество щелочи) и слегка кипятят с обратным холодильником в течение $\frac{1}{2}$ —1 часа²⁾, а затем титруют $\frac{1}{2}$ нормальным раствором H_2SO_4 до обесцвечивания. Перед титрованием полезно прибавлять еще несколько капель индикатора. Вычисление. Если через a обозначим количество взятого вещества в граммах, через n первоначально пошедшее на титрование количество щелочи, через m все количество введенной щелочи, через g количество H_2SO_4 в кубич. сант., то кислотное число будет $= \frac{28 \cdot 0,5 n}{a}$, а число обмыливания

$$= \frac{28 \cdot 0,5 (m - g)}{a}.$$

Произведенное описанным образом определение кислотного числа называют „прямым“, а число обмыливания „горячим“ в отличие от

ное разжижение смолы. Первая важнее второй. Определяют температуру плавления и в запаянных с обоих концов капиллярах.

¹⁾ При определении оставляют в растворе и нерастворившуюся часть так как определение иначе относилось бы только к экстракту, а не ко всему веществу.

²⁾ При сильном и продолжительном кипячении могут произойти химические изменения смолы и число обмыливания может оказаться преувеличенным.

определяемого „непрямым“ способом кислотного числа и производимого на холоду обмыливания.

Прежде, чем описывать способы производства этих двух последних определений, следует остановиться на значении чисел кислотного и обмыливания для характеристики смол.

При исследовании жиров и масел значение этих чисел вполне понятно. Кислотное число обозначает количество свободных кислот, число обмыливания — общее количество кислот свободных и связанных, а разность между этими числами дает, так называемое, „эфирное число“, выражающее количество кислот, находящихся в соединении с глицерином. В смолах совсем не то. Здесь мы встречаемся с более сложными условиями. В жирах мы имеем дело с одноосновными кислотами, в смолах же приходится встречаться и с одноосновными, и с двухосновными кислотами; следовательно здесь могут быть два ряда солей, нейтральных и кислых. Кислые соли легко образуются на холоду, нейтральные же получаются труднее, а именно, при кипячении с избытком щелочи. Таким образом, если в смолах имеются подобные кислоты, то кислотное число и число обмыливания не согласуются друг с другом, а разница между ними не дает эфирного числа, как то мы имеем в жирах. Поэтому это число для смол и не может быть названо эфирным числом, а его называют просто числом разницы. Как уже было упомянуто выше, некоторые смолы заключают в себе эфиры, и в таком случае число разницы может быть действительно эфирным числом. Чтобы убедиться в этом, необходимо произвести очень сложные исследования, не дающие впрочем при обычном анализе практических результатов.

Число разницы в смолах может указывать не только на присутствие эфиров и двухосновных кислот, но оно может быть обусловлено наличием оксикислот, группа OH в которых может связать большие или меньшие количества щелочи. Точно также ангидриды, лактоны и др. могут быть расщепляемы действием едких щелочей, особенно при нагревании. Отсюда видно, что число разницы в смолах никоим образом не обозначает присутствия в смолах эфиров.

Непрямое или косвенное кислотное число, введенное Дитерихом в анализ смол, не для всех смол может быть определено одинаковым образом. Для его определения около 1 гр. испытуемой смолы обливают избытком $\frac{1}{2}$ нормальным алкогольным раствором KOH (без какого-либо растворителя), оставляют стоять в течение более или менее долгого времени и затем титруют кислотой. Продолжительность стояния и количество избыточной щелочи приходится варьировать, смотря по природе смол в смысле содержания в них эфиров и скорости их обмыливания. Само собою понятно, что у смол, с легко обмыливающимися эфирами, при долгом стоянии получаются преувеличенные кислотные числа, и в таких случаях строго разделить значения кислотного числа и числа обмыливания чрезвычайно трудно. В таблицах этой книжки приведены лишь такие

кислотные числа смол, которые более или менее совпадают как при прямом, так и при непрямом их определении.

В некоторых случаях более важным является определение числа обмыливания на холоду, которое производится следующим образом. 1 гр. смолы + 50 куб. сант. бензина (уд. в. при 15° около 0.700) + 5 куб. сант. $\frac{1}{2}$ нормального спиртового раствора КОН оставляют стоять в закупоренном сосуде в течение 24 часов и затем оттитровывают $\frac{1}{2}$ норм. H_2SO_4 . При выкристаллизовывании солей, что имеет место, например, в перуанском балламе, прибавляют перед титрованием немного воды. (Вычисление, как и при горячем способе).

При исследовании гумми-смол. Дитерих с успехом ввел еще определения „смоляного числа“, „числа гумми“ и „числа общего обмыливания“. Определение производится следующим образом. Несколько навесок испытуемой смолы (по 1 грамму) обливают 50 куб. сант. бензина + 25 к. с. $\frac{1}{4}$ норм. алког. КОН и оставляют стоять при комнатной температуре в закрытых склянках в продолжение 24 часов при частом взбалтывании. Одну из проб затем разводят 500 куб. сант. воды и оттитровывают кислотой. Полученное число он называет смоляным числом. Вторую пробу по прибавлении 25 куб. сант. водного $\frac{1}{2}$ нормального раствора КОН оставляют стоять при частом помешивании еще 24 часа и затем титруют кислотой. Полученное число будет число общего обмыливания, а разница между последним и смоляным числом будет число гумми.

Как и при определении кислотного числа, так и при определении смоляного числа обмыливания, приходится при разных смолах прибегать к различным видоизменениям работы. Эти видоизменения будут описаны для тех смол, при исследовании которых определения указанных чисел имеют существенное значение.

Иодное число. Определение иодного числа, играющее такую важную роль при анализе жиров и масел, в деле исследования смол почти не имеет значения. В одной и той же смоле иодные числа подвержены таким значительным колебаниям, что базироваться на них не приходится. Определение производится так же, как и при анализе масел, с небольшим лишь изменением, введенным Wijs'ом, а именно, ограничением времени реакции точно получасом.

Еще менее значения имеют при анализе смол определения ацетил-кислотного числа, числа карбонильного и метилового числа, производящиеся в других случаях для установления присутствия группы OH (ацетильное ч.), CO и CON (карбонильное число) и OCH_3 (метильное число), а поэтому мы на них останавливаться не будем ¹⁾.

¹⁾ Подробности см. у Dieterich, *Analyse der Harze*, Springer 1900.

Кроме описанных способов исследования смол, существуют еще и некоторые другие специальные методы, которые будут рассмотрены при описании отдельных представителей смол. При анализе смол принимаются во внимание их вкус и запах, дающие иногда ценные указания при оценке смол, хотя эти методы в достаточной степени носят субъективный характер. В некоторых случаях хорошо характеризует смолу запах, получающийся при сжигании ее (напр., акароид).

Исследования смеси смол чрезвычайно затруднительно. Никакого систематического хода исследования указать нельзя. В смеси свойства известной смолы не только маскируются присутствием другой смолы, но и совершенно изменяются, так, например, нерастворимая в известном растворителе смола может в присутствии другой смолы сделаться растворимой.

Указания относительно исследования смесей смол будут даны в главе „Исследования олифы и лаков“ на стр. 79.

2. Описание важнейших естественных бальзамов и смол.

А. Бальзамы.

Перуанский бальзам (*Balsatum peruvianum*). Этот бальзам получается из растений семейства мотыльковых (*Mucopolon peregrinae*), произрастающих в западной части средней Америки, таким образом, что с известной части растения сдирают кору, обжигают ободранное место факелами и затем накладывают на него тряпки, которые впитывают в себя бальзам, тряпки затем вываривают в воде и получают по отстаиванию бальзам. Бальзам вытекает из растения и сам по себе, но состав его, как показали исследования Чирха, отличается от состава бальзама, полученного описанным образом.

Перуанский бальзам представляет собою темнокоричневую маслянистую жидкость с приятным запахом, сходным с запахом ванили, и с горьким жгучим вкусом.

Химический состав бальзама, в смысле соотношений между содержанием отдельных веществ, весьма непостоянен. Главнейшими веществами являются бензойная и коричная (ее меньше) кислоты, в небольшом количестве свободные, преимущественно же связанные в эфиры с смолистыми алкоголями (перурезинотаннол — $C_{18}H_{20}O_5$ и перувиол — $C_{13}H_{22}O$); алкоголи частью находятся в свободном виде. Характерный запах смолы обуславливается именно присутствием перувиола и небольших количеств ванилина.

Эфир, выделенный щелочным раствором эфира, носит название циннамена и состоит, главным образом, из бензоилбензоата.

Испытание: определение циннамена: 2,5 грамма бальзама + 10% раствор щелочи + вода взбалтывают с 50 куб. сант. эфира.

25 куб. сант. эфирной вытяжки испаряется, остаток высушивается при 100° и взвешивается. Количество полученного таким образом циннамена в чистом бальзаме лежит в пределах 50—65%. По немецкой фармакопее она должна быть не менее 56%. Число обмыливания (горячее) циннамена должно быть не меньше 235, его эфирный раствор при прибавлении конц. H_2SO_4 дает голубую окраску (отличие от искусственного бальзама). Чистый бальзам смешивается с жирами и маслами в количестве 10% с 45% скипидара и растворим в пятикратном количестве 60%-ного раствора хлоралгидрата. Другие данные относительно растворимости и константы смотри на стр. 92 и 93.

Прибавка к натуральному бальзаму в больших количествах искусственного может быть обнаружена пробой Галера: при взбалтывании нескольких капель чистого бальзама с 10 куб. сант. охлажденного ниже 0° петролейного эфира, бальзам пристаёт к стенкам пробирки, петролейный эфир остается прозрачным; фальсифицированный же бальзам получается в виде хлопьев, и эфир делается мутным. Относительно пригодности цветных реакций можно найти у Wolffa, *Pharmaz. Ztg.*, 1921, стр. 38.

При перегонке чистого бальзама с водяным паром в перегон переходят лишь ничтожные следы. Примесь искусственного бальзама в небольших количествах обнаружить нелегко¹⁾.

Применение: почти исключительно для фармацевтических целей, при лечении болезней кожи, экземы, для удаления вшей и т. п., применяется и в парфюмерном деле (помады для волос).

Часто, вместо дорогого настоящего перуанского бальзама, употребляют искусственный бальзам. Последний состоит или из смеси синтетических эфиров коричной и бензойной кислот с бензиловым спиртом (перуген) или из раствора указанных эфиров в маслах, например, в касторовом (перуол). Эфир одной бензойной кислоты с бензиловым спиртом известен под названием перукабина.

Копайский бальзам. (*Balsatum copaivae*). Этот бальзам добывается из многих, произрастающих в Бразилии (Венецуэла), деревьев, относящихся к ряду *Copaifera*, как, например, *C. officinalis*, *C. bijuga*, *C. cordifolia*. На деревьях делают довольно глубокие надрезы, из которых вытекающий бальзам и собирается.

Копайский бальзам представляет собою светло-желтую маслянистую жидкость, по большей части обладающую зеленой флуоресценцией. Вкус бальзам имеет овощной, несколько горький, долго остающийся на языке, удельный вес и степень густоты бальзама зависят от различного содержания в нем эфирных масел. В торговле различают: густой бальзам „Маракайбо“ и жидкий, — „пара-бальзам“. Последнего на рынке больше. Другие сорта, как, например, африканский иллиринбальзам, ангостура, карфагенский бальзам в торговле встречаются редко, за исключением впрочем мату-ринского бальзама.

¹⁾ По поводу перуанского бальзама (да и вообще бальзамов и смол) можно привести слова Гильдемейстера, которые относятся к эфирным маслам: „если при исследовании не обнаружено отклонение от норм, то можно бальзам считать вне подозрения, однако, поручиться за чистоту его не может ни один химик, применяя самые тщательные химико-физические определения“.

Точно также применимы и следующие слова Герцога: „покупка подобных веществ есть в известной мере дело доверия“.

Химический состав. Копайский бальзам представляет собою смесь эфирного масла (40-60 %) с целым рядом еще малоисследованных смоляных кислот (из них одна кристаллизующаяся) и по меньшей мере с двумя резеноподобными веществами.

Испытание. Определяют различные числа, особенно число разницы, растворимость и поляризацию отогнанного с водяным паром эфирного масла, $[d]_D$ которого не должен быть меньше -2.5° . Примеси жиров, если они находятся в значительном количестве, можно распознать при помощи взбалтывания с 80%-ным раствором хлоральгидрата, в котором чистый бальзам растворяется сполна, масла же образуют осадок. В этом осадке, при помощи цветных реакций, можно определить присутствие гурьюнского бальзама (см. ниже). Копайский бальзам фальсифицируется очень часто.

Применение. Копайский бальзам применяется почти исключительно для фармацевтических целей (лечение экземы, и также приемы внутрь при гоноррее, при катаре мочевого пузыря). Техническое применение ограничено вследствие высокой цены бальзама. Прежде копайский бальзам служил при приготовлении прозрачной бумаги.

Гурьюнский бальзам. Этот бальзам встречается во многих растениях из рода *Dipterocarpus*, как физиологический продукт обмена веществ. Его добывают из ствола дерева, делая надрезы коры или высверливая отверстия. Ток бальзама получается обильный.

Бальзам представляет собою мутноватую, краснокоричневого цвета, с зеленой флуоресценцией, по большей части густую жидкость. Вкус и запах сходны с таковыми же перуанского бальзама.

Химический состав. 45-70% падают на долю эфирного масла, представляющего собою терпен состава $C_{15}H_{24}$ (уд. в. при $15^\circ = 0.918$, точка кипения $225-226^\circ$). Твердая часть бальзама состоит по преимуществу из своеобразных резеноидов, которые подобно резенам индифферентны к действию щелочей.

Испытание. Относительно растворимости и других констант см. стр. 92-93.

Как сам бальзам, так и масло, выделяющееся при взбалтывании его с 5-6 частями 80%-ного раствора хлоральгидрата, дают следующие характерные цветовые реакции: при смешивании 5 капель + 5 куб. сант. ледяной уксусной кислоты + 2 куб. сант. раствора хлористого цинка получается кроваво-красное окрашивание; если растворить 3-4 капли бальзама в ледяной уксусной кислоте, прибавить затем 1 каплю 10%-ного раствора $NaNO_2$, то при приливании конц. H_2SO_4 получается темное окрашивание.

Применение. Гурьюнский бальзам на его родине (Ява) употребляется при окрашивании, как лакоподобное связующее средство. В Европе им иногда фальсифицируют перуанский и копайский бальзам; фальсификацию можно распознать при помощи описанных

цветовых реакций, а также определением кислотного числа и числа обмылования.

Толуоловый бальзам. Этот бальзам получается при помощи глубоких, доходящих до древесины, разрезов коры произрастающих в Южн. Америке деревьев *Toluifera Balsamum* или *Mugoholol toluifera*, относящихся к семейству мотыльковых. Бальзам должен считаться патологического происхождения, так как он образуется лишь при повреждении дерева.

Свеже добытый бальзам представляется в виде желтокоричневой густой жидкости, в тонких слоях прозрачной; при рассматривании под микроскопом можно увидеть в нем массу бесцветных кристаллов, главным образом, коричной кислоты. Запах приятный, вкус также, хотя несколько вяжущий. При долгом стоянии бальзам затвердевает, часто образуя кристаллическую массу.

Химический состав. Главную массу представляют бензойная и коричная кислоты, из 12-15% в свободном состоянии, 75-80% в виде эфиров (главным образом, бензойной кислоты) с резинотаннолом (толуэрезинотаннолом $C_{16}H_{14}O_2.OCH_2OH$, гомолог резинотаннола перуанского бальзама), эфиров с бензиловым спиртом в количестве 7-8% (больше бензойных, чем коричных); затем в бальзаме находится около 1/2% ванилина, некоторое количество горьких веществ и около 1% правоповорачивающего эфирного масла, кипящего при 180-170°, формулы $C_{10}H_{16}$ (толен). При сухой перегонке бальзама получается между прочим толуол, отчего и произошло название бальзама.

Испытание. Относительно растворимости и других данных см. таблицу стр. 92. Спиртовый раствор бальзама дает с лакмусом кислую реакцию. В щелочах растворяется смола. Испытание на канифоль вытяжки петролейного эфира производится по Штарху Моравскому (стр. 35). Отрицательный результат доказывает ее отсутствие, положительный же не вполне гарантирует присутствие.

Применение бальзама такое же, как и перуанского, который нередко фальсифицируется толуоловым бальзамом.

Терпентины или живица. Под названием терпентина или живицы разумеют большой ряд бальзамов, выделяющихся из различных пород хвойных деревьев и кустарников. В торговле различают обыкновенный и чистый или тонкий терпентин, а также их называют по месту выработки французским, американским и т. д. Под обыкновенным терпентином обычно разумеют французский (из *Pinus pinasta* или *Pinus maritima*) и американский (из *Pinus palustris*). В Германии скипидар добывается мало, обычно из *Abies excelsa* или *P. sylvestris*, а в Австрии из *Pinus laricia*.

Для получения живицы делают разрезы на стволе дерева (подсочка), так что живицу следует считать патологическим продуктом.

Вытекающий из пораженного места бальзам собирают в подвешенную посуду, при посредстве жестяных желобков. (В Америке, где были поставлены опыты получения живицы при помощи различных способов, описанный способ носит название „Cup and gutter“-System). Поступают еще таким образом, что в коре и части древесины выдалбливают род кармана, в который и стекает бальзам и из коего от времени до времени его удаляют („Box“-System).

Бальзам, затвердевший на пораженных местах коры, называется „галипот“.

Подсочка производится на „жизнь“, и на „смерть“, т. е. можно брать из дерева немного бальзама, так что дерево продолжает жить, можно же получать его такое количество, что дерево неминуемо погибнет. В первом случае делают немного надрезов и получают с каждого дерева $1\frac{1}{2}$ -3 килгр. бальзама в год, во втором же наносят много надрезов и в год получают 10-11 килогр. бальзама; после 3-4 летней такой подсочки дерево неизбежно погибает.

Смотря по сорту дерева, по способам добычи, по времени года и т. д. бальзам получается разнообразных консистенций и цвета; вследствие же различной обработки бальзама, число сортов терпентина еще более увеличивается. Обработка может состоять только в удалении воды и посторонних примесей, но можно часть летучих вещества бальзама отогнать. Подобные продукты носят название „золотисто-желтого“ и „чистого золотого“, или „очищенного“ скипидара. Если бальзам перегнать, не расплавляя содержащейся в нем канифоли, то отогнанный продукт называют „вареным терпентином“ (по фармакопее *Resina Pini raffinata*).

Для отличия от обыкновенной живицы, бальзам, получаемый из лиственницы (*Larix decidua*), называют чистым, тонким, или венецианским. Последний, в отличие от обыкновенного, почти всегда бывает прозрачным. Кроме того, при рассматривании под микроскопом, в нем нельзя найти кристаллов абетиновой кислоты, обычно присутствующих в обыкновенном бальзаме.

К тонкому терпентину часто ошибочно относят канадский бальзам, имеющий совершенно другой состав (стр. 20).

Химический состав. Помимо воды и загрязняющих веществ, живица состоит из смеси смоляных кислот, небольшого количества ренов и из терпентинного масла, называемого в России скипидаром. Последний состоит по преимуществу из терпена пинена ($C_{10}H_{16}$). Уд. вес и проч. см. табл. на стр. 96—97. Скипидара содержится 10 до 35%.

Испытание живицы производится, пользуясь данными уд. веса, растворимости, различных чисел и т. д., а также исследованием отогнанного

скипидара. При помощи последнего лучше всего можно обнаружить присутствие искусственного терпентина (см. дальше). Обыкновенный терпентин также можно легко отличить от „тонкого“ определениями кислотного числа и числа омыливания. О различии в данных микроскопического исследования уже было упомянуто выше. По Гиршону можно определить сорт терпентина взбалтыванием с десятикратным количеством аммиака (уд. вес = 0,96) следующим образом:

„Тонкий“ терпентин: никакого распадаения массы, при нагревании на водяной бане получается молочнообразная жидкость. Обыкновенный терпентин: сначала слегка молочнообразная жидкость, делающаяся быстро желатинообразной, на водяной бане прозрачная. Искусственный терпентин: на водяной бане распадается, сначала прозрачен, а потом мутится. Далее при взбалтывании с трехкратным количеством спирта (80% по Траллесу) тонкий терпентин дает почти прозрачную жидкость, обыкновенный же дает осадок, растворяющийся на водяной бане; искусственный и на водяной бане остается мутным.

Применение. Главнейшим образом живица или терпентин применяется для добычи из нее скипидара и канифоли (см. стр. 34), затем, как средство, придающее эластичность лакам. Кроме того, ее употребляют, как связующее вещество при раскрашивании фарфора и стекла, а также при золочении дерева, при приготовлении пластырей, замазки и т. п.

Терпентин часто заменяют искусственным продуктом, получающимся растворением смолы в небольшом количестве какого либо растворителя. Особенно часто встречается в продаже раствор канифоли в смоляном масле, в остатках от ректификации соснового масла, от перегонки скипидара, отбросах при приготовлении искусственной камфоры. Для улучшения запаха такого продукта к нему прибавляют немного эласта.

Канадский бальзам. Этот бальзам добывается так же, как и живица, из американской бальзамической сосны (*Abies balsamea*), а также из *Pinus Fraseri*, произрастающих в штатах Квебек и в Канаде. Выход бальзама меньший, чем у обыкновенных хвойных деревьев. В лучшем случае дерево дает около 2 унций в год, да и то после извлечения бальзама должно отдыхать 2-3 года.

Канадский бальзам представляет собою густую, вязкую прозрачную жидкость, слабо желтого цвета с слегка зеленоватою флуоресценцией.

Химический состав по Чирху. Главная масса бальзама состоит из трех аморфных кислот; затем в нем имеются: немного горьких веществ, немного кристаллической кислоты, резино-

образное вещество и сходное с скипидаром эфирное масло; все эти вещества еще мало изучены.

Испытание производится определением уд. веса, растворимости в спирте, эфире, хлороформе CS_2 . Кислотное число $^{80}/_{87}$, число обмыливания $^{80}/_{87}$, число разницы $^4/_{10}$.

Применение. Канадский бальзам употребляется для склеивания стекол, линз и других оптических инструментов, а также для микроскопических препаратов.

Бальзам стиракс представляет собою патологический продукт, добываемый из произрастающего в северной Сирии и в южной части Малой Азии *Namamelidaceae*, *Liquidambar orientalis*. Бальзам образуется только после повреждения коры в заболони, которая при образовании бальзама размягчается и вместе с несодержащей бальзам корой поступает в переработку. Измельченную в опилки заболонь с корой вываривают в воде для размягчения и затем прессуют в мешках. Отпрессованный бальзам после сливания воды накладывают в бочки лишь наполовину, а другую половину заполняют свежей водою, иначе бальзам сильно изменит свои свойства. Перед продажей воду сливают и отпрессовывают бальзам, причем много воды остается в бальзаме. Жмыхи, остающиеся после прессования опилок, представляющие собою красно-коричневую массу, с сильным запахом стиракса, состоящую наполовину из коры и дерева, перерабатывают на стиракс *каламиту* (*Styrax calamitus*), смешивая с стираксом, с ладаном и нагревая до получения массы темнубурого цвета.

В торговле обращаются следующие главные сорта стиракса: *Styrax crudus* (сырой стиракс) и *Styrax depuratus* (очищенный стиракс); последний получается растворением сырого стиракса в спирте, фильтрованием и выпариванием фильтрата.

Химический состав по Чирху. Главная масса состоит из смеси коричной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH=CH.COOH}$ и ее эфиров, преимущественно эфира с смоляным спиртом сторезинолом ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$?) $\alpha\text{D}^{20}_{\text{D}} = +18^\circ 30'$, в конц. H_2SO_4 растворяется с красным окрашиванием, флуоресцирующим в зеленый цвет; затем идет немого стирола ($\text{C}_8\text{H}_8\text{.CH=CH}_2$), стирадина, т.е. эфира с коричной кислотой и других коричных эфиров (фенилпропильный и этиловый). Согласно Генце,¹⁾ сторезинол и его эфиры представляют собою не определенные соединения, а смесь по меньшей мере 5—6 веществ, среди которых имеются пимаровая и абнетиловая кислоты, какой-то кетон и смоляной алкоголь.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 49. 1622.

Кроме указанных соединений, стиракс содержит воду в количестве 24-40% (Дитерих) и нерастворимые в спирте примеси.

Испытание. 1. Сырой стиракс: серая, непросветляющаяся, клейкая масса, которая при кипячении с алкоголем не должна оставлять более 2, 5% нерастворимого остатка. Сухой остаток алкогольной вытяжки не должен быть меньше 65%. После кипячения с небольшим количеством воды и фильтрования в охлажденном фильтрате выпадают кристаллы коричневой кислоты. При нагревании с перманганатом калия и слабой H_2SO_4 ощущается запах масла горьких миндалей.

2. Очищенный стиракс: коричневая, в тонком слое просветляющаяся масса; 1 часть бальзаха совершенно растворяется в 1 части алкоголя (90%), но при прибавлении алкоголя дает муть; потеря в весе при высушивании не должна превышать 10%.

Другие данные относительно растворимости и проч. см. стр. 92 и 96.

Применение: для фармацевтических целей, подобно перуанскому бальзаму.

