

Изслѣдованіе
Минеральныхъ маселъ и жировъ.

Д-ръ Д. Гольде.



Б Я К У,
Типографія „Трухъ“ С. Г. Берладира.
1912.

Въ Конторѣ Банинскаго Отдѣленія Императорскаго Русскаго Техническаго Общества.

гор. БАКУ,

уг. Милліонной и Торговой ул., соб. домъ,

ТЕЛЕФОНЪ № 1092

имѣются въ продажѣ слѣдующія изданія Отдѣленія:

1. С. М. Теръ-Крикорянцъ. „Послѣдніе успѣхи буровой техники на бакинскихъ нефтяныхъ промыслахъ“. Изд. 1902 г., съ отдѣльнымъ атласомъ чертежей—2 р.
2. А. И. Манчо. „Бомонтъ и Баку“, техника буренія и эксплуатаціи нефтяныхъ мѣсторожденій въ Бомонтѣ (въ Техассѣ С.-Штаты) въ „Трудахъ“ 1902 г. Цѣна выпуска—1 р. 50 к.
3. Его-же. „Матеріалы по ловлѣ и извлеченію буровыхъ инструментовъ, застрявшихъ въ буровыхъ скважинахъ“ съ 2 таблицами и 56 фототипіями. Изд. 1902 г.—2 р.
4. В. Н. Дѣловъ. „О новыхъ системахъ буровыхъ станковъ“ съ чертежами. Изд. 1902 г.—1 р.
5. А. А. Гухманъ. „Руководство къ изслѣзованію нефти и продуктовъ ея перегонки“. Изд. 1903 г.—1 р.
6. Я. М. Питерскій. „Опыты и изслѣдованія Т-ва бр. Нобель по нефтяному отопленію заводскихъ паровыхъ котловъ въ Баку“. Изд. 1903 г.—2 р.
7. Его-же. „Указатель статей и замѣтокъ, помѣщенныхъ въ „Трудахъ“ съ 1886 по 1904 г. Изд. 1905 г.—1 р.
8. И. Н. Стрижовъ. „О закрытіи воды въ скважинахъ Грозненскаго нефтяного мѣсторожденія“. Изд. 1905 г.—65 к.
9. А. П. Ивановъ. „Геологическое строеніе Берекей-Кая-Кентской нефтеносной мѣстности“. Изд. 1906 г.—1 р. 25 к.
10. С. К. Квитка. „Колориметрія“ Простые колориметры и какъ ими пользоваться. Изд. 1906 г.—1 р. 50 к.
11. В. Ф. Герръ. „Изслѣдованіе нефтяной газовой смолы“. Изд. 1906 года. Цѣна 75 к.
12. Н. А. Андрусовъ. „Къ вопросу о происхожденіи и залеганіи нефти“. Цѣна 25 к.
13. К. В. Харичковъ. „Методъ дробнаго осажденія въ аналитической химіи и въ техникѣ“. Изд. 1906 г.—50 к.
14. Его-же. „О растворимости нефтяныхъ маселъ въ ацетонѣ и нефтяной смолѣ“. Изд. 1906 г.—15 к.
15. П. Лазаревъ. Преимущество и выгода газомоторной силы передъ паровой съ точки зрѣнія прогресса газомоторной современной строительной техники вообще и въ частности для г- Баку. 50 к.
16. Его-же. „Доменная плавка на нефти“. 35 к.



Исслѣдованіе минеральныхъ маселъ, жировъ и родственныхъ имъ продуктовъ.

Профессора Д-ра **Гольде,**

Завѣдывающаго отдѣленіемъ Королевскаго Института по испытанію матеріаловъ
въ Gr. Lichterfelde W., Доцента Политехническаго Института въ Берлинѣ.



Переводъ съ третьяго исправленнаго и дополненнаго изданія
В. Ф. Герра, В. И. Святскаго и Г. С. Сурабекова.

Подъ редакціей **А. Г. Муатъ.**

Съ 92 рисунками въ текстѣ.



БАКУ,
Типографія „Трудъ“ С. Г. Берладира.
1912.

Предисловіе къ третьему нѣмецкому изданію.

Въ третьемъ изданіи сохранено въ существенномъ то же расположеніе матеріала, какъ и во второмъ.

Чтобы имѣть возможность точнѣе и полнѣе изложить и сохранить аналитическій характеръ этой книги, не увеличивая въ то же время чрезмѣрно ея объема, пришлось въ нѣкоторыхъ ея отдѣлахъ прибѣгнуть къ сокращеніямъ. Такъ напр., были выпущены или сокращены главы болѣе интересныя для инженеровъ, какъ-то: описаніе приборовъ для смазки, механическое испытаніе масель на спеціальной для этого машинѣ, обзоръ устарѣвшихъ номенклатуръ и т. п.; кромѣ того было произведено сокращеніе многихъ мѣстъ текста въ редакціонномъ смыслѣ. Выигранное такимъ образомъ мѣсто дало возможность прибавить или расширить, не увеличивая значительно объема книги, слѣдующія главы: удѣльная теплота, теплота испаренія, вазелинъ, масла для пропитыванія и моторныя масла, смоляные продукты, основы лаковъ, терпентинное масло и т. д.

Новѣйшая спеціальная литература приведена опять настолько подробно, что при помощи этихъ указаній возможно изученіе источниковъ. Въ остальномъ описаны главнымъ образомъ тѣ методы, которые оказались вполне пригодными при ихъ испытаніи въ Королевскомъ Институтѣ для испытанія матеріаловъ или же оказались таковыми на основаніи другихъ даннхъ. Чтобы возможно больше ознакомить съ научной методикой, а также избѣжать односторонности въ разсмотрѣніи аналитическихъ вопросовъ въ сравнительно новой, но въ химическомъ отношеніи очень сложной, области изслѣдованій, пришлось дать достаточное мѣсто какъ перечисленію литературныхъ источниковъ, такъ и изложенію теоретическихъ главъ, какъ напр., происхожденіе нефти, химія нефти, минеральныя масла, и т. д.

IV

При обработкѣ новаго изданія Dr. H. Döschel оказалъ мнѣ содѣйствіе въ просмотрѣ готоваго оригинала, а Dr. H. Schlüter въ чтеніи корректуры, за что я и приношу имъ мою искреннюю благодарность. Мой прежній многолѣтній сотрудникъ Dr. L. Ubbelohde, теперь доцентъ въ Высшей Технической школѣ въ Карлсруэ, оказалъ мнѣ вновь цѣнное содѣйствіе въ составленіи текста и въ снабженіи его фигурами, въ особенности это касается нѣкоторыхъ физическихъ главъ.

Въ заключеніе выражаю мою благодарность еще многочисленнымъ непоименованнымъ коллегамъ за тотъ или другой полезный совѣтъ и указаніе.

Д. Гольде.

Gross-Lichterfelde, сентябрь 1909 г.

Предисловіє къ русскому изданію.



Настоящая книга носить чисто аналитическій характеръ, охватывая собою обширную область минеральныхъ маселъ, растительныхъ и животныхъ жировъ, а также родственныхъ имъ веществъ. Отсутствие на русскомъ языкѣ подобнаго изданія, гдѣ были бы собраны въ одно цѣлое условія анализа столь близкихъ другъ другу продуктовъ, побудило насъ приступить къ переводу этого цѣннаго труда и восполнить такимъ образомъ существующій пробѣлъ.

Слѣдуетъ имѣть въ виду, что трудъ этотъ предназначался преимущественно для Германіи, почему въ немъ большое мѣсто удѣлено перечню различныхъ нормъ условій поставокъ жировъ, маселъ и пр., установленныхъ Германскими союзными Государствами.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ авторъ, стремясь къ единообразію терминологіи, устанавливаетъ для различныхъ продуктовъ названія совершенно чуждыя русской дѣйствительности, что особенно необходимо отмѣтить въ отдѣлахъ „Остатки отъ перегонки нефти“ и „Отбросы отъ переработки нефти“.

По техническимъ условіямъ не во всѣхъ случаяхъ удалось проставить обозначеніе нумерацій страницъ для ссылокъ въ текстъ, почему они вынесены въ особую таблицу въ концѣ книги.

Въ переводѣ настоящей книги принимали участіе В. Ф. Герръ—завѣдующій лабораторіей Бакинскаго Отдѣленія И. Рус. Тех. О-ва, В. И. Святскій—секретарь Бакинскаго Техн. Ком. и Г. С. Сурабековъ—завѣдующій лабораторіей завода Каспійскаго Т-ва.

Кромѣ того В. И. Святскій составилъ указатели по предметамъ и авторамъ и много принималъ участія въ чтеніи корректуры настоящаго изданія.

Въ заключеніе считаю пріятнымъ долгомъ выразить глубокую благодарность Совѣту Бакинскаго Отд. И. Рус. Техническаго О-ва за оказанную поддержку настоящему изданію.

А. Муать.

Баку, сентябрь 1912 г.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

Первая глава.

Нефть и продукты ея переработки.

А. Сырая нефть.	Стр.
I. Нахождение, переработка и примѣненіе	1
II. Химическій составъ	3
III. Происхождение нефти (гипотеза Höffner-Engler'a, такъ наз. эманационной гипотезы и т. д.)	5
Физическія испытанія.	
IV. Удельный вѣсъ и коэффициентъ расширенія	9
V. Удельная теплота	10
VI. Теплота испаренія (Vw) нефтяныхъ фракцій	12
Химическое изслѣдованіе.	
VII. Содержаніе воды	15
VIII. Механическія загрязненія	15
IX. Опредѣленіе выходовъ бензина, керосина, смазочнаго масла и пр.	15
X. Вспышка (огнеопасность)	22
XI. Содержаніе асфальта	22
XII. Содержаніе парафина	26
В. Бензинъ	28
I. Удельный вѣсъ	30
II. Простая проба на испаряемость	31
III. Дробная перегонка	31
IV. Вспышка	32
IVa. Опасность взрыва	33
V. Испытаніе на присутствіе аромат. углеводородовъ	34
VI. Доказательства присутствія терпентиннаго и смолянаго маселъ	433

	Стр.
VII. Степень очистки	35
VIII. Растворимость въ алкогольѣ	35
IX. Калориметрической эффектъ бензина	35
X. Нормальный бензинъ	36
C. Керосинъ.	
I. Внѣшніе признаки	39
II. Удельный вѣсъ	45
III. Вязкость	45
IV. Замерзаніе	48
V. Вспышка	49
VI. Температура воспламененія	54
VII. Фракціонированная перегонка	55
VIII. Испытаніе на степень очистки	55
IX. Содержаніе карбуровъ	60
X. Проба горѣнія и опредѣленіе силы свѣта	60
XI. Растворимость въ абсолютномъ алкогольѣ	66
XII. Калориметрической эффектъ	66
D. Путцойли изъ нефти.	
I. Номенклатура и общія требованія, предъявляемыя къ нимъ	66
II. Условія поставки путцойля для германскихъ желѣзныхъ дорогъ	67
E. Газовыя масла изъ нефти.	
I. Номенклатура, требованія предъявляемыя къ нимъ	68
II. Газопроизводительность	69
III. Условія поставки газового масла на Германскія казенныя желѣзныя дороги	71
F. Трансформаторныя масла	73
G. Моторныя и топочныя масла	
I. Моторныя масла	76
II. Топочныя масла	77
H. Смазочныя масла.	
I. Общая часть	79
II. Механическія приспособленія для смазв. машинъ	87
Физическія испытанія.	
III. Внѣшніе признаки	87
IV. Удельный вѣсъ	90

V. Коэффициентъ расширенія	95
VI. Вязкость	100
VII. Механическое испытаніе маселъ на машинахъ для опредѣленія степени ихъ вязкости	118
VIII. Отношеніе маселъ къ холоду	122
IX. Испаряемость и воспламененіе	128
X. Оптическія испытанія	139

Химическія испытанія

XI. Содержаніе кислоты и свободной щелочи	143
XII. Содержаніе смолъ	148
XIII. Способность превращенія въ смолу и поглощенія кислорода въ тонкомъ слоѣ	154
XIV. Разъѣдающее дѣйствіе маселъ на металлы	159
XV. Содержаніе воды въ маслѣ	161
XVI. Содержаніе золы	163
XVII. Искусственное прибавленіе мыла	164
XVIII. Содержаніе жирнаго масла	166
XIX. Содержаніе постороннихъ необмыливаемыхъ маселъ	169
XX. Растворимый каучукъ	173
XXI. Содержаніе веществъ флуоресцирующихъ и пар- фюмирующихъ	176
XXII. Содержаніе въ маслѣ клея и другихъ раствори- мыхъ въ водѣ веществъ	177
XXIII. Суспендированныя вещества	178
XXIV. Растворенный асфальтъ и растворенный парафинъ	179
XXV. Содержаніе церезина	180
XXVI. Степень очистки	180
XXVII. Содержаніе въ маслѣ сѣры, хлора и азота.	181
XXVIII. Ходъ испытанія минеральныхъ смазочныхъ маселъ	183
XXIX. Условія для поставки смазочныхъ маселъ	184
XXX. Типы смазочныхъ маселъ	190
XXXI. Измѣненія смазочныхъ маселъ при работѣ	195

J. Консистентные смазочные матеріалы.

I. Общій обзоръ	200
II. Ходъ изслѣдованія консистентныхъ мазей	202

К. Такъ называемыя растворимыя въ водѣ или дающія эмульсію минеральныя масла (масла для сверлильныхъ и фрезерныхъ станковъ, масла для половъ, связывающія пыль).	Стр.
I. Приготовленіе и употребленіе	210
II. Способность предохраненія отъ ржавчины	211
III. Точка затвердванія	211
IV. Способность эмульгированія или растворимость въ водѣ	211
V. Опредѣленіе составныхъ частей	212
L. Парафиновыя массы изъ нефти.	
I. Общія свѣдѣнія о приготовленіи, примѣненіи и т. д.	215
II. Испытаніе	216
M. Вазелинь.	
I. Опредѣленіе	217
II. Свойство и испытаніе	218
III. Отличіе естественнаго вазелина отъ искусственнаго	219
N. Остатки отъ перегонки, похожіе на деготь и пекъ. Нефтяной деготь (масляный гудронъ), нефтяной асфальтъ, нефтяной пекъ.	
I. Точка плавленія	226
II. Удѣльный вѣсъ	228
III. Содержаніе парафина	229
IV. Спредѣленіе постороннихъ дегтей, пековъ и асфальтовъ въ нефтяныхъ пекахъ	229
O. Отбросы отъ переработки нефти.	
I. Отбросы отъ переработки	237
II. Отбросы отъ очистки	239

Вторая глава.

Естественный асфальтъ.

I. Мѣстонахожденіе и внѣшній видъ	245
II. Добываніе и переработка	246
III. Отличіе натурального асфальта отъ нефтяного пека	248
IV. Изслѣдованіе битуминозныхъ горныхъ породъ и молотаго асфальта	253

Земляной воскъ и монтанъ-воскъ.

А. Земляной воскъ.

I. Мѣстонахождение, свойства и составъ	254
II. Очистка	254
III. Отличіе парафина отъ церезина	255
IV. Изслѣдованіе сырого озокерита на выходъ церезина	256
V. Фальсификація и изслѣдованіе озокерита и церезина	256

B. Монтанъ-воскъ	258
----------------------------	-----

Четвертая глава.

Деготь, получаемый сухой перегонкой каменного угля, бурога угля, горячаго сланца и торфа.

А. Каменноугольный деготь и продукты его переработки.

I. Сырой каменноугольный деготь	261
II. Сырой бензолъ	263
III. Масла для дезинфекціи	266
IV. Древесный цементъ	268

В. Буроугольный деготь и продукты его переработки.

I. Переработка бурога угля	270
II. Опытная сухая перегонка для опредѣленія выхода дегтя	271
III. Свойства сырого дегтя	272
IV. Техническое испытаніе	274
V. Испытаніе масляныхъ дистиллатовъ, получаемыхъ изъ буроугольного и сланцеваго дегтя	275
VI. Различія между дистиллатами изъ нефти и буроугольного дегтя	278
VII. Параффиновые массы, чешуйки и готовый парафинъ изъ буроугольного дегтя	280
VIII. Свѣчи параффиновые и изъ композиціи	283

С. Продукты сухой перегонки битуминознаго сланца.

I. Сланцевый деготь	286
II. Ихтиоль	287

D. Торфяной деготь.	Стр.
I. Технология	289
II. Анализъ	289
E. Древесный деготь и смола	290

Пятая глава.

Обмываемые жиры и воски.

A. Растительные и животные жиры и масла.

I. Технология	291
II. Составъ и синтезъ жировъ	294
III. Преобразование составныхъ частей жировъ съ цѣлью установленія ихъ строенія	302
VI. Измѣненія составныхъ частей жировъ	304
V. Теорія обмыванія	307
IV. Гидролизъ и алкоголизъ щелочныхъ мылъ	310
VII. Научные методы экспериментальнаго разложенія жировъ на отдѣльныя составныя части	311
VIII. Испытаніе сѣмянъ, жмыховъ и т. п. на содержаніе въ нихъ масла или жира	323
IX. Испытаніе внѣшнихъ качествъ жировъ	323
X. Физическія испытанія	324
XI. Химическое испытаніе жировъ на ихъ составъ	335
XII. Краткій обзоръ хода изслѣдованія жирныхъ масель, не содержащихъ въ себѣ минеральныхъ масель	379
XIII. Примѣры поддѣлокъ	380

B. Воски.

I. Составъ твердыхъ и жидкихъ восковъ	380
II. Особенныя свойства жидкихъ восковъ	387
III. Обзорѣніе свойствъ растительныхъ твердыхъ восковъ	388
IV. Обзорѣніе свойствъ животныхъ твердыхъ восковъ	389
V. Изслѣдованіе шерстяного жира	390
VI. Изслѣдованіе пчелинаго воска	393

Шестая глава.

Техническіе продукты, изготовляемые изъ обмыливаемыхъ жировъ и восковъ.

А. Стеариновыя свѣчи.		Стр.
I. Технологія		397
II. Опредѣленіе доброкачественности непереработанныхъ жировъ		399
III. Изслѣдованіе свѣчной массы		402
IV. Изслѣдованіе торговыхъ олеиновъ изъ жировъ		403
В. Шерстяныя масла.		
I. Опредѣленіе понятія		406
II. Требованія		406
III. Огнеопасность		407
IV. Олеины шерстяного жира		408
С. Мыла.		
I. Технологія		410
II. Испытаніе		410
Д. Мыльный порошокъ		416
Е. Ализариновое масло.		
I. Технологія		417
II. Составъ		417
III. Испытаніе		418
Ф. Олифы и лаки.		
I. Приготовленіе льняныхъ олифъ		420
II. Изслѣдованіе льняныхъ олифъ		421
III. Испытаніе лаковъ и ихъ составныхъ частей		425
VI. Доказательства присутствія терпентиннаго и соснового маселъ (относится къ В. стр. 35)		433
Г. Продукты воздухомъ масла.		
I. Общій обзоръ		440
II. Изслѣдованіе		441
Н. Дегра (Degras).		
I. Технологическое		446
II. Испытаніе		448

XIII

	Стр.
Ж. Линолеумъ.	
I. Приготовление	450
II. Химическое испытаніе	450
III. Механическое испытаніе	450
К. Иодированные жиры	451
Л. Фактисъ (Faktis)	451
I. Приготовление и свойства	451
II. Изслѣдованіе	452
<hr/>	
Дополненія	453
Исправленіе показаній термометровъ	455
Перечень предметовъ	457
Перечень авторовъ	469

Литературные источники.

- Самостоятельныя сочиненія. Сокращенія въ текстѣ.
- C. Engler, Die deutschen Erdöle. Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiss, 1887, L. Simion, Berlin Engler, Gewerbefleiss.
- G. Krämer и Böttcher, Die deutschen Erdöle und deren Verbreitung, Ebenda Krämer и Böttcher, Gewerbefleiss.
- J. Grossmann, Die Schmiermittel. 1894. C. W. Kreidels Verlag, Wiesbaden.
- R. A. Wischin, Die Naphtene. 1901, Verlag T. Vieweg & Sohn, Braunschweig Wischin, Naphtene.
- Veith, Das Erdöl. 1892. (Handbuch der chem. Technologie von Bolley). Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig. Veith, Erdöl,
- Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle und des Pasaffins aus Schwelkohle usw. 1895. Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig Scheithauer, Mineralöle.
- Muspratt, Technische Chemie. Bd. 6:
1. Scheithauer, Mineralöle und Paraffin Muspratt-Scheithauer.
2. C. Engler u. H. Kast, Petroleum. Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig Muspratt, Engler und Kast.
- Aisinman, Taschenbuch für die Mineralindustrie 1896. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. (Handbuch der chem. Technologie von Bolley). Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig Höfer, Erdöl.

Самостоятельныя сочиненія. Сокращенія въ текстѣ.

- Kissling, Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung Kissling, Erdöl.
- Hippolyt Köhler, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. 1904. Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig . . . Hippolyt Köhler, Asphalt.
- Engler-Höfer, Das Erdöl, 1909, Verlag von S. Hirzel, Leipzig.
- Berlinerblau, Erdwachs. Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig . . Berlinerblau, Erdwachs.
- E. Graefe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenindustrie. Verlag Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1908 . . Graefe, Laboratoriumsbuch.
- Schultz, Die Ghemie des Steinkohlenteers. Dritte Auflage, 1900. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig . . Schultz, Steinkohlenteer.
- Georg Lunge, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. Vierte Auflage, umgearbeitet von Dr. Hippolyt Köhler 1900. I Bd. Steinkohlenteer. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig Lunge-Köhler, Steinkohlenteer.
- R. Benedikt und F. Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Fünfte Auflage, 1908. Verlag von J. Springer, Berlin Benedikt-Ulzer.
- J. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes. 1904. Verlag Macmillan & Co., London Lewkowitsch, Analysis.
- G. Hefter, Technologie der Fette, 1906. Verlag von Springer, Berlin.

Самостоятельныя сочиненія. Сокращенія въ текстѣ.

- | | |
|---|---|
| L. Ubbelohde, Handbuch der Chemie, Analyse und Technologie der Öle und Fette. 1908. Verlag S. Hirzel, Leipzig | Ubbelohde, Handbuch. |
| Landolt - Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Verlag von J. Springer, Berlin 1905 | Landolt-Börnstein. |
| Felix Lindenberg, Die Asphalt-industrie. A. Hartlebens Verlag, Wien u. Leipzig. | |
| Періодическія изданія и дру-
гія публикаціи. | |
| Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt | Mitteilungen. |
| Beschlüsse (Mineralöle usw. betreffend) des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (Ausschuss 9) | Verbandsbeschlüsse. |
| Vorschriften der russischen Regierung nach Einvernehmen mit der Kaiserl. Russ Techn. Gesellschaft in Baku, betr. Nomenklatur u. Prüfung von russischen Erdölprodukten | Russische Vorschriften. |
| Gummizeitung, Fachblatt für die Gummi-, Guttapercha- und Asbest-Industrie, Dresden | Gummiztg. |
| Petroleum, Zeitschrift für die gesamten Interessen des Petroleum-Handels, Berlin | Petroleum |
| Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide | Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. |
| Chem. Revue über die Fett- und Harz-industrie | Chem. Revue. |
| Ghemisches Zentralblatt | Chem. Zentralbl. |

Періодическія изданія и другія публікаціи. Сокращенія въ текстѣ.

Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel sowie der Gebrauchsgegenstände, Berlin	Zeitschr. f. Nahr.- u. Genussmittel.
Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft.	Ber.
Zeitschrift für angewandte Chemie	Angew. Chemie.
Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure	Zeitschr. Ver. d. Ing.
Zeitschrift für analytische Chemie	Analyt. Chemie.
Dinglers Polytechn. Journal	Dinglers Journ.
Chemiker-Zeitung, Köthen	Chem.-Ztg.
Pharmazeutische Centralhalle	Pharm. Centralh.
Chemische Industrie	Chem. Ind.
Journal of the Society of Chemical Industry	Journ. of the Chem. Soc.

Сокращенія техническихъ выраженій.

- Уд. вѣсь = удѣльный вѣсь.
 fe. = вязкость, опредѣленная по Энглеру.
 fr. = вспышка (= температура вспышки).
 zr. = воспламенение (= температура загорания).
 n. = коэффициентъ преломленія.
 er. = замерзаніе (= температура затвердѣванія).
 kr. = температура кипѣнія.
 Schm. = температура плавленія = т. пл.
 Tr. = точка каплепаденія.
 α. = коэффициентъ расширенія.
 I.-Z. = іодное число.
 V.-Z. = число обмыливанія.
 R.-M.-Z. = число Рейхерта-Мейссля.
 P.-Z. = число Поленскаго.
 Vw. = теплота испаренія.
 Всѣ температуры выражены въ градусахъ Цельзія.
 Удѣльные вѣса отнесены къ + 15° Ц. и плотности воды при + 4° Ц. Въ противномъ случаѣ исключенія оговорены.



Первая глава.

Нефть и продукты ея переработки.

А. Сырая нефть.

І. Нахождение, переработка и применение.

Сырая нефть, добываемая изъ нѣдръ земли, бываетъ обыкновенно окрашена въ темно-бурый, темный синевато-зеленый или черно-бурый цвѣта; въ отдѣльныхъ мѣсторожденіяхъ, напр. въ Пенсильваніи, встрѣчаются также и свѣтлые сорта нефти (свѣтло-желтая до красно-бурой). По мнѣнію американскаго геолога D. Day'я*) свѣтлая окраска нѣкоторыхъ сортовъ нефти происходитъ оттого, что темно окрашенныя нефти проникли въ глубинѣ земли черезъ фильтрующіе слои горныхъ породъ (глинистые сланцы), которые и поглотили темныя вещества. Чаще всего встрѣчаются два главныхъ типа сырой нефти, а именно: совершенно бѣдная парафиномъ, дающая отъ 0 до максимумъ 1% парафина, и богатая парафиномъ, дающая его отъ 3 до 8%. Первый типъ нефти содержитъ немного бензина, сравнительно также немного керосина (освѣтительнаго масла), но за то большія количества низко-застывающаго смазочнаго масла (напр. Бакинская нефть и тяжелая нефть изъ Wietze въ Ганноверѣ). Второй типъ нефти богатъ парафиномъ,—даетъ, обыкновенно также и значительныя количества бензина, керосина и легкотекучихъ фракцій смазочныхъ маселъ, содержащихъ парафинъ (напр. пенсильванская нефть, галиційская нефть изъ Борислава и Тустановицы, легкая нефть изъ Wietze и эльзасская нефть).

*) Подобное воззрѣніе было высказано позже М. А. Ракузинымъ относительно галиційской свѣтлой нефти (Petroleum 1908, S. 436).

По А. В. Рагозину (Chem.—Ztg. 31, 1907, 3) бакинская нефть содержит бензина 0,2⁰/₀, грозненская 4,6⁰/₀; согласно того же изслѣдователя Биби-Эйбатская нефть (глубина скважины 733 метра) содержит 4,9⁰/₀ бензина, кипящаго до 120⁰; такого же бензина пенсильванская нефть содержит 11,5⁰/₀, а румынская, из мѣстности Campina, до 3,4⁰/₀. Нефть из мѣстности Bustenari дает бензина, кипящаго до 150⁰, 20⁰/₀, а из Campina до 25⁰/₀; освѣтительнаго же масла получается въ первой мѣстности 35⁰/₀, а во второй 45⁰/₀. Остатки перегонки нефти из Bustenari содержат 0,5⁰/₀, а из Campina—18⁰/₀ парафина.

Переработка сырой нефти состоитъ въ отгонкѣ легкихъ и тяжелыхъ бензиновъ, болѣе высоко-кипящаго керосина и кипящихъ выше 300⁰ смазочныхъ маселъ и парафина, а затѣмъ въ очисткѣ полученныхъ путемъ перегонки вышеперечисленныхъ сырыхъ продуктовъ помощью сѣрной кислоты, ѣдкаго натра и т. д.

Въ Германіи главными мѣстами добычи нефти являются въ настоящее время маленькое мѣстечко Витце, находящееся въ провинціи Ганноверъ, и Пехельбронъ въ Эльзасѣ.

Болѣе богатая парафиномъ нефть Эльзасса пригодна для выдѣлки бензина, керосина, легко-застывающихъ смазочныхъ маселъ, газовыхъ маселъ, маселъ для чистки (путцойль), а также и асфальта; въ послѣднее время при помощи холодильныхъ машинъ добывается изъ нея также и парафинъ.

Тяжелая нефть изъ Витце (уд. вѣсъ 0,940) даетъ около 10⁰/₀ керосина, остатки же состоятъ изъ смазочныхъ маселъ и асфальта; легкая нефть изъ Витце богата бензиномъ и керосиномъ и кромѣ того содержитъ 3⁰/₀ парафина. Въ настоящее время въ Америкѣ годовая добыча равна примѣрно—22, въ Россіи около—9, въ Румыніи—1, въ Галиціи—1,8 милліонамъ тоннъ нефти; въ Индіи добывается до 600.000 тоннъ, а въ Германіи—всего около 150.000 тоннъ. Въ 1907 году вся міровая добыча сырой нефти достигла 35 милліоновъ тоннъ, а въ то же время угля было добыто 1.018 мил. т (Boverton Redwood, Petroleum, 1909, 4, 1107). Въ Германіи въ 1905 г. было израсходовано до 20 мил. клгр. вагоннаго смазочнаго масла, полученнаго главнымъ образомъ изъ нѣмецкаго сырья.

Съ Явы, Борнео и Суматры ввозятъ въ Германію большія количества бензина для моторовъ и пр. Нефти Американская, а также Галиційская (Бориславъ и Тустановица) и Ру-

мынская извѣстныхъ мѣсторожденій, являются главными источниками полученія нефтяного бензина, керосина и хорошаго парафина, пригоднаго для выдѣлки свѣчей. Выработанныя изъ этихъ нефтей смазочныя масла показываютъ вообще болѣе высокую точку застыванія (близкую къ 0°), чѣмъ русскія масла. Нѣкоторыя сорта Галиційской нефти, напр. изъ Грозно, даютъ также охотно примѣняемыя смазочныя масла для машинъ, вагоновъ и т. д.; эти масла отличаются низкой температурой застыванія, хорошей вязкостью и высокой вспышкой. Для смазыванія паровыхъ цилиндровъ наиболѣе пригодны трудно текучія или мазеподобныя американскія цилиндровыя масла (см. „Минеральныя смазочныя масла“ стр. 79 и дальше). Кромѣ того изъ нефти вырабатываются масла: моторныя, трансформаторныя, а въ видѣ остатковъ отъ перегонки получаютъ: мазуть (служащій топливомъ), гудронъ, асфальтъ, коксъ для электродовъ и т. д.