Б. Смолы.

Как уже было упомянуто выше, смолы отличаются от бальзамов меньшим содержанием эфирных масел, вследствие чего они представляют собою не густые жидкости, а твердые вещества. Однако, совершенно точной границы между бальзамами и смолами провести нельзя.; так, например, некоторые сорта смолы элени содержат в себе много эфирных масел и вследствие этого они не тверды, а обладают тягучей консистенцией. При рассмотрении смол мы считаем целесообразным придерживаться классификации Чирха.

а) Резинотанноловые смолы и таннолрезины.

1. Акароиды. Эти смолы, известные также под названием земляного шеллака (*Gummi acroides*), получают из растений, принадлежащих к ряду *Xanthorrhoea* из сем. *Liliaceae*, произрастающих, главным образом, в западной Индии и в Австралии. Смолы представляют собою нормальный физиологический продукт и выделяются сами собою, покрывая ствол растения затвердевающим слоем, в 2-4 сант. толщины. Смолу добывают обламыванием засохшего слоя.

Смолы бывают желтого и красного цвета и на рынке различают желтый и красный акароид. Часто, особенно в желтой смоле,

замечается в непрозрачной массе присутствие светлых „миндалин“ чистой смолы; большие куски, особенно в изломе, сохраняют отпечаток структуры коры растения.

Химический состав. Главной составной частью этих смол (70-80%) являются эфиры паракумаровой кислоты ($\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$) с резинотаннолом (эритрорезинотаннол в красной и ксанторезинотаннол в желтой), см. стр. 91. Имеется также свободная пара кумаровая кислота и вероятно свободный резинотаннол. В желтой смоле есть ванильная кислота, а также и ее эфиры фенилпропиловый и ксанторезинотанноловый, затем параоксibenзальдегид, стирацин, ванилин и 1-2% эфирного масла. Те же вещества имеются и в красном акаронде, за исключением кислоты и ее эфиров. В смолах постоянно встречаются примеси дерева, песка (последнего по исследованиям автора 1-5%).

Испытание. Акаронды легко растворимы в щелочах, причем красный дает окраску краснобурого цвета, а желтый бурого цвета; кислотами смолы выделяются из щелочных растворов почти без изменения. Характерна растворимость смол в слабом спирте (60-65% алкоголь растворяет смолы). В акинаке растворяются плохо. Остальные данные см. в таблицах стр. 92 и 96.

Окраска смол хорошо противостоит действию химических агентов; хлор хотя отбеливает смолу, но при этом ее совершенно разлагает, так что акаронд должен считаться неотбеливаемой смолой (в противоположность шеллаку). Крепкая HNO_3 сильно реагирует, разрушая смолу с образованием пикриновой кислоты (реакция, применяемая при техническом приготовлении пикриновой кислоты).

Характерными признаками акарондных смол, помимо окраски, являются своеобразный, проникающий запах, особенно при сжигании, и черное окрашивание, даже осадок, при прибавлении к спиртовому раствору раствора хлорного железа; реакция основана частью на присутствии дубильноподобного резинотаннола, частью же (по наблюдениям автора) зависит от коллоиднохимического изменения.

Главное применение акаронд находит в лаковаренном производстве при приготовлении темных или окрашенных спиртовых лаков. Эти лаки, вследствие их неизменяемости по отношению к действию света, следует предпочесть лакам с примесью каменноугольных красок. Стекло, покрытое раствором красного акаронда, не пропускает химически-действующих лучей (лак для фотографических камер). В Америке лак употребляют для проклейки бумаги. Далее акаронд идет для приготовления сургуча, как суррогат шеллака, однако, он уступает последнему в эластичности и при плавлении пучится и выделяет сильно пахучие газы. Меньшее значение акаронд имеет для приготовления курительных свеч.

2. Бензойная смола. Эта смола представляет собою патологический секрет бензойного дерева (*Styrax benzoin Dryand*, сем.

Styraceae); неповрежденное дерево не содержит в себе смолы; только после повреждения коры начинает вытекать смола, которая быстро затвердевает. Смолу собирают четыре раза в год. С каждого дерева ежегодно собирают около 2 килогр. смолы. После 20—25-летнего сбора, дерево рубят и выбирают оставшуюся между корою и древесиной смолу; конечно эта смола худшего качества.

Смолу различают по месту происхождения на сямскую, суматрскую, палембангскую и пенангскую, а также по ее форме: „слезы“ (преимущественно сямская), т. е. круглые зерна в 3—4 сант. в диаметре, сначала светлые, а затем от окисления принимающие бурю окраску; „миндалины“, — 0,5 — 1 сант. в диаметре, в зернистой серой или красной массе расположены светлые кусочки, как-бы миндаля; „блок“ и простая смола, темная, нечистая масса, загрязненная остатками растений, схожая с канифолью, иногда пористая и заключающая в себе, „миндалины“ и кристаллы бензойной кислоты.

Химический состав. Главную массу составляют эфиры бензойной кислоты; в сямской смоле 90—95% приходится на долю ее эфира с резинолом и резинотаннолом; в суматрской смоле эфиры коричной кислоты с резинолом и с сумаарским резинотаннолом. В небольших количествах (1—3%) находятся и свободные бензойная и коричная кислоты. В сямской смоле, кроме того, имеются: коричный или бензиловый спирт, следы ванилина и нейтральное маслянистое вещество; в суматрской смоле: около 1% ванилина и фенилпропиловый эфир коричной кислоты, 2-3% стирацина (см. стр. 21), следы бензальдегида и стирола.

Палембангская смола, как и сямская, содержит эфиры только бензойной кислоты; в пенангской, кроме того, и эфиры коричной кислоты.

Дорогую сямскую смолу нередко фальсифицируют суматрской; присутствие последней доказывается нахождением коричной кислоты (1 грамм порошкообразной смолы + 0,1 гр. $KMnO_4$ + 10 гр. H_2O дает запах масла горьких миндалей, вследствие образования бензальдегида: $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COOH + 4 O = C_6H_5COH + 2CO_2 + H_2O$). Бензойная смола, применяемая в фармации, не должна содержать более 5% нерастворимых в кипящем алкоголе веществ и более 2% золь. Присутствие бензойной смолы можно доказывать реакцией на бензойную кислоту: 1 гр. смолы нагревают с 10 гр. CS_2 ; при охлаждении выкристаллизовывается бензойная кислота (темп. плавл. 121°). В остальном фальсификацию смолы можно распознать, руководствуясь данными, растворимости, кислотного числа и других констант; так, например, канифоль уменьшает число разницы и дает реакцию Шторха-Моравского (см. стр. 35), присутствие даммары и терпентина уменьшает кислотное число и число омыления.

Применение. Бензойная смола находит применение в фармацевтическом деле, как возбуждающее и как отхаркивающее мокроту вещество (в виде настойки смолы или в виде бензойной кислоты, до-

бытой из смолы, но отнюдь не синтетической, — согласно фармакопее); затем ее употребляют для приготовления тонких спиртовых лаков для лакирования шоколада и конфет, с целью, во 1-х, придать им более изящный вид, а во вторых, предохранить от плесени, если товар находится в сыром помещении. В парфюмерии бензойную смолу употребляют для приготовления эссенций, помад, благовонных курительных свечей и т. д.

3. Драконова кровь. В торговле из смол различных растений рода *Salatus Draco* (*Daemodogors*), в настоящее время обращается только суматранская „пальмовая драконова кровь“. Смолы скапливаются между верхними чешуйками, покрывающими ягоды растения и самими ягодами. Затвердевшую в виде „слез“ смолу извлекают из ягод, и в таком виде она поступает в продажу („слезы драконовой крови“), или же смолу нагревают и скатывают в шарики 2—4 сант. в диаметре (драконова кровь *in granis*). Кроме того, смолу иногда отгоняют от ягод при помощи перегретого пара и затем формуют перегнанную и застывшую смолу в палочки 1—2 сант. в диаметре и 20 сант. длины. Эта форма смолы (*in baculis*) чаще всего встречается в торговле. Наиболее плохие сорта смолы формуют в пироги.

Смола имеет темнокоричневый цвет, иногда с фиолетовым блеском, на разрезе блеск с красным оттенком. В порошке цвет светлорасный.

Химический состав. Смола представляет собою смесь, главную часть которой составляют два эфира дракорезинотаннола (см. стр. 91), а именно, по преимуществу с бензойной кислотой и в меньшем количестве с бензоилуксусной кислотой, имеющий вероятной форму фенил-β-моноокси-акриловой кислоты ($C_6H_5 \cdot COH=CH \cdot COOH$). Кроме того, в смоле содержится резин (12—15%), бесцветное вещество дракоалбан и различные примеси. Дракоалбан находится только в пальмовой драконовой крови и отсутствует в плохих сортах смолы.

Как пробу на присутствие дракоалбана Дитрих рекомендует экстрагировать 10 гр. порошкообразной смолы 50 куб. сант. горячего эфира, экстракт испарить и прибавить 50 куб. сант. абсолютного спирта; дракоалбан выделяется в виде белых хлопьев.

При омыливания смолы образуется между прочим ацетифенон¹⁾.

Испытание. Данные относительно растворимости и др. см. в таблицах на стр. 92, 96.

По Дитриху особенно важно определение смоляного числа и числа общего омыливания (Смоляное число=80—120: 1 гр. смолы + 50 куб. сант.

¹⁾ Подробности о значении этих данных для определения строения смоляных эфиров смотри у Tschirch'a: „Harze und Harzbehälter“.

эфира + 25 куб. сант. алкогольного раствора $\frac{1}{2}$ КОН оставляют стоять в закрытой стальной; затем прибавляют 250 куб. сант. H_2O и 100 куб. сант. спирта и титруют обратно $\frac{1}{2}$ H_2SO_4 . Число общего обмыливания - 87 — 173; для определения сначала поступают, как и при определении смоляного числа, после же 24-х часового стояния прибавляют 25 куб. сант. водного $\frac{1}{2}$ раствора КОН, оставляют стоять еще 24 часа и оттитровывают $\frac{1}{2}$ H_2SO_4 . Вычисление, как и при определении числа обмыливания.

Применение. В лаковаренном производстве, при приготовлении окрашенных спиртовых лаков (теперь вытесняется каменноугольными красками) и для изготовления открытого Дитерихом реактива (дракорубиновая бумага) для быстрого определения бензина, бензола и других растворителей ¹⁾.

6) Резиновые смолы.

I. Элеми. Под общим названием элеми разумеют много различных смол. В торговле различают, главным образом, мягкое и твердое элеми; первое чаще имеет консистенцию балзама. Все сорта элеми характеризуются запахом, который своеобразен у различных представителей.

Элеми представляет собою физиологический продукт обмена веществ различных растений относящихся к сем. Burseraceae. Два важнейших представителя смолы элеми суть манильское элеми (вероятно из *Canarium commune*), большей частью мягкое, хотя иногда бывает и твердое, и юкатан или вестиндское элеми (из *Amyris elemifera* или *Plumieri*), почти всегда твердая смола.

Химический состав. Состав смол элеми чрезвычайно сложен и, несмотря на основательные изыскания Чирха, окончательно еще не установлен. Все смолы элеми содержат два, трудно растворимых в спирте, кристаллизующихся в виде игол, праворащающих вещества ($\alpha\text{D} = +91,6^\circ$ иногда $+47,6^\circ$), которые Вестербергу удалось разделить на 2 изомера- β -амирин (у манильского элеми 20 — 25%, у юкатанского 10 — 15%) с температурой плавления $180 - 181^\circ$ и β -амирина, с т. плавления $193 - 194^\circ$. Они имеют формулу $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}$, OH, позволяющую их считать за смоляные алкоголы (резинолы), хотя по отношению к щелочам они имеют характер резенов. В манильском элеми обнаружены еще две кислоты (не растворимые в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 , но растворяющиеся в КОН): α -манеминовая кислота $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{O}$ (OH). COOH и β -кислота $\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{O}_4$, в количестве 12 — 17%. В юкатанском элеми до сих пор эти кислоты не были определены с достоверностью. Далее в манильском элеми находится в количестве 30 — 35% резен ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$) плавящийся при $63 - 65^\circ$, а в юкатанском 60 — 70% резена ($\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}$) с т. плавления $75 - 77^\circ$. Оба легко растворимы в спирте.

¹⁾ Детали см. у Dr. Frank'a & Marckwald'a: „Farbenzeitung“ 21, Nr. 26.

Кроме того, манильское элени содержит 20 — 25% эфирного масла ($d_{40} = 0,955$, темп. кипения $170 - 178^\circ$), в котором найдены фелландрен, цинен, диконен и дипентен. Твердое элени содержит эфирного масла 7 — 10%.

Испытание. Относительно растворимости и проч., см. табл. на стр. 93, 97. Сорта элени различают по запаху. Фальсификацию распознают по растворимости и по величине различных чисел; прибавку терпентина и канифоли можно обнаружить по покраснению синей лакмусовой бумажки в алкогольном растворе. Раствор чистого элени почти не изменяет цвета бумажки.

Применение. Элени употребляют, главным образом, в лаковаренном производстве, прибавляя к спиртовым лакам для уменьшения их хрупкости. Элени, сплавленное с манильским копалом, применяют при выделке масляных лаков (для литографских красок). В фармацевтическом деле элени является одной из составных частей мазей; применяют элени также в войлочном производстве; изредка для приготовления благовонных свечей.

Из других сортов элени следует упомянуть об африканском элени добывающемся вероятно из *Boswellia Fregiana*, в котором найдены: амирин (20 — 25%), какал-то кислота (18 — 10%), резен (40 — 50%) и эфирное масло (15 — 20%); об южно-американском (*Protium*), с 30% амирина, 25% кислоты, 35 — 40% резена и с небольшим количеством эфирного масла; об такамахаком элени, с 30 — 35% амирина, по 2% трех изомерных кислот ($C_{27}H_{46}O_4$), 30 — 35% резена ($C_{15}H_{24}O$) и около 2% эфирного масла. Все эти три сорта, в отличие от манильского и юкатанского элени, серого и грязножелтого цвета. Подробности об этих, а равно и других сортах можно найти в литературе (главным образом, у Дитериха и у Чирха).

Близко к элени стоит смола „настоящий такамахаке“, добываемая неизвестно из какого растения. Она поступает на рынок в виде желтых или коричневых кусочков в величину лесного ореха; смола про-свечивает, при жевании размягчается. Она содержит 2 резена, в количестве 30 — 50%, один растворимый, а другой нерастворимый в спирте (уд. вес при $15^\circ = 0,892$), очень малые количества кислот, из которых одна растворима в $(NH_4)_2 CO_3$, а другая в $Na_2 CO_3$, 1% горьких веществ, 1% содержащего Сагумми, 3% эфирного масла и до 10% различных загрязняющих веществ. Эта смола представляет переходную ступень от элени к сходным с ним гумми смолам, особенно к кайенскому ладану.

Также близко к элени стоит смола анима, добываемая вероятно из растения *Isica*, сем. *Burseraceae*. Настоящее анима не следует смешивать с циркулирующей в Англии мягкой копаловой смолой, выдаваемой за анима. Настоящее анима, почти совсем исчезнувшее с рынка, имеет вид блестящей, желто-красной смолы с белым налетом, размягчающейся при жевании.

2. Мاستикс. Настоящий мастикс добывается исключительно на острове Хиосе. Плохие сорта получают из Афганистана и

Белуджистана (бомбейский или остиндский мастикс). Для добычи смолы на деревьях (*Pistacia lentiscus*) с половины июня в течение 2-х месяцев делают надрезы коры от корня до сучьев; из надрезов тотчас же начинает вытекать смола, которая капает на положенные под дерево камни или листья. Спустя 2-3 недели смола застывает в капли величиною с горошину, которые затем и собирают. Каждое дерево доставляет ежегодно 4-5 килогр. смолы, всего же на Хиосе собирают около 125.000 килогр. в год.

В продаже различают: мастикс электа, светло-желтый, прозрачный и обыкновенный мастикс, более темный, содержащий в себе пыль и песок. Мастикс хрупок, в изломе раковистый, обладает ароматным запахом и вкусом, при жевании размягчается.

Химический состав мастика сложен. Согласно Чирху и Реуттеру в нем содержатся: две изомерные „мастициновые“ кислоты $C_{23}H_{30}O_4$ с точкой плавления $90 - 91^\circ$, растворимые в $(NH_4)_2CO_3$ в количестве (обе) около 4%; немного кристаллизующейся мастиково-кислоты ($C_{23}H_{30}O_4$, точка плавления -201°), растворимой в Na_2CO_3 и около 40% двух изомерных аморфных мастиковых кислот ($C_{23}H_{30}O_4$ с точкой плавления 96° и $91 - 92^\circ$). Как и мастициновая кислота, α -кислота дает в алкогольном растворе с уксусным свинцом нерастворимую соль, а β -кислота — растворимую.

Около половины смолы состоит из растворимого в спирте резена ($C_{23}H_{30}O_4$) и из нерастворимого, мало изученного. Затем в ней содержится горькое вещество и около 2% эфирного масла.

Испытание. Растворимость и другие константы см. на стр. 93 и 97. Мастикс часто фальсифицируется, особенно сандаракон, который может быть легко обнаружен неполнотой растворения в бензоле и канифолью, а также доказываемая реакцией Шторха-Моравского. Обе эти примеси повышают кислотные числа и число обмыливания.

Применение. Мастикс употребляется, обычно вместе с другими смолами, для приготовления других лаков (для стекла, благородных камней), для благовонных курительных свечей, для приклеивания золотой фольги при золочении, при перевязке ран (на войне находил большое применение в растворе с другими веществами при перевязках для увеличения их клейкости, под именем мастивола) и для приклеивания бороды и усов в театрах. На востоке его прибавляют к алкогольным напиткам.

3. Даммар. Под этим названием известно много смол, свободно вытекающих из коры растений, принадлежащих к семейству *Dipterocarpacee*.

Смола может быть названа физиологическим продуктом, хотя выделение ее и увеличивается при поранении растений. В торговле

она обращается в виде „комьев“, „зерен“ и „слез“. Различают следующие сорта смолы:

1. Ост-индийский даммар (Батавия, Паданг, Суматра, Сингапур), куски от величины горошины до размера кулака, белого или слабожелтого цвета, размягчающиеся в руках (суматрский меньше). 2. Даммар Блок или Борнео сходен с первым, но более сильно окрашенный (красноватый, коричневый или бурый), труднее растворимый; раствор мутный, трудно осветляющийся и по высыхании получающийся матовым. 3. Даммар электал светлые, прозрачные куски, воды содержит меньше 1%, золы менее 0,1%.

Даммар не следует смешивать с австралийским каурикопалом (см. стр. 32) и с манильским копалом (см. стр. 32), называемым ошибочно белым даммаром.

Химический состав мало обследован. Главную часть составляют: растворимый в спирте (даммар) резен $C_{11}H_{17}O$ (с точкой плавл. 90°), около 20% кислоты, содержащей по меньшей мере один гидроксил (дамароловая кислота $C_{64}H_{77}O_3$ (ОН). $(COOH)_2$?), кристаллическая с неизвестной точкой плавления, и еще нерастворимый в спирте (3 даммар) резен $C_{21}H_{33}O$ (?) с точкой плавления 206° . Затем были найдены: горькое вещество и небольшие количества эфирного масла. Загрязнений (вода и зола) до 8%, а в плохих сортах более.

Испытание. Относительно растворимости и проч., — см. стр. 93 и 97.

Характерно отношение к 80-ти процентному раствору хлоралгидрата: даммар в нем распускается. Твердый копал по большей части не растворяется, канифоль и каурикопал растворяются сполна. Суматра-даммар, в общем растворяется в различных растворителях меньше, чем другие сорта.

Применение. Даммар употребляется в лаковаренном деле для приготовления светлых, блестящих масляных лаков (эмалевые лаки), хотя эти лаки менее стойки, чем хорошие копаловые лаки, а потому даммаровые лаки применяются лишь для отделки предметов, не бывающих на воздухе. Растворы даммара употребляют для ретуширования фотографий, лакирования картин. При фабрикации линолеума даммаром заменяют каурикопал; в фармации он идет для клеевых пластырей.

в) Резиноловонислые смолы.

К этому классу принадлежат, главным образом, смолы, получающиеся из экзотических хвойных растений; они содержат почти исключительно свободные смоляные кислоты.

Сандарак. Эта смола представляет собою физиологический продукт растений рода *Callitris*; сок вытекает в виде бальзама, который быстро затвердевает на поверхности коры. Как и всегда, ток смолы усиливается при поранении коры. Получаемый из Африки сандарак имеет форму круглых или длинных зерен, австралийский эллиптический и большего диаметра. Запах ароматический, слабый (австралийский более сильный). Окраска смолы светло-желтая, реже темножелтая и красноватая. Твердость равняется гипсу, или несколько большая.

Химический состав. По последним исследованиям Чирха в смоле находятся три смоляные кислоты (подробности в таблице на стр. 86); натриевая соль, выкристаллизовывающаяся при ступлении содового экстракта смолы, при хранении в эксикаторе дает запах формальдегида, а на вкус становится горькою, сходною со вкусом горьких веществ смолы; этот факт впервые доказывает предполагавшуюся ранее связь горьких веществ с смолою.

Кроме смоляных кислоты горьких веществ, в смоле находится около 30% резена ($C_{22}H_{38}O_2$) с т. плавления 57° и около 1,5% эфирного масла, кипящего между 152 и 159° .

Испытание. Данные относительно растворимости и проч. см. на стр. 93 и 97.

Относительно растворимости смолы в бензоле следует сказать, что прежние данные, по наблюдениям автора, надо считать неверными: смола в своей большей части растворяется в бензоле хорошо лишь тогда, когда смолу, взятую в крупных кусках, настаивают с бензолом без встряхивания.

Сандарак часто фальсифицируют канифолью, присутствие которой можно обнаружить реакцией Шторха-Моравского (стр. 35), или по большей растворимости в петролейном эфире; последнее замечается и при смешивании с даммаром, что обнаруживается понижением кислотного числа.

Применение. Главное применение сандарак находит для приготовления лаков, особенно служащих для ретушировки фотографий, для лакирования бумаги, а также для изготовления клея (для стекла и фарфора). Его употребляют и для благовонных курительных свечей.

Копалы. Под названием копалов обращаются на рынке очень много смол, различных между собою и по химическим, и по физическим свойствам. Даже в одном сорте встречается такое разнообразие свойств, что для оценки этого сорта трудно установить исходные пункты. К тому же надо добавить, что в настоящее время обращающиеся на рынке копалы различаются не по месту своего происхождения, а скорее по своим свойствам.

Часто делят копалы на „молодые“ (rezenle) и „старые“ (fossile) или спелые. Молодые копалы находятся в виде кусков между

корнями деревьев, или недалеко от поверхности почвы; реже их отдирают от стволов. Старые копалы, не стоящие с янтарем ни в каких отношениях, добываются из глубоких слоев земли.

Наиболее важными сортами копалов являются:

1. Восточно-африканские копалы.

а) Занзибарский копал (известен также под наименованием Zanzi, Animi, East-Indian, Bombay, Gänsehaut) получается из растения *Trachylobium mosambicense*. Поверхность его похожа на гусиную кожу, цвета от светложелтого до темнокрасного. Сырой продукт вследствие выветривания имеет неровную поверхность в виде корочек, которые могут быть удалены механическим путем или промыванием в растворе соды. Обработанный таким образом копал прозрачен (только иногда несколько мутноват), имеет блестящий раковистый излом; твердость его больше твердости каменной соли (занзибарский копал самый твердый из копалов). Относительно растворимости и прочих данных см. стр. 93 и 97.

На рынке сорта занзибарского копала различаются по цвету и по величине кусков (w-weiss, т. е. белый, r-rot, т. е. красный; величина куска обозначается буквами А, В, С и т. д., считая, что буква А значит самые большие куски).

б) Мозамбикский и Линди-копалы сходны с занзибарским, только цвет их светлее, оба имеют раковистый излом, с блестящей граненой поверхностью; мозамбикский обладает желтым цветом вина — линди-же имеет красноватый или зеленоватый оттенок.

2) Западно-африканские копалы.

а) Копал Сьерра-Леоне, добываемый из растения *Guibourtia corallifera* желтоватого цвета, просвечивающий; бывает также белый, сходный с кремнистым песчаником, с блестящим раковистым изломом. Копалы Аккра и Бенц в лучших своих образцах сходны с Сьерро Леоне, но вообще они хуже, грязнее, с примесью дерева и песка. Менее важны сходные с вышеописанными сортами копалы Габон и Лоанга.

б) Конго-копал из растения *Soraisfera Demensii*. В сыром виде этот важнейший представитель копалов покрыт толстыми корками в виде бородавок цвета от белого до коричневого. Очищенные куски смолы бывают слабо желтого цвета, часто мутны от присутствия пузырьков воздуха или же бывают коричневого, красноватого цвета, вполне прозрачные. Копалы Ангола и Бенгuela

сходны с Конго, продаются за конго и обратно последний часто именуют ангольским или бенгуельским.

3) Каури (cowree, cowdee) или новозеландский копал, добывающийся из растения *Dampiera australis*, называется также новозеландским даммаром. Под именем каури продается также смола растения *Dampiera ovata* из Новой Каледонии. Этот сорт копала имеет очень изменчивый вид: неровная поверхность, покрытая пятнами и чертами, по большей части матовая. В сыром состоянии покрыта корочками, образовавшимися вследствие выветривания. Смола может быть самых разнообразных цветов, кроме голубого. Излом раковистый, с жирным блеском. Обращающиеся в торговле сорта различают по величине, цвету, по степени чистоты, подобно как и сорта занзибарского копала.

4. Манильский копал. Настоящий манильский копал добывается из растения *Dampiera orientalis*, очень богатого смолой, хотя следует сказать, что под этим названием продают все индийские копалы, ничего общего с настоящим манильским не имеющие. Поверхность копала, после очистки выветрившегося слоя, бывает цвета от белого, слабозеленого до коричневого. Никакой другой сорт копала не обладает такими изменчивыми физическими и химическими свойствами, а равно и внешними видами, как манильский. В продаже различают твердый и мягкий копалы. Первые растворимы в алкоголе лишь частью, вторые же растворяются сплошь или почти сплошь.

Борнео (Понтианах) копалы сходны с светлыми твердыми сортами манильских копалов, сингапурские сходны с полутвердыми. И те, и другие часто называют манильскими.

Следует упомянуть еще об очень мягких южно-американских копалах: Нупенаа, бразильском и о сделавшимся известным только в последнее время явском копале.

По степени твердости по Визнеру копалы располагаются в следующем нисходящем порядке. Твердые копалы: занзибар, линди, мозамбик, сиерра-леоне, бенгуела, камерун, конго. Первые три тверже каменной соли, последние ей почти равны. Менее твердыми, чем каменная соль, являются полутвердые копалы: твердый манильский, белый ангола, каури.

Мягкие копалы: сиерра-леоне (плохие сорта), мягкий манильский, (Нупенаа, Java). Ценность копала основывается на его твердости, на степени чистоты, на количестве остающихся неразстворенными при растворении в растворителях веществ (подходящим является смесь амилового спирта и ацетона 1:1).

Относительно химического состава см. таблицу на стр. 93.

Испытание: Растворимость и проч. константы см. стр. 94 и см. Принимаются во внимание внешний вид, запах. Для оценки этих качеств, практичеки новых, именно эти данные гораздо важнее, чем определенные различные константы.

Применение. Большая часть копалов идет для производства лаковых лаков, манильский же и для спиртовых лаков. Каури в очень большом количестве употребляется при производстве линолеума. Прозрачные куски твердого копала применяют, как суррогат янтара (отличае от янтара см. ниже).

Янтарь. Янтарь представляет из себя ископаемую смолу умерших хвойных деревьев (*Pinus succinifera*). Место добычи — берега Балтийского моря, по преимуществу в восточной Пруссии. Менее значительные места находятся в силезских и альзасских отложениях бурого угля. По исследованиям Гильса американский янтарь одинаков с прусским, сицилийский же, испанский и румынский ему значительно уступают.

Добыча янтара с 1899 года является прусской государственной монополией ¹⁾. Добычу производят при помощи вылавливания сетями водорослей или просеиванием морского песка (морской янтарь), или же обработкою соответствующих горных пород (земляной янтарь).

В торговле янтарь расценивают по величине, цвету и вообще внешнему виду (например, большие куски или мелочь, блестящий, прозрачный или матовый, кораллы и т. д.). Плохие, загрязненные остатками животных и растений, сорта, называются черным лаковым янтарем, так как из них выделяют темные сорта лака и олифы. Относительно прессованного янтара смотри „испытание“. Цвет янтара разнообразен: от светложелтого до темноворичневого. Твердость между известковым шпатом и гипсом.

Химический состав. Янтарь представляет собою смесь, состоящую из эфира янтарной кислоты $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ с сукцинорезинином ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ON}$?) из вероятно двухосновной кислоты (сукцино-абетиновой) ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON COOH}$?) и ее эфира с борнеолом. В янтаре всегда содержится S (0,3—0,4%), так что при нагревании его в пробирке свинцовая бумажка чернеет (выделяется H_2S). Этой реакцией пользуются для распознавания янтара от копала.

Испытание. Относительно растворимости и других чисел см. стр. 92 и 93. Янтарь нередко фальсифицируется канифолью, присутствие которой можно обнаружить, пользуясь реакцией Шторха-Моравского (см. стр. 35), или определением кислотного числа (оно увеличивается). Присутствие

¹⁾ Продажа производится в управлении промыслов, в Кенигсберге.

конца можно определить, нагревая пробу с камбутовым маслом при охлаждении (в присутствии кипящего при 50° бензина) возмущается осадок. Примеси стекла, целлюлозы, искусственных смол узнаются сжиганием пробы.

Так как кружные куски янтара встречаются сравнительно редко, то стали путем прессования в гидравлическом прессе готовить из мелких кусочков, из отбросов прессованный янтарь. Последний можно легко отличить от натурального янтара при рассматривании под микроскопом, а именно: в настоящем янтаре видны пузырьки воздуха круглой или овальной формы, в прессованном же они имеют неправильную форму.

Применение. Янтарь применяют для выделения различных украшений, художественных изделий всякого рода, а также и для приготовления лаков. (Для последней цели идет около 75% от ежегодной добычи янтара, определяющейся в 400.000 килограмм). Перед употреблением янтара для лаковарения его подвергают сухой перегонке до потери в весе 30 — 60%; см. стр. 65.

Канифоль. Этот род смолы, имеющей огромное разнообразное применение в технике благодаря дешевизне, называемый просто „смолою“, в сущности и не представляет собою настоящей смолы, а является продуктом известной переработки ее. Канифоль получают из живицы, отгоняя из нее водяным паром скипидар и сплавляя кристаллический остаток до аморфного состояния.

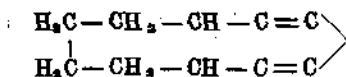
В зависимости от степени чистоты живицы, от способа перегонки и т. д., канифоль получается различных цветов и прозрачности, начиная от бледножелтого цвета и кончая темнокоричневым, даже черным, начиная с прозрачного, как стекло, вида и кончая совершенно непрозрачной массой.

Сорта господствующей на всемирном рынке американской канифоли обозначаются буквами, например, лучший сорт, W. W. (water-white), w. g. (window glass), затем буквами N (бледно-желтая), M (желтая), K (светложелтая) и т. д. до буквы t (темнокоричневая). Недавно появилась марка XV, являющаяся промежуточными продуктами между марками G. и F.

Химический состав. В главной массе канифоль представляет собою смесь смоляных кислот²⁾. Попытки уяснить состав канифоли, точно установить формулы соединений, входящих в ее состав, принадлежат к числу интереснейших и мастерски разработанных глав химии смол; здесь мы можем привести лишь краткие сведения. Прежде принималось, что американская и французская канифоль различаются по содержащимся

²⁾ Кроме того, содержатся: большее или меньшее количество необыкновенных веществ, имеющих характер резенов, и очень немного эфирного масла.

в них смоляным кислотам, а именно: в американской содержится абетиновая (или сильвиновая) кислота, а в французской — пимаровая. Теперь этот взгляд опровергнут, хотя в американской содержится действительно больше абетиновой кислоты. Абетиновая кислота, полученная из канифоли обработкой слабым спиртом, хорошо кристаллизующаяся, по исследованию Чирха оказалась смесью, состоящей по меньшей мере из трех изомерных кислот; α и β кислоты можно отделить от γ кислоты, растворив канифоль в эфире и обработав выбалтыванием разбавленным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; α и β кислоты при этом растворяются, а γ нет (она растворима в Na_2CO_3). α и β кислоты можно разделить, обрабатывая их спиртовым раствором азотнокислого свинца (свинцовая соль α -кислоты осаждается, а β -кислоты остается в растворе). Формула этих трех кислот $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ или $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$. Температура плавления изменчива: после повторной кристаллизации она достигает 161° . Формула с 20 C теперь считается более вероятной. Так как при обработке канифоли восстанавливающими веществами неоднократно получали ретен (см. стр. 9), то предполагалась связь между ними абетиновой кислотой. Далее, согласно новейшим исследованиям можно принять, что абетиновая кислота имеет две двойные связи, алкилическая, что содержит в гексагидрабензольном кольце изопропиловую группу и карбоксильную группу у четвертого C. 10 углеродных атомов расположены следующим образом:



В остальных деталях конституции еще много неточного.

Пимаровая кислота имеет формулу $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$, т. е. она изомерна гомологу абетиновой кислоты. Гомологичность принимают Esterfield и Bagley, которые рассматривают пимаровую кислоту, как дезагидрометилдизопропилфенантренкарбоновую кислоту, а абетиновую, как соответствующее монометильное производное. Изомеризацию же допускают Фармон, Вестерберг и Чирх.

Абетиновая кислота, в противоположность пимаровой, очень нестойка и служит причиной окисления канифоли. Если канифоль растереть в порошок и оставить лежать на воздухе, то она темнеет, и температура плавления ее повышается; увеличивается также и нерастворимая в спирту часть. По Фармону это явление подобно самоокислению высыхающих масел; здесь образуются органические перекиси, переходящие в кислоты, и другие, частью индифферентные соединения.

Однако, по Чирху, рядом с окислением, играют роль и другие реакции, а именно: перегруппировка и полимеризация. Процесс вообще еще не вполне разъяснен, хотя и наше техническое применение в уплотнении (повышение температуры плавления) смолы.

Испытание: Относительно растворимости и проч. см. стр. 94, 96. Характерна реакция Шторха-Моравского, служащая для качественного определения канифоли во многих смолах: растворяют очень небольшое количество смолы (лучше всего брать 1-2 капли раствора смолы в бензине) в уксусном ангидриде и прибавляют несколько капель H_2SO_4 . (уд. в. = 1,6 — 1,8), — получается интенсивное фиолетовое окрашивание.

Применяют также образование характерной аммонийной соли, которая получается, если к раствору канифоли в бензине прибавить немного капель NH_3 : весь раствор застывает в виде желатины.

Применение канифоли, как таковой, так и в виде ее солей разнообразно. Непосредственно ее употребляют для приготовления типографской краски (в смеси с минеральным маслом, каменно-угольной смолой и т. д.), для приготовления клея, при пайке металлов, для осмола пивных бочек и чанов, для изготовления пластирей и т. д. Гораздо важнее применение солей канифоли (резинаты). Так, натриева соль, которую можно приготовить растворением канифоли в растворах NaOH или Na_2CO_3 при нагревании, и которая, подобно солям жирных кислот, может отсаливаться, входит в состав многих сортов мыла (как, например, в известное английское мыло Sunlightseife). Затем в смеси с различными животными и растительными клейкими веществами натриевая соль канифоли употребляется для приготовления клея. Но больше всего эта соль идет для проклейки бумаги при ее изготовлении (в Германии для этой цели расходуются около 25% от всего количества обращающейся на рынке канифоли).

Большую роль играют кальциева и некоторые другие металлические соли канифоли в приготовлении лаков и олиф. Кальциева соль, известная под названием „уплотненной или сгущенной смолы“, получается нагреванием гашеной извести в расплавленной канифоли при 180 — 200°.

Извести в этом случае берут меньше 8% от веса канифоли, так, что не вся кислота смолы переходит в соль. При больших количествах извести плав свертывается. Для уплотнения канифоли пользуются также и Zn , в количестве около 3%, если же одновременно употребить известь, то общее количество может быть доведено до 5%. Температура плавления уплотненной смолы, смотря по содержанию оснований, лежит в пределах 120 — 170°. Такую сгущенную смолу употребляют, как суррогат конала при приготовлении масляных лаков (см. стр. 67).

Из других солей канифоли наибольшее значение имеют свинцовый, марганцовый и кобальтовый резинаты. Их готовят плавлением канифоли с окислами, гидроокислами, карбонатами или ацетатами металлов, или же получают осаждением нейтрального раствора натриевой соли канифоли металлическими солями. Эти резинаты служат при приготовлении лаков и олиф, как сиккативы (см. стр. 58). Резинат меди прибавляют к краске, служащей для окраски подводной части судов, для предохранения от отложений улиток, водорослей на бортах судна.

Так как канифоль, вследствие содержания в ней кислот, даст соли с металлами, то она точно так же может образовывать эфиры с органическими веществами, заключающими в себе гидроксильную группу, например, с глицерином, фенолами и проч.

Эфиры получают при нагревании до высокой температуры, смотря по веществу, в открытом котле, в автоклаве или в вакууме. При перегонке в вакууме могут быть отогнаны летучие вещества, так что в результате получаются более твердые продукты. Подобных же результатов можно достигнуть экстрагированием слабым спиртом. Эти эфиры, отличающиеся очень трудным обмыливанием, применяются так же, как и уплотненные смолы, но имеют перед последними большое преимущество в том, что они прекрасно противостоят влияниям атмосферы. На рынке под названием этих эфиров часто продают уплотненную известную смолу.

Кроме описанного, канифоль применяют, как исходный продукт для приготовления смоляного масла.

Смоляное масло готовят перегонкою канифоли на голом огне или при помощи перегретого пара. Перегонку часто ведут смешанную таким образом, что сначала отгоняют перегретым паром, а затем нагревают голым огнем. Применяют также и перегонку в вакууме.

При сухой перегонке сначала выделяют газообразные продукты, которые собирают в газометр и употребляют для целей освещения. Затем идет кислая вода, из которой можно получить уксусную кислоту и первую, легкую фракцию масла „пинолин“ (называют также смоляным спиртом). Это летучее масло уд. веса 0,9—0,93 (очищенное около 0,88), с температурой кипения 120—200° и температурой воспламенения 30—40°. Его употребляют, как масло для чистки металлов, как растворитель и разжижающее вещество для воска и мастики для натирки полов, для приготовления крема для обуви, для типографской краски; в смеси с канифолью, легкое масло служит суррогатом венецианского терпентина. Очищенный пинолин называют камфином.

Вслед за пинолином начинают перегоняться, так называемые, светлые масла (начинают кипеть при 200—225°, уд. вес 0,95—0,99), затем идут голубые и зеленые масла (закипают при 300—350°, уд. вес 0,96—1,01). Название масла получили от цвета флуоресценции в их сыром состоянии. Светлые легкие масла называют также Koshöle, Pechöle, тяжелые — красными маслами. Вообще названия эти очень изменчивы и зависят и от исходных продуктов, и от способов перегонки.

Сырые смоляные масла подвергают очистке кислотами (конц. H_2SO_4 , HNO_3), а также щелочами, едкой известью, окисляющими веществами, продуванием воздуха через нагретые с щелочами масла и т. д.

Для осветления применяют фильтрование, например, через гипс. Употребляют и двукратную перегонку.

Химический состав. Смоляные масла в главной своей массе представляют углеводороды терпенового ряда и гидрированные ретенн. Так, в них были обнаружены: дитерпентилен $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (особенно в легких маслах), дицеден $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ и дитерпентил $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ (оба в тяжелых маслах). Наряду с этими веществами в масле находятся неразложившиеся смоляные кислоты (обнаружены были абиетиновая и пимаровая кислоты), а также фенолообразные соединения.

Испытание. Смоляное масло дает схожую с канифолью реакцию Шторха-Моравского (см. стр. 35), а с SnCl_4 фиолетовое окрашивание. Присутствие масла в смесях можно определять этими реакциями, а также по высокому показателю преломления (1,525—1,59, чаще же менее 1,55); $[\alpha]_D = +30$ до $+60^\circ$, без кислот меньше.

Кислотное число и число омыливания: от 0 почти до 100, водное число 40—50

Фальсификация минеральным маслом может быть обнаружена пробой Финкенера: масло растворяют в 10—11 кратном объеме смеси 1 части спирта (91 вес %) и 1 части хлороформа; минеральное масло при этом выделяется. С эфиром все смоляные масла смешиваются во всех отношениях, многие с петролейным эфиром, ацетоном, уксусной кислотой и хлороформом. 96%-ный спирт растворяет смоляное масло в количестве $\frac{1}{10}$ части своего объема.

Применение. Смоляные масла, содержащие кислоты, омыливают щелочами или известковым молоком, причем заключающиеся в них необмыливающиеся вещества получают в виде эмульсии. Эту смесь в соединении с минеральным маслом или животными жирами употребляют для смазывания вагонных осей. Богатые кислотами смоляные масла дают тягучие соединения с известью, употребляемые, как клей.

Лишенные кислот светлые смоляные масла (содержание кислот должно быть менее 0,2%, считая на SO_2) употребляют, как смазочные масла (турбинное масло) для смазки осей, темные для приготовления смазок для вагонных бус и для смазывания канатов. Содержащие много кислот масла легко окисляются, а некоторые из них, в течение нескольких дней совершенно высыхающие, могут быть путем кипячения с сиккативами или продуванием воздуха превращены в продукты, сходные с олифой.

Следует еще упомянуть о так называемом галипоте (Scharr-harz). Он представляет собою вытекший от случайных повреждений и затвердевший на коре сосен бальзам. Обычно галипот непрозрачен, темножелтого или коричневого цвета, содержит в себе воду, кусочки коры и дерева. В отношении химического состава, он является, главным образом, смесью соляных кислот и их производных и очень небольших количеств эфирных масел. Очищенный сходен с канифолью, но содержит больше эфиров кислот, необмыливаемых веществ, а также и воду.

Свойства галипота настолько различны, что дать какие-либо определенные константы для него затруднительно. В некоторых особенно чистых сортах были найдены: кислотное число $= 145-160$, число обмыливания (горячего) $= 155-190$; число разницы $= 10-30$. В новейшее время обнаружены отклонения от приведенных цифр, а именно: числа кислотности и обмыливания найдены более низкими.

Галипот во время минувшей войны сыграл большую роль, как суррогат американской канифоли, хотя эта смола соответствует ее плохим сортам; большое содержание в галипоте необмыливаемых веществ служит препятствием к употреблению его для многих целей.

Другим суррогатом канифоли военного времени явилась смола, получающаяся экстрагированием различными растворителями или обработкою щелочами измельченных пней и стружек хвойных деревьев. После отгонки растворителя или усреднения кислотами щелочей, получалась смола, богатая оксикислотами, мало пригодная для мыловарения, так как оксисмоляные кислоты, подобно жировым оксикислотам, трудно отсаливаются. В общем же этот продукт оказался лучше галипота.

г) Резиновые смолы.

Гваяковая смола является единственным представителем этого класса смол; она добывается (как физиологический продукт) из сердцевины растения *Guaiaacum officinalis* из сем. *Zygophyllee*. Для ее получения древесину (содержащую 25% смолы) измельчают и вытапливают смолу при помощи нагревания. Реже смолу добывают вывариванием древесины с водою.

Различают два сорта смолы: лучшая „in lacrimis“ и худшая „in massa“; первая встречается реже. В настоящее время сорта

смолы делят на очищенную (*alcoholo depuratum*) и сырую (*naturale*). Смола цвета от темнозеленого до чернокоричневого обладает блестящим раковистым изломом. Сырая смола заключает в себе много примесей грязи и древесины, количество которых, однако, не должно превышать 10%.

Химический состав. Чистая смола состоит по меньшей мере из четырех кислотного характера резинолов: гваяковая смоляная кислота ¹⁾, которая выделяется из спиртового раствора прибавлением избытка КОН в виде калийной соли. Главную же часть, по исследованиям Рихтера, составляют переходящие из эфирного раствора в разбавленный раствор КОН соединения: а гваяковые кислоты $C_{21}H_{26}O_6$ и $C_{21}H_{24}(O_6?)O_6$. Последняя, главным образом, и дает характерную реакцию на гваяковую смолу, а именно, гваяковая смола, взятая в алкогольном растворе, при действии окислителей окрашивается в чудный зеленоголубой или синий цвет. Этой реакцией пользуются, например, для открытия крови в кровавых пятнах, в испражнениях и т. д.

Кроме этого, в смоле находятся переходящие в содовый раствор из эфирной вытяжки соединения „гваяковая желтая“ ($C_{20}H_{20}(O_6?)O_7$) и нерастворимая в эфире гваяциновая кислота [$C_{21}H_{19}O_4(OH)_3$].

Затем в смоле были найдены ничтожные количества эфирного масла к ванилива.

Испытание. Относительно растворимости и проч. см. стр. 94 и 98. Сильное окрашивание раствора с хлорным железом.

Гваяковая смола нередко фальсифицируется особенно канифолью, которая может быть обнаружена по увеличению числа кислотности и растворимости в петролейном эфире (чистая смола растворяется в количестве не более 10%).

Гваяковая смола, помимо реактива, используется при лечении туберкулеза, хотя теперь для этой цели стали употреблять преимущественно гваякол. Прежде ею пользовались при лечении сифилиса.

д) Алифаторезины.

Алифаторезинами Чирх называет такие смолы, в которых, в противоположность другим смолам, главной составною частью являются алифатические соединения. Единственным представителем

¹⁾ Согласно новым работам Шретера, Лихтенштадта и Иринеу гваяковая смоляная кислота представляет смесь по меньшей мере двух кислот $C_{20}H_{26}O_4$ и $C_{20}H_{24}O_4$, из которых одна весьма вероятно есть 1,4-дигваяция 1, 2, 3-диметилбутан, а вторая соответствующий диметил Δ' бутен.

этих смол является несомненно очень важная смола гуммилак или шеллак.

Вследствие укола лаковой ши (Coccus laccæ) из молодых побегов различных экзотических растений (например, *Aleuritis laccifera*, *Ficus religiosa*, *Butea frondosa* и др.), шеллак вытекает в виде смолообразной темной массы. По новейшим исследованиям смола является секретом животного происхождения. Застывшую смолу обламывают вместе с остатками растения и животных, и в таком виде она поступает на рынок под названием штоклака. Измельченная и по возможности освобожденная от частей древесины носит название зернистого лака (*Körnerlack*). Оба сорта вместе с 70—85% смолы содержат воду, дерево, песок, остатки насекомых и особое воскообразное вещество (т. плавл. 75—76°, кислотное число 22—24,5, число обмыливания 79—85; главным образом, мирциловый и цериловый спирты как в свободном состоянии, так и в связанном с мелиссиновой, церотиновой, оленновой и пальмитиновой кислотами). Затем содержится красное растворимое в воде красящее вещество, которое по Чирху имеет формулу $C_{15}H_{10}O + H_2O$ и вероятно должно считаться полиоксиметалантрахином (Чирх его назвал эритролаццином).

Обработкою теплой водою большая часть красящего вещества штоклака извлекается ¹⁾, а затем его очищают плавлением и фильтрованием, а чаще поступают следующим образом: освобожденный от красящего вещества штоклак накладывают в колбасообразные мешки из бумажной материи, концы мешков завязывают и вешают над огнем, все время раскачивая эти колбасы, пока смола не начнет расплавляться. Тогда концы колбас начинают крутить в разные стороны и расплавленный лак вытекает через ткань; его намазывают на небольшие листы или на глиняные цилиндры. Как при описанной примитивной, и при машинной переработке штоклака для облегчения плавления прибавляют к нему 2—3% канифоли. При приготовлении некоторых сортов шеллака (см. ниже) к нему прибавляют для получения яркой окраски 2% аурипигмента.

Очищенный, более или менее освобожденный от красящего вещества продукт называют шеллаком. По форме различают, главным образом, зернистый и таблеточный шеллак; реже встречаются стре-

¹⁾ Красящее вещество (под названием *Lac dye*) прежде играло роль в крашении шелка.

лочный, в виде комьев, пирожных, нитеводный и т. д. По цвету различают: очень светлый, светлый, средний, оранжевый, коричневый, рубиновый или по английскому обозначению „Lemon“ H. G. (high grade of orange, не содержащий или малосодержащий аурипигмент), M. G. (medium grade of orange, достаточно светлый, но уже с прибавкою аурипигмента), T. N. (truly nature довольно темный) и т. д.

Так как для многих целей окраска даже светлых сортов шеллака мешает его употреблению, то шеллак отбеливается.

Из многочисленных способов наиболее пригодным является отбеливание хлором: 5 ч. шеллака растворяют в 12 ч. 15-ти процентного раствора соды, в растворе прибавляют раствор 5 ч. хлорной извести с соответственным, для образования хлорноватистой кислотой соли, количеством соды. После этого прибавляют слабый HCl до начала выпадения осадка. После стояния в покое, когда произойдет отбеливание шеллака, избытком кислот осаждают шеллак, фильтруют, промывают, размягчают в теплой воде и формируют в „буколки“ или „ленточки“. Обработкою сернистой кислотой шеллак уплотняют с поверхности с целью сделать его менее чувствительным к действию света.

Отбеленный шеллак в свежем состоянии содержит до 30% воды и некоторое количество хлора. Следует заметить, что с течением времени уменьшается и пригодность шеллака для приготовления из него лака. Тщательной отмывкою кислоты и сохранением шеллака под водою можно ослабить указанный процесс ²⁾.

Все сорта шеллака растворяются в щелочах, NH_3 , в углекислых щелочах и в солях борной кислоты, чем шеллак отличается от других смол. Содержащийся в шеллаке воск при этом не растворяется, так что может быть удален из него фильтрацией (если шеллак отбеливают, то воск удаляется при осаждении прозрачного пробеленного шеллака). Относительно растворимости и других чисел см. стр. 94 и 98.