II. Химическій составъ.

Нефти состоятъ главнымъ образомъ изъ различныхъ низко и высоко кипящихъ углеводородовъ не ароматическаго характера, изъ которыхъ болѣе легкіе не растворимы въ концентрированной сѣрной кислотѣ, а болѣе тяжелые растворимы лишь отчасти. Однако, въ различныхъ нефтяхъ встрѣчаются и ароматическіе углеводороды—бензолъ и его высшіе гомологи; напр. Krämer и Böttcher (Ber 1887, 20, 595) выдѣлили небольшія количества нафталина изъ нефти въ Ölheim'ѣ. Нефти: Калифорнійская, техасская, изъ Огайо, а также румынская, содержатъ особенно большія количества тяжелыхъ углеводородовъ, главнымъ образомъ ароматическіе: напимѣръ, румынская нефть изъ Campina Veicoiu содержитъ до 33%, а изъ Bustenari до 48% такихъ тяжелыхъ составныхъ частей, которыя растворимы въ дымящей сѣрной кислотѣ и могутъ быть выдѣлены изъ нея при помощи новаго способа Edeleanu жидкой сѣрнистой кислотой. Химическій составъ вязкихъ смазочныхъ маселъ, получаемыхъ изъ нефти, еще не выясненъ; установлено съ достовѣрностью лишь то, что они состоятъ изъ сильно ненасыщенныхъ углеводородовъ, которые лишь слабо поглощаютъ бромъ и іодъ. Остальныя составныя части нефтей,

(особенно много въ нефтяхъ Техаса и Огайо), наконецъ, встрѣчается асфальтъ, содержащій кислородъ и сѣру. По Энглеру и Езіоранскому (Ber. 1895, 28, 2501) части нефтей галиційской, русской (Биби-Эйбатъ) и пехельбронской, кипящія выше 200°, почти цѣликомъ растворяются въ концентрированной сѣрной кислотѣ. Такъ какъ содержаніе въ нихъ углерода (въ среднемъ 87%) довольно значительно превышаетъ таковое же у олефиновъ (въ среднемъ 85,7%), то можно предполагать, что въ нихъ содержатся углеводороды еще болѣе бѣдные водородомъ, чѣмъ олефины. Въ пенсильванской же нефти частей, кипящихъ выше 200°, растворяется въ конц. сѣрной кислотѣ только 35%. Это соотвѣтствуетъ результатамъ, полученнымъ Maberus'омъ, который въ частяхъ нефтей пенсильванской, Огайо и Канады, кипящихъ выше 200°, обнаружилъ жирные углеводороды до $C_{20}H_{44}$, но въ то же время нашелъ также и членовъ группы C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} до $C_{28}H_{54}$. Эти углеводороды въ противоположность таковымъ ряда C_nH_{2n+2} , плавящимся выше 50°, оставались жидкими еще при -10° (American chemical Journal, 1902, 28, 165). Krämer и Spilker опредѣлили составъ бакуинскаго смазочнаго масла, очищеннаго ими тщательно концентр. сѣрной кислотой, въ 87% С и 13% Н, т. е. соотвѣтствующимъ формулѣ $C_{20}H_{36} = C_nH_{2n-4}$; они допускаютъ, что 2 частицы полимернаго децилена $(C_{10}H_{20})_2$ переходятъ въ 2 частицы гидрированныхъ соединеній $C_{10}H_{22}$ и $C_{20}H_{38}$ (Ber. 1903, 36, 645).

По Энглеру и Езіоранскому элементарный анализъ нефтей далъ слѣдующіе результаты:

	°/оС	°/оН	°/оО
Галиція	86,18	13,82	—
Баку	86,21	13,49	0,30
Эльзась	85,38	12,68	1,94
Пенсильванія	86,10	13,90	—

Части, кипящія ниже 200°, содержатъ главнымъ образомъ насыщенные углеводороды изъ ряда метановъ и нафтеновъ. Вообще же содержаніе углерода въ нефтяхъ различнаго происхожденія колеблется между 79,5—88,7, водорода между 9,6—14,8, кислорода 0,1—6,9, азота 0,02—1,1 и сѣры отъ 0,01 до 2,2%.

III. Происхождение нефти.

Вопросъ о происхожденіи нефти издавна возбуждалъ вниманіе изслѣдователей какъ съ химической, такъ и съ геологической стороны. Старая гипотеза, по которой нефть образовалась изъ неорганическихъ веществъ, въ настоящее время не можетъ быть признаваема справедливой какъ вслѣдствіе ниже приведенной оптической дѣятельности нефти, такъ и на основаніи геологическихъ данныхъ. Такая гипотеза была высказана Менделѣевымъ, Sabatier и Sendersen'омъ. По гипотезѣ Менделѣева нефть образовалась черезъ воздѣйствіе водяныхъ паровъ на карбиды желѣза внутри земли при содѣйствіи вулканическихъ процессовъ.

По Sabatier и Sendersen'у водородъ и ацетиленъ, образовавшіеся отъ дѣйствія воды на щелочи и земляныя щелочи, а также и на карбиды, при встрѣчѣ съ металлами, дѣйствовавшими какъ контактныя вещества, образовали, смотря по существовавшимъ условіямъ, либо параффины, либо циклическіе углеводороды.

По теоріямъ, выдвинутымъ въ послѣднее время, признается, что нефть произошла изъ органическихъ веществъ. Это воззрѣніе, послѣ открытія оптической дѣятельности нефти, сдѣланнаго Вiot'омъ еще въ 1835, но затѣмъ совершенно забытаго, въ послѣднее время стало господствующимъ. Существуетъ лишь различіе въ мнѣніяхъ относительно того, происходитъ ли нефть изъ веществъ животнаго или растительнаго характера.

Krämer и Spilker защищали то мнѣніе, что нефть происходитъ изъ жировъ водорослей. С. Engler впервые доказалъ опытнымъ путемъ, что изъ жировъ при перегонкѣ можно получить „искусственную нефть“. Онъ производилъ свои опыты надъ жиромъ морскихъ животныхъ. По теоріи Энглера (Ber. 21, 1816; 22, 592; 26, 1440; 30, 2358; Jahrb. Kgl. preuss. geol. Landesanst. 1904, Bd. 25, S. 350—351; Chem. Ztg. 1906, 711) нефть произошла изъ жировыхъ остатковъ организмовъ всякаго рода путемъ ихъ расщепленія подъ высокимъ давленіемъ, послѣ того какъ остальныя ихъ органическія части (бѣлковыя соединенія) были превращены гніеніемъ въ сѣрнистыя и азотистыя соединенія, растворимыя въ водѣ. Легкіе углеводороды, образовавшіеся первично изъ жирныхъ кислотъ (трупный

воскъ) посредствомъ энергичнаго разложенія, въ медленномъ процессѣ въ теченіе дальнѣйшихъ геологическихъ періодовъ полимеризовались частью въ болѣе высоко кипящія части нефти. Подтвержденіемъ этого процесса служитъ наблюденіе Энглера, по которому синтетическая нефть увеличивалась въ удѣльномъ вѣсѣ при продолжительномъ ея храненіи.

По Маркуссону (Chem. Revue, 1905, 12, 1, Mitteilungen 1904, 97) болѣе высоко кипящія части нефти вообще не могли образоваться изъ болѣе легкихъ вслѣдствіе того, что первыя имѣютъ большую оптическую дѣятельность, чѣмъ послѣднія. Вѣроятноже, что процессъ происходилъ въ обратномъ направленіи.

По Stahl'ю (Chem.—Ztg. 1899, 15), а также по Krämer'у и Spilker'у (Ber. 1899, 2940; 1902, 1212) исходнымъ матеріаломъ образованіи нефти могли служить находящіяся въ моряхъ большія отложенія діатомей. Однако, Potonié показали („Zur Frage nach den Urmaterialien der Petrolea“, Jahrb. Kgl. preuss. geol. Landesanst. 1904, Bd. XXV, Heft 2), что матеріалъ, послужившій основаніемъ гипотезѣ Krämer'a (сапропель альбековаго морского дна близъ Лудвигсгофа въ Поммераніи) ошибочно принимался за діатомеевую землю, а на самомъ дѣлѣ представляетъ смѣшанную каменную породу.

По мнѣнію Potonié нефть представляетъ продуктъ перегонки сапропелевой каменной породы (Faulschlamm), которая состоитъ изъ разложенныхъ, живущихъ въ водѣ, организмовъ и ихъ выдѣленій и представляетъ собою зоогено-фитогеновую каменную породу, (ср. также Monke и Beyschlag: „о мѣстонахожденіи нефти“; Zeitschr. für prakt. Geologie, 1905, 13). Путемъ экстрагирования горючихъ біолитовъ (Kaustobiolithen) посредствомъ разныхъ растворителей было соотвѣтственно этому получено до 7,7% жира воско или конифолеобразныхъ веществъ (Holde, Mitteilungen 1909, 1).

Вопросъ о причинахъ оптической дѣятельности нефти, столь важной для теоріи ея образованія, еще не рѣшенъ. П. Вальденъ (засѣданія русск. физико-химич. общ. апрѣль 1904, реф. Chem.—Ztg. 28, 574) придерживается того мнѣнія, что вращательная способностч нефти зависитъ отъ ея образованія изъ растительнаго матеріала, такъ какъ относящіяся къ данному случаю растительныя вещества, также какъ и нефть, вращаютъ вправо, а животныя вещества вращаютъ

влѣво. Однако, какъ замѣчаетъ Энглеръ (Chem.—Ztg. 1906, S. 711), съ одной стороны еще далеко не установлено, что растительные жиры и масла въ большинствѣ случаевъ вращаютъ вправо, а съ другой—правое вращеніе нефти можетъ представлять собою сумму изъ лѣваго и преобладающаго праваго вращенія.

К. Маркуссонъ (Chem. Rev. 1905, 12, 1) приписываетъ оптическую дѣятельность нефти содержанію дериватовъ холестерина и фитостерина, имѣющихся во всѣхъ жирахъ, и на которые можно смотрѣть какъ на нормальную составную часть животной и растительной плазмы. Въ подтвержденіе своего взгляда онъ приводитъ свой опытъ полученія правовращающаго искусственнаго минеральнаго смазочнаго масла путемъ выдѣленія изъ олеиновъ необмыливаемыхъ веществъ. Онъ показываетъ одновременно, что при перегонкѣ лѣвовращающаго холестерина получаютъ правовращающіе дериваты. Въ самомъ дѣлѣ Ракузинъ (Chem.—Ztg. 1904, 28, 505 и 574), при помощи реакціи Чугаева, обнаружилъ въ нефти реакцію на холестеринъ; а Маркуссонъ (loc. cit.) показалъ, что нефть и родственныя ей вещества, какъ горный воскъ и ихтіоль, даютъ реакцію Либермана на холестеринъ.

C. Neuberg (Chem. Ztg. 1905, 1045) полагаетъ, что причина оптической дѣятельности нефти обусловлена содержаніемъ въ ней продуктовъ расщепленія протеиновыхъ веществъ. Образовавшіяся сперва изъ послѣднихъ аминокислоты дезамидирующимъ гидролизомъ переходятъ въ свободныя отъ азота жирныя кислоты (уксусную до капроновой), которыя отчасти дѣятельны оптически. По мнѣнію Маркуссона это объясненіе имѣетъ мало вѣроятности въ виду растворимости названныхъ кислотъ въ водѣ. Эти кислоты, а также и глицеринъ, должны были быть смыты всюду имѣющейся водою, къ тому же изъ нихъ, при ихъ низкомъ частичномъ вѣсѣ, могли-бы образоваться лишь малодѣятельныя, низкокипящія составныя части нефти (бензинъ и керсинъ).

Позже Neuberg показалъ, что дезамидированные продукты разложенія бѣлка, именно капроновая, валеріановая и др. кислоты, подвергнутыя съ оптически дѣятельными жирами, напр. триолеиномъ, или съ болѣе высокими жирными кислотами, какъ олеиновая, сухой перегонкѣ подъ давленіемъ или съ прибавленіемъ извести, даютъ высококипящія углеводороды съ правымъ вращеніемъ ($\alpha_D = +0,5$ до $+1,7$). По Маркуссо-

ну Chem. Ztg. 1908, 30) оптическая дѣятельность этихъ углеводородовъ, однако, далеко не достигаетъ таковой же соответствующихъ высококипящихъ продуктовъ нефти, между тѣмъ какъ изъ необмыливаемыхъ частей олеина изъ шерстяного жира ($\alpha_D = +15$), слѣдовательно въ присутствіи дериватовъ холестерина, была получена путемъ перегонки подъ давлениемъ въ колѣнообразной трубкѣ оптически дѣятельная нефть ($\alpha_D = +5,15^\circ$), закипающая при 80° , дающая до 36% керосиновой фракціи (+1,50 вращенія) и до 50% фракціи смазочныхъ маселъ. Поэтому, названный авторъ допускаетъ, что легкія части нефти образовались главнымъ образомъ вторично изъ тяжелыхъ ея частей, имѣющихъ характеръ смазочныхъ маселъ. Къ этому мнѣнію присоединяется до нѣкоторой степени и Энглеръ, признающій, что смазочныя масла произошли вторично черезъ полимеризацію легкихъ частей, подобно тому, какъ онъ видитъ въ холестеринѣ главный источникъ оптической дѣятельности нефти. Также какъ и Маркуссонъ онъ придаетъ въ этомъ отношеніи болѣе второстепенное значеніе продуктамъ расщепленія бѣлка. Въ самомъ дѣлѣ, факты, установленные до сихъ поръ обоими названными авторами, вопреки весьма ин-интересному само по себѣ открытію Neuberg'a относительно продуктовъ расщепленія бѣлка, говорятъ въ количественномъ отношеніи болѣе въ пользу того, что холестеринъ изъ животного жира, или соответственно фитостеринъ изъ растительнаго, представляютъ главный матеріалъ для полученія оптически активнаго вещества нефти.

При проверкѣ указаній Zalozieski и Klarfeld'a на то, что свѣтлыя легкія галиційскія нефти обладаютъ малымъ и даже ничтожнымъ вращеніемъ, между тѣмъ какъ тяжелыя темныя нефти того же происхожденія имѣютъ высокую активность, Маркуссонъ обращаетъ вниманіе на то, что по Ракузину первыя нефти находятся во вторичномъ залеганіи.

Въ виду этого вѣроятно, что эти нефти, согласно съ фильтраціонной теоріей Day'я, образовались изъ темныхъ нефтей съ отложеніемъ тяжелыхъ оптически сильно дѣятельныхъ частей. Во всѣхъ свѣтлыхъ нефтяхъ новѣйшаго происхожденія, а именно въ нефтяхъ Сураханской (Кавказъ), Montechino (Италія), Valleia (Италія) и Witkow (Галиція), находятся оптически неактивные бензины (кипящіе до 150°) въ количествѣ отъ 42 до 67%.

Такъ какъ далѣе части темныхъ галиційскихъ нефтей, кипящія до 250° при обыкновенномъ давленіи, согласно Zalzieski и Klarfeld'у въ такой же степени оптически недѣятельны, какъ и свѣтлые нефти, то по Маркуссону нѣтъ основанія находить, вмѣстѣ съ ними, что терпены и смолы представляютъ исходный матеріалъ оптической дѣятельности темныхъ галиційскихъ нефтей. Кромѣ того, такъ какъ изомерный холестерину фитостеринъ представляетъ нормальную составную часть растительной плазмы, то холестериновая теорія вообще можетъ быть согласована съ воззрѣніями Witt'a (Prometheus 1894, S. 349 и 365), Krämer'a и Spilker'a относительно образованія нефти изъ діатомей и водорослей.

Физическія испытанія.

IV. Удѣльный вѣсъ и коэффициентъ расширенія.

Удѣльный вѣсъ нефтей колеблется между 0,816 (Пенсильванія) и 0,955 (Wietze), уд. в. бакинской нефти=0,882, нефть изъ Огайо имѣетъ уд. в.=0,887, восточно-галиційская=0,870. К. Энглеръ нашелъ уд. в. одной нефти даже равнымъ почти 1,0.

Коэффициентъ расширенія α у пенсильванскихъ нефтей равенъ 0,000840, у русскихъ—0,000817, у нефти изъ Witze—0,000647; слѣдовательно онъ понижается съ увеличеніемъ уд. вѣса нефти.

Нефть изъ	Уд. вѣсъ	$\alpha \times 100000$
Канады	0,828	843
Швабвейлера	0,829	843
"	0,861	858
Западной Галиціи	0,885	775
Валахіи	0,901	748

Опредѣленіе уд. вѣса и коэффициента расширенія см. стр. 90 и далѣе, также стр. 95.

V. Удѣльная теплота.

(Литература: Graefe, Petroleum 1907, II, 521).

Знаніе удѣльной теплоты нефти и ея продуктовъ необходимо для опредѣленія поверхностей нагрѣва въ резервуарахъ, въ которыхъ нефть, дистиллаты ея и т. д. нагрѣваются до ихъ отправки для удаленія изъ нихъ воды. Площади нагрѣва вычисляются по количеству и удѣльной теплотѣ масла и коэффициенту передачи тепла матеріала, изъ котораго изготовленъ

аппаратъ для нагрѣва (желѣза). Въ параффиновомъ производствѣ величина холодильныхъ машинъ вычисляется на основаніи количества содержащаго парафинъ масла, взятаго для переработки, по удѣльной теплотѣ охлажденнаго масла, степени охлажденія и теплотѣ, поглощаемой при застываніи парафина (по Graefe 39 кал. на 1 килогр.)

Для опредѣленія уд. теплоты маселъ по Graefe примѣняется сожиганіе веществъ, развивающихъ извѣстное количество тепла при ихъ сожиганіи, въ калориметрической бомбѣ Гемпеля. Въ такомъ случаѣ калориметрической сосудъ прибора наполняется не водой, а испытуемымъ масломъ (Langbein Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, № 49 и 50).

Веществомъ для сожиганія служатъ кубики изъ высушенной чистой целлюлозы отъ Шлейхера и Шюлля, которыхъ калориметрической эффектъ равенъ 4175 кал. (по Langbein'у—4185); при этомъ берутъ не болѣе 0,41—0,43 гр. целлюлозы, чтобы повышеніе температуры въ калориметрическомъ сосудѣ не превзошло 2,0—2,5°.

Примѣръ: бензинъ изъ дегтя буроуголя.

Уд. вѣсъ=0,810 (Sp.=132—195°).

Целлюлозы взято 0,4085 гр. T=поднят. темп. 2,400°

Слѣдовательно $0,4085 \times 4175$ кал.=1710 кал. примѣнено.

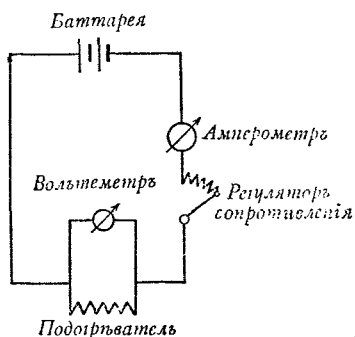
Такъ какъ арматура калориметра при поднятій температуры на 1° поглощаетъ 377 кал., то при ея поднятій до T=2,4 она поглощаетъ отъ 905 кал., слѣдовательно на нагрѣвъ остается только 1710—905=805 кал. на 2,4°, откуда на 1°=336 кал., которая нагрѣваетъ 0,810 килгр. масла, наполняющаго калориметръ; такимъ образомъ для нагрѣва 1 килогр. масла на 1° потребуется $\frac{336}{0,810}$ =415 кал., т. е. уд. теплота равна 0,415.

Graefe опредѣлилъ по этому способу слѣдующія уд. теплоты: масло изъ буроугольнаго дегтя (соларовое масло)—0,419, газовое масло—0,416, параффиновое (Sp. 220—300)—0,433, бензолъ—0,438, германскій керосинъ—0,452, тяжелое параффиновое масло—0,453, нефть изъ Wietze—0,403, американскій бензинъ—0,487, галиційскій керосинъ—0,473, русскій керосинъ—0,451, американскій керосинъ—0,455.

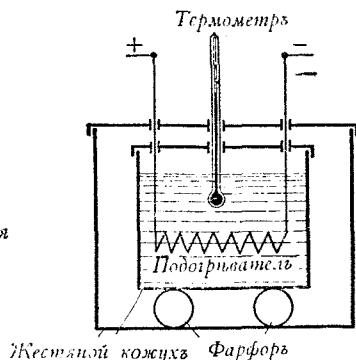
Для опредѣленія уд. теплоты маселъ можетъ быть примѣненъ электрической методъ, описанный ниже (ср. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 1905, S. 202).

Испытуемое масло помѣщаютъ въ сосудъ изъ бѣлой жести, который въ свою очередь стоитъ на фарфоровыхъ подставкахъ въ такомъ же нѣсколько большемъ сосудѣ. Для нагрѣва масла пропускаютъ токъ черезъ спиралеобразную свернутую ленту изъ никелина, который обладаетъ тѣмъ преимуществомъ, что его проводимость измѣняется очень мало при колебаніяхъ

температуры. Механическое приспособление для перемѣшиванія способствуетъ равномерному распредѣленію тепла въ маслѣ. Расположеніе опыта и устройство аппарата видны на приведенныхъ здѣсь рисункахъ 1а и 1б.



Фиг. 1а.



Фиг. 1б.

Въ этомъ случаѣ уд. теплота с опредѣляется изъ количества жидкости (m), водного числа сосуда (w), времени нагреванія (z) на t градусовъ, силы тока (i) и сопротивленія (r) нагревающего приспособленія.

Количество тепла, производимое токомъ въ 1 сек., равно $0,239 \times i^2 r$ кал., должно быть равно количеству тепла, поглощаемому масломъ, такъ что для вычисленія получается слѣдующая формула:

$$(m \cdot c + w) t = 0,239 \cdot i^2 \cdot r \cdot z$$

$$c = 0,239 \cdot \frac{i^2 \cdot r \cdot z}{m \cdot t} - \frac{w}{m}$$

Уд. теплота нефти и ея продуктовъ:

Нефтяной эфиръ	при -190°	0,4518
"	" 100°	0,4446
"	" 0°	0,4194
Керосинъ	" $21-58^\circ$	0,511
"	" $18-99^\circ$	0,498

Нефти:

Японская	уд. вѣса 0,862	0,453
Пенсильванская	" 0,810	0,500
Русская	" 0,908	0,435
Калифорнская	" 0,960	0,398
Парафинъ твердый	при $-20-30^\circ$	0,377
"	" $-19-20^\circ$	0,525
"	" $25-30^\circ$	0,589
"	" $35-40^\circ$	0,622
" жидкій	" $52,4-55^\circ$	0,700

Уд. теплоты жирныхъ кислотъ жировъ и восковъ см. стр. 329.

Физико-Технической Институтъ (Германскій) нашель*) уд. теплоту керосиновыхъ погонновъ отъ 0,49 до 0,55, веретеннаго масла—0,46; для фракцій, кипящихъ между $201-295^\circ$, изъ тяжелой нефти изъ Витце (уд. в. 0,934),—0,48—0,49, для тяже-

*) Для междунар. общества буренія въ Егкелензѣ.

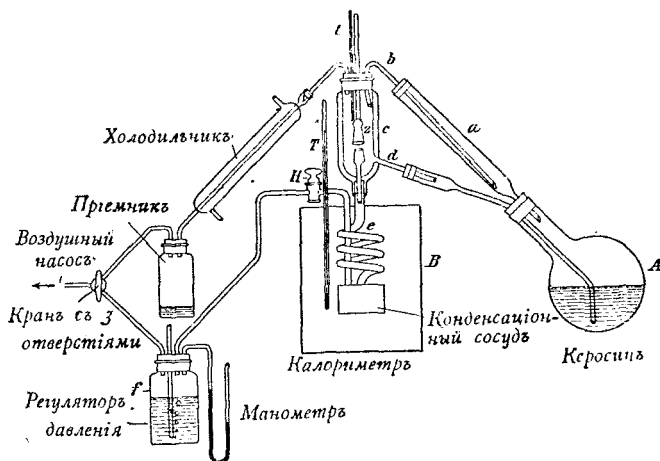
лыхъ остатковъ и цилиндроваго масла (уд. в. 0,958—0,964)—
0,48—0,50.

VI. Теплота испаренія (V_w) нефтяныхъ погоновъ.

Опредѣленіе этой константы необходимо для проектированія перегонныхъ заводовъ,— для расчета топочныхъ устройствъ, для величины холодильниковъ и количества воды для охлажденія, если только не прибѣгаютъ, какъ это обыкновенно дѣлается, къ даннымъ, добытымъ на основаніи практики.

Теплота испаренія есть то количество тепла, выраженное въ единицахъ тепла, которое необходимо для переведенія 1 килогр. пара испытуемой жидкости при температурѣ кипѣнія въ жидкое состояніе.

Для опредѣленія служитъ аппаратъ Синевскаго (Angew. Chem. 1898, 621), изображенный на фиг. 2, улучшенный въ Физико-Технич. Имперскомъ Институтѣ¹⁾.



Фиг. 2.

Пары, образующіеся въ колбѣ А, черезъ а и в переходятъ въ сосудъ с, имѣющій двойныя стѣнки, и оттуда изъ подъ колоколообразной пробки Z въ калориметръ В, а именно въ снабженный металлическимъ змѣвикомъ е конденсационный сосудъ, погруженный въ воду калориметра. Трубка в помещена въ болѣе широкой трубкѣ а такимъ образомъ, что она почти по всей своей длинѣ омывается горячими парами. Этимъ усильно устраняется преждевременная конденсація. Кольцо трубки в косо отшлифованъ и прилегаетъ къ стѣнкѣ трубки а, чтобы устранить образованіе капель, которое могло бы повлечь за собой переборъ жидкости изъ А въ калориметръ. До начала калориметрическаго измѣренія конденсационный сосудъ при помощи пробки Z держать закрытымъ до тѣхъ поръ, пока всѣ части аппарата, особенно сосудъ с, не будутъ достаточно прогрѣты и пока конденсированная въ немъ жидкость

¹⁾ Этотъ приборъ описанъ здѣсь съ разрѣшенія вышеупомянутаго учрежденія, при чемъ приведены нѣкоторые результаты опытовъ, произведенныхъ для международнаго общества буренія въ Erkelenz'ѣ.

не начнет равномерно стекать через трубку d. Если желательнo определить теплоту испарения болѣе высокой, чѣмъ первоначально стекающая фракція, то сначала даютъ парамъ проходить черезъ холодильникъ до тѣхъ поръ, пока термометръ t начнетъ показывать начальную температуру желаемой фракціи. Затѣмъ открывъ пробку Z, пары фракціи пропускаютъ въ конденсаціонный сосудъ калориметра, гдѣ они отдаютъ свою теплоту примѣрно 1200 гр. воды. Чтобы пропустить въ холодильникъ или калориметръ достаточное количество паровъ, необходимо ихъ просасывать съ незначительно уменьшеннымъ давлениемъ, равнымъ нѣсколькимъ миллиметрамъ водянаго столба. Для этой цѣли присоединяютъ къ холодильнику или къ конденсатору посредствомъ трехпродолжнаго крана водоструйный воздушный насосъ. Для предотвращенія чрезмѣрнаго паденія давленія, при неравномѣрной работѣ воздушнаго насоса, устанавливаютъ регуляторъ давленія f, состоящій изъ простой банки, наполненной водой; давленіе устанавливается на извѣстной высотѣ посредствомъ стеклянной трубки, погруженной въ воду до извѣстной глубины. Рекомендуются, до начала самаго измѣренія, закрывъ кранъ H, регулировать дѣйствіе воздушнаго насоса такимъ образомъ, чтобы изъ погруженной въ воду трубки воздушные пузыри выходили медленнымъ темпомъ. Послѣ этого открываютъ пробку Z и сейчас же также и кранъ H.

Температуры воды и паровъ измѣряются термометрами T и t. Парамъ изъ A даютъ проникать въ калориметръ до тѣхъ поръ, пока температура въ с не поднимется примѣрно на 20°. Тогда прекращаютъ разрѣженіе (доступъ въ калориметръ прекращаютъ посредствомъ пробки Z), весь перегонный аппаратъ раздѣляютъ отъ калориметра и взвѣшиваніемъ конденсаціоннаго аппарата опредѣляютъ количество перегнаннаго погона. Въ началѣ опыта перегонную колбу нагружаютъ примѣрно 1/2 литра испытуемаго масла; перегнанные погоны, послѣ ихъ взвѣшиванія, сохраняются для опредѣленія ихъ удѣльной теплоты.

Температуры испаренія для нефтей, приведенныхъ въ отдѣлѣ V „Удѣльная теплота“, опредѣлены Физ.-Техн.-Инст. въ 130—190 граммкалорій и представляютъ собой такъ назыв. общую теплоту испаренія, т. е. то количество тепла, выраженное въ граммккалоріяхъ, которое необходимо для конденсаціи насыщеннаго при точкѣ кипѣнія пара и охлажденія конденсата до комнатной температуры.

Въ отчетѣ Физ.-Техн.-Инст. обращается вниманіе на то, что высококипящія масла испытываютъ во время перегонки измѣненія вслѣдствіе разложенія и т. п., что дѣлаетъ невозможнымъ точное опредѣленіе ихъ температуры испаренія.

Таблица 1.
Теплоты испаренія.