Химический состав. Главную составную часть шеллака представляют эфир одной жировой кислоты с смоляным алкоголем с до сих пор точно невыясненным составом (таннолом). При обмыливании эфира была получена кислота состава $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{COOH}$ (алеитриновая, с точкою плавления 101.5), которая при окислении дает азелаиновую кислоту $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ и вероятно масляную кислоту $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH})$, потому Чирх считает возможным рассматривать алеитринную кислоту, как диоксисадециловую: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$.

²⁾ В начале процесса размягчением шеллака в эфире или в смеси эфира с ацетоном можно сделать шеллак опять растворимым, но только именно в начале процесса.

Испытание. Шеллак часто фальсифицируется, особенно канифолью. Большая примесь канифоли может быть обнаружена неполной растворимостью пробы в 3% растворе буры, а также повышением кислотного числа и понижением числа разницы (см. таблицу на стр. 98). Небольшую же примесь можно открыть по Гольде нагреванием небольшого количества шеллака с малым количеством уксусного ангидрида, последующим фильтрованием и прибавкою к охлажденному фильтрату капли H_2SO_4 уд. веса 1,7—1,8. В присутствии канифоли получается красивое фиолетовое окрашивание (см. также стр. 35). По Вольфу можно поступить также следующим образом: растворить немного шеллака в 1—2 куб. сант. спирта в пробирке, прибавить к раствору такое же количество бензина, взболтать и прилить 8—10 кратное количество воды. Затем трехкратным наклонением пробирки смешать ее содержимое и затем слить прозрачный слой бензина.

В случае присутствия в пробе более 2% канифоли (которое можно считать допустимым), бензин окрашивается по прибавлении нескольких капель 3-процентного раствора уксусномедной соли в красивый зеленый цвет скарда (вследствие образования медной соли абиетиновой кислоты¹⁾).

Шеллак неоднократно пытались заменить другими веществами, как, например, манильским копалом, после его обработки различными химическими агентами или примешиванием к нему воска, жиров и т. д., с целью придания свойственной шеллаку эластичности. Пробовали заменить шеллак искусственными смолами, напр., формолитами (см. стр. 54). Хотя в некоторых случаях, например, для целей электротехнических, против подобных суррогатов нельзя ничего иметь, но вообще-то шеллак, принимая во внимание его твердость, эластичность, растворимость в спирте и щелочах, трудно чем либо заменить.

Применение шеллака настолько разнообразно и разносторонне, что здесь мы можем лишь перечислить предметы или производства, в которых шеллак является необходимым: политура, спиртовые лаки, шапочновальное производство, травление дерева, аппретура кожи, производства сургуча и клея (особенно для стекла, фарфора, целлулоида), при производстве фейерверка, в производстве граммофонных пластинок (вместе с тяжелым шпатом, глиною, сажей и волокнистыми материалами, как, например, шерстяными отбросами), для электротехнических надобностей (изолирующий материал, шеллаковая бумага, пропитка индукционных катушек, покрытие металлических частей в измерительных приборах). Воск шеллака упо-

¹⁾ Количественное определение канифоли лучше всего производить по Langmuir'у (Journ. soc. chem. Ind. Bd. 30 Nr. 13) или по Wolff'у (Farbenatg 1910 Nr. 111).

требляют для приготовления крема для обуви, смолки для башмачников и седельщиков. Шеллаковый воск часто фальсифицируют, особенно канифолью, парафином, горным воском и т. д.

е) Глюкорезины.

Ялаппекая смола (Jalapre). Эта смола, применявшаяся прежде во врачевании, получается при помощи экстрагирования спиртом клубнеобразных корней, произрастающего по преимуществу в Мексике растения *Convolvulaceae Convolvulus jalappa* (Promoea riga). Корни, весящие 5-10 килограмм, содержат смолу в количестве 8—10% (редко до 15%). Смола имеет вид грязноворичневой массы, просвечивающей по краям, с неприятным жгучим вкусом.

В смоле, употреблявшейся ранее, как рвотное, в качестве действующего агента, находится конвольвулин, глюкозид, который при гидролизе минеральными кислотами распадается на декстрозу, метилэтилгуксую кислоту и α -метилоксимасляную кислоту (в других видах *Convolvulaceae* были найдены сходные глюкозиды с жировыми кислотами и оксикислотами).

Испытание. Характерно для смолы то, что после растворения ее в 5—6 кратном количестве раствора NH_3 (уд. в. 0.96) или в щелочах, при подкислении кислотами, она не выделяется из раствора. Этим свойством пользуются для определения чистоты смолы; принимаются во внимание также данные относительно растворимости и проч. (см. стр. 94 и 98).

Немецкая фармакопея требует, чтобы эфирный экстракт смолы, полученный растиранием 2 грамм смолы с 20 гр. воды и извлеченный не более как 10-ю процентами эфира, не давал на бумаге с FeCl_3 голубого окрашивания.

Применение. Прежде, как лечебное средство. В настоящее же время эта смола, равно как и другие сходные с ней по составу и растворимости, почти не имеют применения.

Скаммоний. Эта смола добывается экстрагированием спиртом корней растения *Convolvulaceae Convolvulus Scammonia*, произрастающего в Малой Азии. Вид ее зеленовато-коричневый, матовый.

В. Гумми-смолы.

Смолы этого класса характеризуются большим содержанием растворимых в воде гуммиобразных веществ. При растирании смол с водой, она дает млекообразную жидкость, в которой смоляные частицы эмульсированы в растворе гумми. Экстрагированием алкоголем удается в большинстве случаев смолистые вещества отделить от гумми. Все гумми-смолы заключают в себе азот; содержащее его вещество нельзя сполна отделить от гумми. Так как при сухой перегонке получается пиррол (окрашивание

увлажненных сосновых обилок парами нагреваемой в трубке смолы в красный цвет), то нельзя не предполагать, что здесь мы имеем дело с веществом белкового происхождения.

Смола аммониакум. Из стеблей и листовых стержней растений *Umbellifere Dogema ammoniacum*, *Ferula tingitana* выступает млечный сок (возможно, что от укусов насекомых). Сок затвердевает в капли и последние собирают. Получаются куски смолы величиною с горошину или в лесной орех, на холоду хрупкие, при нагревании мягкие. Запах смолы неприятный, напоминающий запах жженой кости. В свежем изломе цвет смолы сначала молочнобелый, затем переходящий в желтый и коричневый оттенки.

Химический состав. Главные составные части следующие:

1. Гумми (12—25%), по своим свойствам напоминающие гумми-арабию, т. е. при гидролизе дающие галактозу, маннозу и арабинозу.

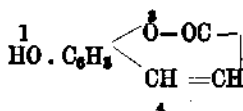
2. Смола (60—70%), состоящая в большей части из эфира салicyловой кислоты с резинотанолом (аммонийным?) $C_{12}H_{20}O_2$. Таннол, при окислении HNO_3 , дает динитрорезорцин. С бромистым щелочным раствором (3,0 NaOH; 2,0 Br, 100H₂O) получается вишнево-красное или красновато-фиолетовое окрашивание (что дает и смола).

Испытание. 1) 1 гр. смолы + 10 гр. воды + несколько капель FeCl дает фиолетовое окрашивание. 2). Определение на присутствие гальбанума (см. ниже), которого не должно заключаться в чистой смоле. 3). Спиртовой экстракт не должен извлекать более 40% вещества. 4). Зола не должно быть более 7,5%. Относительности растворимости и др. констант см. стр. 102.

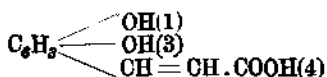
Применение. Смола находит применение при приготовлении пластырей, для лечения опухолей, чирьев, ревматизма, как внутреннее средство для отделения мокроты и как возбуждающее.

Гальбанум. Эта смола, сходная с предыдущей, получается из произрастающего в Персии растения из сем. *Ferulaceae* (*Ferula galbaniflua*). На рынке эту смолу продают в виде „слеа“ и „в массе“. Последний сорт содержит в себе больше маслянистых веществ, но он является более загруженным. Цвет: серый и серо-зеленый, с белым изломом. Запах ароматичный, вкус горький, жгучий.

Химический состав. Если смолу прокипятить с HCl и затем усреднить NH_3 , то фильтрат дает красивую флуоресценцию вследствие присутствия умбелиферрона:



соответствующего кислоте:



Это вещество в смоле в небольшом количестве находится в свободном состоянии, в большем же (20% смолы) в виде эфира с резинотаннином, идентичным или изомерным с амкорезинотаннином¹⁾. Кроме этих веществ в смоле находятся: изменчивые количества гумми (15—25%), 5—10% эфирных масел (уд. вес при 14°=0,91—0,93, правовращающие, заключающие в себе много кадицена $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ и меньшие количества кипящего при 160—170° терпена $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$).

Испытание (по немецкой фармакопее): реакция на умбеллиферен (см. выше); золы не более 10%; в горячем спирте должны растворяться не менее 50%.

Для определения степени чистоты пользуются константами, приведенными на стр. 102, а также и количеством едкой щелочи, которое идет на усреднение летучих кислот, а именно: 0,5 гр. смолы отгоняют водяным паром до тех пор, пока в приемник (снабженный 40 куб. сант. p/a KOH) не перегонится 500 куб. сант.; тогда оттитровывают p/a H_2SO_4 (с фенолфталеином). Количество щелочи, пошедшее на связывание летучих кислот, на 1 гр. смолы должно равняться 75—115 миллиграмм.

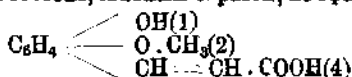
Применение. Главным образом, для лечебных целей, как рассасывающее, антикатаральное и употребляемое при менструальных средствах.

Сходная с гальбанумом смола „Sagaré“ также содержит умбеллиферон.

Асая=Asa foetida (вонючая смола, чортова [дрянь]). Получается при повреждении корней растущего в Персии растения Ferula Narthex в виде млечного сока, быстро затвердевающего. Сорта различают, как и другие: в виде „слез“ и „массы“. Последний сорт, содержащий больше эфирных масел, в фармациях предпочитают. Окраска: фиолетовая и коричневая; запах: чесночный; вкус: резкий, жгучий.

Химический состав. Асая отличается большим количеством золы, содержание которой, при применении его для фармацевтических целей, не должно быть более 1 %. Гумми содержится 25 и более %, затем в нем имеются 4—8% неприятно пахнущего эфирного масла, содержащего серу (уд. вес при 15°=0,97—0,98, вращает влево, содержит 6—8% терпена (пинена?), 20% масла ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)₂ и 20—45% дисульфидов $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$ или $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{S}_2$ и др. дисульфидов).

Собственно смола состоит, главным образом, из эфира феруловой кислоты:



¹⁾ При окислении азотной к-той из смолы образуются камфорная оксинириновая и павелевая кислоты.

с (аза-) резинотаннолом $C_{24}H_{32}O_4.OH$. Эфир этот не растворяется в обыкновенном эфире, в котором растворяется сама смола. И кислота, и спирт, входящие в состав упомянутого эфира, находятся в смоле частью и в свободном состоянии.

Испытание. Данвия о растворимости и проч. см. стр. 102.

Смола (см. выше) растворяется в кипящем спирте в количестве более 50%.

Применение. Исключительно для лечебных целей: для приготовления пластырей, как успокоительное при истерии, как останавливающее катаральные процессы при легочных болезнях.

К этому классу относится теперь исчезнувшая с рынка смола умбеллифера-опоноакс (из *Chironium Oporopach*), которая, как и асан, представляет собою эфир феруловой кислоты с (опо)-резинотаннолом формулы $C_{12}H_{12}O_2.OH$.

Опоноакс, представляющий собою смолу бальзамического дендроната (*B. Katal* или *erythraeum*), не имеет ничего общего с упомянутым выше умбеллифером-опоноаксом. Смола обращается в торговле в виде коричневатых с белыми пятнами кусков или в виде светлых, склеенных друг с другом „слез“. Вкус смолы горький, очень жгучий, запах ароматный. Смола также не имеет ничего общего с известными духами „опоноакс“, хотя и ее применяют в парфюмерии, правда в незначительных количествах.

Химический состав. Смола содержит в себе 6—8% эфирного масла (кипящего между 200 и 300°), до 70% гумми и около 20% смолистых веществ. Последние состоят из растворимого в петролейном эфире (α -Ралах) резена $C_{22}H_{34}O_4$ и из нерастворимого в петролейном, но растворяющегося в обыкновенном эфире (β -Ралах) резена $C_{22}H_{32}O_5$, а также из растворимого в NH_3 (Рала), резинотаннола $C_{24}H_{30}O_6$, дающего с хлорным железом темнозеленое окрашивание.

При сухой перегонке смолы, или при перегонке с перегретым паром, образуется хиронол, кристаллизующийся в виде бесцветных игл из смеси спирта с эфиром, с точкою плавления 176°. Он растворяется в конде H_2SO_4 , давая желтокрасную окраску с зеленой флуоресценцией. Хиронал вероятно представляет гомолог фито или холестерина ($C_{26}H_{46}O$).

Испытание смолы производится определением „чисел“, правда сказать, очень шатких (По Дитериху для определения чисел кислотности и обмыливания сначала нагревают с водою, а затем с прибавлением спирта, для более равномерного действия KOH на смолу). Число кислотности 10—20, обмыливания 95—150, разницы 80—125).

Мирра (*Gummi resina Myrrha*).

Мирра бывает двух сортов: *Heetabol-Myrrhe* и *Bisabol-Myrrhe*. Первая лечебная. Чирх говорит, что точно назвать растение, из которого добывается мирра, нельзя, но вероятно оно принадлежит

к произрастающим в северной Африке представителям рода *Commiphora*.

Химический состав. Если исключить содержащуюся до 47% волю и посторонние примеси, то *Heegabol-мирра* состоит из 60% гумми, из смоляных веществ и эфирного масла. Смоляные вещества могут быть отделены друг от друга растворением в спирте и осаждением эфиром. Из растворимой части путем обработки 1% раствором КОН получается смесь α -миррола (осаждается уксуснокислым свинцом, формула $C_{17}H_{24}O_2$, при 158° размягчается, а при 165° плавится) и β -миррола (не осаждается уксуснокислой солью, $C_{20}H_{28}O_2$, размягчается при 116°, плавится при 124°). Обоих веществ в смоле содержится 6—7%; главную растворимую часть смолы представляет резен (15—18% препарата): $C_{20}H_{30}O_4$, размягчающийся при 98° и плавящийся при 104°. Осаждаемая эфиром часть состоит из двух резинолов (или резиноловых кислот?) α - и β -мирролов; первый $C_{20}H_{30}O_4$, плавится при 207—220°, осаждается уксуснокислым свинцом, второй не осаждается, $C_{20}H_{28}O_4$, плавится при 205—213°; оба растворимы в слабом КОН, алкоголе, уксусной кислоте и в хлороформе, α — нерастворим в CS_2 , а β — растворим.

Мирролы, а частью и резен обуславливают цветовую реакцию мирры (см. ниже).

Эфирное масло (6—7% препарата) имеет уд. вес 0.99—1.01, вращает влево; главная фракция, $C_{20}H_{30}O$ кипит при 250—270°, легко осмоляется, на свету быстро окисляется в красновато голубой цвет и обладает с родственными ей резеном одинаковым спектром поглощения. При перегонке с водяным паром в присутствии КОН деполимеризуется и при этом образуется α -миррол, очевидно находящийся в родстве с маслом.

Внешний вид смолы: круглые и угловатые куски желтого, красноватого и коричневого цвета, в порошок желтые; при растирании с водой получается эмульсия желтого цвета. Запах бальзамический, вкус горький, жгучий.

Испытание: 1 гр. смолы взбалтывают с 3 куб. сант. эфира, фильтруют, отгоняют от фильтрата эфир и сухой остаток обрабатывают парами дымящейся HNO_3 ; получается краснофиолетовое окрашивание остатка. При экстрагировании смолы кипящим спиртом нерастворимого остатка не должно быть более 65%. Зола не более 7%. Числа (мало определены): кислотности 25, обмыливания (на холоду) — около 230, разницы 204 (в 20% алкогольного экстракта), по Дитериху.

Визабол-мирра, добываемая также из растений рода *Commiphora*, в торговле встречается редко, и эта смола недостаточно исследована.

Химический состав: около 50% смеси гуммиобразных веществ, индифферентное смолистое вещество ($C_{20}H_{30}O_2$), нейтральная смола альдегидного или кетонного характера ($C_{20}H_{28}O_2$), 2 свободных, 2 связанных кислоты и около 8% эфирного масла, в котором обнаружено присутствие эфира жировой кислоты. Визаболовая смола не дает описанной выше, цветовой реакции *Heegabol-мирры*. Число кислотности по Дитериху = 20, обмыливания (холодного) = 145, разницы = 125 (при 50% спиртовом экстракте).

Схожая с миррами, но более нечистая смола *Bdellium* не имеет никакого значения. По Дитериху кислотное число ее = 10—40, обмыливания = 80—110, разницы = 45—100.

Ладан (Olibanum).

Ладан вытекает в виде млечного сока при ранении вторичной коры растений рода *Boswellia*, надрезы коры углубляют ежемесячно и собирают затвердевший сок. По наружному виду смолы представляется в виде беловато-желтых и красновато-желтых круглых или длинных зерен, снаружи как бы пыльных. Излом воскообразно блестящий. При жевании сначала порошкообразный, а затем размягчающийся. Вкус горький, ароматный. Запах ароматный.

Химический состав: около 20% гумми, 6—8% бассорина (растворимая слизь), немного горьких веществ и растворимое в алкоголе смолистое вещество. Последнее состоит из почти равных частей кислоты и резена. Кислота, называемая босвеллийской, растворима в растворе соды, размягчается при 142° и плавится при 150° ($C_{22}H_{42}O_2 \cdot COOH$). Резен плавится при 62° ($C_{14}H_{22}O$). Затем имеется около 7% эфирного масла, левовращающего, с уд. весом 0.86—0.89 (15°) (пинен, динентен, фелландрен, кадилен). При сухой перегонке ладана получается много динена.

Сорта ладана различают: отобранный (electum, с меньшим кислотным числом) и обыкновенный, в порошок и мелких кусках.

Константы по Дитериху: кислотное число 30—50 (1 гр. смолы + по 10 куб. сант. спиртового и водного раствора $\frac{n}{2}$ KOH + 50 куб. сант. бензина оставляют стоять 24 часа, затем прибавляют 500 куб. сант. воды и титруют кислотой). Число обмыливания = 140—230, числа разницы 110—170.

Ладан фальсифицируют мастиком, сандаракон, канифолью, что отражается на понижении кислотного числа и на повышении числа разницы. Канифоль определяется по Шторху-Моравскому (см. стр. 35).

Хроморезины.

Единственным важным представителем этого класса смол является гутти, или гуммигут.

Эта смола получается из произрастающих в Сиаме и на Цейлоне растений из рода *garcinia*. Для добычи смолы измельчают листья и ветви растения и собирают выделяющийся при этом желтый млечный сок. Получают сок также, делая надрезы на деревьях и вставляя в них пустотелые бамбуковые палки, в которых сок загустевает. При нагревании палки трескаются и оттуда извлекают смолу. Последний способ дает смолу лучшего качества.

По внешнему виду смолы представляет цилиндрической формы куски в 3—7 сантиметров в диаметре или бывает в форме пирога весом до 2 килограмм; цвет желтый, желтокрасный и до красно-

коричневого, при сохранении темнеет. Смола хрупка, имеет раковистый излом. Вкус несколько жгучий, почти без запаха.

Химический состав: 15—25% гумми, 60—80% растворимой в спирте и эфире желтой смоляной кислоты (камбогния-кислота, почти неизвестной формулы, при плавлении дает фторотеллуцин, пировиноградную кислоту и изовитиновую кислоту) $=C_6H_3(CH_3)(COOH)_2$.

Испытание (по немецкой фармакопее): при растирании 2 гр. смолы с 4 гр. воды должна получаться красивого желтого цвета эмульсия без остатка, жгучего вкуса, которая от прибавления 2 гр. раствора (10%) делается прозрачным огненнокрасного цвета раствором; раствор затем темнеет, а при подкислении HCl обесцвечивается, и из него выпадают желтые хлопья.

При рассматривании под микроскопом видны единичные крахмальные зерна. Количество золы не должно превышать 1%.

Константы по Дитериху: число кислотности около 70—87, смоляное число=109—117, число общего обмыливания=120—140, число разницы=14—23.

Для определения чистоты смолы от загрязнений, ее растворяют в 60-ти процентном растворе хлорагидрата: чистая смола растворяется сплошь.

Применение смолы в настоящее время очень ограничено; прежде ею пользовались для приготовления окрашенных лаков (спиртовых и вообще летучих лаков), теперь же смола вытеснена каменноугольными красками. В фармации ею пользовались, как рвотным средством.

Переходным звеном к латорезинам по номенклатуре Чирха, т. е. к каучукам, является эйфорбин (*Euphorbium*), представляющий собою млечный сок растения *Euphorbia resinifera*, а также, и других растений из семейства *Euphorbiaceae*, произвольно вытекающий из чашечек цветов, плодов и листовых влагалищ. Застывший сок имеет вид желтых, хрупких кусочков, обладающих очень жгучим вкусом. Истертый в порошок возбуждает чихание. В противоположность другим гумми-смолам, с водою не образует эмульсии.

Химический состав: переменные количества растворимого в воде гумми; 15—20% эйфорбина (растворим в петролейном эфире, нерастворим в холодном спирте, кристаллизуется в виде бесцветных игол, точка плавления 116—119°). Кроме того содержится по одной растворимой и нерастворимой в эфире смоле, яблочная кислота и ее соли, иногда до 5%, 1—2% каучука и золы.

Константы по Дитериху: кислотное число (прямое)=13—25, смоляное число 70—80, число общего обмыливания=80—90, число разницы=10—17. Немецкая фармакопее требует: не более 50% нерастворимых в спирте веществ и не более 10% золы.

Смола применяется в ветеринарной практике.

Г. Ланторезины.

Ланторезинами Чирх называет млечные соки известных растений, как-то: каучук, гуттаперча, балата. Т. е. эти вещества резко отличаются по своим свойствам и составу от бальзамов и смол, то мы их и не будем рассматривать в этой книжке.

Д. Энзиморезины.

В стороне от прочих смол стоит Японский лак, который Чирх выделил в отдельный класс, названный им энзиморезинами.

Это особое вещество представляет собою млечный сок растения *Rhus vernicifera* (urushi-no-ki), который выделяется из надрезов, сделанных на дереве, в виде больших тягучих капель. Густой, серожелтого цвета продукт называется по японски *ki-urushi*. Выходы сока незначительны: при многочисленных надрезах на дереве, ведущих к его гибели, получается в лучшем случае 50 грамм. Сок после вытекания фильтруют через бумажную ткань и освобождают от избытка воды.

Химический состав. Согласно исследований Мизута, лакообразующее вещество сока представляет двухатомный фенол с двумя гидроксильными (80—85%), названный урусином (*Urushin*) $C_{12}H_8O_2$, растворимый в спирте, дающий осадки с металлическими солями и с окислами щелочно-земельных металлов. Он дает гексабромид. При перегонке с известью получается углеводород $C_{14}H_{12}$. При высыхании на воздухе или от действия окислителей (CrO_3), согласно исследований Иосхиды, получается продукт окисления, оксиурусиновая кислота. Чирх и Стевенс растворением урусина в петroleйном эфире разделили его на две части: растворимую и нерастворимую. Первую часть путем обработки эфиром удалось в свою очередь разделить на 3 части, из которых одна заключает в себе ядовитое вещество японского лака. Последнее вызывает покраснение кожи, прыщи и зуд. Все упомянутые части представляются продуктами полимеризации урусина и из них образуется конечный продукт, японский лак, который Чирх не считает кислотой. Все части очень изменчивы и не растворяются в тех растворителях, в которых они первоначально растворялись. Превращение лака в нерастворимое состояние обуславливается образованием оксиурусина (оксиурусиновой кислоты?), вызываемых действием особой заключающейся в соке энзима лакказы, относящейся к оксидазам или окисляющим энзимам. Лакказу не удалось освободить от сопутствующих ей гуминообразных веществ; в ней был найден марганец. При нагревании до 70° энзима становится недеятельной.

Вызываемое лакказою окисление млечного сока приводит через некоторое время к конечному продукту, отличающемуся своей

необыкновенной устойчивостью против действия различных веществ и условий. Предметы, покрытые японским лаком тысячу лет тому назад, до сих пор сохранили чудный глянец. Даже после продолжительного нахождения лакированных предметов в морской воде, лак остается нетронутым. Прочность против механических повреждений обуславливается тщательно производимой лакировкой. При лакировании лак наносит несколько раз чрезвычайно тонким слоем, вследствие чего и достигается гораздо большая эластичность, чем при покрытии одним густым слоем. Настоящая японская лакировка производится лишь на родине японского лака. В Европе нет настоящего японского лака (см. стр. 64 и 67). Даже, где его и употребляют, техника лакирования совсем другая.

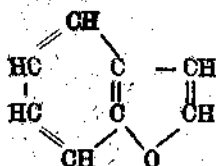
3. Искусственные смолы.

Мы уже знаем, насколько трудно точно определить название „смола“, еще более трудным представляется характеристика „искусственных смол“. Под одним, в общем, разумеют такие приготовленные синтетическим путем вещества, которые по своим физическим свойствам и по цели употребления или применения сходны с натуральными смолами.