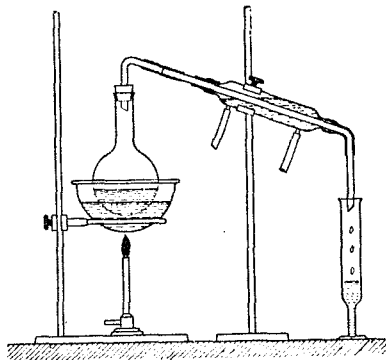
	Точка кипѣнія	Темпер. паровъ	Vw. теплота испаренія
Тяжелый бензинъ уд. вѣса 0,743	91—95	91—95	79,6
Гептанъ	98	98	74
Гексанъ	68	68	79,4
Деканъ	173	159	61
Гексаметиленъ	80,9	68—70	87

Вообще теплота испарения увеличивается съ уменьшениемъ температуры кипѣнія погоновъ нефти одного и того же ряда углеводородовъ, такъ напр. для погона галиційской нефти, кипящаго отъ 110—130°, она равна 63,5, а для погона, кипящаго отъ 170—190°, она равна только 60. Если теплота испарения увеличивается для болѣе высокихъ погоновъ, кипящихъ отъ 230—250° до 62,5, то это быть можетъ объясняется разложениемъ погоновъ.

Химическое изслѣдованіе.

VII. Содержаніе воды.

Вода върѣше всего опредѣляется путемъ перегонки отгѣшеннаго или отгѣреннаго количества (не менѣе 100—200 куб. см.) нефти, съ примѣненіемъ градуированнаго приѣмника въ видѣ цилиндра, суженнаго внизу. Еще лучше по Hofmann-Marcussou'y вести перегонку въ масляной банѣ съ прибавл. кенлола изъ колбы, въ которую положены куски пемзы; перегонка ведется до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ выдѣляться вода. Капли воды, приставшія къ стѣнкамъ цилиндра-приѣмника, присоединяются къ общей массѣ воды, количество ко-

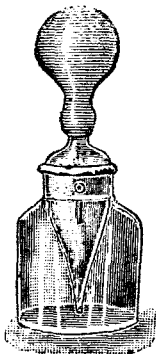


Фиг. 3.

торой можетъ быть непосредственно отсчитано по дѣленіямъ цилиндра (фиг. 3). Цѣлесообразно установить приѣмникъ въ ножкѣ, изготовленной изъ жести.

VIII. Механическія загрязненія.

5—10 гр. нефти, предварительно взболтанной, отгѣшиваютъ въ изображенномъ на фиг. 4 приборѣ и растворяютъ въ 100—200 куб. см. бензола. Отстоявшуюся за ночь жидкость, по удаленіи воды, если таковая имѣлась, фильтруютъ черезъ высушенный при 105° и затѣмъ взвѣшенный фильтръ. На промытомъ и вновь просушенномъ фильтрѣ взвѣшиваютъ механическія загрязненія. Суспендированные въ нефти частицы смолы или асфальта въ этомъ случаѣ не опредѣляются, такъ какъ они растворимы въ бензолѣ; ихъ опредѣленіе см. стр. 25.



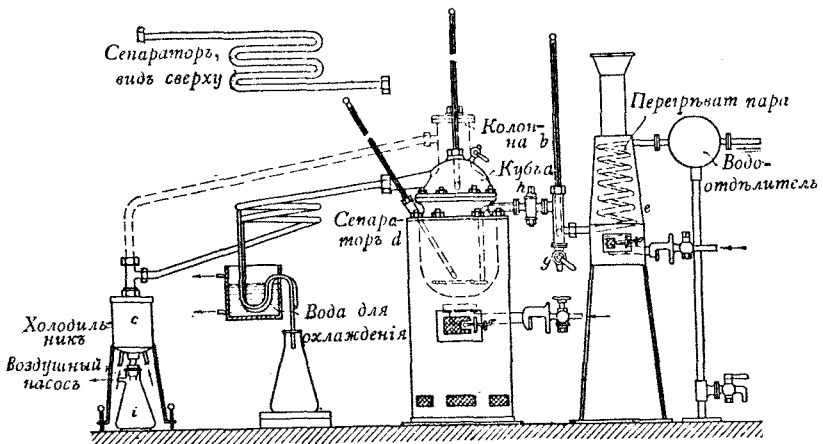
Фиг. 4.

IX. Опредѣленіе выхода бензина, керосина, смазочныхъ маселъ и т. д.

При анализахъ путемъ перегонки надо строго различать анализы, дѣлаемые для заводскаго производства, которые должны быть возможно близки по методу къ самому способу производства, и анализы для цѣлей торговыхъ. Первые могутъ быть произведены различно, для

коммерческих же анализов, наоборот, в интересах получения однообразных результатов, должны быть точно установлены как аппараты, так и способ производства анализа (см. стр. 20).

1. Анализы для заводских цѣлей. Приспособленія и ходъ лабораторной гонки могутъ быть весьма различны, въ зависимости отъ потребностей того или другого завода, отъ рода перерабатываемаго ими сырого матеріала, отъ примѣняемаго въ большомъ размѣрѣ способа перегонки (перегонка съ разложениемъ—*cracking*—или же съ водянымъ паромъ и т. д.). Это ясно также и изъ того, что въ зависимости отъ способа гонки, отъ высоты дефлегматоровъ и т. д., можно изъ одной и той-же нефти получать очень различныя количества бензина, керосина и т. д. Для лабораторныхъ опытовъ можно рекомендовать примѣненіе стеклянныхъ или металлическихъ ретортъ, емкостью отъ $\frac{1}{2}$ до 2 килогр. нефти; при перегонкѣ пользуются сначала водянымъ, а затѣмъ воздушнымъ холодильниками; получаемые погоны отбираются въ извѣстныхъ предѣлахъ (до 150° —бензинъ, до 300° —керосинъ и т. д.), измѣряются по объему или взвѣшиваются, и затѣмъ опредѣляются ихъ качества (см. стр. 29. Погоны смазочныхъ маселъ, кипящіе выше 300° , отгоняются и при пробной гонкѣ, какъ на заводѣ, съ перегрѣтымъ водянымъ паромъ, а если надо, напр. при тяжелыхъ германскихъ нефтяхъ, понижая одновременно давленіе до 300—400 мм. При простой отгонкѣ эти масла подверглись бы глубокому разложению съ образованіемъ легкотекучихъ, дурнопахнущихъ маселъ.



Фиг. 5.

При перегонкѣ съ водянымъ паромъ по предложенію Энглера полезно примѣнять часто употребляемое и въ заводской практикѣ воздушное охлажденіе съ одновременнымъ раздѣленіемъ, при которомъ уже перегрѣнные изъ куба масляные пары раздѣляются на различныя фракціи, на легкія и тяжелыя смазочныя масла.

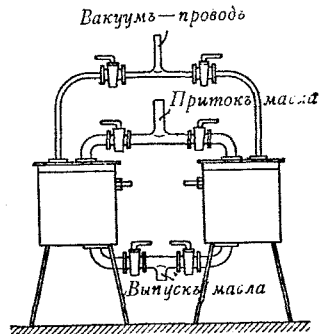
Собранный согласно этимъ принципамъ лабораторный аппаратъ для перегонки сырыхъ нефтей и смазочныхъ маселъ съ примѣненіемъ водяного пара и вакуума изображенъ на фиг. 5.

Прежде всего сырая нефть при надобности обезвоживается продолжительнымъ нагрѣваніемъ на водяной банѣ въ присутствіи порошкообразнаго хлористаго кальція и фильтруется. 1—2 kg. обезвоженной такимъ образомъ нефти перегоняются изъ куба *b*, снабженнаго колонной и водянымъ холодильникомъ до тѣхъ поръ, пока температура отходящихъ паровъ не достигнетъ 280°. Колонна наполнена по всей своей длинѣ лежащими на кольцахъ металлическими рѣшетками. Фракціи, кипящія до 150°, собираются отдѣльно и носятъ названіе „бензинъ“, до 280°—„керосинъ“. Затѣмъ колонна и ея соединеніе съ водянымъ холодильникомъ *c* снимается и замѣняется болѣе низкимъ шлемомъ, который соединенъ съ сепараторомъ *d* и съ водянымъ холодильникомъ. Предварительно паръ, получаемый изъ парообразователя Ландольта или паровой проводки, перегрѣвается въ мѣдномъ змѣевикѣ *e*, помѣщенномъ въ жестяномъ кожухѣ, до момента, пока онъ не станетъ выходить изъ трубки *g* сухимъ, т. е. почти невидимымъ. Затѣмъ, осторожно открывъ кранъ *b*, черезъ мѣдную соединительную трубку пускаютъ паръ постепенно въ перегонный мѣдный кубъ. Трубка, вводящая паръ, должна достигать дна куба. Смѣшанные съ масломъ водяные пары проходятъ черезъ сепараторъ *d*. Паръ постепенно съ 150° перегрѣвается къ концу гонки до 250°, а при перегонкѣ цилиндрическихъ маселъ еще выше.

Въ первый стокъ сепаратора попадаютъ самыя тяжелыя масла, во второй—болѣе легкія и т. д. Наиболѣе летучія масла, часто вслѣдствіе разложенія сильно пахнущія, конденсируются лишь въ водяномъ холодильнике *c* и, отдѣленные такимъ образомъ отъ болѣе цѣнныхъ смазочныхъ маселъ, собираются въ приемникѣ *i*.

Если желательно перегонку съ перегрѣтымъ паромъ соединить съ перегонкой въ вакуумѣ, то приемникъ *i* приключается къ водоструйному насосу, тогда какъ отвлѣченіе эвакуирующей проводки идетъ въ сосуды, изображенные на черт. 6 и образующіе перемежные приемки.

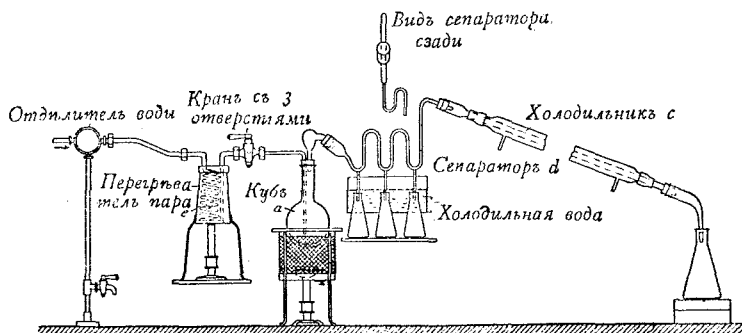
Сильной струей пара пары масла по возможности быстро удаляются отъ разлагающаго дѣйствія горячихъ стѣнокъ куба. Кубъ, перегрѣватель



Фиг. 6.

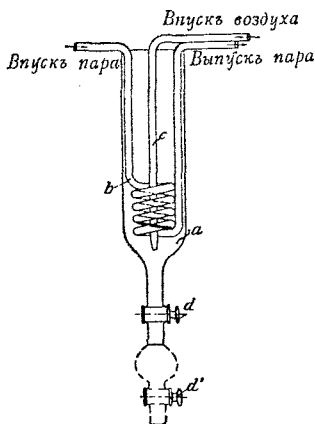
и т. д. слѣдуетъ обмотать асбестомъ во избѣжаніе потери теплоты и нагрѣванія черезъ лучеиспусканіе.

Находящіеся подъ сепараторами приемники всякій разъ перемѣняются, когда консистенція маселъ начинаетъ замѣтно измѣняться.



Фиг. 7.

Если работа будетъ вестись безъ вакуума, описанный перегонный аппаратъ можетъ быть замѣненъ болѣе простымъ, состоящимъ по указаніямъ Энглера (Gewerbefleiss 1877, 683), изъ мѣдной или стеклянной перегонной колбы съ вертикально поставленнымъ мѣднымъ сепараторомъ съ тремя выпускными отверстиями.



Фиг. 8.

Герметичность пробокъ достигается при посредствѣ замазки изъ муки льняного сѣмени разболтанной съ водой.

Наружно похожія или показывающія приблизительно одинаковый уд. вѣсъ фракціи соединяются и взвѣшиваются.

Для удаленія дурно пахнущихъ ненасыщенныхъ соединений, а также для полученія болѣе свѣтлаго отѣнка, въ зависимости отъ вязкости и цвѣта маселъ, они очищаются 1—8% концентр. сѣрной кислоты.

При послѣдующей промывкѣ такимъ образомъ очищенныхъ маселъ щелокомъ и водой, часто получаютъ затрудняющія работу эмульсии, съ которыми въ лабораторіи, гдѣ масла обыкновенно промываются въ дѣлительной воронкѣ, трудно справиться. Промывку

тяжелыхъ маселъ слѣдуетъ вести сильно ихъ нагрѣвая, чтобы они лучше отдѣлялись отъ промывной жидкости. Такія работы удобно производить въ аппаратъ, изображенномъ на рис. 8. Аппаратъ состоитъ изъ сосуда *a*, снаб-

женнаго выпускнымъ краномъ d^1), парового змѣвика b , слѣланнаго изъ алюминія или хорошо отпущеннаго стекла, и стеклянной трубки c , служащей для введенія воздуха, перемѣшивающаго жидкости и нагнетаемаго водоструйнымъ воздуходувнымъ насосомъ.

Чтобы имѣть возможность вести въ этомъ аппаратѣ кислотную очистку, слѣдуетъ сбоку, въ нижней части сосуда, для отдѣленія масла отъ кислотнаго гудрона, слѣлать выпускной край. Сосудъ можно снабдить крышкой, однако, если не наполнять его чрезмерно, и въ открытомъ сосудѣ разбрызгиванія можно не опасаться. Просушку маселъ можно вести, какъ на заводѣ, т. е. пропуская воздухъ черезъ нѣсколько нагрѣтое масло.

Послѣ очистки масла подвергаются испытанію на ихъ качества, на содержаніе парафина и пр. (стр. 8).

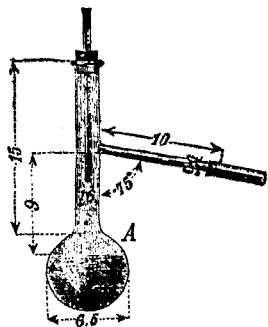
2. Исслѣдованія въ цѣляхъ коммерческихъ и таможенно-техническихъ. Въ виду того, что различные лабораторные перегонные аппараты (ср. также Зингеръ, Chem. Rev. 1896, 3, 93) при одной и той-же нефти могутъ дать значительно между собою несходящіяся числа, то для торговли сырыми нефтями, особенно для таможенной службы были предписаны аппараты однообразной конструкціи, примѣняемые также для фракціонированной перегонки сырого бензина, керосина и проч.

Предназначенныя для перегонки пробы маселъ должны быть заранѣе посредствомъ хлористаго кальція настолько обезвожены, чтобы масса при перегонкѣ не давала сильныхъ толчковъ.

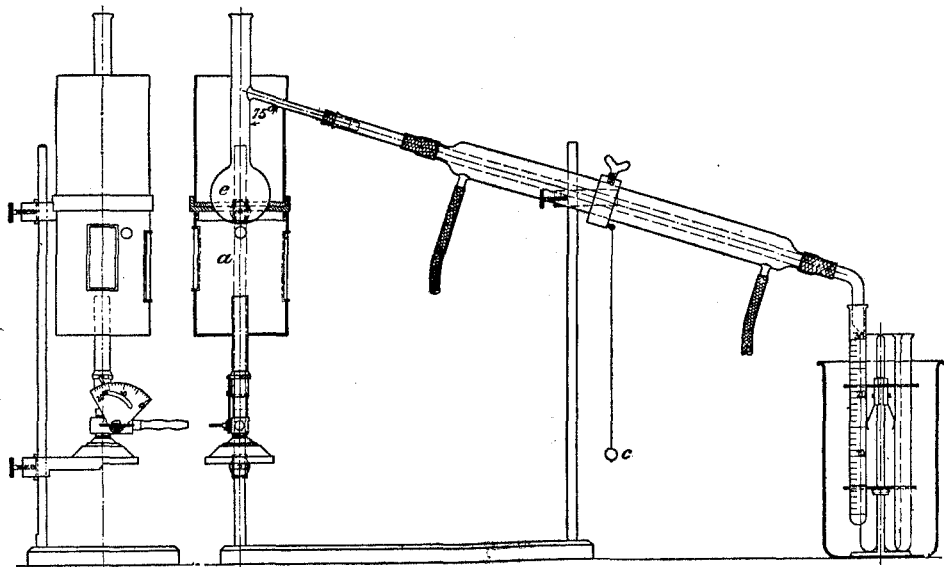
Германское Общество для испытанія техническихъ матеріаловъ рекомендуетъ непрерывную перегонку (вмѣсто часто прежде примѣнявшейся періодической) съ примѣненіемъ изображеннаго въ фиг. 9_a до 9_c аппарата, представляющаго собою измѣненный Уббелодѣ и авторомъ аппаратъ Энглера.

Изъ Энглеровской колбочки емкостью въ 150 смм перегоняется 100 смм испытуемаго масла. Длина холодильника 60 см. Началомъ кипѣнія считается температура, при которой спадаетъ первая капля на концѣ холодильника. Быстрота перегонки ведется такимъ образомъ, что въ секунду падаютъ двѣ капли. Прикрѣпленный къ штативу маятникъ, показывающій полу-секунды, облегчаетъ регулировку быстроты перегонки. Выходы дистиллатовъ указываются округленными на полу-проценты.

¹⁾ Второй стеклянной кранъ d^1 можетъ служить для отдѣленія того небольшого количества масла, которое вмѣстѣ съ промывной жидкостью могло пройти черезъ верхній край.



Фиг. 9а.



Фиг. 9б.

Фиг. 9с.

Въ сырыхъ нефтяхъ и керосинѣ отбираются фракціи:

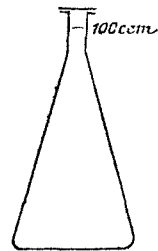
- до 150° (бензинъ)
отъ 150—300° фракціи освѣтительныхъ маселъ.
выше 300° (смазочныя масла)

(относительно отборки, примѣняемой для маселъ изъ дегтя см. 9).

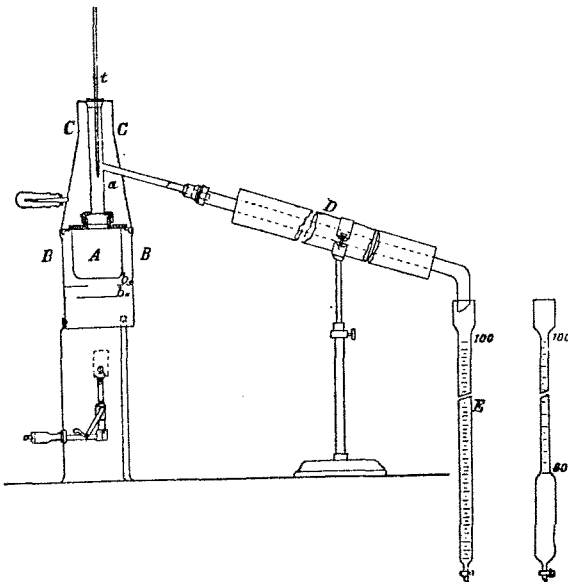
Нѣкоторыми заводами, н. пр. перерабатывающими галиційскую нефть, примѣняются 150°—275° въ видѣ предѣльныхъ границъ перегонки на керосинъ, такъ какъ подобная отборка лучше характеризуетъ фракцію. Необходимо, слѣдовательно, при опредѣленіи выходовъ обращать вниманіе и на мѣсторожденіе испытуемой пробы.

Только для таможенно-техническихъ цѣлей и только въ Германіи до сихъ поръ обязательенъ изображенный на фиг. 10—12 аппаратъ (см. также Zentralblatt für das Deutsche Reich 1898, стр. 297 „Mitteilungen“ 1899, Heft 1).

Всѣ части аппарата за исключеніемъ измѣрительной колбы и бюретки сдѣланы изъ металла и всѣ размѣры ихъ точно установлены.



Фиг. 10.



Фиг. 11.

Фиг. 12.

Въ перегонной колбочкѣ *A* помощью регулируемой горѣлки, умѣряя нагреваніе при помощи жестинокъ и проволочныхъ сѣтокъ, 100 см нефти (сыр. бензина, сыр. керосина и пр.), перегоняются такимъ образомъ, что отъ 120° до 150° температура поднимается приблизительно на 4°, отъ 150—320°, на 8—10° въ минуту. При температурѣ паровъ въ 320°, перегонка прекращается (нулевая точка термометра точно совпадаетъ съ верхней поверхностью пробки). Дистиллаты охлаждаются въ холодильникѣ *D* и собираются въ бюреткѣ *E*. Кипящія до 150° части считаются бензинами.

Аппаратъ даетъ хорошо сходящіяся результаты, которые, однако, значительно разнятся отъ результатовъ, получаемыхъ при перегонкѣ по первому способу.

Х. Вспышка (огнеопасность).

Сырая нефти вспыхиваютъ обыкновенно около 0°; нѣкоторыя богатая бензиномъ нефти, н. пр. съ ост. Явы, американская и пр. значительно ниже; не содержащія бензинъ нефти, н. пр. тяжелая ганноверская нефть, вспыхиваютъ только при 70—80°. Вспышка опредѣляется при помощи аппаратовъ Абеля или Пенскаго (стр. 10). Опредѣленіе вспышки для таможенныхъ цѣлей (до 50°) производится согласно даннымъ изложеннымъ на стр. 281—282 *Zentralblatt für das Deutsche Reich* 1898 г. и приведеннымъ тамъ дополнительнымъ указаніямъ. (Отношеніе вспышки къ огнеопасности керосина см. стр. 11).

Прусскій полицейскій законъ относительно транспорта минеральныхъ маселъ отъ 23 Апр. 1903 г., измѣненный распоряженіемъ министерства Торговли и Промышленности отъ 20 января 1906 г., дѣлитъ огнеопасныя минеральныя масла на 3 класса, различаемыхъ по вспышкѣ, принимаемой за степень ихъ огнеопасности:

Классъ	I	масла со	вспышкой	ниже	21°С.
"	II	"	"	"	въ 21—65°С.
"	III	"	"	"	65—140°С.

XI. Содержаніе асфальта.

Сырая нефти различныхъ мѣсторожденій содержатъ неодинаковыя количества асфальта; бѣдны асфальтомъ нефти русская и пенсильванская, богаты имъ темныя нефти эльзасскія и ганноверскія. Различаютъ асфальты твердые, высокоплавкіе, осаждаемые бензиномъ и мягкіе, плавящіяся ниже 100°, нера-

створимые въ спиртѣ, эфирѣ или амиловомъ спиртѣ. Оба представляютъ собою по существу углеводороды, содержащіе кислородъ, въ единичныхъ случаяхъ и сѣру. Чѣмъ они ниже плавятся, тѣмъ меньше содержатъ кислорода и тѣмъ ближе они подходятъ по составу къ богатымъ кислородомъ жидкимъ частямъ нефтей. Асфальтовые вещества, полученныя изъ темныхъ, напоминающихъ смазочное масло, остатковъ изъ русской нефти, показали слѣдующія свойства:

Таблица 2.

М а т е р і а л ь	% С	% Н	% зола (красно- коричнев. окись железа)	Сумма среднихъ чиселъ углерода и водорода	Общая сумма углерода, водорода и зола	% О
Въ бензинѣ нераствори- мый асфальтъ . . .	84,44	10,74	1,35	95,18	96,53	3,47
Растворимый въ бензинѣ и осаждаемый спирт- эфиромъ асфальтъ:						
Осажд. спирт-эфир. (3 : 4)	84,19	12,06	—	96,25	—	—
„ „ (4 : 3)	85,73	12,29	0,33	98,02	98,35	1,65
Первоначальное масло (фильтров. надъ хло- рист. калъц.) . . .	86,23	12,70	0	98,93	98,9	1,1
Масло послѣ осажденія смоль спирт.-эфиромъ:						
Спирт-эфиръ (3 : 4) . .	86,13	12,72	0	98,83	98,83	1,17
„ „ (4 : 3) . .	86,54	12,66	0	99,20	99,20	0,8

К. Энглеръ (Gewerbefleiss 1887) считаетъ асфальтъ, какъ и прочіе смолородобныя вещества въ нефти, продуктами, образованными окисляющимъ дѣйствіемъ воздуха, составъ которыхъ, однако, нужно сознаться, еще совершенно темень. По Залозецкому, а также по Крэммеру, асфальты образовались полимеризаціей и окисленіемъ терпеновыхъ частей нефти. Позднѣйшія работы Энглера надъ образованіемъ смоляныхъ маселъ изъ болѣе легкихъ углеводородовъ, а также наблюдающееся образованіе асфальта при уменьшенномъ доступѣ воздуха, за-

ставляютъ прійти къ заключенію, что процессы полимеризаціи принимали участіе въ образованіи асфальта.

За образованіе асфальтовъ подъ вліяніемъ окисленія составныхъ частей нефти говоритъ обстоятельство, что при вліяніи воздуха (или сжатого воздуха подъ давленіемъ въ 90—100 атмосферъ) дѣйствительно образуются темныя асфальтовыя вещества, нерастворимыя въ бензинѣ и растворимыя въ бензолѣ.

Осажденные посредствомъ спирта-эфира (3:4) изъ нефтей изъ Витце и Генигсень асфальтовыя вещества въ количествѣ до 15% содержатъ много сѣры, а по Кайзеру (изслѣдованіе природныхъ асфальтовъ и т. д. Нюрнбергъ, 1879) многіе асфальты, Пехельбронскіе н. пр., представляютъ собою содержащія сѣру соединенія. Въ пробѣ асфальта, осажденного петролейнымъ бензиномъ изъ темнаго вагоннаго масла (вѣроятно нѣмецкаго происхожденія) было опредѣлено 2% сѣры!

Опредѣленіе содержанія асфальта производится ниже описанными методами осажденія. Однако, осажденные бензиномъ или спиртомъ въ эфирномъ растворѣ, асфальтовыя вещества представляютъ собою не абсолютныя, а лишь относительныя величины. Если желательно при помощи бензина осадить возможно большее количество асфальта, то берутъ по возможности легкой бензинъ, т. к. растворимость асфальтовъ въ бензинѣ уменьшается съ паденіемъ высшей точки кипѣнія его. Вліяніе этой точки кипѣнія бензина рѣзко обнаруживается при опытахъ: н. пр., отогнанные въ предѣлахъ до 50° бензины, изъ содержавшаго масло бензина, даютъ, вслѣдствіе неодинаковой конденсаціи наиболѣе легко кипящихъ частей, при опредѣленіи асфальта болѣе низкія цифры, чѣмъ бензинъ, непосредственно полученный изъ завода и еще не перегнанный. Проба Эльзасскаго масла дала асфальтоваго осадка съ бензиномъ, кипѣвшимъ между 60—80°, по методу описанному подъ б) 2,1%, съ бензиномъ, кипѣвшимъ до 50°, 5,5%, съ таковымъ-же, кипѣвшимъ до 41°, 5,7%. Для сравнительныхъ опредѣленій, поэтому всегда слѣдуетъ употреблять одинъ и тотъ-же бензинъ.

Въ цѣляхъ достиженія однообразія въ опредѣленіяхъ нерастворимаго въ бензинѣ асфальта, 9-ая секція Германскаго общества для испытанія техническихъ матеріаловъ рекомендовала соотвѣтствующимъ германскимъ лабораторіямъ примѣненіе нормальнаго бензина (см. стр. 12)

а) Качественное определение асфальта.

Около 1 см масла в пробирке взбалтывают с 40 см нормального бензина и затѣм дают спокойно отстояться. Въ присутствіи асфальта, (т. е. почти во всѣхъ темныхъ маслахъ) появляются, или тотчасъ-же послѣ взбалтыванія, или послѣ отстаиванія черезъ день, темные хлопья, которые, будучи отфильтрованы, имѣютъ асфальтоподобный видъ и представляютъ собою неплавкія на водяной банѣ асфальтоподобныя массы, характеризующіяся въ свѣжесостояніи осажденномъ видѣ, растворимостью въ бензолѣ.

Если растворить около 0,5 см масла въ 5 см этилового эфира и прибавить 7 см спирта, выпадаютъ перастворимыя въ бензинѣ асфальтовыя вещества, вмѣстѣ съ болѣе мягкимъ асфальтомъ, въ видѣ хлопьевиднаго, растворимаго въ бензолѣ осадка, осаждающагося обыкновенно на стѣнкахъ сосуда въ видѣ липкаго, свертывающагося осадка.

б) Количественное определение.

1. Нерастворимый въ бензинѣ твердый асфальтъ и механическій примѣси.

2—5 гр. масла въ безцвѣтной однолитровой колбѣ сильно встряхиваются съ 40 количествомъ нормального бензина. При работѣ съ маслами бѣдными асфальтомъ слѣдуетъ брать навѣску въ 5—20 гр. и соответственно этому большее количество бензина. (При опредѣленіи количества асфальта, согласно предписаніямъ желѣзныхъ дорогъ, на 1 см масла слѣдуетъ брать 40 см нормального бензина). Послѣ отстаиванія, продолжающагося по меньшей мѣрѣ день, большая часть раствора декантируется черезъ два взвѣшенные фильтра. Главную-же часть осадка переводятъ на фильтръ, и промывъ бензиномъ колбу, моютъ бензиномъ осадокъ до тѣхъ поръ, пока фильтрѣтъ по испареніи болѣе не оставляетъ маслянистаго остатка. Затѣмъ асфальтъ смывается съ фильтра горячимъ бензоломъ въ колбу и послѣ отгонки главной части бензола, переводится въ тарированную чашку и по испареніи остатка бензола и просушки приблизительно при 100°, осадокъ взвѣшивается. Такимъ образомъ можно быть увѣреннымъ, что полученный вѣсъ соответствуетъ содержанию въ маслахъ асфальтоподобныхъ веществъ, но не другихъ, тоже осаждаемыхъ петролейнымъ бензиномъ веществъ. Если примѣнять взвѣшенный фильтръ, послѣдніи могутъ быть опредѣлены особо.

Послѣ промывки асфальтъ какъ можно скорѣе слѣдуетъ отдѣлить отъ фильтра при помощи горячаго бензола, такъ какъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ при продолжительномъ стояніи замѣчается значительно болѣе трудная растворимость въ бензолѣ.

Если желательно опредѣлить содержаніе суспендированнаго асфальта, то содержаніе асфальта слѣдуетъ опредѣлить по выше описанному способу и повторить опредѣленіе въ продуктѣ отфильтрованномъ при комнатной температурѣ. Разница въ вѣсѣ того и другого опредѣленій равняется содержанію суспендированныхъ веществъ.