Искусственные смолы можно сгруппировать в три группы:

1. Кумароновые смолы. 2. Формолиты и 3. Продукты, не принадлежащие к первым двум классам.

1. Кумароновые смолы. Существенной составной частью этих смол является продукт полимеризации кумарона (приготовлен впервые Кремером и Шпильером в 1890 году):



Это кипящее при 173—174° соединение представляет составную часть каменноугольного дегтя, из которого оно и выделено; вытекающая смесь углеводородов называется сольвентнафтом.

Полимеризация может быть произведена посредством различных агентов; обычно применяют H_2SO_4 . Смотря по температуре, по соотношениям взятых для реакции веществ, по времени течения процесса и т. д. получаются продукты, обладающие различными

свойствами. При низкой температуре (менее -10°) получаются растворимые в бензоле, плавящиеся примерно при 200° вещества, в то время как при комнатной температуре образуются расплавляющиеся при более низкой температуре соединения; при больших количествах кислоты получаются более или менее нерастворимые в бензоле вещества; тоже происходит и при высоких температурах.

Кумарону часто сопутствует сходный с ним, также полимеризующийся инден, в котором, вместо O кумарона, стоит группа CH_2 . Инден кипит при 182° .

Температура плавления технического продукта, кумариновой смолы, лежит гораздо ниже, чем у чистого продукта полимеризации, а именно, она редко выше 65° . Причиной этого является то обстоятельство, что для приготовления искусственной смолы употребляют не чистый кумарон, а смесь углеводородов каменноугольной смолы, кипящих в довольно широких пределах. Так, в смеси содержится ксилол, кумол, стирол и другие вещества, дающие при условиях полимеризации лишь маслообразные продукты. Инден также дает более легкоплавкую смолу. Часть примесей при сульфировании и полимеризации образует, т. наз., кислые смолы темного цвета, придающие продуктам полимеризации темную окраску. Чистый паракумарон (продукт полимеризации кумарона) имеет светлую окраску.

Вредное действие побочных реакций может быть ослаблено употреблением меньших количеств H_2SO_4 (0.25—0.40 объема. %, немецкие патенты 270993 и 281432). Применение вместо H_2SO_4 солей металлов также уменьшает количество побочных продуктов, понижающих точку плавления смолы, и особенно препятствует образованию паранидена. При перегонке с перегретым паром можно добиться получения продукта с точкою плавления до 160° .

По Мариуссону понижение температуры плавления и мягкость продукта обусловлены присутствием, веществ растворимых в смеси спирта с эфиром и в конц. H_2SO_4 .

Растворимость технического кумарона различна. Почти все кумароновые смолы легко растворяются в бензоле и его гомологах, в хлорированных углеводородах, в скипидаре, ацетоне, хвещесном спирте. Они мало растворимы в спирте и в бензине, свободном от циклических соединений. Смесь спирта с бензином, наоборот, легко растворяет кумароновые смолы.

Растворы многих кумароновых смол обладают сильно коллоидальными свойствами: при долгом стоянии они выпадают в виде

желативны, а также уплотняются при стирании с красками. Последнее происходит в случае, если краска носит основной характер и если смола плохо отмыта и заключает в себе сульфокислоты или свободную H_2SO_4 .

Сорта смолы в торговле различают по температуре плавления и по окраске. Во время войны, вследствие недостатка масел, жиров и смол, потребление кумароновых смол сильно увеличилось и появилось до 30 типов их, различавшихся по цвету и температуре плавления.

Применение. Кумароновые смолы во время минувшей войны в растворах летучих растворителей употреблялись, как суррогат олифы, и шли для приготовления лаков (см. стр. 62). Гораздо большее значение кумароновые смолы имеют в деле приготовления типографской краски, черной и других цветов (в смеси с минеральным маслом и дегтем, для лучших красок с льняной олифой или с сгущенной смолой).

Всетаки кумароновые смолы, по своим свойствам в большом количестве не могут заменить настоящих смол.

2. Формолиты. (Конденсационные смолы). Свое название этот вид искусственных смол получил от употребляемого при их приготовлении формальдегида. Их получение основано по существу на конденсации фенолов и фенолообразных соединений, имеющих группу OH , с формальдегидом. Вместо формальдегида можно брать продукты его полимеризации, а также ряд органических соединений, имеющих активную метиленовую группу, например, метилацеталь, гексаметилентетрамин и т. д.

В качестве конденсирующих веществ употребляют щелочи, NH_3 (формолиты по имени открывшего их Бакеланда называют также „бакелитами“), кислоты, различные соли, как, напр., сернистоокислый натрий (последний, реагируя с формальдегидом, дает собственно конденсирующий NaOH , а именно: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{SO}_2\text{Na} + \text{NaOH}$). Кроме того, для конденсации можно пользоваться амидами кислот, аминами и т. д.

Происходящие при этом очень сложные реакции еще нуждаются в обследовании¹⁾. Большое разнообразие компонентов имеет следствием возможность

¹⁾ Важнейшие теории изложены кратко и довольно поверхностно в имеющей значение работе д-ра Н. Lebach'a, Chem. Ztg. 1913, Стр. 733 и сл. Однако, эти теории основаны на материалах, еще требующих доказательства. Весьма вероятно, что реакции, благодаря очень разнообразным условиям, протекают далеко не одинаково.

приготовления большого числа различных смол: количество последних еще увеличивается вследствие применения различных температурных условий, обуславливается также и возможными вариациями в количественных отношениях реагирующих веществ. Так, например, при низких температурах или при коротком времени реакции, при избытке фенолов, получаются сначала жидкие продукты (названные Лебахом резолами). При дальнейшем нагревании эти продукты переходят в твердые смолоподобные, плавкие вещества, растворимые в спирте, ацетоне, глицерине, едких щелочах и многих других органических растворителях. При употреблении для их приготовления фенола, продукты издают его запах, но замечательно, что при употреблении крезола они не обладают его характерным запахом.

Эти растворимые смолы, к которым принадлежат и, так называемые, бакелиты А, более всего употребляются для приготовления лаков; их растворы, в смеси с другими прибавками, служат суррогатами олифы и лаков. Растворы бакелитов, как и кумароны, часто обнаруживают коллоидальную природу; в этом случае они трудно высыхают, а с красками дают творожистые вещества. Эти смолы имеют склонность к потемнению. Несмотря на указанные недостатки, формолиты во многих случаях могут являться достойными суррогатами смол.

Если растворимые продукты конденсации нагревать продолжительное время, то они теряют растворимость и в скипидаре, ацетоне и т. д. Они могут лишь размягчаться. При нагревании они пластичны, могут принимать любую форму (по Лебаху „резинтолы“, например, бакелит В) утрачивают пластичность и переходят в твердую модификацию (по Лебаху „резиты“, напр., бакелит С). Эти изменения в свойствах формолитов могут быть достигнуты и другим образом, а именно: прибавлением кислоты к конденсированной со щелочами смоле (резиниты). Продукты, полученные по первому способу (по преимуществу бакелиты), при переходе в твердое состояние часто делают пузыристыми. Этого недостатка можно избежать, нагревая в автоклаве (в „бакелизаторах“). В получаемых по второму способу продуктах при нагревании до 80-90° пузырей не образуется.

Применение. Растворимые формолиты употребляются, как уже было упомянуто, как лаки. Высушенный лак нагреванием может быть „бакелизирован“. Эти лаки хорошо противостоят атмосферным влияниям, действию кислот и довольно сносно выдерживают разбавленные кислоты. Ими пользуются для пропитки и лакировки дерева, деревянных сосудов (напр., фотографических ванн), для изолирования электрических обмоток, для приготовления изоляционной бумаги.

При расплавлении формолиты могут быть смешиваемы с древесной мукой, бумажной массой, асбестом и т. д. и смеси затем сформованы в любую форму. В нагретых прессах „резолы“ переходят в „резинтолы“, а при дальнейшем нагревании, после вынимания из прессов, в „резиты“, или бакелиты, т. е. в свое конечное состояние. Такие формолиты служат для приготовления шпульт, изоляционного

материала, щеткодержателей для динамо-машин, как материал для пуговиц, штепселей, ручек для палок, бильярдных шаров и вообще для всяких токарных работ. Чистый, окрашенный формолит служит прекрасным материалом для всяких художественных украшений. Некоторые сорта формолитов растворимы в маслах; из числа их получил широкую известность альбертоль. По данным патентной литературы эти смолы представляют комбинацию продуктов конденсации смол с настоящими смолами, жирами и маслами, вносимыми предварительно в реагирующую смесь. Они служат для приготовления масляных лаков, в то время как обычным образом сделанные формолиты не растворимы в маслах.

Из других искусственных смол упомянем в кратких словах о следующих, имеющих очень ограниченное применение: продукты конденсации дигидробензола (циклогексадиена $C_6H_8 : H_2$), его гомологов и производных, продукты сложных реакций жиров, масел, смол, нефтяных фракций с хлором, конденсационные продукты фурфурола. Наконец, сюда же следует отнести, так называемые, кислые смолы, т. е. смолopodobные вещества, получающиеся, как побочные продукты при очистке нефти серной кислотой.

Часть II.

Олифы и лаки.

Название „олифа“ и „лак“ трудно строго разграничить, так как зачастую одни и тот же продукт называют то лаком, то олифой. Вместе же их можно охарактеризовать следующим образом: олифы и лаки представляют собою жидкости, которые будучи нанесены на известный предмет, по высыхании образуют на нем прочный эластичный или твердый слой. Целью нанесения их является придание предмету красивого вида или прочности против атмосферных влияний и действия химических агентов, а часто для достижения того и другого. Высыхание может происходить от испарения летучих составных частей лака или олифы, или же от окисления входящих в их состав веществ, или же, наконец, и от того и другого вместе.

Многочисленные сорта олиф и лаков можно сгруппировать в три большие группы:

1. Масляные олифы, в значительной мере состоящие только из химически измененных, большей частью снабженных сиккативами масел.

2. Масляные лаки, которые представляют собою растворы смол в высыхающих маслах, часто или почти всегда заключающие в себе сиккативы и летучие растворители.

3. Летучие лаки, т. е. растворы смол и других родных с ними веществ в легко летучих растворителях.

Перед описанием представителей указанных групп, необходимо остановиться на рассмотрении сырых материалов, служащих при изготовлении лаков и олиф.

Первую группу сырых материалов представляют уже рассмотренные нами в I части книжки смолы.

Вторую группу составляют высыхающие масла, преимущественно льняное масло, конопляное, ореховое, маковое, бобов, сои, ворвани.

Относительно этих веществ делаем ссылку на книжку. Samml. Göschel Bd. 335.

Третья группа обнимает собою сиккативы и растворители.

1. Сиккативы.

Сиккативами называют те металлические соединения, которые, будучи внесены в высыхающие масла, каталитически ускоряют высыхание масла (т. е. окисление масла кислородом воздуха). Главнейшими сиккативами являются соединения свинца, марганца и кобальта, в форме их окисей, гидроокисей и перекисей, а также и соли: борнокислые свинец и марганец, углекислый марганец, уксуснокислые марганец и кобальт. Кроме того, налюбленными сиккативами являются описанные на стр. 36 резинаты, благодаря легкой растворимости их солей жирных кислот (особенно льняной кислоты).

Так называемые, жидкие сиккативы или экстракты сиккативов (называемые также теребинами и другими фантастическими именами) представляют растворы металлических резинатов и солей льняной кислоты в скипидаре, бензине или в льняном масле (обычно 1 ч. резината в 2—3 частях растворителя).

Действие сиккативов, т. е. ускорение высыхания масел, в значительной степени зависит от содержания металлов. Оптимум действия для марганца бывает при содержании его в количестве 0,25% от веса олифы, для свинца — около 0,6%, для $Mn + Pb$ около 0,5 Pb + 0,1 Mn 0,5 Pb, для кобальта около 0,1%. Лучшим катализатором является смесь свинца и марганца или эта смесь с небольшим количеством извести. Избыток сиккатива вреден, дает муть и вследствие слишком быстрого высыхания олифы, делает ее менее прочною. С металлическими резинатами, благодаря их легкой растворимости и применения при низких температурах, удается получить более светлую олифу, чем с окисными сиккативами. Первые для растворения их в масле требуют нагревания от 80° до 180°, вторые же от 150° до 200°. Наиболее светлые олифы получаются с кобальтовыми соединениями.

2. Растворители.

К четвертой группе сырых материалов, употребляющихся при приготовлении олиф и лаков, как уже было упомянуто, относятся растворители и разжижающие средства. Для этой цели применяют большое количество летучих веществ, как-то: скипидар, бензин, бензол и его гомологи, древесный спирт, алкоголь, а в последнее время тетралин (тетрагидронафталин) и т. д. Вместо описания отдельных растворителей, которые бы слишком увеличили объем нашей книжки, мы ограничимся изложением тех требований, которые должны применяться к растворителям (см. также стр. 100).

1. Хорошее растворяющее действие особенно, согласно наблюдений автора, надо обращать внимание на то, чтобы не образовывалось коллоидальных растворов. В этом случае, при улетучивании растворителя, лак принимает желеобразное состояние, плохо сохнет и дает непрочный слой. Если употребляют смесь растворителей, то надо избегать случаев, когда по улетучивании одного из растворителей, другой не в состоянии удерживать смолу в растворе. Так, например, если мы имеем смолу, нерастворимую в бензоле, но хорошо растворяющуюся в смеси бензола с ацетоном, то может случиться, что, по испарении ацетона, смола выделится из раствора в виде осадка или желатинообразной массы; ясно, что упомянутую смесь растворителей, несмотря на ее хорошее растворяющее действие, употреблять нельзя.

Затем вредна „слишком хорошая“ растворяющая способность растворителя. Мы разумеем здесь такой случай, когда лак наносится на грунтовку и растворитель лака может растворить и самую грунтовку, что конечно недопустимо.

2. Растворитель должен испаряться в течение определенного времени, т. е. не слишком скоро, но и не слишком медленно. Выбор растворителя зависит от сорта лака и от условий его нанесения, т. е. должен ли лак высыхать при комнатной температуре или на морозе, или же наконец при нагревании до высокой температуры (так называемые „печные лаки“, которые должны высыхать при 70-180°). При слишком быстро испаряющемся растворителе, лак густеет уже при его нанесении на предмет, и лакировка получается неравномерная, пятнистая. Если предмет лакируется погружением в раствор лака, то при слишком летучем растворителе образуются затеки на краях и в углах, тогда как со всей остальной поверхности предмета лак стекает.

Слишком медленное испарение растворителя вредно в тех случаях, когда требуется возможно быстрое образование защитного лакового слоя, например, при лакировке мебели, полов и т. д. слишком продолжительное высыхание ведет к тому, что на поверхности оседает пыль, и лакировка получается некрасивая. Если же опасаться осаждения пыли нет оснований, то продолжительное высыхание следует предпочесть быстрому.

3. Улетучивание растворителя должно быть полное, а трудно летучие растворители должны осмоляться по возможности быстро. Опасно, когда растворитель заключает в себе даже небольшое количество трудно летучего или долго осмоляющегося компонента; в этом случае происходит, так называемое, „кажущееся“ высыхание. Предмет кажется совершенно высохшим, но это только с поверхности, в более глубоких слоях лак еще не готов, и тогда, например, при нагревании предмета растворитель выступает на поверхность, и лак становится мажущимся. Это особенно неприятный случай, вызывающий труд новой лакировки, расходы и т. д.

4. Растворитель не должен обладать неприятным запахом и во всяком случае не должен быть ядовит. Правда, что безусловно неядовитый растворитель найти трудно, но здесь дело лишь в степени его вредного действия на организм. Чистый скипидар и чистый бензин при хорошей вентиляции не должны считаться вредными веществами. Бензол же в небольших помещениях, с плохой вентиляцией, конечно нежелателен.

Хлорированные алифатические углеводороды, более или менее близко стоящие к хлороформу, могут применяться лишь в виде очень небольших прибавок к неадвитому растворителю.

Для целлюлозных лаков в настоящее время уже запрещен в качестве растворителя тетрачлорэтан, отличающийся сильной ядовитостью; сероуглерод разумеется не должен быть употребляем. Точно также применение ароматного нитробензола должно быть запрещено вследствие его сильной ядовитости, что, однако, далеко не всем известно.

5. Растворители не должны быть „огнеопасными“, с точки зрения опасности в пожарном отношении. Если они не смешиваются с водой, то точка вспышки их по аппарату Абеля не должна быть ниже 21° при 760 мм давления. Точку вспышки растворителя можно повысить прибавкой к нему четыреххлористого углерода, однако, лишь небольших количеств, чтобы не повредить растворителю и не удорожить стоимости лакировки. Густые лаки обнаруживают более высокую температуру вспышки, чем заключающийся в них растворитель, жидкие же, готовые к употреблению, издающие запах растворителя, имеют ту же, или почти ту же, точку вспышки, как и их растворители.

На достаточно высокую температуру вспышки надо обращать особое внимание при хранении и пересылке лаков в случае недостаточной защиты помещений от огня.

3. О лиф ы.

Главным представителем класса олиф является льняная олифа. Ее готовят растворением в льняном масле сиккативов. Хотя при прибавлении к маслу сиккативов нагревание никогда не производится до температуры кипения масла, олифу почему то называют вареным льняным маслом.

Выбор температуры приготовления олифы зависит от свойств сиккативов. Так, при уксуснокислом марганце, льнянокислых Mn, Pb и Co, при смолянокислом Co температуру масла держат около $80-120^{\circ}$. Окись свинца, свинцовый и марганцовый бораты, маслянокислые и смолянокислые Mn и Pb, уксуснокислые Co требуют нагревания около $150-180^{\circ}$. При перекиси марганца, его окиси и суперокиси, сурике, углекислом марганце, окиси кобальта необходимо нагревание до 250° .

Холодная олифа готовится простым смешением растворимых сиккативов (см. выше) с льняным маслом. Разнится ли таковая олифа от олиф, приготовляемых при нагревании, — до сих пор еще не выяснено.

Химический состав льняного масла при непродолжительном нагревании с сиккативами и не при высоких температурах изменяется мало. Но при продолжительном нагревании и высокой температуре, а в особен-

ности в присутствии окислов металлов, масло претерпевает существенные изменения, а именно, оно полимеризуется, а отчасти и окисляется. Такие олифы отличаются низкими кислотными числами и дают меньше нерастворимых в эфире гексабромидов при бромировании выделенных из них жирных кислот, нежели кислоты льняного масла; „гексабромидное“ число в олифе может быть равно 0.

Приготовленные на холоду олифы дают почти такие же кислотные и гексабромидные числа, как и само льняное масло (45-50% гексабромидов). Удельный вес чистой льняной олифы при $15^{\circ} = 0,932 - 0,940$, приготовленной же при более высокой температуре доходит до 0,950. Показатель преломления при $15^{\circ} (n_D) = 1,483 - 1,485$, если же в качестве сиккативов были взяты резинаты, то 1,486; более высокие числа указывают на присутствие больших количеств смол, точно также в этом случае получается и большее кислотное число, которое у нормальной олифы не должно быть выше 12; число обмыливания $= 185 - 195$.

Для олифы и для количеств прибавляемых к ней сиккативов Берлинскою Торговою Палатою установлены следующие нормы:

„Льняной олифой называется льняное масло, которое от прибавления сиккативов увеличивает свою способность высыхания. Олифа не должна заключать в себе сухих веществ более 2%, при употреблении же смоляных сиккативов не более 5%.

Название „Олифа“ есть название собирательное, под которым часто разумеют очень разнообразные материалы. Суррогаты олифы и политурная олифа не представляют собою настоящей льняной олифы, а их готовят из очень разнообразных веществ.

Здесь следует заметить, что в действительности в олифе никогда не бывает таких больших количеств сухих веществ, которые указаны Берлинскою Торговою Палатою, как пределы.

Требования, предъявляемые к льняной олифе, следующие: олифа должна быть прозрачна, в ней допускается лишь легкая муть, которая должна совершенно осесть в течение 10-20 часов¹⁾.

Способность высыхания: слой в 2-3 капли олифы, нанесенный на стеклянную пластинку 9:12 сантим., спустя несколько часов должен сделаться клейким, спустя 24 часа не должен прилипать, а через 48 часов сделаться совершенно твердым (проба производится теплой рукою; предложенные для этой цели аппараты не были удовлетворительными).

Особенно надо обращать внимание на нежелательное явление „видимого“ высыхания олифы, о чем было уже упомянуто выше (см. стр. 59), зависящего от присутствия небольших количеств невысыхающего масла, но иногда случающегося и с вполне повидающему хорошей олифою.

Затем следует опробовать олифу на переносимость ею красок. Для этой цели стирают ее в пасту с цинковыми или свинцовыми белилами. При хорошей олифе паста в отсутствие воздуха, при сохранении в течение долгого времени, не должна высыхать, а тем более желатинизироваться.

¹⁾ Муть может зависеть от слизистых веществ льняного масла, а также и от металлических солей жирных кислот. Свинец особенно способен давать труднорастворимые в масле соли окислительных кислот.

Отчего могут происходить указанные явления, — до сих пор еще не выяснено. При маслах с высокими числами кислотности, причиной этого явления может быть или образование динковых или свинцовых мыл; в других случаях автор полагает, что имеет место образование коллоидальных соединений.

Кроме льняного масла, олифу можно готовить из конопляного, орехового и макового масел. Также могут быть использованы тунговое (ст. 67), масло нигер, перилла. Последнее, при предварительном подогревании масла, может дать хорошую олифу. Вообще же олифа, приготовленная на холоду или при недостаточно высокой температуре, при высыхании не образует ровного слоя, а собирается в маслянистые капли. Во время войны эти явления наблюдались с олифами, приготовленными на льняном масле, полученном из льняных жмыхов посредством экстрагирования растворителями. Масло бобов сои само по себе непригодно для приготовления олифы, но в смеси с льняным маслом его употребляют.

В последнее время замечается стремление сделать ворвани пригодными для приготовления олифы. В ворванях мешает присутствие глицеридов насыщенных кислот, а потому пытаются от них освободиться путем охлаждения и кристаллизации, с последующим удалением выделившихся глицеридов насыщенных кислот путем фильтрации (немецкий патент 129809).

Большую будущность имеет способ освобождения от насыщенных кислот при помощи перегонки с водяным паром или перегонке в вакууме в присутствии каталитически действующих металлических солей. После отгонки в ворвани остаются неопределенные соединения, которые в условиях перегонки полимеризуются и из них может быть приготовлена вполне хорошая олифа (немецкие патенты 46572 и 272465).

В качестве суррогатов олифы на рынке обращается много веществ.

Так, например, продается раствор канифоли или ее кальциевой соли в тяжелом бензине или в ином летучем растворителе. Во время войны были в ходу растворы искусственных кумароновых смол (см. стр. 52). Но, в противоположность льняной олифе, пригодной для разнообразных целей, кумароновые олифы можно рассматривать, как вынужденный суррогат. Они дают рыхлый лак, не могущий противостоять атмосферным влияниям.

Другую группу суррогатов представляют олифы смоляного масла, приготовляемые продуванием в масло воздуха в присутствии сиккативов. Были попытки получать олифу из смоляного дегтя. Если

подобные продукты и находят некоторое вынужденное применение, то все-же их нельзя сравнивать ни с льняной олифой, ни с олифами из других высыхающих масел в смысле скорости высыхания, блеска и устойчивости против атмосферных влияний.

Другую группу олиф представляют:

4. Сгущенные или уплотненные масла.

Этого рода олифы готовятся из высыхающих масел, особенно из льняного или из смеси льняного с тунгвым маслом ¹⁾ продолжительным нагреванием при высокой температуре, по возможности в отсутствии воздуха.

Так как при нагревании масла происходят процессы разложения с выделением газообразных продуктов, то работу ведут в закрытых котлах, снабженных отводной трубой в крышке. Этим избежается воспламенение горячего масла. При работе с льняным маслом нагревание производят в продолжение 8 — 15 часов при температуре 250 — 300°.

Химический процесс, происходящий здесь, обуславливается полимеризацией ненасыщенных глицеридов, сопровождающейся расщеплением глицеридов и переходом кислот в ангидриды, а возможно и более глубоко идущими реакциями ²⁾.

Смотря по времени и температуре нагревания, константы льняного масла изменяются в различной степени. Следующая таблица приведена, как пример для ориентирования в этом процессе (по Krumbhaar'y, Chem. Ztg. 1916 г.),

	Число ки- слотности.	Число обим- линина.	Вязкость.	Иодное число.	η 15	α 15
Льняное масло сырое	1,1	194,5	1,00	175,0	1,479	0,924
— " — нагретое 20 час. при 200°	2,6	193,9	1,13	168,7	1,480	0,926
— " — " — 40 " " 200°	3,4	194,8	1,35	160,1	1,482	0,929
— " — " — 15 " " 260°	5,8	192,0	2,35	145,6	1,486	0,933
— " — " — 30 " " 260°	7,4	191,1	7,96	108,0	1,489	0,946
— " — " — 10 " " 300°	17,8	193,1	115,00	120,4	1,492	0,961

¹⁾ Относительно мер предосторожности при употреблении см. стр. 67.

²⁾ Подробности на эту интересную тему см. Fahrion Chem. Umschau auf dem gebiet der Fette usw. 1917, Heft 8 и 1918, Heft 8, Wolff, Kolloid Zeitschrift 1920 Heft 4, Marcusson Zeitschr. f. ang. Ch. 1921.

Способность высыхания сгущенных масел меньше, чем у настоящей олифы. Чем более сгущено масло, тем дольше оно не высыхает. Однако, высохшая окраска прочна, эластична, имеет красивый блеск и очень устойчива по отношению к атмосферным влияниям. Сгущенное масло часто перерабатывают вместе с льняным или с льняной олифой. Сиккативы в форме жидких сиккативов для ускорения высыхания лучше всего примешивать перед употреблением смеси в дело.

Меньшее значение, как олифа, имеют, так называемые, продутые масла, т. е. льняное масло, через которое при нагревании продувают воздух или озон. От ухотиненных масел они отличаются большим содержанием окислов и темным цветом.

Из других способов приготовления олифы без употребления сиккативов, упомянем об обработке льняного масла ультрафиолетовыми лучами, т. е. светом ртутной лампы, а также о способе растворения в масле органических перекисей (напр., перекись бензоила). Относительно химизма высыхания масел см. Samml. Götschen. Bd. 335.

Применение. Олифы употребляются, по преимуществу, как связующее вещество, для окраски; их применяют также для предварительной обработки дерева перед лакировкой или полировкой, с целью сделать дерево нечувствительным к действию влаги, с одной стороны, с другой-же для уменьшения впитывания деревом наносимой затем лакировки. Кроме того олифа до сих пор является лучшим средством предохранить железо от ржавчины, и, наконец, олифа является важнейшей составной частью клея для стекла и вообще всяких масляных клеев.

Сгущенное масло употребляется для масляных лаков, для увеличения их блеска, а также для стойкости лака и его эластичности. Им пользуются, как связующим средством, для красок, особенно для пестрых, а равно и для типографских. Затем уплотненные масла употребляют в смеси с олифой, скипидаром или его суррогатами для нанесения очень блестящих красок. Такие краски и лаки носят название эмалевых. К эмалевым лакам прибавляют еще небольшое количество копаловой смолы. Белые эмалевые лаки часто называют японскими, хотя они с настоящим японским лаком ничего общего не имеют.

5. Масляные лаки.

Масляные лаки, как уже было упомянуто, состоят из растворов смол в высыхающих маслах, сиккативов и разжижающих веществ.

а) Первую группу этих лаков представляют копаловые лаки, в которых в качестве смолы употребляют копал один или в смеси с уплотненной канифолью, а иногда и с даммаром. В качестве высыхающего масла берут льняное масло или смесь его с тунгвым.

Сначала расплавляют смолу, а затем к ней прибавляют предварительно нагретое масло.

Копалы и янтарь прекрасно растворяются в горячем масле. Эти смолы должны быть предварительно расплавлены, хотя вернее сказать, подвергнуты сухой перегонке, так как при работе с копалами приходится производить нагревание выше 360° . Нагревание производят в котлах с крышкой и отводной трубой для отвода продуктов сухой перегонки. Продукты эти — газы, водяные пары, кислоты, частью эфирные масла отводят в холодильник.

Котел для плавки закрыт шлемом, снабженным приспособлениями, позволяющими сгустившимся продуктам перегонки возвращаться обратно в котел, во избежание темной окраски продукта. Котел нагревают не на голом огне, а топочными газами, для устранения возможности пригорания продукта, с одной стороны, и опасности воспламенения продуктов перегонки, с другой.

Растворение копала в льняном масле происходит только тогда, когда уже значительные количества смолы подверглись разложению; так, манильский копал при нагревании в описанном котле теряет 15 — 20% своего веса, каури 10 — 20%, конго 18 — 22%, занзибарский 20 — 25% ¹⁾.

Если из копаловой смолы недостаточно отогнано летучих продуктов, то при прибавлении льняного масла образуются желатинообразные сгустки, так называемые „клецки“. Если плавление смолы продолжалось, повидимому, долго, но все-же еще в недостаточной степени долго, то смола как будто растворяется в масле, однако, по прибавлении растворителя, например, бензина, опять выделяются „клецки“, которые в этом случае называются „тайными“.

Из различных средств, служащих для устранения „клецов“, лучше канифоль, но, к сожалению, прибавка ее в большом количестве дурно отражается на свойствах лака.

Было сделано не мало попыток для устранения больших потерь копала, происходящих при плавке. Так, например, предлагалось

¹⁾ Улетучивающиеся при нагревании мало исследованные копаловые масла, вероятно, представляют собою смесь углеводородов, но сгущения в холодильнике применяются для закировки салонного товара и вообще, как прибавка к лакам.

сначала растворять копал в пальмитиновой кислоте, нафталине, скипидаре, в ангидриде фталевой кислоты и т. д., а затем уже смешивать с льняным маслом. Однако, указанные мероприятия, иногда и очень обоснованные, не привели к практическим результатам. Следует заметить, что далеко не всякий раствор смолы в масле дает хороший лак, достаточно прочный, смотря по желанию, блестящий или матовый.

Как только произошло соединение расплавленной смолы с высыхающим маслом, к смеси прибавляют требуемое количество сиккатива и затем короткое время нагревают смесь до 250—300°. После охлаждения массы к ней прибавляют разжижающий растворитель ¹⁾. Вместо льняного масла и сиккатива можно употреблять уже готовую олифу. Часть льняного масла, особенно при приготовлении „наружных“ лаков, употребляемых для предметов, находящихся на открытом воздухе, заменяют сгущенным маслом (см. стр. 64).

Следует заметить, что под названием янтарного лака продают лак, приготовленный отнюдь не из янтаря, или содержащий большую часть его, но вообще лак, достаточной твердости, сделанный из копаловой смолы или ее хороших суррогатов.

Очень существенным является процесс осветления лака. Прежде осветляли лак продолжительным отстаиванием. Теперь же для сокращения времени и экономии места для этой цели лаки фильтруют через фильтр-прессы.

Несмотря на фильтрование, лак не всегда выходит достаточно прозрачным, блестящим. Это может происходить во первых потому, что фильтрующий материал не в состоянии задержать мельчайших твердых частиц, а во вторых помутнение может образоваться и после фильтрования, вследствие постоянного выпадения трудно растворимых солей оксикислот с металлами, входящими в состав сиккативов. Затем и при хранении лаков в них могут происходить изменения и физические, и химические. Так, например, свежие лаки иногда при их нанесении образуют морщинистую лакировку ²⁾. Этот недостаток устраняется после продолжительного хранения лака (его „вызревания“). Таким образом хорошие лаки должны в течение некоторого времени вызревать.

б) Лаки второй группы называют „смоляными лаками“ потому что в качестве смоляного вещества для их приготовления

¹⁾ Смесь смолы и масла без разжижающего растворителя называют основой лака, но не лаком.

²⁾ Свойства лака давать морщинистую лакировку зависят, по наблюдениям автора, подтвержденными и другими лицами, от других факторов, особенно от природы света (длины световых волн).

употребляют исключительно или преимущественно канифоль, а последняя в просторечии зовется смолою. Канифоль применяют не как таковую, но в виде эфира или соли, известковой по преимуществу (см. стр. 36). Обычно, непосредственно перед приготовлением лака, получают при помощи плавки резинат кальция и в расплавленном состоянии его смешивают с льняным маслом, а дальше поступают также, как и при вышеописанном приготовлении копаловых лаков.

По большей части канифольные лаки готовят не с одним льняным маслом, а со смесью последнего с тунговым маслом. Комбинация этих масел с уплотненной канифолью, т. е. с ее солью, сообщает лакам твердость и эластичность. Такие лаки называют тунговыми — (Holzöllacke).

Одно тунговое масло дает лаки, особенно при газовом или ацетиленовом свете, матовые, морщинистые, с текстурою, напоминающей рисунки мороза на стекле. Этого недостатка можно избежать путем продолжительного нагревания до температуры, при которой масло еще не свертывается, (см. Samml. Göschen Bd. 335), а также путем одновременного нагревания с льняным маслом, которое также замедляет свертывание. Присутствие канифоли и сиккативов уменьшает опасность свертывания, однако, всегда поручиться нельзя, что поверхность лака по его высыхании будет совершенно гладка. Для последней цели, согласно немецкому патенту 257601, достаточно хорошо действует прибавка высококипящих терпенов (высокие фракции скипидара, терпинеол и т. д.). О других предложениях, часто весьма сомнительных, говорить не стоит.

Даммаровые Лаки, приготовляемые подобно копаловым, отличаются особой прозрачностью. Они дают очень блестящую лакировку, но пригодны лишь для предметов, не находящихся на открытом воздухе, так как атмосферных влияний эти лаки не выдерживают. Обычно даммар употребляют в смеси с другими смолами.

в) Третью группу лаков представляют асфальтовые лаки, приготовляемые кипячением сирийского и американского асфальта с песком, смолами и т. д., с льняным маслом или олифой. Как и при приготовлении масляных лаков, и здесь необходима прибавка разжижающего растворителя. Этот сорт лаков употребляют для предохранения железа от ржавчины (железный лак), для изоляции электрических проводов, для лакирования изделий из панье-маше (ванны для фотографических проявителей). Часто называют эти лаки японскими, что, конечно, ошибочно.

В последнее время для фабрикации масляных лаков стали применять кумароновые смолы в смеси с копаловыми. Однако, подобные лаки, которые во время войны приходилось готовить, так сказать, по нужде, не внесли в лаковое производство никакого улучшения. Применяются также и растворимые в маслах формолиты (см. стр. 54) как одни, так и в смеси со смолами. Следует еще упомянуть о каучуковых лаках, представляющих собою обыкновенные масляные лаки с небольшой примесью растворенного в растворителе каучука; каучуковые лаки рекомендуются, как предохраняющие от ржавчины, что, однако, еще не вполне достоверно.

Особую группу составляют матовые лаки, хотя они вообще-то мало чем отличаются от описанных трех групп лаков. Матовость достигается прибавлением воска ¹⁾, парафина, церевина и т. д. Того-же эффекта можно достигнуть сухим лаком из суматроского даммара, а также прибавлением крахмала, гидрата окиси глинозема, жирнокислых солей кальция к обыкновенному масляному лаку. Матовый масляный лак иногда называют брунолеином.

Относительно значения растворителя необходимо сказать, что в настоящее время не ограничиваются скипидаром, который прежде служил единственным растворителем. Скипидар является окислителем, передатчиком кислорода, что далеко не всегда желательно. Однако, скипидар, несмотря на это приходится применять, так как благодаря легкой его испаряемости и тому обстоятельству, что углеводороды, его составляющие, кипят в узких пределах, а стало быть не дают тяжелых продуктов уплотнения, слой лака на скипидаре отличается равномерной укрывистостью (см. стр. 59).

Следует заметить, что растворители оказывают влияние на вязкость лака весьма различно. Так, например, при одних и тех-же количественных соотношениях, лак, растворенный в скипидаре, обладает большей вязкостью, чем растворенный в бензине или бензоле.

Различные свойства многочисленных сортов лаков обуславливаются природою, входящих в их состав смол и масел, временем, температурою и способом ведения варки лака и соотношениями между количествами смол и масел. Затем, при комбинировании смол, смешение может быть производимо до варки лака, или же могут быть смешаны лаки из разных смол. В зависимости от количества в составе лака масла, лаки часто делят на: жирные лаки (1 ч. масла на 1 ч., или менее, смол), тощие лаки

¹⁾ Содержащие воск лаки высыхают дольше, но более клейки и чувствительны к действию воды.

(1 ч. масла на 2 и более ч. смолы) и занимающие среднее место между первыми и вторыми, полужирные лаки.

Вместо того, чтобы приводить здесь рецепты приготовления отдельных лаков, что вообще затруднительно и часто может быть ошибочно, так как одна и та же смола может обладать весьма различными свойствами и требовать потому различного времени сплавки, мы рассмотрим лишь основные пункты, по которым надо выбирать состав лака.

При определении количества масла, которое берется для приготовления лака, следует помнить, что оно очень влияет на время высыхания лака. В одних и тех же условиях лак с большим содержанием масла высыхает дольше, чем с меньшим количеством его. Но, в общем, с увеличением количества лака возрастает его сопротивляемость атмосферным влияниям. Последняя возрастает при прибавлении твердых копаловых смол, например, занзибарского копала ¹⁾, дающего светлый, прочный, но правда дорогой лак. Более дешевые лаки готовят из мягких копаловых смол, а самые дешевые из уплотненной канифоли с прибавлением тунгового масла. Примерно в таком же соотношении с ценою стоит и сопротивляемость лака воде, на что следует обратить внимание при выборе сорта лака для окраски полов.

Приведем некоторые данные относительно сортов масляных лаков в связи с временем их высыхания. Мимоходом заметим, что термин „отлип“ (Anziehen) обозначает, что лак перестает прилипать при пробе пальцем, термин „сухой для пыли“ (Staubtrocken) значит, что поверхность лака настолько высохла, что пыль к ней не пристает. Совершенно высохшим, или высохшим насквозь (durchgetrocknet), считается лак, когда при надавливании на слой лака ногтем, не остается отпечатка.

Полировальными называют также твердые лаки, которые по высыхании могут быть отполированы порошком пемзы и дать гладкий ровный слой лака. Такой лак наносится на пористые вещества, а затем его покрывают обыкновенным лаком. Хорошая лакировка, особенно дерева, производится по меньшей мере в три приема: грунтовка, покрытие политурыю и наконец собственно лакирование ²⁾.

¹⁾ Теперь считают, что копалы, каури и конго дают наилучшие лаки. В деле варки лака большое значение имеет правильная отметка времени, до которого надо вести плавление смолы. Кроме того, малейшие примеси тех или других веществ сильно отражаются на свойствах лака.

²⁾ Прекрасный вид некоторых старых лакировок зависит от того, что лак наносился в несколько приемов тонкими слоями (тогда не экономил времени). При таком способе работы лакировка получается более устойчивая, чем при нанесении лака толстым слоем.

Название:	Отлив.	Сухость для пыли:	Полное высыхание:
Внутренние лаки:			
(Для полов, эмалевый, декораци- онный, мебельный). Политу́рный лак даммар.	1 час.	2—8 час.	15—20 час.
Наружные лаки:			
(Для покрышек, экипажей, эмале- вый, декорационный, воздушный, для садовой мебели).	2—5 час.	6—10 час.	20—30 час.
Каретный, вагонный лак.			
Дорожные покрышечные лаки. . .	3—7 час.	10—12 час.	2—5 дней.

От каретного лака требуется сохранение блеска при всяких атмосферных условиях. Жестяночные лаки, называемые также печными (см. стр. 59), должны быть эластичны и не отскакивать при сгибании жести. Золотые лаки, при нанесении их на жель, сообщают золотистый блеск; достигается такой эффект темными сортами смолы, небольшой прибавкой асфальта и каменноугольной краски смолы. Локомотивные лаки, — хорошие масляные лаки. Изолирующими лаками могут служить большинство быстросохнущих масляных лаков (жирных и полужирных), очень хороши жирные асфальтовые лаки, а для особых условий и летучие лаки (см. ниже). Эти лаки, при толщине слоя в 0,025 миллим., должны противостоять пробиванию тока в 1000 вольт.

Особый класс лаков представляют свободные от смол лаки, которые представляют собою ничто иное, как сгущенное масло (льняное, тунговое, или смесь того и другого) с сиккативами или без них (см. стр. 64).

По поводу отношения лаков к действию химических агентов, надо сказать следующее: щелочи и щелочные земли быстро действуют на лаки разъедающим образом, так как они обмыливают содержащиеся в лаках жирные кислоты; чем более в лаке коада и чем он тверже, тем менее лаки разъедаются щелочами. Сгущенное масло оказывает большее сопротивление, чем невареное масло, тунговое более льняного. Указанное зависит от различных, пока еще мало выясненных, условий. Хорошие копаловые лаки довольно нечувствительны к действию углекислых щелочей; эмалевые лаки могут переносить на холоду 10—80% раствор соды. Разжиженные кислоты на холоду в большинстве случаев не действуют на лакировку копаловым лаком. Твердый канифольный лак, наоборот, к ним очень чувствителен и разъедается даже от действия простой воды в течение нескольких часов, вследствие того, что в лаке содержится известь, которая и освобождается от действия воды. Концентрированные кислоты разрушают все лаки.

Продолжительность сохранения лаковой поверхности у хороших наружных лаков, зависящая конечно от многих условий, оценивается в три года.

6. Летучие лаки.

Эти лаки от рассмотренных нами масляных олиф и масляных лаков отличаются тем, что лаковый слой образуется не вследствие окисления высыхающих масел, а получается при испарении растворителя. В этих лаках мы имеем просто раствор смолы и вспомогательных материалов в легко испаряющемся растворителе. Производство их гораздо проще, чем производство масляных лаков, не требует сложной аппаратуры и может быть осуществлено примитивными средствами. Требуются лишь различной формы сосуды, открытые или закрытые, снабженные мешалкою. Особенно излюбленными являются вращающиеся на оси бочки, приводимые во вращение от трансмиссии.

Хотя принцип приготовления летучих лаков и прост, практика представляет некоторые затруднения. Дело в том, что раствор смолы не есть еще лак: при испарении растворителя смола должна образовать однообразный слой лака, прочно укрепленный на лакируемом предмете, слой блестящий или матовый, смотря по надобности; слой должен быть твердым и эластичным.

Летучие лаки могут быть разделены на 4 группы: а) спиртовые лаки, б) целлюлозные лаки (Zaponlacke), в) ацетилцеллюлозные лаки и г) другие не входящие в указанные группы лаки.

а) Спиртовые лаки. Сюда относятся растворы всех смол в спирте или в смеси растворителей, преобладающим компонентом которых является спирт. Все смолы можно рассматривать, как растворимые в алкоголе. На первом месте следует поставить шеллак, эластичность и твердость которого стоит впереди других смол. Большое значение имеют также мягкие и полутвердые манильские копалы. Для окрашенных лаков употребляется красный и желтый акварод. Сандарак и мастикс употребляют в виде примесей к другим смолам. Канифоль дает хрупкий лак, размягчающийся при повышении температуры, вследствие чего применение ее ограничивается употреблением для дешевой лакировки, напр., игрушек и т. д. Большое значение в последнее время приобрели растворимые в спирте искусственные смолы (см. стр. 52), хотя вследствие высокой цены спирта их чаще растворяют в других веществах.

Для регулирования времени испарения, а для смол нерастворяющихся в одном спирте или не образующих в спиртовом растворе

хорошего лакового слоя, прибавляют к алькоголю другие растворители, чаще всего амиловый спирт, уксусно-амиловый эфир, ацетон, древесный спирт и др.

Для избежания хрупкости лакового слоя прибавляют: венецианский или обыкновенный скипидар, эламин, льняную кислоту, касторовое масло, камфору, камфорное масло и некоторые высококипящие эфирные масла. Избыток этих примесей вреден (лак мажется, но не высыхает).

Матовый вид лака может быть достигнут теми же способами, которые применяются для масляных лаков (см. стр. 69), а также посредством известной комбинации смол (дающих в отдельности блестящую лакировку. С примесью сандарака получается особенно красивая матовая лакировка, один же сандарак дает блестящую. Прибавка некоторых растворителей также дает матовый эффект, например, моно и дихлорбензол, C Cl_4 и т. д.

Количество смолы в спиртовых лаках колеблется от 20 до 50%. Концентрация зависит от цели применения лака и от способа нанесения его. Так как это относится ко всем спиртовым лакам, то можно здесь рассмотреть в кратких чертах способы лакировки.

Различают три способа лакировки: нанесение лака кистями или валиками, погружение предметов в лак (самых по себе, или в проволоочных корзинках) и нанесение лака распылением, при помощи пистолета. При употреблении двух последних способов, раствор лака берется более жидкий, чем при нанесении кистью или посредством валика; лаки должны хорошо стекать и не образовывать застоев, не могущих быть исправленными, как при лакировании кистью. Вязкость лака зависит не только от количества смолы в растворе, но и от рода смолы ¹⁾ и от свойств растворителя. Уже прибавка малых количеств ацетона, бензола, четыреххлористого углерода и т. п., при одной и той же концентрации смолы, изменяет вязкость лака. Это обстоятельство очень важно для практики дела, чтобы для достижения меньшей вязкости не уменьшать концентрации раствора смолы. С другой стороны, при способе погружения, слишком жидкий лак вреден, так как не дает надлежащего лакового слоя, часто же получаются явления, так называемых, „ньютоновых колец“, „окраски тонких листиков“. (Иногда подобное явление вызывают намеренно при приготовлении „присовой окраски“ для блесков, мишур и т. п.).

Правильная комбинация между смолой и растворителем составляет главную задачу фабриканта спиртовых лаков.

¹⁾ При одинаковой концентрации, смолы по степени вязкости, в общем могут быть расположены в следующем нисходящем порядке: темная канифоль, мастикс, бензойная смола, сандарак, светлая канифоль, шеллак, акорд; конечно, эта шкала в значительной мере может уклоняться в зависимости от свойств данного образчика смолы.

Концентрация спиртовых лаков зависит еще от того, наносится ли лак с краскою, или же без нее; в первом случае лак делают более густым для равномерного распределения краски, которая в жидком лаке стала бы оседать, и лакировка получилась бы с пятнами.

Выбор смолы зависит от цены лака и от цели, для которой он предназначается. Растворы различных смол при нанесении лака ведут себя неодинаково. Так, например, шеллак дает отличную лакировку на жести, плотном дереве, бумаге, коже и гораздо худшую на мягком дереве. Белый шеллак на жести и коже дает лучший блеск, чем на бумаге и дереве; копалы же, наоборот, жести и кожу лакируют хуже, чем дерево и бумагу. Акарионд лакирует с большим блеском жести, хорошо мягкое дерево и кожу, твердое же дерево хуже и т. д. При нанесении лака на бумагу надо считаться с пропитанием его через бумагу. Меньше всего проникают через бумагу манилла и сандарак, шеллак более, и легко проходят через бумагу акарионд, бензойная смола, мастикс и канифоль.

Для окрашивания различных предметов, лаки смешивают с красками: каменноугольными, в случае просвечивающих лаков, например, для окрашивания электрических ламп, и с минеральными для окрашивания непросвечивающих изделий. Выбор красок для спиртовых красок более ограничен, чем для масляных, так как многие краски, благодаря кислотной природе смол, дают с последними соли, могущие не только сгущать лак, но и совершенно его свернуть. Так, например, цинковые белила совсем непригодны, часто не годятся и свинцовые; для белой окраски употребляют большей частью литопон ($ZnS + BaSO_4$); для желтой свинцовые краски непригодны; для нее берут хромовую желть, применяют красную хромовую, бурую марганцовую, хромовую зелень, ультрамарин и многие каменноугольные краски.

Выбор смолы чрезвычайно важен для приготовления лаков для окрашивания пивных бочек и чанов; в этом случае смола не должна давать привкуса. Кроме чанов и бочек лакируют холодильники и затопные чаны и т. д. В этом случае лак обжигают, т. е. перед окончательным высушиванием зажигают и затем тушат, закрывая крышку; употребляют шеллак, иногда в смеси с дамаром, с канифолью, копалами; часто прибавляют немного асфальта.

Спиртовые лаки фабрикуют обычно таким образом, что заранее заготовленные концентрированные растворы смол (1 ч. смолы на 1—2 части спирта) по мере надобности смешивают с растворителями и добавляют необходимые вещества.

б) Целлюлозные лаки. (Zaponlacke). Эти лаки, сравнительно с спиртовыми и масляными, известными целые столетия, принадлежат к числу новинок. Впервые целлюлозный лак был приготовлен в Германии в 1890 году.

Целлюлозные лаки представляют собою би-и тринитроцеллюлозу, растворенную в летучем растворителе. Лучшим растворителем для них служит уксусноамиловый эфир. Большинство этих лаков представляли собою прежде раствор нитроцеллюлозы в смеси уксусноамилового эфира с бензином; последний прибавлялся частью для удешевления продукта, частью для уменьшения времени высыхания лака. Для этих лаков необходимо возможно скорое высыхание, так как лакировка ими производится погружением или распылением лака и при долгом высыхании может быть неравномерное покрытие слоем лака.

Из других растворителей употребляют: амиловый алкоголь, уксусноэтиловый эфир, ацетон, древесный спирт, хлорированные углеводороды. Вместо бензина часто берут бензол, вместо амилацетата—адронацетат (Cyclohexanonacetat).

Концентрация нитроцеллюлозы колеблется от 2 до 8%; чаще 5%.

Как и в производстве спиртовых лаков, к целлюлозным лакам для увеличения эластичности прибавляют: касторовое масло, льняную кислоту, трифенилуксусную кислоту, производные мочевины, а именно фенилированную, метилированную или этилированную мочевины.

Приготовление лака лучше всего производить в закрытых сосудах, снабженных мешалками, таким образом, что сначала растворяют нитроцеллюлозу в лучшем растворителе, например, в уксусноамиловом эфире и уже затем прибавляют других растворителей и необходимые примеси. Приготовление лака облегчается тем обстоятельством, что с фабрик, специально производящих нитроцеллюлозу, можно получить таковую в виде готовой пасты, увлажненной амилацетатом (для меньшей огнеопасности при пересылке).