Найденныя въ различныхъ нефтяхъ количества асфальта приблизительно параллельны полученнымъ при перегонкѣ этихъ маселъ остаткамъ кокса (Gewerbefleiss, Engler, 1887).

2. Нерастворимыя въ спиртѣ-эфирѣ (1:2) асфальтоподобныя вещества.

Приблизительно 5 гр. масла при 15° растворяются въ 25 объемахъ этилового эфира; къ этому раствору прибавляютъ изъ бюретки медленно по каплямъ 12¹/₂ объемовъ 96 процентнаго (на вѣсъ) спирта, постоянно взбалтывая.

По истеченіи 5 часовъ фильтруютъ при 15° черезъ складчатый фильтр, промываютъ спиртомъ-эфиромъ (1:2) до тѣхъ поръ, пока болѣе не проходятъ черезъ фильтръ маслянистыя вещества, а въ крайнемъ случаѣ только неко-подобныя вещества. Промытый асфальтовый цѣкъ, который еще можетъ содержать парафинъ (въ цилиндрическихъ маслахъ озокеритоподобный) растворяютъ въ бензолѣ, растворъ упариваютъ и остатокъ до тѣхъ поръ вывариваютъ съ 30 см 96% спирта*), пока экстракціи послѣ охлажденія не будутъ болѣе показывать парафиновыхъ осадковъ. Затѣмъ остатокъ сушится въ теченіе 1/4 часа при 105° и послѣ охлажденія, взвѣшивается.

3. Нерастворимый въ амиловомъ спиртѣ асфальтъ.

Согласно германск. патенту 124980 по Дешнеру, амиловый спиртъ примѣняется для выдѣленія асфальта изъ богатыхъ таковымъ остатковъ. Существуетъ, н. пр., возможность осадить изъ остатковъ нефти изъ Витце посредствомъ амилового спирта 18% асфальта, который однако, значительно мягче, чѣмъ осажденный по способамъ 1 и 2. Пользованію этой реакціей для цѣлей аналитическихъ мѣшаетъ трудная растворимость цилиндрическихъ маселъ въ амиловомъ спиртѣ.

4. К. Кэтницъ выдѣляетъ асфальтъ изъ темныхъ маселъ для техническихъ цѣлей при помощи уксусно-этилового эфира, производящаго, подобно амиловому спирту, быстрое и гладкое выдѣленіе асфальта.

ХІІ. Содержаніе парафина.

Опредѣляется для всѣхъ цѣлей таможеннаго обложенія по слѣдующему методу**):

*) Согласно предложенію К. Энглера и Е. Альбрехта.

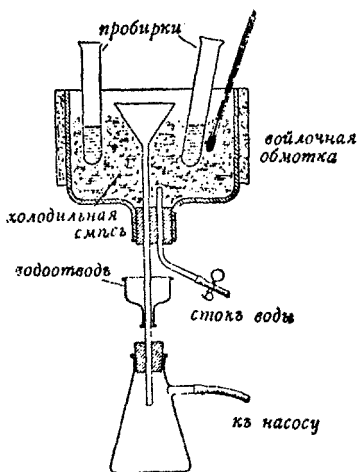
***) Описанный здѣсь методъ по своему существу основанъ на выдѣленіи парафина спиртомъ изъ эфирнаго раствора. Принципъ этотъ, по нѣкоторымъ даннымъ, впервые былъ открытъ Гротовскимъ (Petroleum, Dinglers polyt. Journ. 1886, 262, 473). Затѣмъ Энглеръ-Бэмъ (Petroleum 1909, 4, 873) и Галандъ,

Изъ 100 гр. нефти отгоняются изъ реторты съ тубулусомъ всё части, переходящія до 300° (термометръ въ парахъ). Подставляютъ затѣмъ новый взвѣшенный пріемникъ, и безъ холодильника перегоняютъ всё масла до полного коксованія содержимаго реторты (термометръ удаляется); пріемникъ вновь взвѣшиваютъ и опредѣляютъ такимъ образомъ общее количество перегнавшихся тяжелыхъ маселъ.

Затѣмъ въ отгонѣ тяжелыхъ маселъ содержаніе парафина опредѣляется нижеописаннымъ способомъ. (По содержанію парафина въ дистиллатѣ путемъ пересчета получается содержаніе его въ 100 гр. взятой въ работу нефти).

Растворяютъ 5-10 гр. вещества при комнатной температурѣ въ смѣси изъ 1 части этилового эфира и 1 части абсолютнаго спирта до совершенной прозрачности полученнаго раствора; затѣмъ, поддерживая постоянно охлажденіе на—20°, прибавляютъ ровно столько смѣси спирта—эфира, пока всё маслянистыя части будутъ растворены и будутъ наблюдаться одни лишь хлопья парафина. При работѣ съ маслами, очень богатыми парафиномъ, полезно растворить ихъ сначала, подогрѣвая, въ эфирѣ и затѣмъ уже прибавить равное количество спирта.

Выдѣляющіяся парафиновые хлопья затѣмъ отдѣляются отъ спирта—эфира отсасываніемъ на воронкѣ, охлаждаемой холодильной смѣсью изъ соли и льда (—21°), промываются отъ могущаго еще задержаться масла соответственно охлажденнымъ спиртомъ—эфиромъ и затѣмъ переводятся помощью горячаго бензина или бензола въ тарированную стеклянную чашку; растворитель затѣмъ осторожно отгоняется на водяной банѣ. Если послѣ охлажденія чашки



Фиг. 13.

Chem.-Ztg. 1893, № 80); тотъ-же принципъ съ успѣхомъ примѣняли для испытанія вазелина на содержаніе парафина а 1896 году авторъ, болѣе подробнымъ изученіемъ источниковъ ошибокъ при работѣ по этому способу, превратилъ его въ количественный методъ опредѣленія парафина, пригодный для испытанія всѣхъ продуктовъ нефтяной и буроугольной промышленности. (Mitteilungen 1896, 14, 211). Методы Павлевскаго и Филемоновича, основанные на трудной растворимости парафина въ ледяной уксусной кислотѣ (Ber. Chem. Ges. 1888, 21, 2973), Гэланда (Chem.-Ztg. 1893, № 80), основанный на трудной растворимости парафина въ крѣпкомъ спиртѣ, а также методъ Залозедкаго (Dinglers polyt. Journ. 1888, 267, 274), основанный на способности парафина осаждаться въ растворѣ амиловаго спирта этиловымъ спиртомъ крѣпостью 75° Траллессъ, оказались пригодными лишь для испытанія нѣкоторыхъ вырабатываемыхъ промышленностью, минеральныхъ маселъ, но не для испытанія всѣхъ вообще продуктовъ.

параффинъ въ ней окажется твердымъ, его держать въ сушильномъ шкафѣ $\frac{1}{4}$ часа при 105° и послѣ охлаждения въ эксикаторѣ взвѣшиваютъ. Если-же получить мягкій параффинъ, плавящійся ниже 45° , то его полезно высушить, продолжавъ нѣсколько часовъ въ вакуумъ—эксикаторѣ, и затѣмъ взвѣсить. Иногда параффинъ бываетъ сильно окрашенъ въ бурый цвѣтъ, одновременно осѣвшими смолистыми веществами: его обрабатываютъ нѣсколько разъ кипящимъ спиртомъ и декантируютъ горячій растворъ, причѣмъ смолистыя вещества въ главной своей массѣ остаются нерастворенными. Если цѣль при этомъ не достигается, то приходится очищать нѣсколькими % конц. сѣрной кислоты.

Осѣвшій параффинъ тщательно промывается до тѣхъ поръ, пока 5 смм фильтрата послѣ ихъ испаренія не оставляютъ никакого остатка или-же даютъ при комнатной температурѣ твердый остатокъ.

Если изслѣдуются твердый параффинъ, берутъ навѣску въ 0,5—1,0 гр. и растворяютъ въ 10—20 смм спирта-эфира (ср. также стр. ¹³).

Къ найденному количеству париффина присчитывается (такъ какъ параффинъ немного растворимъ въ спиртѣ-эффирѣ) 0,2% при работѣ съ совершенно жидкими дистиллатами, 0,4%—если таковыя же при 15° показываютъ твердыя выдѣленія и 1%—при твердыхъ дистиллатахъ.

Методъ этотъ показываетъ дѣйствительно находящееся въ дистиллатѣ количество параффина—при соблюденіи всѣхъ описанныхъ условій—лишь постольку, поскольку рѣчь идетъ о болѣе твердыхъ параффинахъ, пригодныхъ для выдѣлки свѣчей. Болѣе мягкіе, плавящіеся значительно ниже 50° не вполне осаждаются, а остаются при -20° въ довольно значительныхъ количествахъ растворенными въ спиртѣ-эффирѣ; по повторнымъ раствореніемъ улареннаго фильтрата въ небольшихъ количествахъ спирта-эфира (2:1) большую ихъ часть можно при -20 — -21° осадить. При перегонкѣ нефти, необходимой впрочемъ по вышеописанному способу лишь для темныхъ маселъ, незначительная часть параффина (н. пр. при 5% параффина потери могутъ равняться 0.5%) разлагается и не получается въ дистиллатѣ. Этотъ источникъ неточности дѣлается тѣмъ болѣе ощутительнымъ, чѣмъ богаче параффиномъ нефть.

В. Бензинъ.

Подъ именемъ „бензинъ или „нафта“ въ нефтяной промышленности разумѣютъ, вообще говоря, части нефти, кипящія до 150° . „Сырой бензинъ“, въ томъ видѣ, какъ онъ получается при первой отгонкѣ бензиновой фракціи изъ нефти, содержитъ еще значительныя количества, увлеченныхъ при перегонкѣ частей, кипящихъ выше 150° . При вторичной перегонкѣ части эти отдѣляются отъ бензина и присоединяются къ фракціи освѣтительныхъ маселъ.

Въ зависимости отъ примѣняемаго на заводѣ способа перегонки измѣняются и границы кипѣнія получаемыхъ бензиновыхъ фракцій, почему дать по этому вопросу опредѣленныхъ указаний не представляется возможнымъ.

Слѣдуетъ рекомендовать вмѣсто часто употребляемыхъ выраженій—петролейный эфиръ, лигроинъ, газолинъ и т. д. замѣну ихъ общимъ названіемъ „бензинъ“, прибавляя обозначеніе его границъ кипѣнія, или-же для вышеозначенныхъ названій также приводить границы кипѣнія съ обозначеніемъ мѣсто-происхожденія товара.

Бензинъ удѣльнаго вѣса 0.65—0.67 (петролейный эфиръ или газолинъ) находитъ примѣненіе для цѣлей освѣщенія, для экстракцій и т. д., а послѣднее время, какъ смазочный матеріалъ для машинъ, изготовляющихъ жидкій воздухъ, такъ какъ онъ застываетъ ниже—160°.

Очень легкой бензинъ, такъ назыв. газолинъ, употребляется для приготовленія газолинового газа. Газъ этотъ представляетъ собою смѣсь изъ газаolina и воздуха и примѣняется вмѣсто свѣтильнаго газа.

Германскій клубъ автомобилистовъ требуетъ для дорогихъ автомобилей примѣненіе бензина удѣльнаго вѣса 0.685—0.700, для рабочихъ автомобилей—0.705—0.72. Въ послѣднее время въ Германію ввозится много индійскаго бензина удѣльнаго вѣса 0.760 находящаго себѣ широкое примѣненіе въ болѣе дорогихъ автомобиляхъ, газообразователь коихъ приспособленъ для тяжелаго бензина. Вообще же тяжелые бензины не примѣняются для дорогихъ автомобилей вслѣдствіе того, что они являются причиной неправильнаго запыла, загрязненія и снашиванія частей машины.

Въ Англіи за послѣдніе годы моторные омнибусы работаютъ на тяжеломъ бензинѣ (уд. вѣса 0.740—0.760). Въ виду того, что причиной загрязненія цилиндровъ являются главнымъ образомъ части, кипящія выше 150°, то можетъ оказаться, что бензинъ уд. в. 0.720, но не заключающій въ себѣ этихъ частей, будетъ въ работѣ лучше бензина уд. в. 0.700, но имѣющаго значительныя примѣси этихъ частей.

Американскій бензинъ удѣльнаго вѣса 0.680, смѣшанный съ русскимъ бензиномъ удѣльнаго вѣса 0.740 въ такой пропорціи, чтобы получился бензинъ удѣльнаго вѣса 0.700, по нѣкоторымъ свѣдѣніямъ является непригоднымъ для автомобилей продуктомъ вслѣдствіе большого количества частей, кипящихъ выше 100°. (Zeitschr. f. angew. Ghem. 1905, S. 370).

Очень цѣнятся въ бензинахъ, особенно для примѣненія въ автомобиляхъ и т. д., возможно слабый запахъ и цвѣтъ, дости-

гающей прозрачности воды. Дурной запах недостаточно очищенных нефтяных продуктов согласно болѣе новымъ патентамъ элиминируется небольшою примѣсью скипидара или смоляного масла при одновременной обработкѣ щелокомъ. Эти приращенія обнаруживаются по стр. 14).

Для экстракціи масла изъ сѣмянъ и жмыхъ употребляютъ бензинъ, кипящій около 100° , съ цѣлью, чтобы сѣмя было уже подогрѣто на 100° , когда начинаютъ его запаривать. Въ противномъ случаѣ вода можетъ сконденсироваться въ сѣмени и превратитъ въ клейстеръ ихъ крахмаль (Ubbelohde, Handbuch, Bd. I. S. 606).

Для цѣлей производства лаковъ вырабатываются фракціи нефти, предѣлы кипѣнія которыхъ находятся въ тѣсныхъ границахъ расположенныхъ между бензинами и керосиномъ. Въ такихъ случаяхъ фракціи со вспышкой выше 21° не слѣдовало-бы болѣе называть бензиномъ, такъ какъ подъ этимъ названіемъ обыкновенно понимаются продукты, значительно болѣе огнеопасные, чѣмъ керосинъ.

Болѣе подробныя свѣдѣнія относительно бензина для лаковъ смотр. главу лаки и политура стр. 16).

1. Удѣльный вѣсъ.

Главнымъ образомъ служить, какъ проба на однообразіе товара и опредѣляется или вѣсами Мора, или-же правительствомъ клейменными ареометрами для легкихъ минеральныхъ маселъ и т. д. при 15° (ср. смазочныя масла стр. 16).

При опредѣленіи удѣльныхъ вѣсовъ, пересчетъ величинъ, полученныхъ при наблюденіи при извѣстной температурѣ къ нормальной температурѣ (15°) производится по поправкамъ, установленнымъ Д. Менделѣевымъ:

Для уд. вѣса.	Корректурa для 1° разницы въ температурѣ.
Отъ 0,700 до 0,720	0,000 020
„ 0,720 — 0,740	0,000 818
„ 0,740 — 0,760	0,000 800
„ 0,760 — 0,780	0,000 790
„ 0,780 — 0,800	0,000 780

II. Простая проба на исправляемость.

Экстракционный бензинъ, равно и хороший сортъ моторнаго бензина при испареніи на часовомъ стеклышкѣ, помѣщенномъ на слабо нагрѣтой банѣ, не должны оставлять остатка. На бумагѣ онъ не долженъ оставлять жирныхъ пятенъ, указывающихъ на присутствіе высоко кипящихъ частей.

III. Дробная перегонка.

а) Для торговыхъ цѣлей анализъ производится изъ того же аппарата, какъ и при перегонкѣ керосина (см. фиг. 9-а-с), а именно, прямо изъ колбочки Энглера безъ дефлегматора. При болѣе точныхъ опредѣленіяхъ употребляютъ дефлегматоры Ле-Бэля и Ле-Бэль-Геннигера (фиг. 14), Глинскаго, Гемпеля и др.



Фиг. 14.

Кислингъ (*Chem.-Ztg.* 1908, № 59) и Уббелодъ (*Zeitschr. f. angew. Chem* 1906, 1155) обращаетъ вниманіе на то, что при фракціонированіи бензина слѣдуетъ обращать вниманіе на показанія барометра и приводить его при обозначеніяхъ начальной температуры кипѣнія а также выходовъ дистиллата. Кислингъ работаетъ такимъ образомъ, что онъ предѣлы кипѣнія дистиллатовъ отбираетъ не только при полныхъ десяткахъ термометрической шкалы, но и въ зависимости отъ отклоненія давленія отъ 760 мм. нѣсколько ниже или выше означенной черты, причемъ, если нѣтъ другихъ данныхъ, какъ приближеніе принимается соотвѣтствующія отклоненія точекъ кипѣнія воды отъ 100°.

Этотъ методъ работы пока что можно рекомендовать. Дистиллаты при отгонкѣ бензина отбираются обыкновенно по 10° фракціямъ.

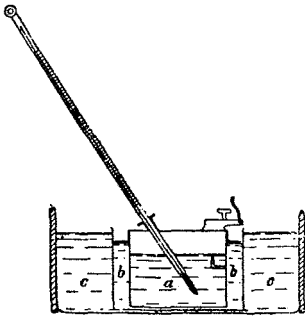
Болѣе высоко кипящіе бензины при перегонкѣ нагрѣваются на безопасной песочной банѣ, и дистиллаты охлаждаются при помощи водяного холодильника.

б) Контроль бензина для таможенныхъ цѣлей производится въ перегонномъ аппаратѣ, описанномъ на стр. 17). Подъ названіемъ бензина облагается пошлиной сырой бензинъ, если

въ немъ содержится по крайней мѣрѣ 90% частей, кипящихъ ниже 150°.

IV. Вспышка.

Нефтяной бензинъ вспыхиваетъ обыкновенно значительно ниже 0°. Вспышку опредѣляютъ въ цилиндрѣ для керосина аппарата Абеля, см. фиг. 15.



Фиг. 15.

Бензинъ, находящійся въ сосудѣ *a* аппарата для испытанія керосина Абея (его описание см. стр. 18) охлаждается смѣсью изъ твердой углекислоты и спирта, которая находится въ цилиндрическомъ жестяномъ сосудѣ *b*, имѣющемъ 90 мм. въ ширину и 60 мм. въ высоту и даѣе, въ сдѣланномъ изъ эмалированной жести и обмотанномъ войлокомъ, имѣющемъ размеры 70 мм. на 160 мм., сосудѣ *c*, также наполненномъ спиртомъ. Охлаждение доходитъ до—60°. Весь аппаратъ во избѣжаніе нагрѣванія заворачивается въ полотенце или ставится въ опилки.

Приспособленіе для воспламененія помѣщается на крышкѣ *a* непосредственно до начала испытанія, чтобы избѣжать замерзанія керосина въ фитилѣ зажигающей горѣлки, вслѣдствіе чего она погасла-бы. Пружинный механизмъ, приводящій въ движеніе зажигательное пламя при такомъ сильномъ охлажденіи тоже работаетъ неудовлетворительно и его функционированіе слѣдуетъ облегчать, вращая въ продолженіе опыта время отъ времени находящуюся на крышкѣ заводную кнопку. Вообще точку вспышки устанавливаютъ испытаніемъ на воспламененіе черезъ каждыя 1/2°, какъ это дѣлается при опредѣленіи вспышки керосина. Для этой цѣли сосудъ *a* вынимаютъ изъ холодильной бани, обернувъ его полотенцемъ. Такимъ образомъ избѣгаютъ гашенія зажигательнаго пламени непрерывно испаряющейся изъ *b* угольной кислотой. Испытаніе на вспышку начинаютъ производить съ—50° или 60°.

Корректурa на барометрическое давленіе и находящуюся снаружи нить термометра не производится.

Для опредѣленія точки воспламененія снимаютъ крышку съ цилиндра *a*, поддерживая термометръ при помощи штатива, черезъ каждыя 1/2° приближаютъ пламя напальной трубки къ поверхности бензина. Начало непрекращающейся горѣнія поверхности бензина есть точка воспламененія.

Вспышки и воспламененіе нѣкоторыхъ сортовъ бензина различныхъ предѣловъ кипѣнія приводятся ниже (Mitteilungen 1899, 17, 70):

Предѣлы кипѣнія . . .	50—60°	60—78°	70—88°	80—100°	80—115°	100—150°
Вспышка	ниже—58°	—39°	—45°	— 22°	— 21°	+ 10°
Воспламенение	—	—34°	—42°	—	— 19°	+ 16°

Разница между вспышкой и воспламеняемостью бензиновъ, какъ видно, значительно меньшая, чѣмъ таковая въ болѣе высоко кипящихъ нефтяныхъ продуктахъ, н. пр. такъ называемыхъ минеральныхъ смазочныхъ маселъ.

Сравнительная вспышка другихъ огнеопасныхъ жидкостей: абсолютный алкоголь + 12° при 768 мм., 94°/о (вѣс. %/о) спиртъ + 18°, 70°/о — 22°, 50°/о — 26,5° бензолъ — 8° (710—713 мм.), скипидаръ между 30—32°.

IV-а. Опасность взрыва.

Среди неспеціалистовъ часто не отличаютъ понятій о „горючести“ и способности взрывать даннаго матеріала.

Взрывчатыми являются лишь смѣси горючихъ паровъ съ воздухомъ, кислородомъ или другими газами, обладающими способностью легко производить окисленіе, притомъ не всякія смѣси ихъ, а смѣси въ извѣстныхъ концентраціяхъ. Въ слѣдующей таблицѣ (табл. 3) приводятся нѣкоторые изъ произведенныхъ Бунте и Эйтнеромъ*) опыты взрываемости смѣсей газовъ съ воздухомъ въ взрывной пипеткѣ въ 19 мм. длиною (фиг. 16):

Таблица 3.

№	Родъ газа	Процентное содержаніе смѣсей горючихъ газовъ		
		Не даетъ взрыва	Предѣлы взрываемости	Не даетъ взрыва
1	Водяной газъ	12,3	12,5—66,6	66,9
2	Свѣтильный газъ	7,8	8,0—19,0	19,2
3	Пары бензола	2,6	2,7— 6,3	6,7
4	Пентагъ	2,3	2,5— 4,8	5,0
5	Пары бензина	2,3	2,5— 4,8	5,0

Какъ видно предѣлъ взрываемости паровъ бензина невеликъ. Однако, въ виду того обстоятельства, что достаточно присутствіе въ воздухѣ незначительнаго количества паровъ бензина (въ противоположность свѣтильному и водяному газу), чтобы

*) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1901, № 45.

въ смѣси съ воздухомъ дать взрывающіяся смѣси, опасность взрыва все же очень велика.

Жидкій спиртъ загорается отъ открытаго пламени или электрической искры, отъ раскаленнаго угля загораніе не со-всѣмъ надежно.

Газообразный спиртъ даетъ съ воздухомъ взрывчатая смѣси, если къ воздуху примѣшаны по крайней мѣрѣ 5,2 объемныхъ процентовъ паровъ спирта (Jahrbuch des Vereins der Spiritus-fabrikanten 1907).

Для опредѣленія степени взрываемости смѣсей бензина и воздуха можно воспользоваться слѣдующимъ устройствомъ:

Въ газометръ испаряютъ надъ водою въ извѣстномъ объемѣ воздуха небольшое количество низкокипящаго бензина, объемъ газовъ котораго можно вычислить. Смѣсь воздуха и паровъ насасывается затѣмъ въ взрывную пипетку Гемпеля, предварительно наполненную ртутью; пропуская электрическую искру между впаянными въ горлышкѣ пипетки платиновыми проволоками, приключенными къ индукціонному аппарату и аккумуляторной батарее, испытываютъ способность взрываться смѣси паровъ бензина съ воздухомъ.



V. Испытаніе на присутствіе ароматическихъ углеводовъ.

Фиг. 16. а) Качественное испытаніе. Небольшая щепотка свободнаго отъ неорганическихъ примѣсей асфальта (н. пр. сколько помѣщается на кончикѣ ножа), основательнымъ промываніемъ нефтянымъ бензиномъ удѣльнаго вѣса 0.700—0.710 избавляется отъ легко-растворимыхъ примѣсей. Его переводятъ на маленькій фильтръ и обливаютъ испытуемымъ бензиномъ. Если стекающій и собираемый въ пробирку фильтратъ безцвѣтенъ, можно считать, что бензинъ свободенъ отъ болѣе значительныхъ примѣсей бензола и т. д. Въ случаѣ-же, если фильтратъ окрашенъ въ желтый или коричневый цвѣта, слѣдуетъ предполагать присутствіе бензола или толуола. Проба основана на растворимости асфальта въ бензолѣ и даетъ возможность обнаружить примѣси бензола въ 5—10%.

б) Количественное опредѣленіе (Крэмеръ и Бэтхеръ, Gewerbefleiss 1887) основанное на поглощеніи ароматическихъ углеводовъ и этиленовъ сѣрной кислотой (смѣсь

изъ 80 объемовъ конц. сѣрн. кисл. и 20 объем. дым. сѣрн. к.), требуетъ, однако, еще дальнѣйшей разработки.

Примѣняемый въ данномъ случаѣ аппаратъ состоитъ изъ толстостѣнной колбочки емкостью приблизительно въ 75 смт; горлышко колбочки, имѣющее 50 смт длины, раздѣлено на $\frac{1}{10}$ смт. 25 смт бензина (или керосина) энергично взбалтываются въ колбочкѣ въ теченіи $\frac{1}{4}$ часа. По истеченіи 30 минутъ подливаютъ столько конд. сѣрной кислоты, чтобы верхній слой масла былъ вытѣсненъ въ горлышко колбочки и производить отсчеты черезъ часовые промежутки до тѣхъ поръ, пока слой индифферентныхъ углеводовъ болѣе не будетъ увеличиваться.

Изъ разницы первоначальнаго и окончательнаго объемовъ простымъ вычисленіемъ получается содержаніе ароматическихъ углеводовъ въ объемныхъ процентахъ. При содержаніи тяжелыхъ углеводовъ свыше 13⁰/₀, способъ становится неточнымъ.

Если желательно получить охарактеризованные дериваты ароматическихъ углеводовъ, удобно примѣнять дымящуюся азотную кислоту, аналогично методу Буртона (стр. 18) для испытанія скипидара. Изъ азотнокислаго раствора, содержащаго ароматическіе нитропродукты, послѣдніе извлекаются эфиромъ послѣ разбавленія названнаго раствора водой.

VII. Степень очистки.

Сырой бензинъ можетъ быть окрашенъ въ слабый желтый цвѣтъ, готовый-же товаръ долженъ быть абсолютно безцвѣтнымъ; при взбалтываніи съ концентрированной сѣрной кислотой онъ не долженъ ей придавать окраску, равно при кипяченіи съ водой не долженъ отдавать водѣ какихъ-либо кислыхъ частей или загрязненій.

VIII. Растворимость въ алкогольѣ.

Бензиновыя фракціи въ абсолютномъ алкогольѣ вполне растворимы; съ разбавленнымъ спиртомъ, н. пр 90⁰/₀. бензинъ болѣе не смѣшивается.

IX. Капориметрической эффектъ бензина.

Относительно теплотворнаго эффекта нѣкоторыхъ, имѣющихся въ бензинѣ, углеводовъ, а также другихъ веществъ,

примѣняемыхъ для сожженія въ двигателяхъ, даетъ указанія нижеслѣдующая таблица:

ВЕЩЕСТВО	Улѣдн. вѣсъ при 15°	Калориметр. эфф. въ ед. тепла, отнесенный къ 1 kg жидкости	ЛИТЕРАТУРА
Гексанъ, т. к.—69°	—	11 501	Ландольтъ-Бернстейнъ Тоже
Гептанъ, „ —99°	—	11 374	
Бензинъ	0,716	11 158	Angew. Chem. 1900. 1265.
Моторный спиртъ	0,8357	5 944	
Спиртъ, карбурированный бензоломъ и бензиномъ	0,8012	8 403	Jahrb d. Vereins der Spiritusfabr. 1907
Эргинъ	0,8901	9 920	
„	0,8998	10 020	
Бензолъ	0,883	10 038	
Толуолъ	0,8707	10 111	
Масло изъ смолы бурога угля	0,8937	10 407	
Керосинъ	0,8098	11 011	
„	0,8126	11 081	
Бензинъ	0,7114	10 225	

Калориметрической эффектъ опредѣляется въ бомбѣ Бертелло-Малера или бомбѣ Крэкера (Лунге-Бэкманъ, томъ III).

Х. Нормальный бензинъ.

(Литература: Гольде, Mitteilungen 1909, 27, 143).

Бензинъ давно уже примѣняется для осажденія асфальта въ смолахъ и для указанія содержанія асфальта въ смазочныхъ маслахъ. На способность бензина осаждать асфальтъ значительно влѣяютъ границы кипѣнія и происхожденіе его; такимъ образомъ бензинъ осаждаеть тѣмъ большее количество асфальта, чѣмъ ниже онъ кипитъ и чѣмъ болѣе богатъ насыщенными углеводородами. Въ виду того, что благодаря этому различные изслѣдователи пришли къ значительно несовпадающимъ результатамъ при опредѣленіи асфальта въ одномъ и томъ-же маслѣ, въ 1903 году Отдѣлу изслѣдованія матеріаловъ было поручено изслѣдованіе и выдача удостовѣреній на нормальный бензинъ, который, согласно рѣшенію 9 секціи Германскаго Общества для

изслѣдованія техническихъ матеріаловъ*), долженъ удовлетворять слѣдующимъ условіямъ:

Удѣльный вѣсъ 0,695—0,705 (при 15°C); предѣлы кипѣнія 65°—95° (установленныя фракціонированной перегонкой 100 смм бензина изъ Энглеровской колбочкѣ съ примѣненіемъ трехшарикового дифлегматора Ле-Бель Геннингера, 40см высоты).

Бензинъ долженъ быть по возможности свободенъ отъ углеводовъ ненасыщенныхъ и ряда бензола. Въ Отдѣлѣ испытанія матеріаловъ согласно этому бензинъ изслѣдуется на содержаніе углеводовъ растворимыхъ въ сѣрной кислотѣ, (въ смѣси конц. сѣрной кислоты съ 20 частями дымящей кислоты) и для достиженія увѣренности въ однообразіи выпускаемаго бензина, испытывается его способность осаждать асфальтъ на примѣрѣ богатой асфальтомъ нефти изъ Витцэ, по сравненію съ остаткомъ ранѣ примѣнявшагося нормального бензина.

Результаты изслѣдованій бензиновъ за послѣдніе 4 года приведены на таблицѣ 4.

Согласно этимъ изслѣдованіямъ, уд. в. всѣхъ изслѣдованныхъ бензиновъ находится въ требуемыхъ предѣлахъ, однако, несмотря на это, нижній предѣлъ кипѣнія соотвѣтствуетъ нормамъ лишь въ 3, 5 и 6 испытанныхъ бензиновъ, тогда какъ верхнія границы, за исключеніемъ № 1, всѣ удовлетворяютъ требованіямъ.

Въ количествѣ осажденнаго изъ нефти (Витцэ) асфальта провѣренныя бензины показываютъ незначительныя разницы, если сравнивать опредѣленія, сдѣланныя одновременно. Болѣе раннія опредѣленія даютъ нѣсколько низшія числа, но увеличеніе содержанія асфальта слѣдуетъ объяснить не измѣненіемъ свойствъ бензина, а медленно продолжающимся образованіемъ асфальта въ нефтяхъ. Предстоитъ еще изучить: являются-ли процессы окисленія или полимеризаціи ненасыщенныхъ соединений въ болѣе высоко молекулярныя, трудно растворимыя въ бензинѣ, соединенія причиной большихъ выходовъ, или-же дѣло сводится къ чисто физическимъ причинамъ, какъ постепенное свертываніе бывшаго въ коллоидальномъ растворѣ асфальта (Сравн. Гольде, *Angew. Chem.* 1903, 21, 2138).

*) Правила для изслѣдованія смазочныхъ маселъ, установленныя въ 1905 г. Германскимъ обществомъ для испытанія техническихъ матеріаловъ, напечатанный въ 1909 г., дополненыя выпускъ.

Таблица 4.

Время определения.	Примѣненный бензинъ			°/оасфальта, осажденнаго при раствореніи 1 части масла въ 40 част. бензина	Примѣненный бензинъ			°/оасфальта при раствореніи 1 части масла въ 40 ч. бензина
	Текущій №	Границы кипѣнія °/о Кр—начало кипѣнія	Уд. в. при 15°С		Текущій №	Границы кипѣнія °/о Кр—начало кипѣнія	Уд. в. при 15°С	
19. IX. 05	2	Кр— 49° 49— 60: 6 60— 95:86 95—100: 5 потеря : 3	0,704	0,31 0,34 Сред. 0,33	1 К Обык- нов. лабо- ратор. бен- зинъ	Кр—49° 49— 60:29 60— 70:18 70—100:43,5 выше100: 7,5 потеря : 2	0,70	0,35 0,24 0,33 0,40 Сред. 0,33
7. III. 05	3 Провѣр- енный норм. бен- зинъ	Кр—62° 62—70:53,3 70— 80:41 80—85: 3 потеря: 2,7	0,702	0,55 0,57 0,56	1 К то-же	То-же	То-же	0,57 0,59 0,58
23. III. 08	То-же	То-же	То-же	0,79 0,83 0,81	4 К ₂	Кр—60° 60—65:29 65—70:35 70—95:33 потеря: 3,5	0,698	1,12 1,05 1,09
4. VI. 08	То-же	То-же	То-же	0,73 0,78 0,76	5 Провѣ- рен. норм. бенз. отъ Каль- баума	Кр—67° 67—83:94 83—91: 4 потеря: 2	0,6996	0,85 0,94 0,90
18. III. 09	6 Провѣ- рен. норм. бен- зинъ отъ Каль- баума	Кр—64° 64—65: 1 65—82:90 82—91: 7 потеря: 2	0,700	1,29 1,17 1,23	То-же	То-же	То-же	0,96 1,12 1,04

С. Керосинъ.

I. Внѣшніе признаки.

Хорошій керосинъ долженъ быть совершенно прозрачнымъ и въ крайнемъ случаѣ, окрашеннымъ въ слабо желтоватый цвѣтъ. Болѣе дорогіе сорта н. пр. Water White, Kaiseröl и т. д. безцвѣтны, какъ вода. Отъ дѣйствія солнечныхъ лучей, всѣ сорта керосина теряютъ нѣсколько въ качествѣ цвѣта, становясь желтѣе, что, однако, не нужно принимать, какъ доказательство значительнаго ухудшенія способности горѣть (Mitteilungen 1903, 52). Тѣмъ не менѣе на керосиновыхъ рынкахъ, керосинъ продается по цвѣтовому оттѣнку. Колориметры Штаммера и Вильсонъ-Лудольфа позволяютъ установку извѣстныхъ нормальныхъ чиселъ для цвѣта. Въ первомъ аппаратѣ опредѣляется высота столба жидкости, при которой испытуемый керосинъ показываетъ одинаковый оттѣнокъ, какъ и принимаемая за норму пластинка, сдѣланная изъ урановаго стекла. Въ колориметрѣ Лудольфа цвѣтъ одного и того-же столба жидкости сравнивается съ различными образцами окрашеннаго стекла.

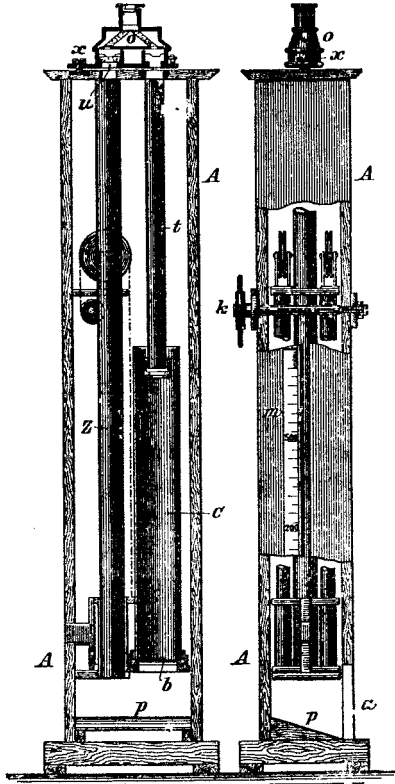
Такъ напр., при опредѣленіи въ колориметрѣ Штаммера цвѣта обычно встрѣчающихся въ торговлѣ керосиновъ, получены слѣдующія данныя:

Standard White	50 mm.
Prime White	86,5 .
Superfine White	199,5 .
Water White	300—320 .

Въ то время, когда на рынки главнымъ образомъ попадалъ только американскій керосинъ, колориметрическое опредѣленіе имѣло нѣкоторое значеніе для различія нѣкоторыхъ сортовъ керосина, имѣвшихся въ продажѣ. Съ тѣхъ поръ, однако, когда на рынкѣ стали появляться освѣтительныя масла и изъ другихъ странъ, которыя, несмотря на сильно желтоватую окраску, все-же горѣли достаточно хорошо, значеніе колориметрическаго изслѣдованія значительно упало.

а) Колориметръ Штаммера. Конструкція аппарата Штаммера, значительно распространеннаго въ Баку, изготовляемаго фирмой Шмидтъ и Гентшъ, Берлинъ, видна изъ рис. 17 и 18.

z —устойчиво прикреплённая трубка, снабжённая в верхней своей части пластинкой окрашенного стекла, c —передвижной цилиндр, наполненный испытуемым керосином, в который трубка t погружается на различную глубину в зависимости от положения цилиндра c . Через отверстия в z и c



Фиг. 17.

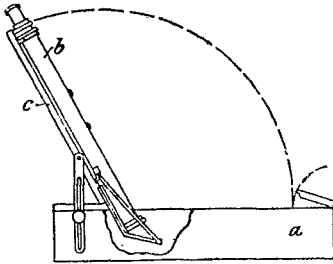
Фиг. 18.

свѣтъ отраженный зеркаломъ p проходитъ черезъ двѣ призмы въ окуляръ O . Высота столба керосина, измѣряемая по дѣлениямъ m , до тѣхъ поръ измѣняется, пока получается соотвѣтствіе въ оттѣнкахъ окраски обѣихъ трубокъ, (ср. также К. Энглеръ, Dingler, 264, ст. 287).

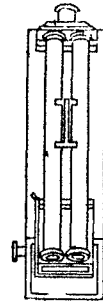
б) Колоритметръ Вильсона¹⁾. На вращающейся подъ любымъ угломъ крышкѣ деревяннаго ящика, прикреплены двѣ мѣдныя трубки, b , въ которыхъ находятся стекляныя трубки, предназначенныя для помѣщенія въ нихъ керосина и цвѣтныхъ стеколъ (фиг. 19 и 20). Обѣ трубки можно закрывать плотно привинчивающимися стеклянными крышками. Зеркало, по-

¹⁾ Изготавливается фирмой В. Лудольфъ, Брэмерагенъ.

мѣщенное на нижнемъ концѣ доски, направляетъ отраженный свѣтъ черезъ трубки и призмы, подобно аппарату Штаммера, въ окуляръ. Для каждого аппарата имѣется наборъ изъ 4 стеколъ, различной прозрачности, причемъ каждое изъ нихъ соотвѣтствуетъ цвѣту встрѣчающагося въ продажѣ керосина: Water White (самое свѣтлое стекло), Superfine White, Prime White, Standard White (самое темное стекло).



Фиг. 19.



Фиг. 20.

Для опредѣленія цвѣта наполняютъ одну трубку испытуемымъ керосиномъ и прикрѣпляютъ ее къ доскѣ; если послѣ этого въ окулярѣ одна половина поля зрѣнія будетъ окрашена въ желтый цвѣтъ, въ полукруглую гильзу второй пустой трубки, находящейся надъ крышкою, вставляютъ то или другое цвѣтное стекло, пока вторая половина окуляра будетъ окрашена въ приблизительно одинаковый оттѣнокъ; стекло, при которомъ получена приблизительно одинаковая окраска обѣихъ половинъ поля зрѣнія, обозначаетъ марку цвѣта испытуемаго керосина.

Въ дѣйствительности, оттѣнокъ цвѣта керосина, т. е. его марка, рѣдко точно соотвѣтствуетъ одному изъ этихъ четырехъ стеколъ. На различныхъ рынкахъ цвѣтъ керосина обозначается только въ цѣлыхъ маркахъ. Если, н. пр. оттѣнокъ цвѣта керосина свѣтлѣе марки 3 и темнѣе марки 2, его обозначаютъ маркой 3, т. е. болѣе темной маркой. Въ Баку принято считать и дроби цѣлыхъ марокъ (С. К. Квитка, Труды Бакинскаго Отдѣленія Императорскаго Русск. Техн. О-ва. 1889—1891).

Оттѣнокъ цвѣта вырабатываемаго въ Баку керосина лежитъ обыкновенно между 2 и 3 марками; дроби цвѣтовыхъ марокъ опредѣляются слѣдующимъ образомъ:

Если для полученія одинаковой окраски обѣихъ полукруговъ въ полѣ зрѣнія окуляра на трубку, наполненную керосиномъ, нужно положить стекло 2 М, а на пустую трубку стекло 3 М, то цвѣтъ керосина отвѣчаетъ маркѣ-2½. Смотря по тому, будетъ-ли при этой пробѣ керосинъ темнѣе или свѣт

лѣе, чѣмъ 3 М, его обозначаютъ марками $2\frac{3}{4}$ или $2\frac{1}{4}$. Маркой $2\frac{1}{4}$ керосинъ обозначается и тогда, когда на трубку съ керосиномъ для достиженія одинаковаго окрашиванія нужно положить 1 М, а на пустую -- 3 М.

Для марокъ аппарата Вильсона, при сравненіи съ показаніями по Штаммеру, были опредѣлены слѣдующія высоты столба керосина:

Standard White	= 4	М.	50	mm
" "	= $3\frac{1}{2}$	"	68	"
Prime White	= 3	"	86,5	"
" "	= $2\frac{3}{4}$	"	115	"
" "	= $2\frac{1}{2}$	"	143	"
" "	= $2\frac{1}{4}$	"	172	"
Superfine White	= 2	"	199	"
" "	= $1\frac{1}{2}$	"	255	"
Water White	= 1	"	310	"

Обозначенныя здѣсь цѣлыя марки найдены опытными путемъ, дробнѣе получены путемъ вычисленія.

с) По „русскимъ правиламъ“, цвѣтъ керосина не даетъ основанія для вѣрнаго сужденія о степени очистки керосина или его способности сгоранія въ обычно примѣняемыхъ лампахъ безъ копоти, безъ запаха и съ не спадающимъ пламенемъ; колориметрическое изслѣдованіе освѣтительныхъ маселъ поэтому въ циркулярѣ русскаго министерства финансовъ отъ 1897 г. не излагается, какъ обязательное. Однако, въ виду того, что въ торговлѣ керосинъ часто расцѣнивается по цвѣту и во избѣжаніе самовольнаго опредѣленія степени окраски, казенныя учрежденія обязаны по желанію сторонъ изслѣдовать керосинъ на цвѣтъ и выдавать соотвѣтствующія свидѣтельства. Нормальныя стекла различныхъ колориметровъ, какъ на то обращается вниманіе и въ русскихъ правилахъ, часто отличаются другъ отъ друга по цвѣту и оттѣнкамъ; для полученія сравнимыхъ результатовъ, несмотря на такое различіе Бакинскимъ Отдѣленіемъ Императ. Русск. Техн. О-ва степень окраски встрѣчающихся въ торговлѣ сортовъ американскаго керосина была выражена при помощи подкисленнаго воднаго раствора хромоксилаго калия различной концентраціи (ср. табл. 5).

Т а б л и ц а 5.

Обозначение марокъ въ торговлѣ	Процентное содержаніе K_2CO_3 равно окрашеннаго раствора при высотѣ слоя въ 404,6 мм.	Наблюдаемая высо- та слоя изслѣдуемой жидкости въ мм.
WW 1,0	0,000 272	957,9
	0,000 309	843,2
	0,000 346	753,1
	0,000 384	680,3
	0,000 421	618,9
	0,000 458	568,4
	0,000 495	526,4
	0,000 532	489,8
	0,000 570	457,1
1,9	0,000 607	429,3
SuW 2,0	0,000 644	404,6
	0,000 886	294,1
	0,001 129	230,8
	0,001 220	208,5
	0,001 371	191,1
	0,001 614	161,4
	0,001 856	140,4
	0,002 098	124,2
	0,002 341	111,3
	0,002 462	105,8
	0,002 583	100,9
2,9	0,002 826	92,2
PW 3,0	0,003 068	84,9
	0,003 324	78,4
	0,003 581	72,8
	0,003 838	67,9
	0,004 094	63,6
	0,004 351	59,9
	0,004 608	56,5
	0,004 864	53,5
	0,005 121	50,9
3,9	0,005 377	48,5
SW 4,0	0,005 634	46,2
	0,006 334	41,4
	0,007 034	37,0
	0,007 734	33,7
	0,008 434	30,9
	0,009 134	28,5
	0,009 833	26,5
	0,010 533	24,7
	0,011 233	23,2
4,9	0,011 933	21,9
GM 5,0	0,012 633	20,6

Къ полной цвѣтовой гаммѣ приходятъ, измѣняя процентное содержаніе K_2CrO_4 на $\frac{1}{10}$ состава двухъ смежныхъ нормальныхъ цвѣтовыхъ жидкостей, слѣдовательно между растворами, соответствующими керосинамъ Water White и Superfine White на 0,000037% K_2CrO_4 , между растворами, соответствующими керосинамъ Superfine White и Prime White на 0,000242% K_2CrO_4 и т. д. Цвѣтъ каждаго испытываемаго керосина согласно этой гаммѣ можетъ быть выраженъ въ цифрахъ. Сравненіе оттѣнковъ окраски производится въ колориметрѣ Штаммера. Опредѣляется высота слоя испытываемаго масла, соответствующая цвѣту столба керосина Superfine White высотой въ 404,6 мм., или цвѣту соответствующаго стекла. По таблицѣ затѣмъ находятъ, какой торговой маркѣ соответствуетъ испытываемый керосинъ. Какъ единица сравненія поэтому избирается слабо окрашенный керосинъ Superfine White, потому что при его примѣненіи вліяніе оттѣнковъ основнаго желтаго цвѣта значительно уменьшается. Только керосины, цвѣтъ которыхъ свѣтлѣе керосина Superfine White, въ виду того, что колориметры обыкновенно не допускаютъ увеличеніе столба жидкости выше 404,6 мм., сравниваются съ цвѣтомъ керосина Water White, или-же соответствующаго стекла.

Однако, при сравненіи со стекломъ, соответствующимъ керосину Water White, слѣдуетъ пользоваться помѣщенной ниже таблицей 6:

Т а б л и ц а 6.

Обозначеніе марокъ въ торговлѣ	Процентное содержаніе K_2CrO_4 равно окрашеннаго раствора при высотѣ стол- ба въ 404,6 мм.	Наблюдаемая высо- та слоя испытываемой жидкости въ мм.
WW 1,0	0,000 272	404,6
1,1	0,000 309	356,2
1,2	0,000 346	318,1
1,3	0,000 384	286,6
1,4	0,000 421	261,4
1,5	0,000 458	240,3
1,6	0,000 495	222,3
1,7	0,000 532	206,9
1,8	0,000 570	193,1
1,9	0,000 607	181,3
SuW 2,0	0,000 644	170,9

Если-бы стекла колориметра при сравненіи съ растворомъ хромово-кислаго калия показали какія-либо отступленія въ оттѣнкахъ, то, чтобы-бы тѣмъ не менѣе получить возможность при ихъ помощи вѣрно классифицировать керосинъ, въ третьемъ столбцѣ соответствующей части таблицъ слѣдуетъ надлежащимъ образомъ измѣнить цифры. Производство подобныхъ корректуръ было поручено Бакинскому Техническому Комитету. Буквы WW, SuW, PW, GM обозначаютъ обычные въ торговлѣ марки Water White, Superfine White, Prime White, Standart White, Good Merchantable.

II. Удѣльный вѣсъ.

Опредѣляется, если въ распоряженіи имѣется достаточное количество матеріала, при помощи ареометровъ, клейменныхъ Императорской комиссіей для нормального клеймленія, въ противномъ случаѣ посредствомъ пикнометровъ и т. д. (см. смазочн. масла стр. 19) и относится къ водѣ, при $4^{\circ}=1$ и къ безвоздушному пространству.

Для перевода полученныхъ при различныхъ температурахъ удѣльныхъ вѣсовъ на нормальную температуру (15°) примѣняются установленныя Д. Менделѣевымъ корректуры:

Т а б л и ц а 7.

Для удѣльн. вѣса	Корректурѣ на 1°
Отъ 0,760 — 0,780	0,000 790
” 0,780 — 0,800	0,000 780
” 0,800 — 0,810	0,000 770
” 0,810 — 0,820	0,000 760
” 0,820 — 0,830	0,000 750
” 0,830 — 0,840	0,000 740
” 0,840 — 0,850	0,000 720
” 0,850 — 0,860	0,000 710

Удѣльный вѣсъ керосина претерпѣваетъ, какъ показано К. Энглеромъ и на примѣрѣ синтетическаго керосина изъ рыбьяго жира, при болѣе продолжительномъ стояніи даже въ закупоренныхъ бутылкахъ, вслѣдствіе полимеризаціи, ощутительное повышение.

III. Вязкость.

(Литература: Л. Уббелодэ „Petroleum“ IV, 1909, §61).

Для правильнаго горѣнія керосина необходимо, чтобы для питанія пламени доставлялось при помощи фитиля достаточное количество керосина. Подниманіе керосина въ капиллярахъ фитиля обусловливается поверхностнымъ напряженіемъ, вгоняющимъ керосинъ въ капилляры. Вязкость керосина этому подниманію вредитъ въ томъ смыслѣ, что съ увеличеніемъ вязкости керосина возрастаетъ противодѣйствіе движенію масла въ капиллярахъ (ср. изслѣдованія К. Энглера и Левина, Лиссенко и А. И. Степанова). Послѣдній (Основанія теоріи лампы, перев. на нѣм. яз. С. Айзинманна 1906) устанавливаетъ такую зависимость,

поднимающагося въ фитилѣ въ единицу времени количества керосина (M) отъ константы капиллярности α и вязкости Z:

$$M = \frac{\alpha^2}{Z}$$

Удѣльный вѣсъ керосина существенно не вліяетъ на количество поднимаемаго въ фитилѣ масла. Константы капиллярности различныхъ керосиновъ равняются приблизительно 3 mg и такъ мало отличаются другъ отъ друга, что ими для практическихъ цѣлей можно пренебречь. Напротивъ величины для вязкости, опредѣляемой въ ниже описанномъ вискозиметрѣ для освѣтительныхъ маселъ, колеблются настолько (именно отъ 1,11—1,80, бензинъ показываетъ вязкость 0,692), что они вліяютъ на качество керосина. Вискозиметръ Энглера для опредѣленія вязкости маселъ не пригоденъ для керосина, такъ какъ онъ, вслѣдствіе слишкомъ большого діаметра выпускнаго отверстія и короткаго его размѣра, не въ достаточной мѣрѣ выражаетъ различія въ вязкостяхъ керосиновъ.

Нижеописанный вискозиметръ, конструированный Уббелодэ согласно ранѣе высказанному Энглеромъ предложению, предназначенъ исключительно для керосина и другихъ очень легко подвижныхъ дистиллатовъ, но никакъ не для замѣны вискозиметра Энглера для опредѣленія вязкости маселъ. Онъ примѣняется вмѣсто вискозиметра Энглера, только для испытанія маселъ для паровыхъ цилиндровъ, при очень высокихъ температурахъ (ср. стр. 20)

Вискозиметръ имѣетъ слѣдующіе размѣры *) (конструкція его въ остальномъ вытекаетъ изъ изображенія на фиг. 21):

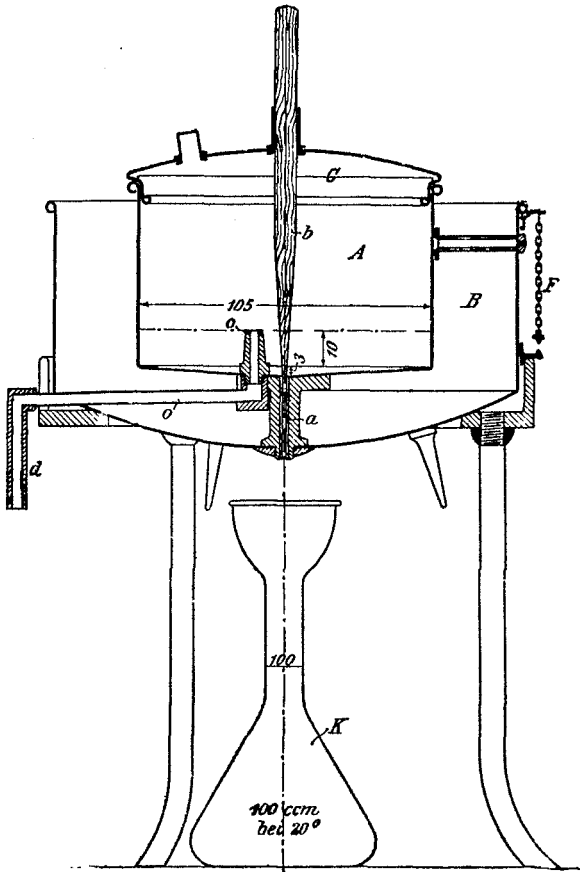
100 смт воды при 20⁰ вытекаютъ въ теченіе 200 секундъ — границы погрѣшности $\pm 4,0$ сек.

Аппаратъ снабжается клеймомъ въ тѣхъ-же учрежденіяхъ, какъ вискозиметръ Энглера для масла.

Клейменіе при помощи воды.

Аппаратъ послѣ очистки его отъ оставшагося масла при помощи отвѣса F устанавливается горизонтально и, закрывъ его стержнемъ b, заполняютъ его настолько спиртомъ, чтобы послѣдній сталъ стекать изъ боковаго конца d трубки, предназначенной для переливанія. Жидкость не слѣдуетъ слишкомъ сильно приводить въ движеніе, чтобы удалось точно установить горизонтъ. Если съ трубки стока болѣе не идутъ капли, все содержимое аппарата выпускаютъ въ измѣрительный цилиндръ, открывъ стержень, и запоминаютъ его количество, которое и принимается во вниманіе только при клейменіи при помощи воды.

*) Изготавливаютъ: Зомеръ и Рунгэ, Берлинъ-Фриденау, Беннигсенштрассе.



Фиг. 21.

	Диаметръ мм	Границы погрѣш- ности мм
Сосудъ, выпускающій масло А	106	±
Диаметръ трубки а	1,25	—
Длина „ а	30	0,1
Ширина нижняго конца трубки а	10	0,5
Горизонтальное разстояніе между нижнимъ концомъ трубки а и верхнимъ концомъ трубки для переливанія масла	46	0,1

Затѣмъ аппаратъ наполняютъ водою и выпускають ее въ стаканъ, причѣмъ вода должна смачивать всю плоскость нижняго конца трубки стока. Далѣе опускають закрывающій аппаратъ стержень, не удаляя капли, оставшеяся на трубкѣ, и наливають при помощи ранѣе употреблявшагося, раздѣленнаго на куб. сант. цилиндра, столько воды, сколько соотвѣтствуютъ ранѣе установленному количеству спирта. Воду нельзя наливать въ избыткѣ, такъ какъ она, особенно если уже въ вискозиметрѣ было масло, рѣдко достаточно смачиваетъ стѣнки, такъ что останавливается у трубки стока въ видѣ выступа, вслѣдствіе чего получается слишкомъ большое давленіе. (Спиртъ, керосинъ и масла настолько хорошо смачивають, что они стекають до высоты трубки для стока). Устанавливають температуру на 20° и, пользуясь нмѣющимся при аппаратѣ измѣрительнымъ цилиндромъ, устанавливають время, потребное для истеченія 100 ссм воды. Опытъ повторяють; повторенные опыты должны сходиться на 1 секунду.

Опредѣленіе вязкости керосина.

Аппаратъ при помощи отвѣса F устанавливается горизонтально; затѣмъ убѣждаются, что трубка для стока чиста, такимъ образомъ, что черезъ нее смотря съверху, придерживая одновременно листъ бѣлой бумаги на нѣкоторомъ разстояніи подъ трубкой; такимъ образомъ можно замѣтить малѣйшее загрязненіе, которое устраняется при помощи кишечной струны. Затѣмъ внѣшній сосудъ B заполняется водопроводной водою и, послѣ опусканія стержня, во внутренній сосудъ A вливается въ избыткѣ керосина. Избытокъ въ короткое время стекаетъ по трубкѣ для стока, такъ что правильный горизонтъ устанавливается самъ собою. Открывъ немного стержень даютъ каплѣ керосина вытечь изъ нижняго конца трубки для стока. Затѣмъ воду и керосинъ доводятъ до температуры 20° и опредѣляютъ при помощи обыкновенныхъ карманныхъ часовъ или секундомѣра потребное число секундъ, въ теченіе которыхъ послѣ удаленія стержня вытекающій керосинъ наполнить измѣрительную колбу C до мѣтки въ 100 ссм. Это время, раздѣленное на время вытеканія 100 ссм воды, даетъ градусъ вязкости испытуемой жидкости.

На пр. время истеченія керосина 322 секунды

„	„	воды	201	„
Градусы вязкости			1,6.	

Эти градусы, соотвѣтствуютъ полученнымъ совершенно сходнымъ образомъ въ вискозиметрѣ Энглера, но, конечно, ихъ не слѣдуетъ съ послѣдними смѣшивать, такъ какъ они гораздо больше.

Бензинъ удѣльнаго вѣса 0.714 показываетъ на этомъ аппаратѣ $\eta = 0.692$, Нобелевскій керосинъ 1.517, Германскій керосинъ 1.324, керосинъ а 1.109, керосинъ f. 1,801.

IV. Замерзаніе.

Керосинъ, подвергающійся въ открытыхъ помѣщеніяхъ морозу, долженъ и при низкихъ температурахъ оставаться совершенно легкоподвижнымъ и подниматься по фитилю; н. пр. онъ при -10° еще долженъ быть совершенно прозрачнымъ и легкоподвижнымъ.

Испытаніе производится въ особомъ аппаратѣ, описанномъ далѣе въ отдѣлѣ „Смазочныя масла“, такимъ образомъ, что послѣ предварительной пробы охлаждають данное масло въ теченіе 1 часа на нужную температуру, избѣгая при этомъ взбалтыванія пробы. Слѣдуетъ обращать вниманіе на то, чтобы для испытанія брались свѣжія, т. е. не охлажденныя до опыта, пробы, въ противномъ случаѣ получаются нѣсколько неточные результаты.

Американскій керосинъ, если онъ не былъ тщательно фракціонированъ, уже при -10° показываетъ выдѣленіе кристаллическаго парафина, тогда какъ русскій остается совершенно прозрачнымъ и при -20° . Нобелевскій керосинъ при -70° оказался еще совершенно жидкимъ, вслѣдствіе чего онъ представляетъ собою хорошій смазочный матеріалъ при низкихъ температурахъ.

Американскій керосинъ, содержащій парафинъ, въ которомъ послѣдній, очевидно, находится въ коллоидальномъ растворѣ, даетъ благодаря этому при комнатной температурѣ въ ультрамикроскопѣ другую картину, чѣмъ свободный отъ парафина Нобелевскій керосинъ. (Holde, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide. 1908, II, 270).

V. Вспышка.

Вспышка характеризуетъ до извѣстной степени огнеопасность керосина. Примѣнявшіеся прежде для опредѣленія вспышки открытые аппараты вслѣдствіе присущихъ имъ недостатковъ (стр. 54) замѣнены закрытыми.