Целлюлозные лаки, смотря по надобности, могут быть приготовляемы для блестящей или для матовой лакировки. Первые должны быть свободны от воды, для производства же вторых применяются такие-же вещества, как и для производства спиртовых лаков, т. е. по преимуществу практикуется прибавление некоторых растворителей; так, например, применяются комбинации с уксусноэтиловым эфиром, скипидаром, метиловым и этиловым спиртом, придающие лаку красивую матовость. С каменноугольными красками лаки дают блестящую окраску.

Кроме каменноугольных, применяются и минеральные краски для получения непрозрачного окрашенного слоя.

Лаки из нитроцеллючатки особенно пригодны в смысле прочности от механических повреждений. Они являются излюбленными лаками для покрытия металлов; в этом случае нитроцеллюлозные лаки ценны еще потому, что они совершенно прозрачны, а следовательно не изменяют цвета металла.

Для покрытия дерева и кожи эти лаки особенно пригодны, так как они не проникают в поры до такой степени, как спиртовые лаки, и потому могут быть названы закупоривателями пор¹⁾.

Преимущество целлюлозных лаков для лакирования кожи заключается в их чрезвычайной эластичности. Лакированную ими бумагу или папку можно мыть в воде.

Их нечувствительностью к действию воды пользуются для приготовления моющих предметов, как, например, воротничков. Кроме того нитроцеллюлозные лаки применяют для приготовления матовых стекол для электрических лампочек, а также цветных ламповых стекол для фотографических целей.

в) Вместо нитроцеллюлозных лаков несколько лет назад стали пользоваться ацетицеллюлозными лаками. Как показывает название, здесь речь идет о соединениях клетчатки с уксусной кислотой, нитроцеллюлозные же представляются соединениями клетчатки с азотной кислотой. Число растворителей для ацетицеллючатки ограничено, чем для нитроцеллючатки, да и свойства лаков более зависят от растворителя, чем у последней, вследствие чего выбор растворителя представляет большие трудности. С другой стороны, для ацетицеллючатки имеются также смеси растворителей, в отдельных компонентах которых она нерастворима. Так, по Эйхенгрону (немецкий патент 254784) очень хорошим растворителем служит смесь углеводов со спиртом (целлон-лак).

Смотря по сорту ацетицеллюлозы, главными растворителями являются ацетон и его смеси с бензолом, уксусный и муравьиный эфиры, ацетоновые масла, циклогексанон, эфиры молочной кислоты, хлорированные углеводороды. Из числа очень хороших растворителей следует упомянуть об ацетилентетрахлориде, запрещенном к употреблению в силу его ядовитости. Еще заметим, хотя это и не имеет особого технического значения, что многие сорта

¹⁾ Закупоривание пор необходимо, как предварительная подготовка пористого дерева перед нанесением лака или политуры.

ацетицеллетчатки растворяются в спирте в присутствии некоторых солей, например, роданистых, хлористого цинка, четыреххлористого олова.

Как и нитроклетчатка, ацетицеллюлоза требует для образования хороших лаков прибавки известных веществ для увеличения эластичности. Недостаток ацетицеллетчатки, сравнительно с нитроклетчаткою, заключается, помимо более дорогой цены, в пористости и в меньшей прочности ее лаков на некоторых материалах, но преимущество ее состоит в безопасности от огня и в меньшей склонности к пожелтению.

Область применения ацетицеллетчатки примерно такая же, как и нитроклетчатки. Ацетицеллюлозные лаки особенно пригодны для покрытия воздушных шаров и аэропланов; гладкая поверхность лака устраняет трение крыльев, чем достигается легкость при полетах. Затем этими лаками пользуются для сохранения надписей, для устранения водонепроницаемости бумажных тканей, бумаги, бумажных ковров и т. д.

Пробовали использовать для приготовления лаков форматы целлюлозы, т. е. эфир клетчатки с муравьиной кислотой, однако, выбор растворителя для них еще более затруднителен, чем для ацетицеллетчатки.

г) Помимо спиртовых и целлюлозных лаков, существует еще ряд лаков, которые принадлежат к классу летучих лаков. Здесь речь идет также о простых растворах смол в летучих растворителях. Сюда принадлежит уже упомянутый в другом месте раствор кумароновой смолы в ацетоне, бензоле и в других растворителях. Затем следует ряд растворов смол, как, напр., сандарака, мастикса, на ряду с другими смолами, в бензине, эфире, амиловом спирте и т. д., служащие, как негативные и ретуширные лаки в фотографии, этикетные лаки и т. д. — Сюда же принадлежат и некоторые асфальтовые лаки. Сирийский асфальт, каменноугольный пек растворяют, часто в смеси с канифолью или ее соединением с известью, в бензоле, в скипидарных смесях, часто с прибавкою льняного или сгущенного масла. Подобные лаки называются скоровысыхающими лаками, предохраняющими от ржавчины. Некоторые из этих лаков содержат такое количество масла, что их скорее следовало бы причислить к масляным лакам. Для увеличения эластичности к этим лакам прибавляют стеариновый пек, т. е. остатки после отгонки стеариновой кислоты.

Наконец, следует причислить сюда же растворы феноловых конденсационных смол в бензоле, в смеси его с ацетоном и т. д.

Эти лаки во время минувшей войны, при недостатке смол, употреблялись, как суррогаты спиртовых лаков для покрытия и распыления для разных возможных (а часто и невозможных) целей. Некоторые из такого рода лаков обнаруживают склонность к уплотнению как сами по себе, так и в смеси с красками.

7. Водяные лаки.

Для приготовления этого рода лаков пользуются почти исключительно шеллаком, который легко растворяется в водных растворах щелочей, углекислых щелочей, аммиака и реагирующих с щелочной реакцией солей. Из числа последних обыкновенно употребляют буру, в количестве $\frac{1}{2}$ от веса смолы. Эти растворы дают при высыхании лаковую пленку с красивым матовым блеском, очень эластичную и малочувствительную к действию воды. Особенно прочные лаки образуются с аммиаком. Этими лаками пользуются для лакирования мебели, чаще кожи, обоев, а также, как уплотняющее средство при производстве войлочных и кастровых шлангов.

Кроме шеллака, но гораздо реже, идет еще копал. Однако, копал для своего растворения требует больших количеств щелочей, вследствие чего его можно применять лишь в тех случаях, когда лакируемый предмет не страдает от щелочей. Кроме того лакировки водяными растворами копаловых лаков не столь прочны, как шеллаковых. Водяные лаки часто смешивают с клеем, декстрином, казеином и проч.

8. Сургуч.

Сургуч отличается от всех вышеописанных лаков применением; наша классификация лаков (стр. 69) не позволяет отнести его ни к одной группе лаков; с другой же стороны всякий лак в случае нужды может быть использован в качестве сургуча. Лучшие сорта сургуча представляют собою смесь шеллака с красками. Краски служат не только для получения известного цвета, но и для предупреждения образования слишком твердых капель сургуча. Для правильного и равномерного горения сургуча применяют к нему каких-либо мягких смол (бальзамов). Слишком большая примесь делает сургуч мягким и клейким. К средним сортам сургуча примешивают канифоль, макильский копал или акаронд, а иногда их готовят исключительно из этих веществ. Для

выделили сургуча во время войны применяли просто твердую смолу. Для улучшения горения подобного каучука к нему прибавляют нафталин.

9. Анализ и испытание лаков.

Относительно этой трудной задачи можно дать лишь примерную схему, так как до сих пор не выработано надежных методов для анализа и испытания лаков. Анализ лаков неизбежно ведется чисто индивидуальным образом и производить его может лишь тот, кто хорошо знаком как с исходными материалами, служащими для фабрикации лаков, так и с самим их производством. Следует только всегда помнить, что сырые материалы имеют далеко не постоянный состав, и, что во время процессов лакирования, они подвергаются очень значительным изменениям.

Испытание растворителей.

Растворитель может быть отогнан от лака при помощи пара, но невысокого давления. Если исследуются спиртовые лаки, то, при обработке перегоня поваренной солью ($\frac{2}{3}$ от полного насыщения), нерастворимые в воде вещества можно высолить из раствора.

Из растворимой в воде части спирт, метиловый спирт, ацетон и т. д. можно выделить путем перегонки и затем исследовать обычными приемами анализа (уд. вес, метиловый спирт определяют бихроматом [образование CO_2], ацетон — водометрически). Нерастворимая в воде часть может заключать амиловый и другие высшие спирты, бензин, бензол, эфир, скипидар и проч. Как предварительную пробу, производят смешивание 10 куб. сант. с 20 куб. сант. конц. H_2SO_4 (охлаждение); высшие спирты, эфир и скипидар при этом растворяются с выделением тепла и почернением раствора, бензол-же и бензин выделяются над серной кислотой без изменения. Уд. вес, показатель преломления, температура кипения служат веками исследования; сложные эфиры определяются обмыливанием, алкоголь ацетилизированием. Растворимость для некоторых красящих веществ (напр., дракорубиновая проба) дает ценные указания.

Труднее произвести исследование освобожденных от растворителей смоляных смесей; их сначала высушивают (при низкой температуре в вакууме или в атмосфере CO_2 для устранения возможности разложения смол и масел).

При исследовании летучих лаков непосредственно определяют в смеси кислотное число, число обмыливания, растворимости, запах при сжигании. При испытании растворимости следует помнить изложенное на стр. 10. Хорошей пробой служит „пункт осаждения“. 3 гр. смеси растворяют в 12 куб. сант. спирта, фильтруют, к 19 куб. сант. фильтрата прибавляют по каплям воды и хорошо смешивают. Проба на пункт осаждения считается достигнутой, если получается осадок в виде хлопьев, но отнюдь не в виде муты. В пробирке, разделенной $\frac{1}{10}$ куб. сантиметра, идет на:

	Низ- шая	Выс- шая	Среднее	Концентра- ция спирта в %
	Проба на осаждение.			
Мягкий манильский копал . . .	2	4	2,5	90
Твердый " " . . .	1	3	1,5	92,5
Канифоль светлых сортов . . .	15	19	17	73
" темных " . . .	15	20	18	72
Шеллак (оранжевый и лимонный).	26	30	27,5	64
" (рубиновый)	25	30	27	64,5
Акарионд красный	55	67	65	44,5
" желтый	40	48	45	53

1. Если пункт осаждения меньше 15, то можно предполагать присутствие копала, если он меньше 5, то копал имеется наверняка. При пункте осаждения больше 15 можно быть уверенным в отсутствии копала.

2. Если пункт осаждения лежит в пределах 15 и 25, то это указывает на присутствие канифоли (или сандарака). Пункт осаждения более 25 указывает, при отсутствии акарионда, на возможность примесей к смоле канифоли, в присутствии же акарионда пункт повышается до 50%.

3. Пункт выше 30 указывает на нахождение акарионда, присутствие которого можно хорошо обнаружить при помощи приведенной выше цветовой реакции.

Можно для ориентирования также пользоваться нижеследующей таблицей Эрбана (сокращенной и видоизмененной автором), надо

только обращать внимание на изложенные на стр. 10 указания относительно растворимости смоляных смесей:

I. Растворима в спирту сполна или почти сполна:

- а) растворяется в бензоле:
- а) нерастворима в CS_2 : бензойная смола.
- б) растворима в CS_2 : канифоль (число обмыл. = 150—190)
венед. скипидар (число обмыл. = 110—135)
некоторые сорта элени (число обмыл. = 30—65)
- б) мало или совсем нерастворимы в бензоле;
- а) растворима в эфире: санларак,
некоторые манильские копалы.
- б) малорастворима в эфире: шеллак (растворим в NH_3),
некоторые манильские копалы, акароид
(мало или совсем нерастворим в NH_3).

II. Частью растворима в спирте:

- а) растворяется в бензоле:
- а) растворима сполна или почти сполна в эфире:
- 1) мало растворима в петролейном эфире: мастика.
- 2) частью или сполна растворима в петролейном эфире:
некоторые элени
- б) частью растворима в эфире: ламмар, асфальт.
- б) частично растворима в бензоле:
раствор интенсивно красный: драконова кровь
" " желтый: гуммигут.
копалы (кислотное число < 110, каури, сьерра-леоне, ангола,
" занзибар)
кислотное число > 110, манилла, конго, сьерра-леоне, ангола,
борнео.

III. Почти нерастворима в спирте: — янтарь, некоторые копалы.

Кумароновые смолы можно обнаружить по их почти полной необмыливаемости. Конденсационные смолы определяют после обработки их конц. раствором КОН по выделившемуся фенолу, крезолу и т. п.

При испытании масляных лаков, освобожденных от растворителя лак обмыливают спиртовым раствором КОН, затем прибавляют воду и отгоняют спирт; остаются: необмыливаемые масла, минеральные масла, смоляные масла и т. п. Фильтрат взбалтывается сначала с петролейным, а затем с обыкновенным эфиром; составные части янтаря и твердых копалов переходят в раствор, смоляные кислоты, особенно канифоль, манильский, конго-и бра-

зильский копалы, а также жирные кислоты остаются в обмыленном состоянии в водном растворе. Их осаждают кислотами и растворяют в эфире. По испарении эфира канифоль и жирные кислоты можно отделить от части копалов обработкою 85% спиртом. Канифоль и другие смоляные кислоты отделяются от жирных кислот при помощи этерификации (способ Wolff-Scholze—Chem. Ztg., 1914. 369).

Жирные кислоты затем могут быть испытаны на кислоты тутового масла (Wolff, Farben-Ztg. 1906; 1302; Schumann Ztschr. f. angew. Chemie 1916, I, 127 и II, 242).

Синтативы и минеральные примеси определяются сжиганием части материала и дальнейшим испытанием золы по обычным способам анализа.

При испытании лаковых красок, красящее вещество можно отделить от лака растворением в подходящем растворителе (ацетон или бензол, по преимуществу) с последующим фильтрованием или центрифугированием, а затем исследовать краски при помощи соответствующих способов их анализа.

Постоянно следует помнить о том, что при варке лака, смолы и масла подвергаются очень существенным изменениям. Суммирование отдельных частей лака после анализа (принимая во внимание потери при плавке копала) и сопоставление с полученными при анализе данными, увеличивает вероятность результатов исследования.

Практическое испытание лаков.

Здесь можно сказать немного. Кто хочет практически испытать лак, тот прежде всего должен уметь лакировать. Плохая лакировка, по большей части, зависит не от качества лака, а от неправильных приемов его нанесения. Так, например, лак назначенный для лакировки внутренних предметов, нельзя применять для вещей, находящихся на воздухе, или лакированный им предмет выставить на воздух. При лакировании надо обращать внимание на следующее: вид окраску, прозрачность, консистенцию самого лака. Поведение его при нанесении. Пробную лакировку производить на соответствующем материале: лак для пола, мебели и т. д. надо пробовать на дереве; дощечки для этого должны быть хорошо выструганы и вычищены влажной пемзой. После высыхания их следует промазать олифой и лишь по высыхании последней произвести пробную лакировку.

Для многих лаков необходима еще предварительная грунтовка (6 ч. свинцовых белил + 1 ч. скипидара + 1 ч. олифы).

После произведения окраски необходимо наблюдать время отлипа краски, время, когда становится неопасным оседание пыли, время окончательного высыхания и степень твердости окрашенного слоя (см. стр. 69). Для последней цели были предложены различные аппараты, но можно довольствоваться пробой ногтем, трением сухим и мокрым пальцем. Пробы надо производить в течение нескольких недель, чтобы убедиться в отсутствии ошибок окраски.

При испытании двух или нескольких лаков их следует наносить на одну дощечку, чтобы разница в грунтовке не сделала суждение ошибочным. Делают также параллельные окраски на стеклянных пластинках. Одни такие окраски недостаточны. Жестяные, локомотивные лаки следует, конечно, испытывать на тщательно очищенной, вытертой на сухо жести, лаки для кожи—на коже и т. д. Эластичность определяют сгибанием окрашенной жести, бумаги и т. д.

Само собою понятно, что шлифованный лак надо испытывать на стирание, лак для полов на стирание и на то, чтобы не оставались следы от сапог и т. д. Вообще к испытанию лака надо относиться с должной серьезностью. Ускорение испытания какими-либо искусственными мероприятиями, и недостаточно точное соблюдение требуемых условий, легко может повести к ошибочным заключениям.

Лаки, применяемые в смеси с красками, необходимо испытывать на переносимость ими краски, как, напр., лаки для полов. При испытании последних стирают 1 ч. свинцового глета с 4 частями лака и 2 части цинковых белил с 1 ч. лака. Обе краски должны дать матовую или матово-блестящую окраску; при сохранении в закупоренном сосуде в течение 2-х месяцев они должны оставаться жидкими, но отнюдь не творожистыми, а также не высыхать (см. стр. 61).

Этими краткими указаниями можно ограничиться. Кто хочет заняться исследованием лаков, тот должен не полениться пойти к хорошему столяру или лакировщику и поучиться у него в течение некоторого времени. Никогда не следует ограничиваться нашими, еще очень малыми теоретическими рассуждениями ¹⁾ и никогда не полагаться на сделанные на ходу опыты лакировки.

¹⁾ Лаки из хороших материалов не всякий может хорошо сделать. При неумении варить лак, можно многое испортить, а при искусстве и худое исправить.

III Часть. Таблицы.

1. Смоляные кислоты

	1)	2)	3)	4)
Злеми:				
Манильское злеми:				
α—манилеминовая кислота	—	—	+	
β— " "	—	—	+	
Африканское злеми:				
афельмийская кислота	—	—	+	
Нариару-Нарина-злеми:				
изокарнземиновая кислота	+	—	—	
карнземиновая "	—	+	—	
нарнземиновая кислота	—	+	—	
Злеми с острова св. Маврикия:				
α—изоколземиновая кислота	+	—	—	
колземиновая "	—	+	—	
β—изоколземиновая "	—	+	—	
Мастикис:				
α—мастикциновая кислота	+	—	—	+
β— " "	+	—	—	○
мастиколовая "	—	+	—	+
α—мастикановая "		+	—	+
β— " "		+	—	○

Объяснение: 1) + = из эфирного раствора
 2) + = " " "
 3) + = " " "
 4) + = из алкогольного раствора
 ○ = " " "

ВАЖНЕЙШИХ СМОЛ.

Состояние	Вероятная формула	Темп. плавления.	Молекулярное число (при 20°)	Число обменных атомов (горючих)	Замечания
кристалл.	$C_{37}H_{55}O_4$	215°	102	204	
аморфн.	$C_{44}H_{60}O_4$	75—76°	90	118	
аморфн.	$C_{44}H_{60}O_4$	97—98°	81	104	
аморфн.	$C_{39}H_{55}O_4$	75—76°	—	—	
кристалл.	$C_{39}H_{55}O_4$	215°	—	—	
аморфн.	$C_{37}H_{55}O_4$	120°	—	—	
аморфн.	$C_{37}H_{55}O_4$	120—122°	—	—	
кристалл.	$C_{39}H_{55}O_4$	215°	—	—	
аморфн.	$C_{37}H_{55}O_4$	120°	—	—	
аморфн.	$C_{33}H_{50}O_4$	90—91°	141	ТАКИЕ-ЖЕ КАК И КИСЛОТЫ	легко растворимы во всех растворителях, также и в петроле. эфире 4°/о
аморфн.		90—91°	141		
кристалл.		201°	132		
аморфн.	$C_{32}H_{47}O_4$	95—96°	108	ТАКИЕ-ЖЕ КАК И КИСЛОТЫ	Каждой по 20°/о, легко растворимо в растворителе, труднее в эфире, метилов. и амилон. спиртах.
аморфн.		91—92°	108		

экстрагируется углекислым аммонием

" раствором соды

" 1°/о-раствором КОН

выпадает от прибавления алког. раствора уксусносивинцовой соли

не выпадает "

"

"

"

"

	1)	2)	3)	4)	Состояние
Даммар.					
Даммароловая кислота	—	—	+	○	крист.
Сандарак.					
Сандарациновая кислота	+	—	—	+	аморфн.
Сандарациноловая "	—	+	—	+	аморфн.
Сандараконимаровая "	—	+	—	○	крист.
Нанифоль.					
α-абнетиновая кислота	+	—	—	+	} крист. в смеси
β— " "	+	—	—	○	
γ— " "	—	+	—	—	
Шаллак.					
Алебритиновая кислота	—	—	—	—	крист.
Маньянский канал.					
Манкопаленовая кислота	+	—	—	—	крист.
Манкопаленовая "	+	—	—	+	аморфн.
α-манкопаленовая "	—	+	—	+	аморфн.
β— " "	—	+	—	○	аморфн.
Каури-канал.					
Кауриновая кислота	+	—	—	—	крист.
α-кауриловая "	—	+	—	+	аморфн.
β— " "	—	+	—	○	аморфн.
α-кауриоловая "	—	—	+	+	аморфн.
β— " "	—	—	+	○	аморфн.

Вероятная формула	Температура плавления (Z-разложение)	Кислотное число (прямое)	Число обмыливания (горячее)	З а м е ч а н и я.
$C_{68}H_{80}O_8$				По меньшей мере 1 группа OH, двусосновн., нераств. в петрох. эф.
$C_{22}H_{34}O_2$	186—188°Z.	162	173—176	С твердым KOH выпадает в виде калиевой соли.
$C_{20}H_{30}O_2$	265—275°Z.	160	164—170	Нераств. в петр. эф., бенз., хлороф.
как пимаровая кислота стр. 35.	170°	187	194	Нераств. в петр. эф., раств. в бенз. хлороф.
{ см. стр. 35.	150°	176	245	
	158°	174	189	
	153—161°	182	189	
$C_{12}H_{20}O_4$	101,5°	227	227	Обмыливанием щелочью, подкислением и фильтрованием выпадает крист. кислота. Соль Mg-нераствор. в холодной воде.
	175°	395—397	{ как и кислотное число	{ Обонх 4% в мягком копале найдено 75%, малорастворима в петрох. эфире
	100—105°	392		
	85—90°	325—327		
	85—90°	322—330		
$C_{20}H_{30}O_2$	192°	330	335	{ $[\alpha]_D = +51.7^\circ$
{ $C_{22}H_{32}O_2$	81—83°	{ 285	{ 285	
	85—87°			
{ $C_{17}H_{24}O_2$	128—130°	—	—	{ выход обонх 20—25%
	86—89°	—	—	

	1)	2)	3)	4)	Состояние
Конго-копал.					
Конгокопаловая кислота	—	+	—	+	аморф.
Конгокопаловая кислота	—	+	—	+	
Конгокопаловая кислота	+	+	+	+	аморф.
Ангела-копал.					
Ангелокопаловая кислота	+				
Ангелокопаловая "	+				
Копал сира-леоне.					
С.-Л. — копаловая кислота	+				
С.-Л. — коваловая "	—	+			
С.-Л. — капалиновая "			+		
Замбибарский копал.					
Трахилоловая кислота			+	+	крист.
Изотрахилоловая кислота			+	○	аморф.
Янтарь.					
Сукциноабетиновая кислота				+	крист.

Объяснение 1) + = из эфирного раствора экстрагируется

2) + = " " " "

3) + = " " " "

4) + = из алкоголн. раствора выпадает от

○ = " " " не выпадает "

5) Кроме того имеется резен и немного эфир-

6) " " " " и бассоринооб-

Вероятная формула	Температура плавления (или разлагается)	Кислотное число (приближ.)	Число обмыливания (горячее)	З а м е ч а н и я.
$C_{27}H_{50}O_2$ $C_{29}H_{50}O_2$ $C_{30}H_{52}O_2$	115—118	180	192—196	раствор. в эфире; кроме кислоты еще 5—6% резина в эфире нераств. осадок; в смеси эфира и спирта растворяется, и в этом растворе, кроме кислоты, содержится еще 12% резина
$C_{28}H_{54}O_2$	108—110	165—168	170	
$C_{29}H_{56}O_2$	83—85°			растворима в эфире ^{a)} ;
$C_{30}H_{58}O_2$	83—85°			нераствор. в эфире; в эфире + спирт растворяется ^{a)}
$C_{32}H_{60}O_2$	142°			{растворима в эфире ^{a)}
$C_{37}H_{70}O_2$				
$C_{34}H_{66}O_2$	184°			нераствор. в эфире; в эфире + спирт растворяется; содержится также резин.
$C_{34}H_{66}O_2$ (ОН) (COOH),?	168°			частью растворима в бензоле почти нераствор. в бензоле
$C_{30}H_{58}O_2$?	148°			Приготовление: алыгольный экстракт смолы с 70% спирта + немного КОН; раствор. осаждают H_2SO_4

углекислым аммонием

раствором соды

1% раствором КОН

прибавления алыг. раствора уксусноцинковой соли

”

”

”

”

”

ного масла

равное вещество.

2. СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ ТЕРПЕНТИНОВ (МНВНЦМ).

	1.	2.	3.	4.	Формы	Формулы	Точка плавления	Кислот- ное число	Число окисли- тельных (поправоч)	Замечания
Богородский терпентин. Пензенская кислота Пензородная " а-пензородная " б-пензородная "	+	-	-	+	кrist. кrist. аморф. аморф.	$C_{10}H_{16}O$ $C_{10}H_{14}O$ $C_{10}H_{14}O$ $C_{10}H_{14}O$	118-119° 144-146° 90-91° 80-91°	262 186 186 196	265 186 199 199	выход 48-50%; б- 80% выход в 30% вспарывающая
Савро-Амурскинский тер- пентин.	+	-	-	-	-	$C_{10}H_{16}O$ как азегит- нобая к.	96-110° 153-154° 95° 96°	188 182 190 196	267 320 300- 312	выход 50% выход 33-37%; б- 110% выход в 30% вспарывающая
Австралийский терпентин. Ларксониненовая к- лота	+	-	-	○	-	$C_{10}H_{16}O$	80°	177	243	получен из метол- ного песточа при спиртовом KOH, как натриевая соль. Выход 35%.
Ларксониненовая к-с. Печенский терпентин. Ларксониненовая к- лота	-	+	-	+	кrist.	$C_{10}H_{16}O$	79°	180-183	257	получен из метол. выход 35%.
Лалопаннитоковая к. Лалопанноловая "	+	-	-	○	-	$C_{10}H_{16}O$ (?) $C_{10}H_{16}O$ (?)	70-72° 79-80° 148°	171	217	выход 50% получен 65% получен 30% выпар- ивая метол.

3. Важнейшие резинолы и таннолы смоляных эфиров.

	Формула.	Точка плавления.	Оптическая дельта ноль.	Способ получения.
Амреци:				
красный таннол	$C_{40}H_{60}O_{10}$	—	—	В щелочной раствор пропускают пар, затем подкисляют, таннол выпадает в осадок; осадок кипятят с горячей водой, растворяют в КОН и насыщают твёрдым КОН или уксусно-кислым свинцом. Разложение соли.
жёлтый "	$C_{48}H_{80}O_{12}$	—	—	
Бензойная смола:				
снарезинол	$(C_{42}H_{64}O_{12})_n$	260 — 270°	—	При кипячении смолы с 10-ю кратным количеством 6-ти %-ного раствора NaOH получается кристаллич. Na-соль, с т. плавления 335—336°.
сумарезинол	$(C_{42}H_{64}O_{12})_n$	286 — 299°	Вращает вправо.	
бензорезинол	$C_{52}H_{84}O_{14}$	339 — 341°	Вращает влево.	При часовом кипячении с раствором NaOH выпадает натровый бензорезинол; из фильтрата после прибавления эфира осаждаются кристаллический натровый сумарезинол.
Древесная пром.	$C_{52}H_{84}O_{14}$	—	—	

Получается, как амреци.

4. Таблица растворимости, важней

в = растворимы вполне

ч. = растворяются

п. в. = растворимы почти вполне

м. = мало раство-

	Спирт 90%	Эфир.	Петро- лейный эфир.	Уксусный эфир.
Бальзамы:				
Копайский				
пара	ч.	в.	ч.	ч.
маракамба	ч.	в.	в.	ч.
Гурьонский	в.	ч.	ч.	в.
Перуанский	ч	92—98	66—68	в.
Отиракс	в.	ч.	ч.	—
Скипидар обыкновенный	в.	в.	в.	ч.
Скипидар рафинированный	пв.—в	в.	пв.	в.
Смолы:				
Асгаронд	м—пв.	м—ч	м—н	м.
Апикс	ч.	—	ч.	—
Бензойная смола	п. в.	п. в.	ч.	—
Янтарь	н. м.	м—ч	н—м	
Даммар	20—45	ч—пв	75—90	ч
Дреконова кровь	пв.—в.	пв.—в.	ч	ч
Элеми:				

ших бальзамов и смол.

частью н — нерастворима

римы числа — растворимость в %¹⁾

CHCl ₃	Скини- дар.	Бензол.	CS ₂	Примечания.
в.	в.	в.	в.	
в.	в.	—	—	
в.	в.	в.	ч.	
в.	85—90	94—98	85—90	
ч.	ч.	ч.	ч	
в.	в	в.	п. в.	} см. стр. 20
в.	в.	в.	п. в.	
м—н	м—н	м.	м.	мало растворим в ацетоне и уксусном ангидриде
—	—	—	—	в горячем спирте п. в.
м—ч.	м. ч.	ч	м.—ч.	в ацетоне ч. — п. в.
	м—ч	ч. (расплав. п. в.).	ч в распл. п. в.	см. входы
в.	п. в.	пв—в	в	ацетон: ч. уксусн. ангидрид м, горячий ч.
ч	—	ч	ч	

	Спирт 90°	Эфир	Петро- лейный эфир	Уксус- ный эфир
манильское Э.	нв-в	ч-в	м	нв-в
африканское Э.	нв в	нв	м	м-нв
Гваяковая смола	нв-в	20-90	2-10	50-95
Ляписа	в	ч	м-н	—
Канифоль	в	в	ч-нв	в
Кошалы				
ангольский	60-85	50-75	ок. 50	—
борнео	м	10-40	10-50	—
каури	60-70	40-70	30-40	—
бонго	20-70	ок. 50	10-40	—
мангилла	ч-нв	ч-нв	ч.	—
занзибарский	м-ч ²⁾	20-40	м	—
Сьерра-Леоне	ч	ч	ч	—
сингапурский	ч	ч	ч.	—
Мастикс	ч-нв	в	м	—
Сандарак	в-нв	в-нв	м	—
Саммоний	в	в-ч	—	—
Шеллак	85-98	10-25	1-6	—

¹⁾ Числовые данные принимать приблизительно, т. е. растворимость очень сильно установить с ним очень трудно.

²⁾ очищенный: растворим почти вполне.

ОНСС,	Сили- дар.	Бензол	CS ₂	Примечания.
ИВ—В	ИВ—В	ИВ—В	Ч—ИВ	ацетон И. В—В
ИВ	ИВ	ИВ	Ч—ИВ	в 60% хлоралгидрате И. В.
25—95	12—60	20—90	12—35	в 60—80% и хлоралгидрате И. В.
И—И.	И—И.	—	И—И.	В—В ацетоне и В—Уксусном ангидриде
В	В	В	В	
Ч	ок. 30	Ч	—	Копалы в каенутском масле
Ч	ок. 30	Ч	—	при нагревании растворяются
Ч	25—40	Ч	—	почти сплошь и осаждаются
Ч	ок. 30	Ч	—	бензином с т. кипения 50°.
Ч	20—30	Ч	—	янтарь в горячем растворе
Ч	И—Ч	Ч	И	мало растворим и от бензина не
Ч	Ч	Ч	—	осаждается!
Ч	Ч	Ч	—	частью растворим в метиловом спирте и
				ацетоне.
Ч—ИВ	Ч	В	И	
Ч	Ч	20—70	И—И	
В	—	—	—	
5—75	И—И	10—20	И. И.	в 3% растворе борной кислоты, в ра- створах соды и щелочей растворим сплошь или почти сплошь.

варьирует, да и количество веществ бывает такое ничтожное, что точные числа

.5 Константы важней

(Цифры в скобках обозначают обычно
суматрская бензойная смола имеет кислот

	d_{40}	Точка плавления	
		нижняя	верхняя
Бальзамы:			
Копайский бальзам			
пара	0.91—0.99	—	—
маракайбо	0.96—0.99	—	—
Гурьянский бальзам	0.955—0.98	—	—
Перуанский	1.138—1.148	—	—
Стиракс	—	—	—
Скипидар обыкновенный	—	—	—
„ чистый	—	—	—
Смолы:			
Акарионд желтый	—	—	—
„ красный	—	—	—
Аниме	—	—	—
Бензойная смола сиамская	1.15—1.17	—	75—90°
„ „ суматра			
Янтарь	1.05—1.095	—	280—320° и до 380°
Дамкар	1.04—1.05	75—80°	100—150°
Драконова кровь	—	—	—
Элеми:			
манильское	—	—	—
африканское	—	—	—

ШИХ БАЛЬЗАМОВ И СМОЛ.

встречающиеся пределы, так например:

ное число от 95 до 130, реже до 190).

Кислотное число ¹⁾	Число обмыливания ²⁾	Число разницы (эфирное число) ³⁾	Примечания
25—65	30—70	0.5—8	
75—100	80—100	0.5—8	
5—20	8—20	1—15	
40—80	220—260	140—200	
35—75	130—250	70—185	кислот. число об. 125
110—145	105—180	2—60	ацетил. числа обмыл. 190—220
65—100	85—130	0—55	эфирное число 60—95
			70 180—190 110—120
125—140	200—220	70—90	иодное число 75—110 ⁴⁾
60—100	160—200	70—125	150—185
—	—	—	
120 (140) 170	170—240 (210)	35—75	
95—190 (130)	155—270	30—175	
15—35	85 (115)—145	70—110	50—75
20—55	30—60	9—18	50—70 ⁵⁾
—	около 150	—	
17—25	25—70 (50)	8—45	
15—35	30—90	15—55	

	d_{15}	Точка плавления	
		нижняя	верхняя
Гваяк	—	—	—
Яланга	1.14—1.15	—	—
Канифоль	1.07—1.09	70—80°	100—140°
Иопалы:			Все с разло-
ангола	1.05—1.07	110—125°	жением: выше 200°
борнео	—	—	—
каури	1.03—1.05	100—130°	115—185°
конго	1.05—1.07	—	150—200°
манильский	1.03—1.07	85—125°	110—180°
занзибарский	1.03—1.06	140—160°	180—выше ³⁰⁰
Сьерра-Леоне	1.05—1.075	—	120—150°
сингапурский	—	—	—
Мастикс	1.04—1.07	90—95°	105—120°
Сандарак	1.05—1.09	—	145—150°
Скаммовый	—	—	—
Шеллак	1.035—1.4	—	115—120°

²⁾ Если не обозначено, то прямое определение.

³⁾ " " " " горячее "

⁴⁾ Разница число обмыливания (горячее)—кислотное число, прямое.

⁵⁾ По Рюдингеру 160—190.

⁶⁾ По другим источникам выше 200 (примеси манильского иопала?).

⁷⁾ " " " " около 60.

⁸⁾ По исследованиям автора число обмыливания горячее около 245, число

Кислотное число ¹⁾	Число обмыливания ²⁾	Число разницы (эфирное число) ³⁾	Примечания
20—45 косв. 70—92	—	—	
10—30	125 (200)—250	110 (180) 225	
140—185	145—195	5—35	100—200
125—145	140—160	5—30	120—140 ⁴⁾
140—150	179—190	30—50	—
50—115	75—120	6—30	75—175 ⁵⁾
95—150	110—190	10—40	120—160 ⁶⁾
110—190	130—200 ⁷⁾	15—70 ⁷⁾	50—125
35—95	60—100	10—25	—
85—130	130—160	20—45	90—115 ⁸⁾
130—150	180—195	40—55	—
50—75	80—105	25—40	60—127 (70—80)
95—160 (130—150)	145 (165)—185	30—55	55—90
—	185—225	135—190	5—25
40—70 (55—65)	(195—210)	(150—170)	(10—20)

разницы около 110.

6. Таблица важнейш

(Данные приводятся относительно техниче

	d_{15}	кипит при:
Ацетон	0.79—0.2	56—65°
Ацетоновое масло легкое	0.8—0.9	75—130°
" " тяжелое	0.9—1.2	130—250°
Уксусно-амиловый эфир	0.85—0.865	100—150°
Амиловый спирт	0.80—0.82	100—140°
Бензин (газовый)	0.74—0.82	100—200°
Бензол:		
90% ¹⁾	ок. 0.885	ок. 80—120°
50% ¹⁾	ок. 0.880	ок. 80—125°
30% ¹⁾	ок. 0.875	ок. 80—130°
Декалин	ок. 0.900	ок. 185—195°
Дихлорэтилен	1.25	85°
Дихлорбензол (p)	1.46	172°
Уксусный эфир	0.90—0.92	75—85°
Сосновое масло	0.86—0.83	150—190°
Монохлорбензол	1.112	132°
Перхлорэтилен	1.62	121°
Сольвент нефти	ок. 0.875	ок. 100—200°
Скипидар	0.865—0.867	155—175°
Четыреххлористый углерод	1.58—1.60	77—80°
Тетралин	ок. 0.975	ок. 205—209°
Толуол	0.870	108—112°
Ксилол	0.868	130—135°

¹⁾ Значит, что при нагревании до 100° перегоняется 90, 50, 30%.

и х растворятелей.

ских, но не химически-чистых продуктов).

$n_D^{15^\circ}$	число об- ливания.	Примечания.
1.36—1.38	0	
—	0—20	
—	0—30	
1.385—1.415	400—500	
1.400—1.418	0	
1.38—1.44	0	
1.50—1.502	0	
1.49—1.50	0	
1.49—1.495	0	
—	0	
—	—	
—	—	При обычн. темпер. твердый, с т. плавл. 53° .
—	600—645	
1.467—1.481	ок. 0—10	оптич. деятельно $[\alpha]_D = +15^\circ$ до $+30^\circ$.
ок. 1.532	—	
—	—	
1.495—1.52	0	
1.471—1.474	ок. 0—8	$[\alpha]_D$ франц. от -20 до -40° , америк. слабо влево, или $+5^\circ$ до $+15^\circ$.
ок. 1.460	—	
1.535—1.55	0	
ок. 1.489	0	
ок. 1.496	0	

7. Растворимость¹⁾ и числа гумми-смол.

		Кислотное число (прямое).	Число обмыли- вания (горячее).	Разница (эфирное число).	Число обмыли- вания (общее).	Смоляное число.	Число гумми.
Аммониакум . . .	Растворим в спирте, эфире, CHCl_3 , CS_2 , CH_3COOH , в петролейном эфире более 50% . . .	55—135	145—235	60—100	103—200	145—162	99 155
Азифоегита . . .	В петролейном эфире меньше 5% смоли, в спирте 60—75% смоли.	10—85	120—185	80—120	—	—	—
Эуфорбиум . . .	В спирте менее 50% смоли . . .	13—25	—	—	80—90	70—80	10—17
Гальбанум . . .		5—70	75—245	50—180	107—123	115—136	72—115
Гумми-гут . . .		70—87	—	—	120—140	109—117	14—28
Мирра . . .	В петролейном эфире менее 6% .	60—70	160—230	95—145	—	—	—
Опобонакс . . .		10—20	95 150	80—125	—	—	—
Сагап . . .	В спирте и эфире . . .	около 15	30—40	45—55	—	—	—
Ладан . . .		30—50 (косвенно)	140—230	110—170	—	—	—

¹⁾ Гумми-смоли, в достаточное содержание в них гумми, только частью растворяются в растворителях; числа приведены лишь для смол без гумми, если нет особых указаний.

Предметный и именной указатель.

Абетиновая кислота 9, 21, 35, 86.

Акаронд 22, 71, 96.

Акра-копал 31.

Альбертоль 56.

Алейриновая кислота 42, 86.

Алифаторезины 8, 40.

Ажирин 26.

Аммониакум 45.

Аналкз ламов 78.

Ангола-копал 31, 88.

Анда 4.

Ангиз 27.

Асан (*Asa foetida*) 46.

Асфальтовые лаки 67.

Ацетиленовая кислота 42.

Ацетиленотетрагидрид 75.

Ацетиленолозные лаки 75.

Баглей 35.

Бакеланд 54.

Бакелит 54.

Бенгуала копал 31.

Бенц-копал 31.

Бензин 100.

Бензойная кислота 6, 15, 18.

Бензойлуисная кислота 25.

Бензойная смола 6, 23.

Бензонла перекись 64.

Бизаболловая мирра см. мирра.

Борнео-копалы 32.

Брунолен 68.

Варное льняное масло 60.

Вегер 4.

Венецианский скинхидар 19.

Вестерберг 26, 35.

Воды содержание 11.

Водяные лаки 77.

Вольф 17, 43, 63.

Вонючая смола 46.

Восточно-африканские копалы 31.

Гатер 16.

Галипот 39.

Гальбанум 45.

Гваяколовая смола 39.

Гваяколовые смоляные кислоты 10.

Heesabob mugghe см. Мирра.

Генце 21.

Герцог 16.

Гильмейстер 16.

Гильс 38.

Гиринзон 20.

Глюкозид 44.

Глюкорезины 8, 44.

Голубое масло 37.

Горькие вещества 7, 9, 30.

Грунтова 69, 82.

Гуммигут (гутта) 49.

Гумми смолы 8, 44, 102.

Гумми числа 13.

Гурьонский бальзам 17.

Даммар 28, 86.

Даммаровые лаки 67.

Дебнер 9.

Дитрих 4, 10, 13, 22, 25, и сл., 47 и сл.

Дракоалбин 25.

Драконова кровь 25.

Дракорубиновая проба 26, 78.

Жесточные лаки 70.

Живица см. терпентины.

Закупоривание пор 75.

Занзибарский копал 31, 88.

Зеелигман 4.
 Зеленые масла 37.
 Земляной шеллак 22.
 Жернистый лак 41.
 Жернистый шеллак 41.
 Золы содержание 11.
 Золотой лак 70.
 Изолирующие лаки 70.
 Иллюриналлак 16.
 Инден 53.
 Иодное число 13, 96 и сл.
 Иоскида 51.
 Иринеу 40.
 Ирисовая окраска 72.
 Искусственные смолы 52.
 Искусственный терпентин 20.
 „Кажущееся“ высыхание 59.
 Канфин 37.
 Канфора 72.
 Канифоль 34, 31, 86.
 Канадский бальзам 20.
 Канифоль применение 36.
 Каретный лак 70.
 Касторовое масло 72, 74.
 Каури-копал 32, 86.
 Каучуковые лаки 63.
 Кислая вода 37.
 Кислое число 11, 12, 97, 99.
 Клецки 65.
 Коввольвуин 44.
 Конго-копал 31, 88.
 Конденсационные смолы 54.
 Копайский бальзам 16.
 Копалов описание 30.
 „ расплавление 65.
 „ растворимость 96.
 Копаловые лаки 65.
 Копаловые масла 65.
 Коричная кислота 15, 18, 21, 23.
 Кремер 52.
 Крезол 55.
 Крунбхаар 63.
 Ксилол 100.
 Кумарон 52.
 Кухароновые олифы 62.
 Кухароновые смолы 52.

Ладаи 49.
 Лаккэза 51.
 Лакон анализ 78.
 „ группирование 57.
 „ вызревание 66.
 „ высыхание 69.
 „ осветление 66.
 „ практическое испытание 81.
 Лаки для окрашивания пивных бочек 73.
 Лаки наружные 66, 70.
 Лаки для кож 75.
 Лаки для аэропланов, возд. шаров 76, 93.
 Лаки летучие 71.
 „ масляные 64.
 „ целлюлозные 74.
 „ обойные 77.
 „ печные 59.
 „ полужирные 69.
 „ смоляные 68.
 Лакировка морщинистая 66.
 Лакировка погружением 72.
 Лакировка помощью шприца 72.
 Лакторезины 8, 51.
 Лангмуир 43.
 Лебах 54.
 Линди-копал 31.
 Лигтенштадт 40.
 Лоанго-копал 31.
 Локомотивный лак 70.
 Льняная кислота 72.
 Маковое масло 62.
 Манильский копал 10, 32, 71, 74, 86.
 Манильский элаи 26, 84.
 Маракайбо бальзам см. копайский бальзам.
 Маркусон 53, 63.
 Масла светлые 37.
 Масло смоляное 37.
 Масла ступенные 63.
 Мастикс 27, 71, 84.
 Матовые лаки 68, 72.
 Матуринский бальзам см. копайский бальзам.
 Мирра 9, 47.
 Мияха 51.

Мозамбикский ковал 31.
Мочевины производные 74.

Нитроклетчатка 74.

Оlibanum см. Ладан.
Олифы 57, 60.
Олифы из ворвани 62.
Олифы суррогаты 61.
Оппоноакс 47.
Ореховое масло 62.

Пальмовая драконова кровь 25.
Парабальзам см. копейский бальзам.
Паракумаровая кислота 23.
Переносимость красок 61, 73, 82.
Перилла масло 62.
Перуанский бальзам 5, 15.
Перун 16.
Перуол 16.
Перукабин 16.
Пимаровая кислота 21, 35, 90.
Пивен 9, 19, 27.
Пинолин 37.
Плотность смол 10, 96.
Подмочка 9.
Политур 85.
Проба на осаждение 79.
Продутые масла 64.
Прессованный янтарь 34.

Растворимость смол 10, 92.
Растворители 58, 78, 100.
Резены 8, 9.
Резеновые смолы 8, 26.
Резинаты 36, 58, 67.
Резиниты 55.
Резол 55.
Резинозные смолы 8, 39, 91.
Resina Pini 19.
Резинотанолы 7, 91.
Резитол 55.
Ретен 9.
Регулирующие лаки 76.
Реуттер 28.
Рубиновый лак 42.

Сагал 46.
Салициловая кислота 45.

Сандарак 30, 71, 80, 86.
Сгущенные масла 63.
Синьская смола 24.
Сиерра-Леоне ковал 31, 88.
Сингапурский ковал 32.
Сиккативы 58, 60.
Силициновая кислота см. абетиновая.
Смажоний 47, 94.
Скипидар 20, 96.
Скоровысыхающие лаки 76.
Смоляные спирты 7, 37.
Смолы происхождение 5, 9.
" исследование 6.
" получение 9.
" систематизация 6, 8.
Смоляные кислоты 84 и сл.
Смоляное число 13.
Спиртовые лаки 71, 74.
Степенс 51.
Стиракс (бальзам) 21.
Стиракс калахитус 21.
Сторакс см. стиракс.
Суматрская смола 24.
Сургуч 77.
„Сухой для пыли“ 69.

Такамахаке 27.
Таннолы 7, 91.
Таннолрезины 7.
Температура вспыхив 60.
Температура плавления 10, 91, 98.
Thevius 4.
Теребины 58.
Терпентины 18, 90.
Тетралин 100.
Тетрахлорэтан 60.
Толуолский бальзам 18.
Трифенилуксусная кислота 74.
Тунговый лак 67.

Уд. вес см. плотность.
Уксусная кислота 37.
Уксусно-амиловый эфир 74, 100.
Умбеллиферрен 45.
Унфердорбен 6.
Уплотненная смола 36.
Уплотняющие лаки 77.
Урусин 51.

Фарлон 85, 86.
Фелландрен 27, 49.
Фенол 55.
Феноловые смолы 55.
Феруловая кислота 48.
Форматы целлюлозы 78.
Формолиты 54.
Франк (д-р) 26.
Франкфуртер 9.

Хроморезины 8, 49.

Циклогексиден 56.
Целкон лак 75.
Целлюлозные лаки 74.
Zieck 4.
Циннамен 15.

Чертова дриль 46.
Четыреххлористый углерод 60, 100.
Чирх 4, 5, 7 и сл., 15, 20 и сл., 35, 41,
47 и сл.
Число обмыливания 11, 13, 97.
„ общего обмыливания 13.
„ гумми 18.
„ кислотное 11, 12, 97, 99.
„ разницы 12, 97.

Шеллак 41, 78, 80, 86.
Шеллака отбеливание 42.
Шеллака суррогат 43.
Шеллаковый воск 41.
Шольц 81.
Шильбер 52.
Шретер 40.
Штовлак 41.
Шторх-Моравский 35.
Шуван 81.

Эстерфильд 35.
Эйфорбин 50.
Эйхенпруд 75.
Элеи 26, 84, 92, 96.
Эмалевые лаки 29, 64, 70.
Энзиморезины 8, 51.
Эрбан 79.
Эритрозацин 41.
Эфирное число см. число разницы.

Юкатай элени см. элени.

Яласская смола 44.
Янтарь 6, 33, 83.
Янтарные лаки 65.
Японский лак 51, 64, 67.

Словцов, Б. Н. Физиологическая химия, ч. I и II. 1922.

Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. I, II, III, 1920; IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI (Менделеевский съезд). 1923.

Сырокомский, В. С. Р.

Технико-Экономичес.

Труды Технического

Фарион, В. Отвержде

З. А. Дамбе, под ред. С. И. Лангового.

Федоровский, Н. М. Генетическая минералогия. 1920.

Федотьев, Л. Л. Электрометаллургия, ч. I, 1921; ч. II, 1923; ч. III, 1922.

Технический анализ минеральных веществ, ч. I, 1922.

Ферсман, А. Е., акад. Руководство к собиранию минералов. 1920.

" " Пути к науке будущего. 1922.

" " Геохимия России. 1923.

Фокин, Л. Ф. Химия цианмида. 1921.

" Промежуточные продукты. 1921.

" Обзор химической промышленности. 1921.

" Каменноугольная смола. 1922.

Химико-Технический Справочник, Ископаемое Сырье. Под редакцией А. Е. Ферсмана и Д. И. Щербакова, с синоптическими таблицами М. А. Блох. 2-е дополн. изд. 1923.

Хлопин, Т. В. Химическая промышленность и народное здоровье. ч. I, 1920; ч. II, 1921; ч. III, 1922.

Хлопин, В. Т. Урмийская экспедиция. 1923.

Чугаев, Л. А. Открытие кислорода и теории горения. 1921.

" Природа и происхождение химических элементов. I.

Шукк, О. Химик-текстильщик. Перевод А. М. Васильева, под ред. проф. А. Е. Порай-Кошица. 1923.

Юрганов, В. В. Справочник Химической Промышленности имени Л. Я. Карпова. Вып. II. Керамическая промышленность. 1922.

Яковкин, А. А. Основные законы и понятия химии. 1923.

RLST



0000000115161

Г. В. Брахман и