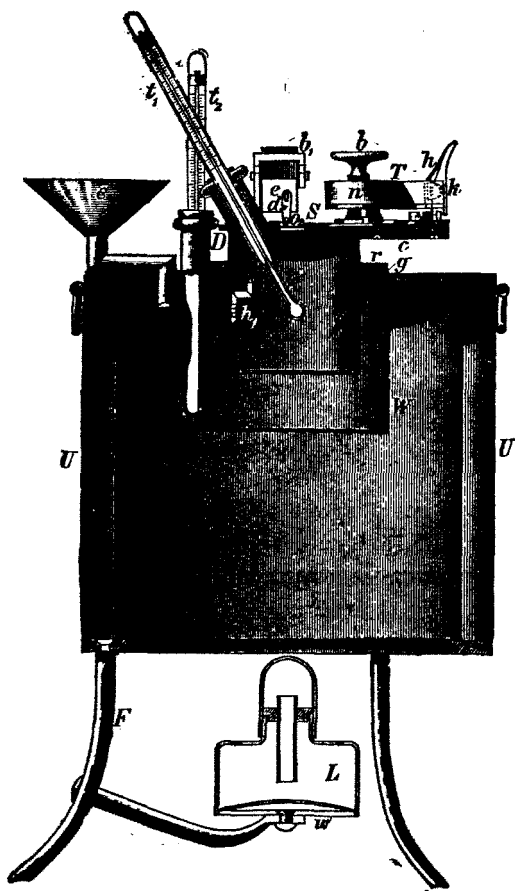
Въ Германіи принятъ аппаратъ Абея. По Gody способность керосина производить въ лампахъ взрывы не выражается точно опредѣленной по Абею вспышкой, а ее слѣдуетъ установить испытаніемъ (стр. 33) въ эвдиометрахъ на способность производить взрывы (Ghem. Ztg. 1905, 741).

Для торговаго контроля огнеопасности керосина достаточно простой и надежный аппаратъ Абея, на что указывалъ уже раньше Энглеръ. (Ghem. Ind. 1882 стр. 106).

Температура, при которой въ обыкновенныхъ ламповыхъ резервуарахъ образуются взрывчатые газовыя смѣси, лежитъ по Энглеру на 8° выше соответствующей температуры вспышки въ керосиновомъ сосудѣ Абея. Согласно этому названный авторъ,

опираясь на установленный въ Имперскомъ Департаментѣ здоро-
вья (Reichsgesundheitsamt) фактъ, что температура масла въ
резервуарѣ, при средней внѣшней температурѣ въ 20°, на 8°
выше и принимая средній максимумъ температуры въ 28°, до-
пускаетъ минимальную вспышку для керосина въ 23°. Однако
закономъ опредѣлена вспышка равная 21°.

а) Описаніе аппарата Абеля. Этотъ аппаратъ
(фиг. 22) состоитъ изъ водяной бани W, предназначенной для



Фиг. 22.

подогрѣванія керосина, сосуда G—для испытываемаго керосина и

крышки, на которой помещается термометр и зажигательный аппарат, приводимый в движение особым механизмом.

Водяная баня W снабжена воронкой C—для наполнения ее и трубкой для стока, а равно термометром t_2 .

Впаянный в середину W медный сосуд образует пустое пространство, в которое опускается сосуд G, предварительно наполненный до марки h_1 испытуемым маслом. Несколько отверстий в крышке и заслонке при одном конечном положении заслонки закрываются—при другом—открываются.

Для того чтобы завести механизм T винт B вращается вправо до тех пор, пока сопротивление пружины не остановить дальнейший завод.

При надавливании на рычаг h механизм автоматически поворачивает заслонку S, при этом опускается маленькая лампочка a, вращающаяся вокруг горизонтальной оси, таким образом, что, при полном открывании отверстия в крышке, она своей гильзой d, снабженной фитилем с маленьким пламенем, проникает через небольшое отверстие в верхнюю часть керосинового сосуда, заполненную воздухом и парами керосина и остается там 2 секунды.

б) Определение вспышки. Керосин, переведенный при помощи шпетки в сосуд G, охлаждается на 2° ниже температуры, установленной для начала испытания, так как испытание начинают производить в зависимости от показания барометра при различных температурах (см. таблицу 8). Это можно сделать непосредственно в сосуд G перед тем, как он осторожно опускается в нагретую водяную баню W; керосин не должен смачивать стенки сосуда выше марки.

Затем зажигают фитиль горелки, сделанный из ваты и питаемый керосином, и, после достижения в бане температуры 54° — 55° , производят погружение пламени всяке $\frac{1}{2}^{\circ}$, предварительно погасив спиртовую горелку L. Величина пламени должна равняться величине бѣлой бусы на крышке сосуда.

Вблизи точки вспышки при погружении пламя горелки несколько увеличивается. Однако за вспышку принимается момент, когда появляется молние-подобное, сильное, довольно большое пламя, распространяющееся по всей свободной поверхности крышки. При вспышке пламя горелки большей частью тухнет, однако это не является окончательным признаком состоявшейся вспышки, так как иногда пламя горелки при этом и не тухнет.

с) Повторное испытание. Перед повторением испытания следует дать остыть крышке сосуда. Следы керосина, оставшегося от прежнего испытания, тщательно удаляются фильтровальной бумагой с крышки, с сосуда и остальных частей.

До погружения сосуда G в резервуар с водой, водяная баня при помощи спиртовой горелки вновь нагревается на $+ 55^{\circ}$.

Таблица 8.

При показаніи барометра		Начало испытанія производится
Отъ 685	включительно до 695 мм.	При + 14,0°
свыше 695	" " 705 "	" 14,5
" 705	" " 715 "	" 15,0
" 715	" " 725 "	" 15,5
" 725	" " 735 "	" 16,0
" 735	" " 745 "	" 16,0
" 745	" " 755 "	" 16,5
" 755	" " 765 "	" 17,0
" 765	" " 775 "	" 17,0
" 775	" " 785 "	" 17,5

Если вспышка, опредѣленная при вторичномъ испытаніи, не разнится отъ прежде найденной болѣе чѣмъ на 0,5°, то среднее изъ обонхъ опредѣленій выражаетъ кажущуюся температуру вспышки, т. е. тогда градусъ тепла, при которомъ при данномъ барометрическомъ давленіи наступастъ вспышка.

Если результатъ второго опредѣленія разнится отъ перваго на 1°, или болѣе, то испытаніе слѣдуетъ повторить еще разъ и если тогда разница трехъ опредѣленій не будетъ превышать 1,5°, то среднее изъ трехъ опредѣленій и принимается за кажущуюся температуру вспышки.

d) Вычисленіе вспышки приведенной къ нормальному давленію (въ 760 мм.) Вспышка, отнесенная къ нормальному давленію, вычисляется по таблицѣ 9. (Температуры, не указанныя въ таблицѣ, вычисляются интерполированіемъ).

Примѣръ. Пусть показаніе барометра равняется 742 мм. Такъ какъ особой графы для 742 мм. въ таблицѣ нѣтъ, при вычисленіи вспышки отнесенной къ 760 мм. руководствуются графой съ надписью 740 мм.

Даже пусть при первомъ испытаніи вспышка была опредѣлена равной 19,0°

второе испытаніе показало вспышку при 20,5°

Вслѣдствіе этого необходимо было сдѣлать третье испытаніе, причѣмъ

оно дало вспышку при 19,5°

Отсюда средняя вспышка равняется 19,7°

Въ графѣ съ надписью 740 мм. находимъ наиболѣе близкую величину

къ округленной средней величинѣ вспышки 19,8°

И даже, въ строкѣ, гдѣ помѣщена эта цифра, въ графѣ съ надписью

760, находимъ напечатанное жирнымъ шрифтомъ число 20,5°

Число это, слѣдовательно, показываетъ температуру вспышки испытываемаго керосина, приведенную къ нормальному давленію.

Такъ какъ она меньше установленной для Германіи минимальной вспышки въ 21°, то керосинъ подлежить ограниченіямъ, сообразно § 1 циркуляра отъ 24 февраля 1882.

Т а б л и ц а 9.

Приведеніе вспышки, найденной при какомъ-либо барометрическомъ давленіи, къ вспышкѣ, соотвѣтствующей нормальному давленію.

Показанія барометра въ миллиметрахъ.																											
650	655	660	665	670	675	680	685	690	995	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785
Вспышка по градусамъ стоградуснаго термометра.																											
15,5	15,6	15,7	15,8	15,9	16,1	16,2	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	19,0	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9
16,0	16,1	16,2	16,3	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	19,5	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4
16,5	16,6	16,7	16,8	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	20,0	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9
17,0	17,1	17,2	17,3	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,4
17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,0	18,1	18,2	18,3	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	22,0	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	22,5	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4
19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	23,0	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	23,5	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	24,5	24,7	24,9
21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	24,5	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	25,0	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9

При испытаніи керосина, вспыхивающаго выше 50° , необходимо баню подогревать сильнѣе, а при случаѣ и пользоваться кипящей водой.

При испытаніи освѣтительныхъ маселъ со вспышкой $60-80^{\circ}$ воздушное пространство между водяной баней и керосиновымъ резервуаромъ наполняется минеральнымъ машиннымъ масломъ. Затѣмъ баню нагреваютъ на температуру превышающую приблизительно на 15° предварительно грубо установленную температуру вспышки. Въ Россіи согласно распоряженію Министерства Финансовъ въ мартѣ 1897 г. для всѣхъ сортовъ керосина, вывозимаго изъ районовъ г. Баку или Батума, употребляютъ аппаратъ Абея, если керосинъ вспыхиваетъ ниже 85° , а для сортовъ вспыхивающихъ выше—аппаратъ Пенскаго.

Хотя въ Германіи и установлена минимальная температура вспышки въ 21° , но, какъ показываютъ условія поставокъ для казны, часто требуется керосинъ съ болѣе высокой вспышкой. Вообще же русскій керосинъ, какъ напр., керосинъ Нобеля или метеоръ, вслѣдствіе того что онъ выдѣлывается изъ сырья болѣе бѣднаго бензиномъ и болѣе богатаго углеродомъ (нафтенами) всегда показываетъ болѣе высокую вспышку (выше 30°), чѣмъ обыкновенный американскій керосинъ Штандартъ.

Керосины при приближеніи пламени при иныхъ условіяхъ, чѣмъ въ аппаратѣ Абея, при той же температурѣ не вспыхиваютъ. Въ аппаратѣ Абея условія вспышки при приближеніи пламени болѣе благоприятны, чѣмъ это имѣетъ мѣсто при открытомъ храненіи керосина;—такъ, въ открытыхъ аппаратахъ температура вспышки керосина получается значительно выше, чѣмъ въ закрытыхъ.

VI. Температура воспламененія.

Температура воспламененія, т. е. та температура, при которой при приближеніи пламени керосинъ начинаетъ не погасая горѣть, можетъ быть опредѣлена въ открытомъ аппаратѣ Абея. Для этой цѣли въ открытый сосудъ съ керосиномъ опускаютъ термометръ поддерживаемый на штативѣ и черезъ каждый 1° приближаютъ пламя къ поверхности керосина не касаясь ея на 1—2 секунды, или же снимаютъ крышку съ аппарата Абея непосредственно послѣ наступленія вспышки и пробуютъ затѣмъ воспламенить керосинъ при помощи пламени паяльной трубки, какъ описано выше. Конечно, слѣдуетъ избѣгать болѣе продолжительной остановки пламени надъ поверхностью керосина до начала горѣнія.

Опредѣленіе температуры воспламененія, какъ керосина, такъ и прочихъ минеральныхъ маселъ не представляетъ большого интереса, поэтому къ нему прибѣгаютъ только въ вопросахъ особенной огнеопасности, когда напр., была установлена ненормально низкая температура вспышки.

VII. Фракціонированная перегонка.

Фракціонированная перегонка производится въ стекляномъ аппаратѣ Энглера по непрерывному способу (стр. 19).

Наставленія „DV“ относительно перегонки таковы:

„Начало кипѣнія“, есть та температура, при которой первая капля дистиллата спадаетъ съ конца холодильной трубки аппарата Энглера.

При перегонкѣ отбираются фракціи кипящія до 150°, 150—200°, 200—250°, 250—275° и 275—300°. Части кипящія выше 300° опредѣляются по разности.

Обыкновенно довольствуются измѣреніемъ объема полученныхъ дистиллатовъ, охлажденныхъ до комнатной температуры.

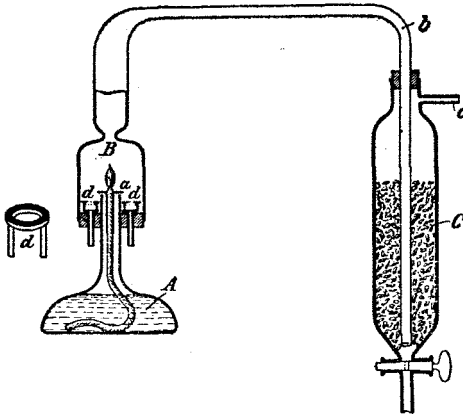
VIII. Испытаніе на степень очистки.

а) Опредѣленіе содержанія сѣры. Съ тѣхъ поръ, какъ изъ богатой сѣрой нефти изъ Огайо начали вырабатывать керосинъ, при изслѣдованіи керосина было обращено вниманіе и на опредѣленіе въ немъ сѣры, такъ какъ болѣе значительное содержаніе сѣры являлось причиной дурного запаха и порчи воздуха при горѣніи керосина. Опровергая мнѣніе Харичкова, что сѣра, поскольку она имѣется на лицо въ видѣ сѣрнокислыхъ соединеній, не вліяетъ на силу свѣта керосина, Грефе доказалъ (Petroleum 1, № 17), что сѣрнокислыя соединенія обугливаютъ при горѣніи фитиль и этимъ уменьшаютъ силу свѣта.

Опредѣленіе количества сѣры по Каріусу и Грефе (см. стр. 57) не особенно пригодно для керосина, такъ какъ даже въ плохихъ сортахъ керосина содержаніе сѣры не превышаетъ нѣсколькихъ десятыхъ процента, а названные методы не допускаютъ примѣненія достаточнаго количества матеріала.

Болѣе пригоденъ способъ, выработанный Гейслеромъ и Энглеромъ, опирающійся на способъ Алленса, примѣняемый въ аналогичномъ видѣ и для опредѣленія сѣры въ свѣтильномъ

газѣ. Способъ этотъ основанъ на сожженіи керосина въ маленькой лампочкѣ (Chem. Ztg. 1896, 197), фиг. 23, отсасываніи про-



Фиг. 23.

дуктовъ горѣнія и поглощеніи ихъ содержащимъ бромноватисто-кислый калий ($KBrO$) растворомъ брома въ калийномъ щелокѣ или углекисломъ калии (5%), обезцвѣченнымъ пропусканіемъ воздуха. Поглощенную сѣрную кислоту осаждаютъ и опредѣляютъ ввидѣ сѣрнокислаго барія.

Поглощающая жидкость отлично окисляетъ сѣрнистую кислоту продуктовъ горѣнія, ее легко получить совершенно свободной отъ сѣры и она не разрушается образованіемъ паровъ брома резину и т. д. Къ тому же газы приходятъ въ соприкосновеніе только со стекломъ. Работа аппарата весьма проста.

Маленькій резервуаръ для керосина А снабженъ фитилемъ съ гильзой для него. Ламповое стекло В посредствомъ приваивной трубки b достигаетъ дна поглощающаго сосуда С, наполненнаго кусочками стекла величиной въ горошинку и поглощающей жидкостью. У горлышка С находится трубка с, черезъ которую устанавливается соединеніе съ воздушнымъ насосомъ. U-образная трубка при помощи пробки герметически прикрѣпляется къ С. Ламповое стекло В насажено на горлышко А также при помощи пробки. Металлическій капсюль d прикрѣпленъ такимъ образомъ, что воздухъ при просасываніи черезъ обѣ трубочки распространяется по колѣцеобразному пространству его и, проходя черезъ помѣщенную вверху проволочную сѣтку или дырчатую пластинку, попадаетъ въ пламя равномерно распределенный. Маленькій керосиновый резервуаръ вмѣщаетъ 100 куб. сант. керосина и умышленно изготовленъ съ широкимъ діаметромъ, чтобы во время горѣнія уровень керосина не слишкомъ измѣнялся и получалось равномерное горѣніе. Расстояніе пламени отъ дна равно 9 ст.

Послѣ зажиганія наполненной керосиномъ и взвѣшенной лампы воздухъ просасывается настолько быстро, чтобы пламя горѣло не давая копоти.

Ввиду того, что воздухъ въ лабораторіяхъ самъ по себѣ содержитъ сѣру, обѣ вводящія воздухъ трубки соединяются съ трубкой, сообщающейся съ наружнымъ воздухомъ, такъ что вводится только свѣжій воздухъ. Въ теченіи пяти часовъ, во время которыхъ присмотра не требуется, сгораетъ около 10—12 гр. керосина—количество достаточное для всѣхъ керосиновъ, не отличающихся ненормально низкимъ содержаніемъ сѣры. По окончаніи опыта расходъ керосина устанавливается обратнымъ взвѣшиваніемъ резервуара и жидкость изъ поглощательнаго сосуда выпускается, открывъ кранъ; для промывки прибавляютъ 20 куб. сант. воды, послѣ чего опять просасываютъ воздухъ и спускаютъ воду. Послѣдняя манипуляція продѣлывается еще 1—2 раза. Въ общей сложности, такимъ образомъ, всего получается максимумъ 100 куб. сант. жидкости, содержащей только около 1 гр. калийной соли. Въ жидкости сѣрная кислота опредѣляется обычнымъ путемъ въ видѣ сѣрнокислаго барія. Немедленно за этимъ можно вновь насосать поглощающей жидкости и приступить къ новому опредѣленію. При этомъ излишне вынимать ламповое стекло Вв изъ сосуда С.

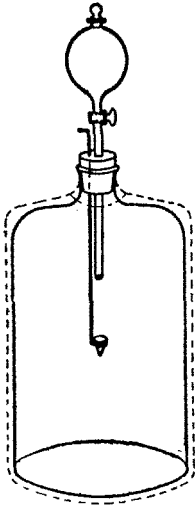
Ф. Фишеръ (Angew. Chem. 1897, 302) предложилъ сходный способъ для опредѣленія сѣры въ соляровомъ маслѣ и пр., по которому продукты горѣнія охлаждаются въ косоустанселенномъ на лампѣ холодильникѣ Аллина (Allihn).

Э. Грефе практически разработалъ способъ Гемпеля для опредѣленія сѣры, основанный на сжиганіи вещества въ атмосферѣ кислорода, такимъ образомъ, что онъ сталъ примѣнимъ и для сырыхъ нефтей и пр. (Angew. Chem. 1904, 616). Этотъ способъ болѣе пригоденъ для сравнительно богатыхъ сѣрой нефтяныхъ продуктовъ (асфальтъ, соляровое масло и т. д.).

Испытуемое вещество (0,3—0,4 гр.) находится, смотря по степени его способности испаряться, въ трубкѣ, закрытой парафиномъ, или же ввидѣ капли переводится на хлопокъ и помѣщается въ платиновый конусъ. Затѣмъ, помѣстивъ его въ наполненную кислородомъ бутыль емкостью въ 6—7 литровъ, сжигаютъ при помощи электрическаго запала или тлѣющей вѣги, фиг. 24. По окончаніи горѣнія приливаютъ охлажденный льдомъ растворъ перекиси натрія, который окисляетъ, образовавшуюся рядомъ съ SO_3 ,— SO_2 въ H_2SO_4 . Находящуюся въ бутылѣ жидкость смѣшиваютъ съ растворомъ BaCl_2 и затѣмъ сѣра опредѣляется обычнымъ способомъ ввидѣ BaSO_4 .

Доброрастворенный керосинъ не долженъ содержать болѣе 0,03% сѣры. По Грефе (Chem. Revue, XII, 271, 1905) содержаніе сѣры можетъ служить для обнаруживанія въ керосинѣ соларовыхъ маселъ, содержащихъ 0,5—1,00%, въ среднемъ 0,8% сѣры. Послѣднія обладаютъ въ зависимости отъ высокаго содержанія олефиновъ іоднымъ числомъ равнымъ 77—79; американскій керосинъ отъ 4 до 17, русскій—0—0,2, галиційскій

0,7 (см. также стр. 21) относительно масель изъ дегтя бурога угля).



Фиг. 24.

По Кислингу и Энглеру (Chem Review, 1906. стр. 158) различные сорта керосина содержатъ сѣры: „Kaiseröl — 0,01, Astralöl — 0,02, обыкновенный пенсильванскій керосинъ — 0,027—0,029, русскій керосинъ — 0,030—0,027, галиційскій — 0,039—0,062, керосинъ изъ Огайо 0,04—0,05, эльзасскій — 0,06—0,068‰.

Гейслеръ и Денштедтъ (Angew. Chem. 1904 Н. 9) указываютъ на содержащяся въ керосинѣ, вслѣдствіе очистки его сѣрной кислотой, эфиры сѣрной кислоты и видятъ въ нихъ причину обугливанія фитиля, такъ какъ они при горѣніи образуютъ сѣрную кислоту.

б) Кислотная проба. Хорошо очищенный керосинъ, будучи взболтанъ съ сѣрной кислотой уд. в. 1,73 долженъ въ крайнемъ случаѣ окрашивать кислоту въ слабо желтый цвѣтъ.

Согласно рекомендованному Бакинскимъ Отдѣленіемъ Императорскаго Русскаго Техвическаго О-ва способу 100 объемовъ керосина, температура котораго не должна превышать 32°, взбалтываютъ въ цилиндрѣ съ притертой пробкой съ 40 объемами кислоты въ теченіе 2 минутъ и даютъ затѣмъ отстояться въ раздѣлительной воронкѣ. Затѣмъ переводятъ кислоту въ пробирку и сравниваютъ простымъ глаземъ ея цвѣтъ съ цвѣтомъ равной высоты слоя окрашенной жидкости. Нормальные окрашенные растворы, состоящіе изъ различной концентрации раствора *Vismarckbraun* въ водѣ приготавливаютъ слѣдующимъ образомъ: прежде всего растворяютъ 0,5 гр. даннаго азопигмента въ 1 литрѣ воды и затѣмъ приготавливаютъ 10 различныхъ оттѣвковъ. Самый свѣтлый оттѣвокъ содержитъ 0,0005‰ пигмента, марки 2—0,001‰ и т. д., наконецъ, самая темная марья 10 содержитъ 0,005‰ пигмента. По марки, которой соотвѣтствуютъ цвѣтъ кислотной вытяжки, обозначаютъ соотвѣтствующимъ числомъ степень очистки керосина.

Растворъ *Vismarckbraun* въ закрытыхъ сосудахъ довольно хорошо сохраняется.

Далѣе было установлено, что очистка обыкновеннаго керосинового дистиллата 0,59‰ сѣрной кислоты 66°Вé достаточна для полученія керосина, соотвѣтствующаго маркѣ 2 и что увеличеніе количества сѣрной кислоты до 0,75‰ улучшаетъ марку керосина, дальнѣйшее же увеличеніе ‰ кислоты остает-

ся безъ вліянiя. При изслѣдованiи различныхъ сортовъ керосина большинство изъ нихъ при пробѣ по предложенному комиссіей способу отвѣчало первымъ 8 маркамъ; поэтому марку 8 приняли, какъ предѣльную, и керосины, дающіе болѣе темную кислотную вытяжку, чѣмъ соответствующую этой маркѣ, слѣдуетъ считать не отвѣчающими требованіямъ рынка.

с) Опредѣленіе кислотности. Растворенный въ нейтрализованномъ спиртѣ-эфирѣ керосинъ (100 куб. сант.) долженъ, по прибавленіи фенолфталеина, давать съ первыми же каплями $\frac{1}{10}$ N спиртовой натровой щелочи красную окраску.

д) Присутствіе нафтенovýchъ или сѣрнистыхъ солей качественно опредѣляется такъ называемой натровой пробой. Эта проба основана на томъ, что названныя растворенныя въ керосинѣ соли, неблагоприятно отзывающіяся на горѣніи керосина, извлекаются взбалтываніемъ съ разбавленнымъ щелокомъ и осаждаются изъ щелочнаго раствора минеральными кислотами.

300 куб. сант. керосина, къ которому прибавлено 18 куб. сант. натроваго щелока крѣпостью въ 2°Вѣ (уд. в. 1,014) помѣщаются въ $\frac{1}{2}$ литровую колбу съ притертой пробкой, нагрѣваются 17 воуѣ на 70° и сильно взбалтываются въ теченіе 1 минуты. Затѣмъ щелокъ въ раздѣлительной воронкѣ отдѣляется и послѣ просвѣтленія, а въ случаѣ надобности и фильтрованія, дѣлится на двѣ пробирки. Къ одной части прибавляютъ по каплямъ концентрированной соляной кислоты до тѣхъ поръ, пока лакмусовая бумажка или метилоранжъ начнутъ окрашиваться въ красный цвѣтъ; затѣмъ ко второй порціи щелочной вытяжки прибавляютъ столько же капель соляной кислоты и сейчасъ же послѣ подкисленія удостовѣряются можно ли сквозь жидкость ясно читать петитъ. При положительномъ результатѣ данный керосинъ свободенъ отъ ощутительныхъ примѣсей названныхъ солей, въ противномъ же случаѣ приходится опредѣлить въ керосинѣ содержаніе золы по е). Не всегда отрицательный результатъ, даваемый натровой пробой, доказываетъ присутствіе вышериведенныхъ солей. Болѣе продолжительное во дѣйствіе свѣта дѣлаеетъ керосинъ настолько кислотнымъ, что натровая проба даетъ отрицательный результатъ. Лучшие сорта керосина (даже Whaler White) при этомъ теряютъ не только въ натровой пробѣ, но также и въ цвѣтѣ.

е) Содержаніе золы опредѣляется слѣд. образомъ:

Изъ реторты постепенно перегоняютъ отъ $\frac{1}{2}$ —1 литра керосина, который вводится черезъ тубусъ реторты при помощи раздѣлительной воронки, до тѣхъ поръ пока останеся 20 или же 40 куб. сант. керосина. Это количество переводится въ тарированную платиновую чашку, смывается бензиномъ, испаряется и, наконецъ, сжигается. Хорошіе сорта керосина содержатъ въ литрѣ максимумъ 2 милигр. золы.

ф) Помутнѣніе керосина наблюдается иногда при продолжительномъ храненіи его и объясняется присут-

ствіемъ сѣрнистаго натрія или сульфокислыхъ солей. Ихъ отдѣляютъ фильтрованіемъ и изслѣдуютъ.

ІХ. Содержаніе карбюрровъ.

Согласно Кремеру и Бетхеру и болѣе новымъ изслѣдованіямъ М. Вегера (Chem. Industr. 1905, стр. 24) содержаніе въ керосинѣ ненасыщенныхъ или просто растворимыхъ въ концентрированной сѣрной кислотѣ углеводовъ, определенное по методу, описанному на стр. 23, служитъ важнымъ признакомъ при сужденіи о доброкачественности освѣтительныхъ маселъ. Названные углеводороды, какъ утверждаютъ, главнымъ образомъ, являются причиной краснаго окрашиванія пламени. Однако, это, очевидно, только относительно лампъ конструированныхъ для американскаго керосина.

По Грефе. (Chem. Revue (1905) XII, 270) іодное число и содержаніе сѣры являются хорошимъ отличительнымъ признакомъ для керосиновъ различнаго происхожденія и соляроваго масла изъ бураго угля. Соляровое масло показываетъ іодное число 80, русской керосинъ 0—1,6, американскій 5,5—16,5, галиційскій 0,1, керосинъ изъ Витце 0,7.

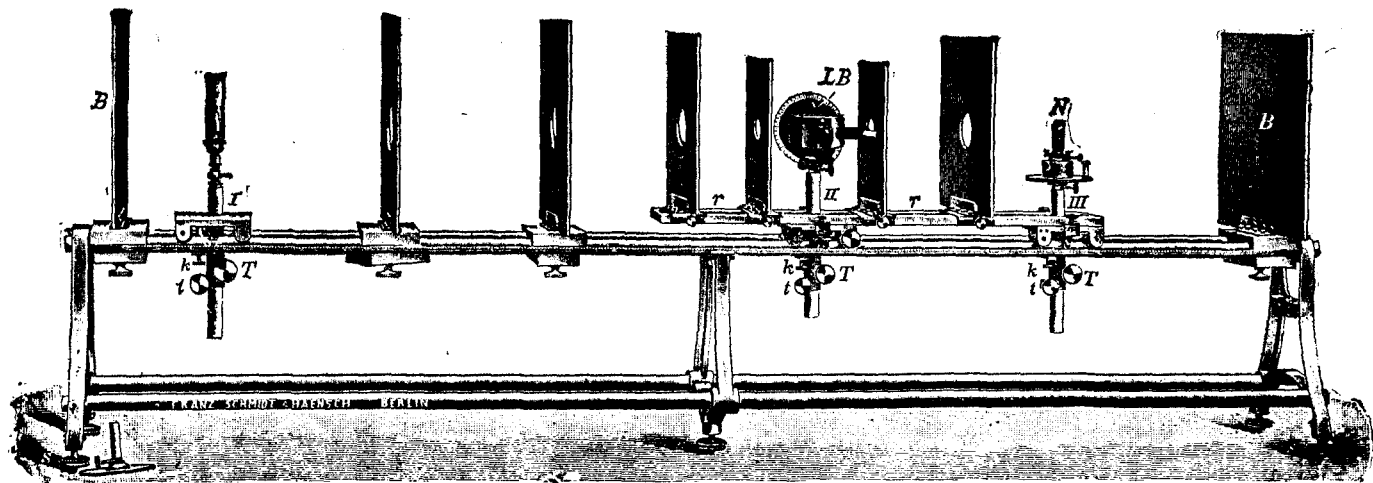
Х. Проба горѣнія и опредѣленіе силы свѣта.

Пробы горѣнія удобно производить при помощи фотометра Бунзена, снабженнаго призматическимъ отсчетомъ по Луммерь-Бродуну, какъ это оффициально указано Обществомъ Германскихъ Газовыхъ и Водопроводныхъ Техниковъ для испытанія силы свѣта свѣтительнаго газа.

а) Устройство фотометра. Для измѣренія силы свѣта керосина и другихъ освѣтительныхъ маселъ въ Королевскомъ Отдѣлѣ Испытанія Матеріаловъ примѣняется, изображенный на фиг. 25, большой точный фотометрической приборъ, конструированный Имперскимъ Физико-Техническимъ Институтомъ¹⁾

Двѣ стальные трубки, обшитыя твердой резиной, расположены параллельно на трехъ чугунныхъ козлахъ и на нихъ пе-

¹⁾ Фотометръ изготовляется фирмою Шмидтъ и Гентшъ, Берлинъ. Въ заводскихъ лабораторіяхъ часто пользуются болѣе простыми и дешевыми аппаратами Вебера, Эльстера и др.



Фиг. 25.

редвигаются три телѣжки I, II, III, снабженныя каждая тремя роликами. Телѣжки снабжены посрединѣ стальной трубкой, могущей передвигаться вертикально при помощи винта T и заземляться при помощи винта t. На стальныхъ трубкахъ упрѣплены нормальная лампа N (лампа питается по Гефнеру амиловымъ ацетатомъ), фотометръ по Луммерь-Бродуну LB, и источникъ свѣта предназначаемый къ измѣренію L. Каждая телѣжка снабжена ущемляющимъ приспособленіемъ и указателемъ, посредствомъ котораго дѣлается отсчетъ ея положенія на раздѣленной на миллиметры шкалѣ длиной въ 2.500 миллиметр. Благодаря щитамъ B, сдѣланнымъ изъ алюминиевой жести и обтянутыхъ чернымъ бархатомъ только исходящій изъ L и N свѣтъ попадаетъ въ LB.

Самое опредѣленіе производится такимъ образомъ, что телѣжка съ фотометромъ LB передвигается до тѣхъ поръ, пока свѣтъ, попадающій въ LB изъ N и L будетъ одинаковой интенсивности. (Особое оптическое приспособленіе въ LB даетъ возможность сравнивать интенсивность свѣта очень точно). Послѣ того, какъ на миллиметровой шкалѣ сдѣланъ отсчетъ разстояній отъ N до LB = a и отъ L до LB = b, для вычисленія интенсивности источниковъ свѣта пользуются формулой:

$$\frac{L}{N} = \frac{b^2}{a^2},$$

а такъ какъ N = 1, то

$$L = \frac{b^2}{a^2}.$$

б) Правила, которыми слѣдуетъ руководствоваться при фотометрированіи керосина. При фотометрическихъ опредѣленіяхъ слѣдуетъ обращать вниманіе на слѣдующее*).

1. Конструкція лампы оказываетъ вліяніе на силу свѣта и сгораніе матеріала. Въ большей или меньшей степени оказываютъ вліяніе на результатъ способъ регуляціи воздуха, расположеніе высоты суженія стекла надъ краемъ горѣлки и вообще форма стекла, свѣтильни и пр. Поэтому при испытаніи керосина для практическихъ цѣлей слѣдуетъ по возможности пользоваться конструкціями лампъ аналогичными тѣмъ, въ которыхъ керосинъ обычно сжигается, особенно же при сравненіи силы свѣта испытуемыхъ маселъ слѣдуетъ всегда пользоваться одной и той же конструкціей лампъ. Предназначенная

*) Ср. также Энглеръ „Продукты перегонки нефти въ ихъ примѣненіи въ качествѣ освѣтительныхъ маселъ“, Chem. Revue 1899, VI, 81; М. Альбрехтъ „О цѣнности русскаго керосина“, тамъ же 1898, V 189; затѣмъ Бакманъ-Дунге, стр. 651. II, и Deutsche Verbandsbeschlüsse 1909.

для фотометрическихъ опредѣленій новая свѣтильня до начала опыта должна быть высушена и затѣмъ пропитана до насыщенія керосиномъ.

Въ лампахъ, предназначенныхъ для производства опытовъ, слѣдуетъ устраивать повозможности широкіе резервуары, чтобы разстояніе между краемъ горѣлки и уровнемъ масла оставалось во время горѣнія по возможности постояннымъ.

Для производства испытанія обыкновенно примѣняется лампа съ круглой 14" горѣлкой. Для маселъ, требующихъ для полного сгорания увеличенный притокъ воздуха, напр., богатые нафтенами русскіе керосины, галиційскіе, а также богатые ненасыщенными и ароматическими углеводородами румынскіе керосины изъ Бустенари и т. д. полезно примѣнять горѣлки „Реформъ“ (Шустеръ и Беръ).

2. Установка высоты пламени. Нѣкоторые сорта керосина, особенно русскій керосинъ Нобеля, требуютъ для полного развитія своей способности горѣть установки въ началѣ горѣнія низкаго пламени. Въ теченіе первыхъ 5 минутъ высота пламени устанавливается приблизительно до высоты суженія стекла, затѣмъ въ продолженіе $\frac{1}{4}$ часа медленно увеличивается пока станетъ замѣчаться колебаніе пламени и образованіе копоти.

Высоту суженія стекла слѣдуетъ такъ установить, чтобы при полномъ пламени получался максимумъ силы свѣта.

Высота пламени при точныхъ фотометрическихъ изслѣдованіяхъ устанавливается при помощи катетометра и подзорной трубки.

3. Къ измѣренію силы свѣта приступаютъ не раньше, чѣмъ установилась полная высота пламени. При точныхъ опредѣленіяхъ измѣренія повторяютъ черезъ каждыя часъ горѣнія.

Неудовлетворительность качества нѣкоторыхъ сортовъ керосина при сжиганіи въ лампахъ, въ особенности керосиновъ, съ высокимъ содержаніемъ частей кипящихъ выше 270° , обнаруживается только при болѣе продолжительномъ горѣніи. Сила свѣта такихъ сортовъ керосина по истеченіи нѣсколькихъ часовъ горѣнія значительно уменьшается.

4. Расходъ керосина обыкновенно устанавливаютъ взвѣшиваніемъ резервуара до и послѣ испытанія горѣнія керосина и только при болѣе точныхъ опытахъ послѣ cadaго отдѣльнаго фотометрированія. Кромѣ средней величины силы

свѣта и общаго расхода керосина отмѣчаютъ также расходъ его на часъ—свѣчу, кромѣ того наблюдаютъ не образуется ли при горѣніи запахъ.

5. За единицу свѣта при испытаніи силы свѣта принимается амилацетатовая лампа Гефнеръ-Альтенека, пламя которой устанавливается на указанную высоту.

Помѣщеніе, гдѣ производится опытъ, должно быть тщательно провѣтриваемо, въ противномъ случаѣ сила свѣта отъ этой лампы будетъ подвергаться колебаніямъ. Гдѣ имѣется электрическій токъ и нужныя приспособленія для измѣренія, за норму принимается лампочка накаливанія, сила свѣта которой время отъ времени сравнивается съ лампой Гефнера *).

6. Безъ практическаго испытанія на способность горѣнія въ лампахъ физическія и химическія испытанія керосина, при наличности нормальныхъ гранцъ кипѣнія его—могутъ дать указанія на его цѣнность въ этомъ отношеніи только тогда, когда мѣстопроисхожденіе керосина будетъ установлено внѣ сомнѣній.

7. Примѣры. Въ горѣлкѣ Strobwasser'a (14 mm.) американскій керосинъ (Whater White) по истеченіи 1 часа горѣнія показаль силу свѣта 18,8 по истеченіи третьяго часа—18,7 свѣчей Гефнера. Для кавказскаго керосина Нобеля соотвѣтствующія силы свѣта были 14,9 и 14,7 НК.

Въ патентованной круглой горѣлкѣ „Реформъ“, отличающейся отъ обычно примѣняемой горѣлки „Космосъ“ второй трубкой концентрически расположенной въ трубкѣ со свѣтильной и стекломъ съ своеобразнымъ суженіемъ, дающимъ возможность болѣе удачнаго сгоранія, Whater White показаль 21,7 и 21,3 НК, нобелевскій керосинъ 18,2 и 18,2 НК. Расходъ на часъ горѣнія и НК въ горѣлкѣ Strobwasser'a равнялся для Whater White—2,81, въ горѣлкѣ патентъ реформъ 2,71, для нобелевскаго керосина—3,24 и 2,90. При этомъ однако не слѣдуетъ упускать изъ виду, что керосинъ Whater White значи-

*) Такой примѣръ примѣняется, напр., въ Департаментѣ Исслѣдованій Матеріаловъ. Употребленіе амилацетатовой лампы весьма хлопотливо и требуетъ много времени, вслѣдствіе необходимости постояннаго контроля высоты пламени, необходимости принимать во вниманіе влажность воздуха и его температуру и, наконецъ, вслѣдствіе чрезвычайной чувствительности лампы къ движенію воздуха. Эти неудобства удастся избѣгнуть, примѣняя электрическую лампочку какъ норму.

Таблица 10.

1. Условия поставки керосина для Германских казенных железных дорог.

Государство	Внешние признаки	Уд. вѣсь при 20° × 1000	Замерзание	Вспышка по Абелью С°	Прочія свойства
Пруссія 1907 г.	Прозрачная жидкость вида воды, безцвѣтная или желтовато-свѣтлаго цвѣта, не должна напоминать по запаху ни дистиллатъ, ни сырую нефть	Американскій 792—807; до 820 русскій, австрійскій, румынскій	—	Выше 23	Долженъ быть наилучшимъ образомъ очищенъ, свободенъ отъ механическихъ загрязненій—долженъ горѣть свѣтлымъ, бѣлымъ пламенемъ, не издавать запаха и безъ копоти. По отношенію къ натровой пробѣ долженъ удовлетворять испытанію по Харичкову. (стр. 59)
Баварія 1903 г.	Прозрачная слабо-желтоватая жидкость, слабого запаха	790—800 американскій до 825 русскій (15°)	—	Американск. выше 24, русскій выше 28	Долженъ быть наилучшимъ образомъ очищенъ, горѣть яркимъ свѣтомъ, не копѣть, и не издавать запаха, не долженъ давать отгона до 100°, выше 300° русскій керосинъ не долженъ давать больше 4 ⁰ / ₀ , америк. 10 ⁰ / ₀ . Послѣ 10 ч. горѣнія на свѣтлѣнѣ почти вовсе не долженъ образовываться нагаръ или очень небольшой, и сила свѣта должна показывать колебанія максимумъ 2 или 4 нормальн. свѣчи.
Саксонія 1903 г.	—	—	Америк.—15, рус. при—26° С проз. текуч.	Выше 21	Долженъ быть чистымъ и, въ соответствующихъ образомъ установленныхъ лампахъ, горѣть безъ запаха.
Вюртембергъ 1904 г.	Прозрачная слабо-желтая жидкость, слабого запаха	американскій до 800, русскій до 830 (15°)	—	Американск. выше 23, русскій выше 26	Долженъ быть чистъ, съ сѣрной кислотой уд. в. 1,33 долженъ не темнѣя давать лишь слабо-желтую окраску, максимальное повышение темп. при этомъ 2,°. Не долж. заключать частей, кипящ. ниже 90°, и долженъ имѣть не высокій °° веществъ, кипящихъ выше 300°.
Баденъ 1904 г.	Прозрачная слабого зап. жидк.	до 830. (15°)	—	Выше 26	
Имперскія земли 1903 г.	Прозрачная жидкость	790—820	—	Выше 23	Долженъ быть совершенно очищенъ, горѣть безъ и копоти, спокойнымъ, не сплывающимъ пламенемъ, не осмоляющъ въ свѣтлѣнѣ. При 6 час. горѣнія не долженъ давать нагаръ, при храненіи не долженъ желтѣть и расслаиваться. Долженъ сохранять способность хорошо горѣть и силу свѣта. Долженъ выдерживать натровую пробу.

тельно дороже нобелевскаго и, что послѣдній обыкновенно конкурируетъ относительно качества съ обыкновеннымъ американскимъ керосиномъ Штандардъ.

Также румынскіе сорта керосина, богатые тяжелыми углеводородами, хорошо горятъ въ горѣлкѣ „Реформъ“, тогда какъ они въ обыкновенныхъ горѣлкахъ „Космосъ“ безъ примѣси болѣе легкаго американскаго керосина горятъ неудовлетворительно.

XI. Растворимость въ абсолютномъ спиртѣ.

Керосинъ легко растворимъ при комнатной температурѣ въ двойномъ объемѣ абсолютнаго спирта, часто еще и въ меньшихъ количествахъ.

По Айзинману (Dingler 1895 Bd 279 Heft 2, и Chem. Revue 1897 Heft 12 и 13) всѣ нефтяныя фракціи, даже до удѣльнаго вѣса 0,835, слѣдовательно почти всѣ сорта керосина, смѣшиваются съ абсолютнымъ спиртомъ во всѣхъ пропорціяхъ.

XII. Калориметрической эффектъ.

По О. Мору различные сорта керосина уд. в. 0,793—0,812 и вспышки 22—37,95 показали калориметрической эффектъ отъ 11011—11101 кал. (См. также стр. 78).

D. Путцойль изъ нефти.

I. Номенклатура и общія требованія, предъявляемыя къ нему.

Путцойль употребляется для чистки лакированныхъ и блестящихъ частей машинъ, причемъ не долженъ дѣйствовать разрушительно ни на нихъ, ни на краску и лакъ. Въ качествѣ путцойля идутъ обыкновенно фракціи кипящія между 100° и 150°, которыя не удается размѣстить въ болѣе цѣнныхъ продуктахъ (керосинъ, смазочное масло). Довольно часто встрѣчаются отступленія отъ указанныхъ границъ кипѣнія какъ вверхъ, такъ и внизъ. Между продуктами напоминающими бензинъ встрѣчаются масла, закипающія уже при 70°—какъ обыкновенный нефтяной бензинъ. Сообразно съ предѣлами кипѣнія различные сорта путцойля растворимы въ абсолютномъ спиртѣ или во всѣхъ отношеніяхъ, или же только въ двойномъ объемѣ его. Продук-

Таблица 10а.

II. Условія поставки путцойля для германскихъ желѣзныхъ дорогъ

Материаль	Государство	Внѣшніе признаки	Уд. в. при 20×1000	Замерзание	Вспышка О.-отрыт. А.-Абель П.-Пенск.	Другія свойства
Путцойль для чистки лакированных и блестящ. частей машинъ	Пруссія 1903	Прозрачная свѣтлая жидкость слабого запаха	800—850	—	А. выше 30°	Долженъ быть свободенъ отъ кислотъ, смоль, жировъ и воды, а также другихъ загрязненій; долженъ хорошо растворять масла и частицы загрязненій и не долженъ дѣйствовать на лакированные части.
	Баварія 1903	Прозрачная жидкость лимонно-золотистаго цвѣта	850—860 (15°)	—	П. выше 30°	Не долженъ дѣйствовать на краски и лакъ; не долженъ оставлять пятенъ на матеріяхъ; не долженъ неприятно дѣйствовать на зрѣніе и обоняніе, вязкость ниже 1,4 (вода 4°=1). Не долженъ содержать механическихъ загрязненій, частей кипящихъ ниже 100° и до 300° долженъ давать минимумъ 95% отгона. Вырабатывается изъ дегтя бурого угля.
	Саксонія 1903	—	—	—	—	Не долженъ обладать способностью разбѣдать, долженъ быть свободенъ отъ кислотъ и нейтраленъ; долженъ быстро растворять машинное масло и грязь; не долженъ быть огнеопаснымъ и не долженъ обладать вреднымъ для здоровья запахомъ, затрудняющимъ работу съ нимъ; не долженъ при чисткѣ теплыхъ частей машины возбуждать головную боль и жечь глаза.
	Вюртембергъ 1904	Прозрачная золотистаго цвѣта жидкость	—	При—2° прозрачный и текучій	—	Долженъ быть свободенъ отъ маселъ каменноугольнаго дегтя; не долженъ дѣйствовать на краски и лакъ, оставлять на матеріяхъ пятенъ, дѣйствовать на зрѣніе. Содержание нерастворимыхъ частей не должно быть выше 1,5%. Не долженъ при перегонкѣ оставлять остатка и давать погонь ниже 130° и выше 300°.
	Баденъ 1904	Свѣтло-желтая жидкость, не издающая дурного запаха	—	При—2° прозрачный и текучій	—	Долженъ быть свободенъ отъ кислотъ, маселъ изъ каменноугольнаго дегтя, жира, жирныхъ маселъ, воды; не долженъ оставлять при перегонкѣ остатка и давать погонь ниже 130°, до 250° долженъ давать по крайней мѣрѣ 50 объемныхъ % дистиллата. Не долженъ дѣйствовать на краски и лакъ и оставлять на матеріи пятна и вредъ дѣйствовать на здоровье.
	Имп. земли 1903	Свѣт.-желтая жидкость	850—875 (15°)	При—10° текучій	0 выше 60°	Долженъ представлять собою свѣтло-желтое параффиновое масло.

ты, напоминающіе смазочные, въ незначительной своей части растворимы въ 2 объемахъ абсолютнаго спирта.

Къ путцойлю со стороны степени его огнеопасности, цѣта и пр., въ зависимости отъ особенности каждаго производства и примѣненія, предъявляются различныя требованія. При дешевизнѣ пуцойля врядь-ли имѣютъ мѣсто примѣси къ нему другихъ маселъ съ цѣлью его фальсификаціи, но при случаѣ они могутъ быть опредѣлены по общимъ методамъ, указаннымъ въ дѣлахъ: „Бензинъ“, „Смазочное масло“ и пр.

Удѣльные вѣса пуцойля опредѣляются клемненными правилами ареометрами, вспышка—аппаратомъ Абея (см. стр. 49) или аппаратомъ Пенскаго (см. стр. 22). Другія испытанія, въ которыхъ можетъ встрѣтиться необходимость при установкѣ соотвѣтствія условіямъ поставки или перевозки товара, производятся по обычнымъ методамъ испытанія минеральныхъ маселъ. (Точка загоранія, текучесть и проч.).

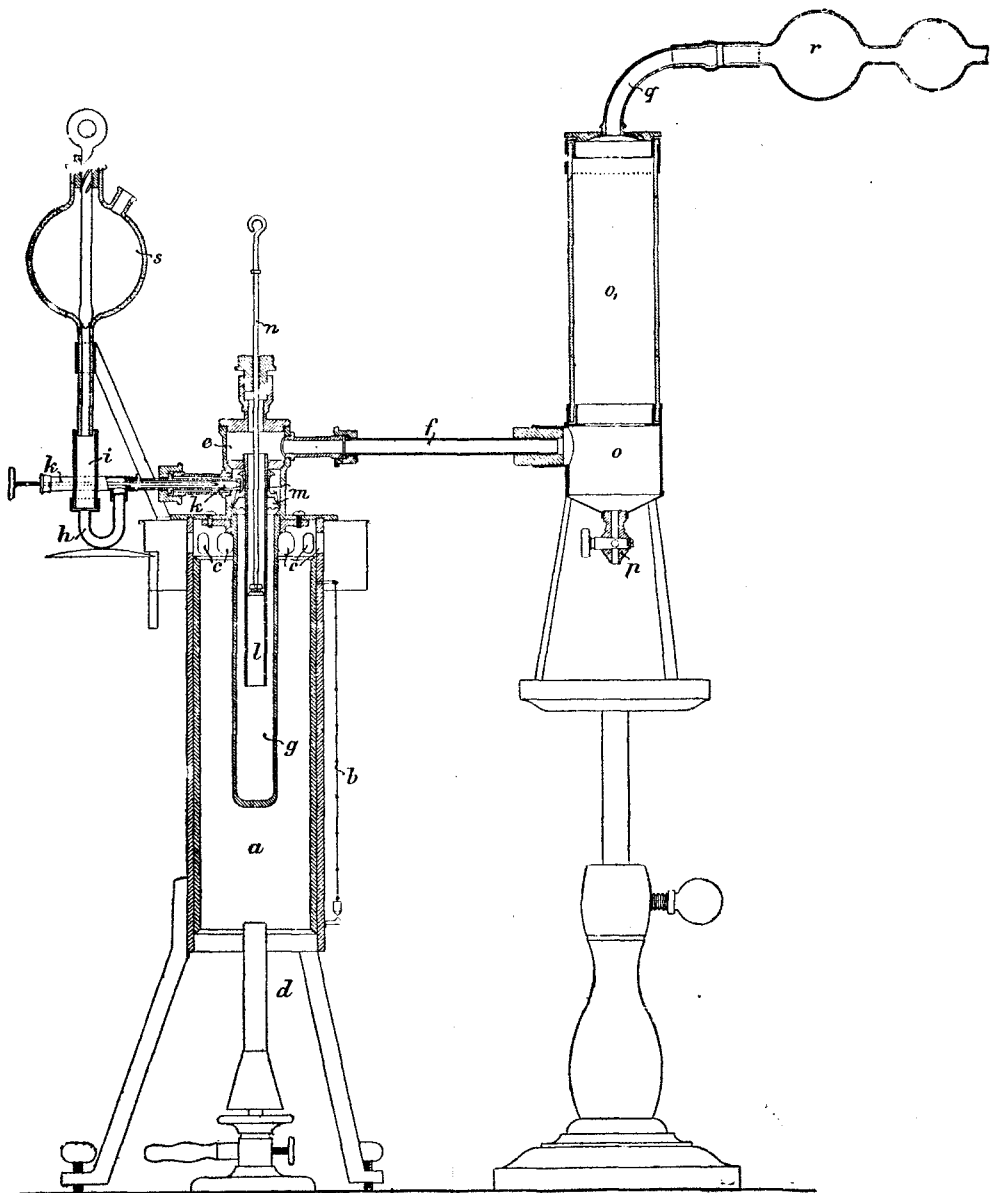
Вспышка сортовъ пуцойля, кипящихъ выше 200°, наиболѣе распространенныхъ, находится въ зависимости отъ предѣловъ кипѣнія между 70°—155° въ аппаратѣ Пенскаго (въ нѣкоторыхъ случаяхъ при 38°), чаще же всего ниже 100°; въ открытомъ тиглѣ пуцойль вспыхиваетъ между 80°—162°. Изъ 12 пробъ пуцойля, взятыхъ для изслѣдованія въ цѣляхъ опредѣленія ихъ огнеопасности и въ цѣляхъ статистики, только въ 2-хъ случаяхъ начало кипѣнія было ниже 100°. Вспышка этихъ двухъ маселъ была, конечно, значительно ниже 0°.

Путцойль изъ нефти по возможности не долженъ содержать каменноугольнаго масла, такъ какъ послѣднее, вслѣдствіе присутствія раздражающе дѣйствующихъ частей, можетъ вредно отозваться на здоровьѣ. Сравни также соотвѣтствующія правила условій поставки (о пуцойлѣ изъ бурога угля, стр. 23).

Е. Газовыя масла изъ нефти.

1. Номенклатура, требованія предъявляемая къ нимъ.

Масла, примѣняемая для добыванія газа, или разлагаются въ раскаленныхъ ретортахъ и даютъ нефтяной газъ, или прижѣшиваются къ водяному газу въ регенераторахъ для карбурации его, гдѣ они при высокой температурѣ 800—850° превращаются въ газъ. Эти масла получаютъ не только изъ всѣхъ



Фиг. 26.

сортовъ нефти, но и изъ родственнаго ей по составу дегтя изъ угля и сланцевато дегтя. Они представляютъ собою свѣтлыя, до коричневатого желтаго цвѣта, легко текучія масла, находящіяся на границѣ между керосиномъ и смазочнымъ масломъ, кипящія, слѣдовательно, между 200—400° и получаемыя изъ такъ называемой парафиновой фракціи послѣ выдѣленія изъ нея парафина. Въ двойномъ объемѣ абсолютнаго спирта при комнатной температурѣ они въ главной своей части растворяются.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса, предѣловъ кипѣнія и вспышки этихъ маселъ, для цѣли ознакомленія съ ихъ составомъ или опредѣленія соотвѣтствія ихъ условіямъ поставки, производятся по описаннымъ раньше методамъ.

II. Газопродуктивность.

Цѣнность газовыхъ маселъ, ввиду того что испытаніе на фальсификацію врядь-ли когда либо предпринимается, опредѣляется ихъ газопродуктивностью, т. е. выходомъ изъ нихъ газа и опредѣленіемъ силы свѣта полученнаго газа. Для такой цѣли существуютъ опытные газовые заводы небольшихъ размѣровъ, прѣдбно имѣющемуся у Синдиката продавцовъ парафиновыхъ маселъ въ Галле на Заалѣ при заводѣ Вебау. (Описаніе устройства и рисунки см. Грефе, *Laboratoriumsbuch*, стр. 160 и далѣе). Чтобы имѣть возможность опредѣлить лабораторнымъ путемъ газопродуктивность масла примѣняется аппаратъ, конструированный для этой цѣли по Вернеке, въ которомъ опредѣляется выходъ газа и дегтя изъ 100 куб. сант. масла.

Гельфереомъ (*Angew. Chem.* 1896, 451) и Эйзенлоромъ аппаратъ этотъ (см. фиг. 26) признанъ отвѣчающимъ цѣли, однако другіе извѣстные въ промышленности техники считаютъ его непригоднымъ вслѣдствіе того, что количественная сторона выходовъ газа и дегтя, а равно и качество получаемаго газа, не соотвѣтствуютъ результатамъ, полученнымъ при работѣ въ заводскомъ масштабѣ. Поэтому являются необходимыми дальнѣйшія изслѣдованія въ этомъ направленіи, въ особенности о примѣнимости даннаго аппарата.

Согласно результатамъ позднѣйшихъ, еще не опубликованныхъ, опытовъ, произведенныхъ въ Химико-Техническомъ Институтѣ Политехническаго Института въ Карльсруэ, аппаратъ не выдержалъ испытанія. Опредѣленія же содержанія въ маслѣ,

водорода (по даннымъ элементарнаго анализа) даютъ хорошія данныя для сравненія пригодности маселъ для производства газа, и выходъ газа получается тѣмъ большій, чѣмъ выше въ маслѣ содержаніе водорода. На это уже давно обратилъ вниманіе Шпигель. (Journ. f. Casbeleucht. 1907).

Испытаніе аппаратомъ Вернеке производится слѣдующимъ образомъ:

Испытуемое масло вливается въ воронку Гофмана и оттуда черезъ стеклянный цилиндръ *i* и U-образную трубку *h* попадаетъ въ реторту *d*, гдѣ превращается въ газъ. Приспособленіе для приѣма масла *s* и *h* к взвѣшивается до и послѣ опыта. Реторта *g* и отдѣлитель дегтя 00_1 также взвѣшивается до и послѣ опыта, для опредѣленія получаемыхъ количествъ кокса и дегтя. Чтобы дать возможность маслу попадать каплями на стѣнки реторты въ *k* съдѣланъ игольчатый вентиль, регулируемый винтомъ.

Подогрѣвъ находящуюся въ печи *a* реторту до краснаго каленія при помощи горѣлки *d*, иглу вентиля сначала поднимаютъ по возможности высоко. Количество масла при помощи поворачиванія стеклянаго стержня въ воронкѣ регулируется такимъ образомъ, чтобы уровень масла въ цилиндрѣ *i* постоянно колебался вблизи нулевой марки и чтобы въ минуту превращалось въ газъ 30—40 капель масла.

Количество капель устанавливается въ зависимости отъ количества испытуемаго масла. Во время газообразованія слѣдуетъ по возможности избѣгать колебаній въ количествѣ капель и нагрѣвъ реторты.

Капли масла, прежде чѣмъ проникнуть въ реторту, попадаютъ на распредѣлитель *m*, оттуда онѣ стекаютъ на накаленные до красна стѣнки реторты. Образующіеся газы и пары дегтя грохочатъ черезъ отводную трубку *f* въ отдѣлитель дегтя 00_1 и затѣмъ черезъ *q* въ конденсационную трубочку *g*. Газы отсюда собираются въ газометръ, предназначенный для собиранія и измѣренія образовавшагося газа.

Засоренія въ отводной трубкѣ *l* реторты обнаруживаются подниманіемъ лавленія на поверхности цилиндра *i* и ихъ устраняютъ, не прерывая опыта, при помощи скребка *n*.

Газообразование протекаетъ нормально, если получаемый газъ окрашенъ въ бурый цвѣтъ, а получаемый деготь темнаго цвѣта; бѣлый цвѣтъ газа и свѣтло-бурый—дегтя указываютъ на неполное превращеніе масла въ газъ.

Сила свѣта газа для средняго выхода газа, равнаго 50 куб. метрамъ газа изъ 100 килогр. масла, вычисляется по слѣдующей формулѣ, въ которой *A*—означаетъ выходъ газа, *C*—коксый остатокъ, *T*—количество дегтя изъ 100 килогр. масла и *L*—сила свѣта газа, найденная фотометрическимъ испытаніемъ:

$$L_{50} = L + \frac{(A-50)(C+T)}{100}$$

Таблица II.

III. Условия поставки газового масла на Германскія казенныя желѣзныя дороги.

Материалъ	Государства	Внѣшніе признаки	Удѣльный вѣсъ при 15° × 1000	Вспышка градусу С. О—откр. тигель Р—Пенскій	Прочія свойства
Газовое масло (для получения маслянаго газа)	Пруссія 1903	Прозрачное	До 882 (20°)	—	Безводное, изъ 100 килогр. при 10 куб. метр. газа въ часть должно давать минимумъ 54 куб. метр. газа, имѣющаго при часовомъ расходѣ въ 35 метровъ силу свѣту въ 11 „Vergleichen normal keuzen“. Ничтож. остатки при разложеніи. Содерж. креозота до 2%.
	Баварія 1903	Прозрачное желтаго до св.-оранжев. цвѣта, слабого запаха	870—880	0—выше 100 Р.—выше 80	Содержаніе креозота до 2%, парафина слѣды; содержаніе сѣры въ полученномъ газѣ самое большое 0,33 гр. въ 1 куб. метрѣ. Изъ 100 килогр. масла должно получаться минимумъ 50 куб. метровъ чистаго газа, имѣющаго при часовомъ расходѣ въ 35 метровъ силу свѣта въ 11 нормальныхъ свѣчей.
	Саксонія 1903	—	—	—	Темное масло изъ смолы бураго угля (парафинное масло) не должно быть при 15° С трудно текучимъ, чтобы не заперло трубы вводящую масло въ реторту. 100 килогр. масла должны давать минимумъ 50 куб. метровъ газа съ минимальной силой свѣта въ 11 нормальныхъ свѣчей.
	Вюртембергъ 1904	Свѣтло-коричневое, слабого запаха	860—890	—	100 килогр. масла должны давать минимумъ 56 куб. метровъ газа и 44—50% смолы. Сила свѣта газа при часовомъ расходѣ въ 35 метровъ должна быть минимумъ 11 нормальныхъ свѣчей. Масло должно быть безводнымъ и содержать креозота максимумъ 2%.
	Имперскія земли	—	850—890	Выше 45	Должно быть свободнымъ отъ сѣры, смолы и воды. Выходъ газа долженъ быть минимумъ 500 литровъ изъ 1 килогр. Содержаніе креозота максимумъ 2%, до 150° не должно давать погоновъ, выше 250° максимумъ 25 объемныхъ процентовъ. Сила свѣта газа при часовомъ расходѣ 35 метровъ минимумъ 10 нормальн. свѣчей.

Въ условіяхъ поставокъ Бадена объ испытаніи газового масла не упомянуто.

При пользованіи свѣчей Гефнера формула, приведенная къ Vereinskerzen, такъ какъ $VK=1,2$ НК, выразится такъ:

$$L_{30} = L + \frac{(A-50)(C+T)}{100} \cdot 1,2$$

Формула примѣнима только при нормально протекающемъ процессѣ газообразования. Слѣдовательно, формула непримѣнима, если имѣла мѣсто перегонка не разложеннаго масла и по этому выходъ газа упалъ ниже 45 куб. метр. или послѣдній, вслѣдствіе энергичнаго разложенія, сталъ слишкомъ высокимъ.

Для ориентированныхъ опытовъ въ Шарлотенбургскихъ газовыхъ заводахъ примѣняется для газообразования простая нагрѣваемая въ сожигательной печи трубка, черезъ которую пропускаются медленной струей пары масла. Доступъ масла регулируется сифономъ и къ измѣренію приступаютъ лишь послѣ превращенія въ газъ небольшого количества масла.

Описаніе практическаго испытанія полученія газа изъ минеральныхъ маселъ на пробномъ заводѣ.

Газъ получался въ обмурованномъ аппаратѣ для производства маслянаго газа „Нормаль“, причѣмъ точно были соблюдены указанія заказчика.

Для наблюденія температуры внутри реторты онѣ были снабжены термоэлементами Ле-Шателье.

Печь и проводка предварительнымъ опытомъ полученія газа изъ масла бураго угля были во всѣхъ своихъ частяхъ установлены въ равновѣсіи и во время превращенія въ газъ пробы онѣ промывались полученнымъ газомъ настолько долго, чтобы можно было быть увѣреннымъ, что во всѣхъ проводкахъ находится только этотъ газъ.

Количество масла слѣдуетъ брать съ такимъ расчетомъ, чтобы его было достаточно для равномернаго газообразования по крайней мѣрѣ въ теченіе 60 минутъ. Въ описываемомъ случаѣ его хватило только на 40 минутъ. Количество газа, температура и быстрота притока масла измѣрялись черезъ каждыя 10 минутъ.

Протеканіе газообразования и свойства полученнаго газа при выдѣленіи его изъ газоваго масла, полученнаго изъ сырой нефти, видны изъ слѣдующаго опыта, произведеннаго Ф. Франкомъ:

Температуры верхней реторты.	}	Крайнія температуры	670°—690°
		Средняя температура	680°
Температуры нижней реторты.	}	Крайнія температуры	740°—750°
		Средняя температура	745°

Продолжительность опыта въ минутахъ 40

Количество масла, превращеннаго въ газъ въ килогр. 12,91

Полученное количество газа въ куб. метрахъ (по измѣреніямъ на газовомъ счетчикѣ) 7,70

Полученное количество дегтя въ килограммахъ (взвѣшено въ отдельныхъ дегтяхъ)	4,45
Часовой расходъ газоваго масла въ килограммахъ	19,37
выходъ газа въ куб. метрахъ	11,55
Слѣдовательно, изъ 100 килогр. масла соотвѣтственно получается:	
газа въ куб. метрахъ	59,64
„ „ килограммахъ	34,47
Газъ въ горѣлкѣ М 60 (при часовомъ расходѣ его = 35 литрамъ) показавъ силу свѣта въ единицахъ свѣта Гефнера HE (4 измѣренія, произведенныя черезъ 10 минутъ одно послѣ другого)	11,3

Слѣдовательно, масло, за исключеніемъ содержанія дегтя, соотвѣтствуетъ требованіямъ предъявляемымъ Прусскимъ желѣзнодорожнымъ управленіемъ (сила свѣта и выходъ газа даже превосходятъ ихъ).

Относительно газовыхъ маселъ изъ смолы бураго угля и сланцевъ см. стр. 24).

Г. Трансформаторныя масла.*)

(Литература: Гольде, Mitteilungen 1904, стр. 147).

Трансформаторы электрическихъ силовыхъ станцій часто для охлажденія и во избѣжаніе прогараиванія искръ между обмотками совершенно погружаются, въ находящееся въ закрытыхъ сосудахъ, масло. Содержимое этихъ сосудовъ часто достигаетъ нѣсколькихъ куб. метровъ.

Во избѣжаніе вліянія на мѣдныя части и бумажную обмотку и въ цѣляхъ хорошей изолирующей способности масло должно быть тщательно освобождено отъ воды и минеральныхъ кислотъ, а также должно по возможности мало поддаваться испаренію, такъ какъ оно въ трансформаторахъ нагревается до 90° и примѣняется при довольно большой поверхности испаренія.

При нагреваніи въ теченіе нѣсколькихъ часовъ на 100° масло не должно разлагаться и давать осадокъ на холодныхъ частяхъ стѣнокъ, равно и при зимнемъ холодѣ (—15°) оно должно оставаться жидкимъ, текучимъ.

Троекратно очищенныя смоляныя масла съ кислотностью, достигающей максимумъ 0,2% SO₃ и дающія въ аппаратѣ Пенскаго-Мартенса вспышку 155°С совершенно выдержали испыта-

*) Въ обработкѣ принималъ участіе Dr. Brauen, химикъ машиностроительнаго завода Всеобщей Компаніи Электричества въ Берлинѣ N.

ніе на практикѣ, такъ какъ они даже при болѣе продолжительномъ нагрѣвѣ не даютъ смолистыхъ выдѣленій и изолируютъ лучше, чѣмъ минеральное масло.

Уже нѣсколько лѣтъ часто стали примѣнять минеральныя масла вслѣдствіе меньшей способности испаряться (0,1—0,3% потери противъ 1,0—1,2% трижды очищеннаго смоляного масла при 5-часовомъ нагрѣвѣ на 100°C), затѣмъ, по причинѣ ихъ болѣе низкаго уд. вѣса (около 0,900, противъ 0,985—0,990 смоляныхъ маселъ, вслѣдствіе чего въ послѣднихъ неудовлетворительно осѣдаетъ влага), и, вѣроятно, главнымъ образомъ по экономическимъ соображеніямъ, такъ какъ минеральныя масла значительно дешевле трижды очищенныхъ смоляныхъ маселъ.

Для трансформаторовъ пригодны только минеральныя масла совершенно свободныя отъ кислотъ, смоль и воды и не содержащія жирныхъ маселъ, т. е. наилучшей очистки. Удѣльный вѣсъ ихъ полезно брать ниже 0,900, вспышка—выше 155°C, при 5-часовомъ нагрѣвѣ на 100°C не должно испаряться болѣе 0,2%. Вязкость по Энглеру должна быть ниже 10 при 20°C и точка застыванія не должна быть выше 0°.

Вообще говоря, минеральныя масла имѣютъ наклонность при болѣе продолжительномъ нагрѣвѣ измѣняться вслѣдствіе окисленія и выдѣленія асфальтовыхъ и смолистыхъ веществъ (см. стр. 25). Такія осадки весьма ощутительно нарушаютъ правильную работу трансформаторовъ, такъ какъ они, осѣдая на обмоткахъ, препятствуютъ передачѣ теплоты маслу.

При испытаніи какого либо масла на пригодность его въ качествѣ трансформаторнаго масла прежде всего необходимо установить, подвергается ли оно и въ какой степени разложенію.

Около $\frac{1}{2}$ килограмма масла нагрѣваютъ въ цилиндрическихъ сосудахъ приблизительно на 90°—100° на воздушныхъ баняхъ или электрическимъ путемъ при помощи соответствующихъ катушекъ въ теченіе 400 часовъ, или 70 часовъ на 130°, при пропусканіи кислорода. Если масло обладаетъ наклонностью къ разложенію, то скоро въ немъ появится муть и вслѣдъ за нею осадокъ ввидѣ желтыхъ и черно-бурыхъ хлопьевъ, состоящихъ изъ продуктовъ окисленія масла. Этотъ осадокъ легко растворимъ въ бензолѣ, хлороформѣ и не растворимъ въ лигроинѣ и спиртѣ. Такимъ образомъ при этомъ масло теряетъ способность начисто растворяться въ лигроинѣ.

Нитка бумажной ткани при нагреваніи въ маслѣ въ теченіе 400 часовъ не должна терять въ прочности вслѣдствіе образованія свободной кислоты.

Разложеніе: Масло при 400 часовомъ нагреваніи на 100° можетъ лишь нѣсколько потемнѣть,—въ остальномъ же должно оставаться безъ измѣненія.

Изолирующая способность: Пробиваніе искрой (см. ниже). Между величинами вспышки и способностью масла испаряться при 100° существуютъ не совсѣмъ правильныя соотношенія. Съ возрастаніемъ вспышки (въ открытомъ сосудѣ) количество испаряющихся частей обыкновенно уменьшается, однако при опредѣленіяхъ вспышки въ аппаратъ Пенскаго, чувствительно обнаруживающаго незначительныя количества паровъ, это соотношеніе наблюдается рѣдко.

Часто производившееся прежде опредѣленіе удѣльной теплоты трансформаторныхъ маселъ является излишнимъ (ея величина для маселъ различной консистенціи колеблется между 0,4—0,5), такъ какъ при равномерной нагрузкѣ трансформатора примѣненіе масла для трансформаторовъ менѣе основывается на его теплоемкости, чѣмъ на инертности масла къ колебаніямъ температуры.

Инертность масла къ колебаніямъ температуры и степень ея поднятія находятся прежде всего въ зависимости отъ вязкости масла, тогда какъ въ данномъ случаѣ удѣльной теплотѣ принадлежитъ лишь второстепенное временное значеніе.

Электрическое испытаніе трансформаторнаго масла, какъ изолирующаго матеріала (Elektr. Anzeiger durch Organ f. d. Öl- und Fetthandel, № 54 отъ 18. 8. 1904), производится слѣдующимъ образомъ: сосудъ емкостью въ 200 куб. сант. и діаметромъ въ 3 сант. наполняютъ испытуемымъ масломъ, опускаютъ электроды и измѣряютъ напряженіе, при которомъ проскакиваетъ искра. Глубина погруженія электродовъ при этихъ опытахъ должна быть всегда одинаковой и шарики, дающіе искру, должны быть тщательно отполированы. Пузырки воды или воздуха, а также незначительное количество волоконъ въ высокой степени вліяютъ на результатъ измѣреній.

Кромѣ трансформаторныхъ маселъ примѣняются еще масла для выключателей, предназначенныя для устраненія въ выключателѣ образованія искры при выключеніи токовъ высокаго напряженія. Для этихъ цѣлей слѣдуетъ примѣнять масла со-

вершено свободныя отъ воды, кислоты, съ низкой точкой замерзанія и возможно высокой температурой вспышки и воспламененія. Затѣмъ масло должно быть легко текучимъ, чтобы оно могло быстро проникать въ мѣста прерыванія тока и гасить свѣтовую дугу.

Смоляныя масла, вслѣдствіе высокаго содержанія въ нихъ углерода, свѣтовой дугой обугливаются и поэтому теряютъ способность изолировать.

Поэтому въ качествѣ „выключательныхъ маселъ“ примѣняютъ исключительно легко текучее минеральное масло, обладающее слѣдующими свойствами:

Удѣльный вѣсъ0,880—0,900
Вязкость (Энглерь) при 20°С	ниже 10
Вспышка (откр. тигель)	выше 170°С.
Температура воспламенія	выше 200°С.
„ замерзанія	ниже —20°С.

Г. Моторныя и топочныя масла.

І. Моторныя масла.

Служать, какъ источникъ энергіи, для различныхъ моторовъ, напр., керосиновыхъ двигателей, моторовъ Дизеля и Кертинга и автомобилей. Въ качествѣ моторныхъ маселъ примѣняются бензинъ (см. автомобильный бензинъ стр. 28), бензолъ, керосинъ, а для моторовъ Дизеля и сырая нефть. высококипящія и смолистыя части которой сжигаются при помощи горячаго сжатого воздуха въ взрывномъ цилиндрѣ. Въ послѣднее время начали примѣнять, какъ источникъ энергіи для моторовъ, дешевый нафталинъ, обладающій сравнительно высокой упругостью пара и хорошимъ калориметрическимъ эффектомъ; особой конструкціей испарителя устраняется присущее ему свойство легко застывать.

1. Калориметрической эффектъ. Главнымъ требованіемъ, предъявляемымъ къ моторнымъ масламъ, есть достаточно высокой калориметрической эффектъ, который не долженъ быть ниже 10000 калорій.

2. Воспламеняемость. Если только не примѣняется ввидѣ источника энергіи легко воспламеняющійся бензинъ, какъ это имѣетъ мѣсто въ автомобиляхъ, слѣдуетъ обращать внима-

не на достаточную степень безопасности моторных маселъ. Напр., хорошее масло для моторовъ Дизеля всыхиваетъ въ открытомъ тиглѣ только около 100°.

3. Содержаніе парафина съ точки зрѣнія калориметрическаго эффекта считается полезнымъ.

И. Топочныя масла (мазуть, остатки).

(Литература: Залозецкій-Лидовъ, Naphta, 1905, № 21/22).

Жидкіе остатки отъ перегонки нефти, обладающіе не высокой цѣнностью, часто примѣняются для отопленія паровозовъ, пароходныхъ машинъ, кубовъ для перегонки нефтяныхъ продуктовъ (въ Галиціи, Румыніи и вообще въ странахъ богатыхъ нефтью) и для всякаго рода отопленія въ техникумѣ. Теплопроизводительная способность мазута колеблется между 10000—11000 калорій. Въ Германіи жидкое топливо, большею частью ввидѣ отбросовъ отъ перегонки дегтя, примѣняется лишь изрѣдка. Въ настоящее время въ нѣкоторыхъ мѣстахъ производятся опыты отопленія паровозовъ дешевымъ масломъ отъ перегонки бураго угля.

Русскій мазуть по Лидову долженъ удовлетворять слѣдующимъ нормамъ:

Содержаніе воды. Опредѣляется какъ описано на стр. 15.

Летучія составныя части—Перегонкой въ колбочкѣ Энглера по стр. 19 устанавливается содержаніе частей, кипящихъ до 100°, отъ 100° до 150°, 150°—200° и 250°—300°. Если фракція 100°—150° значительна, то это указываетъ на то, что къ мазуту прибавленъ тяжелый бензинъ (дигроипъ), получаемый въ значительныхъ количествахъ при перегонкѣ нефтей. Больше значительное содержаніе фракціи 250°—300°,—указываетъ на прибавленіе соляровыхъ дистиллатовъ или на остатки отъ перегонки нефти, прекращенной съ выдѣленіемъ керосиновой фракціи.

Вспышка (Пенскій) русскаго топочнаго мазута уд. вѣса 0,900—0,912 въ среднемъ равна 88° (Максимумъ 105, минимумъ 77°).

Вязкость (Энглеръ) для бакинскаго мазута обыкновенно равна 6—10 при 50°. Мазуть смѣшанный съ другими остатками отъ перегонки, гудрономъ, кислотнымъ гудрономъ и пр. обладаетъ большей вязкостью.

Удѣльный вѣсъ колеблется въ зависимости отъ происхожденія нефти, напр., грозненскій мазуть показываетъ уд. в. 0,943—0,952.

Температура замерзанія. Если отопленіе производится при низкихъ температурахъ—необходимо иногда опредѣлить температуру замерзанія мазута, (стр. 26). Нормальные бакинскіе остатки свободны отъ парафина или содержатъ его очень немного, вслѣдствіе чего и не застываютъ при довольно значительномъ охлажденіи. Это свойство можетъ быть измѣнено прибавленіемъ менѣе цѣнныхъ продуктовъ.

Высокое содержаніе сѣры считается вреднымъ, вслѣдствіе сгоранія сѣры въ сѣрнистую кислоту. Опредѣленіе сѣры въ Россіи производится по способу Эшка, или же по Лидову съ перекисью натрія.

Для этой цѣли 5 гр. вещества растворяютъ въ 25 гр. этиловаго эфира. Этотъ растворъ смѣшиваютъ въ ступкѣ съ 10 гр. толченаго стекла, прокаленнаго кремнезема или глины. 2 гр. этой смѣси—соотвѣтствующіе 0,667 гр. мазута, тщательно смѣшиваютъ съ 13 гр. Na_2O_2 переводятъ въ бомбу и зажигаютъ.

Т а б л и ц а 12-я.

Теплопроизводительная способность и элементарный анализъ легко текучаго жидкаго топлива. *)

№ №	Родъ топлива	Уд. вѣсъ при 15°	100 частей содержать			Теплотворная спос. въ ед. тепла на кил.	Теплота сгоранія, отнесен. къ водѣ
			Углер.	Водор.	Кис.**)		
1	Парафиновое масло изъ дегтя бурого угля	0,915	85,42	11,33	3,25	9790	10440
2	Т о ж е	0,890	85,58	11,49	2,93	9836	10454
3	Соляровое масло (изъ дегтя бурого угля)	0,825	85,48	12,31	2,21	9988	10653
4	Керосинъ	0,796	84,76	14,09	1,15	10305	11066
5	Т о ж е	0,789	85,24	14,34	0,42	10335	11109
6	Бензинъ	0,716	85,20	14,80	—	10359	11157

*) Лангбейнъ, *Angew. Chem.* 1900, 1266; см. также стр. 35.

**) Въ анализахъ маселъ изъ дегтя бурого угля въ количествѣ кислорода, повидимому, заключается и содержаніе въ маслахъ сѣры.

ють электрическимъ запаломъ. Въ продуктѣ реакціи сѣра опредѣляется въ видѣ $BaSO_4$. (См. также стр. 27).

Песокъ и зола опредѣляются по извѣстному способу, описанному на стр. 28).

Теплопроизводительная способность. При точныхъ опредѣленіяхъ производится въ бомбѣ Бертелло-Крекера и Малера, при менѣе точныхъ опредѣленіяхъ вычисляется при помощи формулы Дюлонга на основаніи данныхъ элементарнаго анализа.

Содержаніе кислотъ въ мазутѣ обыкновенно равно 1—3, вычисленное какъ кислотное число, и опредѣляется по стр. 29)

Сѣрная кислота и щелочи—опредѣляются по извѣстнымъ методамъ въ водныхъ вытяжкахъ (стр. 30).

Н. Смазочныя масла.

1. Общая часть.

Исходнымъ матеріаломъ для выдѣлки минеральныхъ смазочныхъ маселъ является сырая нефть, которая путемъ перегонки избавляется отъ легко кипящихъ частей (бензина, керосина). Получающіеся при этомъ темные и вязкіе остатки представляютъ собою собственно сырой исходный матеріалъ для производства смазочныхъ маселъ и въ нѣкоторыхъ случаяхъ непосредственно примѣняются, какъ смазочный матеріалъ, или же перегонкой раздѣляются на нѣсколько фракцій, соотвѣтственно цѣли ихъ примѣненія. Отборкой различныхъ фракцій, соотвѣтственнымъ смѣшиваніемъ получаемыхъ фракцій между собою и съ остатками можно получить продукты, свойства которыхъ (вязкость, вспышка и т. д.) колеблются. Этотъ принципъ есть основаніе производства аналогичныхъ маселъ. Получаемыя фракціи затѣмъ для удаленія запаха, смоль и т. д. и для достиженія желтаго свѣтлаго цвѣта обрабатываются концентрированной сѣрною кислотой въ воздушной мѣшалкѣ и затѣмъ промываются щелокомъ и водой.

Перегонка почти всюду производится при помощи перегрѣтаго пара, а въ послѣднее время съ единовременнымъ примѣненіемъ большого вакуума, причемъ по возможности избѣгается примѣненіе для ускорѣнія перегонки прямого огня, такъ какъ въ такомъ случаѣ легко происходитъ разложеніе высоко-

кипящихъ фракцій при соприкосновеніи съ раскаленными стѣнками куба.

Температура перегрѣтаго пара по возможности поддерживается нѣсколько болѣе высокой, чѣмъ содержимое куба. Дистиллаты при заводской гонкѣ охлаждаются по фракціямъ, какъ видно изъ фиг. 7 стр. 17 и раздѣляются по уд. вѣсамъ, вспышкамъ и вязкостямъ.

Наиболѣе дешевыя смазочныя масла,—за исключеніемъ нѣкоторыхъ сортовъ, примѣняемыхъ въ горномъ дѣлѣ и пр.,—служатъ для смазыванія подвижнаго состава желѣзныхъ дорогъ. Они представляютъ собою болѣею частью очищенные остатки и въ болѣе рѣдкихъ случаяхъ очищенные дистиллаты. Цѣны для желѣзнодорожныхъ маселъ въ настоящемъ время выражаются 20—22 герм. марки, т. е. онѣ въ $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ ниже цѣнъ рѣпнаго масла, сала и проч.

Смазочный матеріалъ имѣетъ задачей предохранять непосредственное соприкосновеніе скользящихъ другъ по другу металлическихъ поверхностей, предупреждая этимъ треніе и изнашивание и долженъ замѣнить треніе металловъ между собою болѣе малымъ внутреннимъ треніемъ масла.

Чѣмъ совершеннѣе достигается эта задача, при господствующихъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ условіяхъ температуры, быстроты движенія и давленія, тѣмъ данный матеріалъ въ механическомъ отношеніи будетъ цѣннѣе. Поскольку механически болѣе цѣнный матеріалъ окажется таковымъ и въ экономическомъ отношеніи—находится въ зависимости отъ соотношенія полученной механической выгоды къ расходуемости матеріала и его цѣны. Механической полезный эффектъ консистентныхъ жировъ вслѣдствіе ихъ высокаго внутренняго тренія въ большинствѣ случаевъ несомнѣнно уступаетъ таковому жидкихъ маселъ (см. стр. 85).

Смазочный матеріалъ предохраняетъ скользящія части машинъ отъ соприкосновенія, благодаря своему свойству,—зависящему отъ болѣе или менѣе значительной его вязкости,—прилипать къ трущимся поверхностямъ и сопротивляться развивающемуся давленію. Эти свойства масло не должно терять ни частью, ни полностью отъ испаренія, высыханія въ тонкихъ слояхъ или химическаго воздѣйствія на металлъ подшипниковъ и шиповъ.

Свойства растительныхъ и животныхъ жировъ, а также восковъ хорошо приставать къ поверхности металловъ общеизвѣстно. Костяное, спермацетовое и оливковое масла лишь незначительно измѣняютъ свое жидкое состояніе въ тонкихъ слояхъ, тогда какъ рѣпное масло въ тѣхъ же условіяхъ черезъ нѣкоторое время становится липкимъ. Поэтому, чтобы установить цѣнность жирныхъ маселъ для смазки при помощи механическаго изслѣдованія, вообще говоря, достаточно опредѣлить отсутствіе въ нихъ не жирныхъ веществъ и постороннихъ дешевыхъ сортовъ маселъ, вродѣ засыхающихъ и полусыхающихъ, минеральныхъ, смоляныхъ и пр. маселъ (объ исключеніяхъ будетъ сказано ниже). Такимъ образомъ является достаточнымъ установить ихъ чистоту, не прибѣгая къ опредѣленію физическихъ свойствъ, какъ это имѣетъ мѣсто при техническихъ анализахъ минеральныхъ маселъ. Не жирными примѣсями бываютъ: вода, механическія загрязненія, растворимыя смолы, свободныя минеральныя кислоты и пр.

Тогда какъ вязкость и способность держаться на поверхности металла жирныхъ маселъ колеблются въ узкихъ предѣлахъ, минеральныя масла, представляющія въ настоящее время главную*) часть примѣняющихся смазочныхъ матеріаловъ, показываютъ любую степень (вязкости) консистенціи, начиная съ керосиноподобнаго легкоподвижнаго веретеннаго масла и кончая вазелиноподобнымъ цилиндрическимъ масломъ для паровыхъ машинъ. Поэтому съ началомъ примѣненія минеральныхъ маселъ вскорѣ обнаружилась необходимость изучить отношеніе между вязкостью этихъ маселъ и цѣнностью ихъ съ точки зрѣнія смазки. Уже было установлено опытомъ, что способность минеральныхъ маселъ держаться на поверхности металловъ увеличивается съ возрастаніемъ вязкости. Въ виду того обстоятельства, что съ увеличивающимся давленіемъ на подшипникъ увеличивается также возможность вытѣсненія смазочнаго масла, то при болѣе высокой нагрузкѣ необходимо примѣнять и масла болѣе высокой вязкости. Далѣе слѣдуетъ имѣть въ виду слѣдующее:

Согласно новой теоріи тренія Петрова**) сумма сопротивленій тренію смазанныхъ частей машины прямо пропорціональна внутреннему тренію масла и быстротѣ трущихся частей и

*) По В. Кунце уже въ началѣ 90-хъ годовъ $\frac{3}{4}$ всѣхъ машинныхъ маселъ состояли изъ минеральнаго масла (Glaser's Ann. 1991, 159).

**) Hamburg und Leipzig 1887, Verlag v. Leop. Voss.

обратно пропорціональна давленію. Поэтому при небольшомъ давленіи и большой скорости слѣдуетъ примѣнять легко текущія масла, при умѣренномъ давленіи и большой скорости—средне-вязкія масла и т. д. Если бы такимъ образомъ для смазыванія веретенъ прядильной машины, вращающихся очень быстро, но безъ ощутительнаго давленія, примѣнить очень вязкое масло, то это повлекло бы за собой незаконное расходываніе энергіи.

На ряду съ быстротой движенія и давленіемъ скользящихъ поверхностей при выборѣ масла надлежащей вязкости важнѣйшимъ факторомъ является температура смазывающихся частей. При процессѣ смазыванія, вслѣдствіе превращенія сопротивленія тренію въ теплоту, смазывающій слой нагрѣвается одновременно съ смазываемой поверхностью. Гораздо болѣе высокія температуры наблюдаются въ паровыхъ и компресорныхъ цилиндрахъ. Съ другой стороны, въ нѣкоторыхъ условіяхъ примѣненія маселъ, напр., вслѣдствіе сильнаго охлажденія при измѣненіяхъ внѣшней температуры (въ подвижномъ составѣ желѣзныхъ дорогъ до—20°), въ холодильныхъ машинахъ и т. д., какъ въ смазывающемъ слоѣ, такъ и въ масленкахъ, работа масла протекаетъ при низкихъ температурахъ, а минеральныя масла, содержащія парафинъ, теряютъ подвижность уже при 0°; при смазываніи такимъ матеріаломъ не движущихся частей машинъ, находящихся на холодѣ, при пусканіи ихъ въ ходъ получается большое сопротивленіе, вслѣдствіе замерзанія масла въ въ масленкахъ и подшипникахъ. Это подтвердилъ опытъ желѣзнодорожныхъ управленій. Въ суровыя зимы въ началѣ 90-хъ годовъ и позднѣе на южныхъ и восточныхъ участкахъ желѣзныхъ дорогъ были значительныя затрудненія въ движеніи вслѣдствіе того, что оси вагоновъ смазывались легко застывающимъ минеральнымъ смазочнымъ масломъ. Съ этихъ поръ желѣзнодорожными управленіями выставляются строгія требованія въ отношеніи жидкой консистенціи маселъ: застываніе при —15°, —20° (см. стр. 31).

Для холодильныхъ машинъ (охлажденіе до—20°) примѣняются легкоподвижныя, свободныя отъ парафина масла, такъ называемыя компрессорныя масла.

Легко застывающія масла зимой нельзя выливать изъ бочки въ масленки и изъ послѣднихъ въ подшипники. Причина легкаго замерзанія маселъ почти всегда заключается въ содер-

жані параффина. Однако, съ тѣхъ поръ какъ стали добывать парафинъ и изъ тяжелыхъ смазочныхъ маселъ, это неудобство въ значительной степени устраняется.

Дальнѣшее требованіе, предъявляемое ко всѣмъ смазочнымъ масламъ, является свойство трудно испаряться при всѣхъ встрѣчающихся въ производствѣ температурахъ. Какъ всѣ жидкости, такъ и высококипящія машинныя масла испаряются значительно ниже ихъ температуры кипѣнія. Жирныя масла испаряются при сильномъ нагрѣвѣ (250—300°) притомъ разлагаясь. Минеральныя масла при испареніи относительно незначительныхъ количествъ болѣе легко летучихъ частей, измѣняютъ свою плотность, а при болѣе значительномъ испареніи, напр. при разогрѣвѣ движущихся частей, и объемъ ихъ значительно измѣняется. Далѣе, при легкой испаряемости масла въ машинныхъ помѣщеніяхъ портится воздухъ. По этимъ причинамъ, а также во избѣжаніе огнеопасности, въ качествѣ смазочныхъ маселъ примѣняются только масла съ высокой вспышкой, т. е. трудно испаряющіяся. Особенно трудно испаряемы должны быть масла для смазки паровыхъ цилиндровъ, вслѣдствіе высокой температуры перегрѣтаго пара (180°—300°). Поэтому обыкновенно для смазки цилиндровъ примѣняютъ вазелиноподобныя или трудно-текучія при комнатной температурѣ масла, представляющія собою наиболѣе высоко-кипящіе продукты перегонки нефти. Болѣе легко вспыхивающія минеральныя масла, которыя прежде часто примѣнялись на германскихъ желѣзныхъ дорогахъ для паровыхъ цилиндровъ, для уменьшенія испаряемости обыкновенно смѣшиваются съ $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ сырого рѣпнаго масла.

Въ цилиндрическихъ маслахъ со вспышкой 260° испаряемость при 2-хъ часовомъ нагрѣвѣ на 200° меньше 0,2%.

Итакъ испытанія смазочныхъ матеріаловъ должны исходить отъ цѣли, для которой они предназначаются, такъ какъ не существуетъ смазочнаго масла, которое было бы одинаково хорошо пригоднымъ при различныхъ условіяхъ работы разнообразныхъ машинъ.

Желѣзнодорожныя управленія, флотъ и т. д. издають особыя правила поставки для нихъ смазочныхъ маселъ, приспособленныхъ къ господствующимъ тамъ условіямъ. Эти правила изложены на стр. 32).

Кромѣ вышеизложенныхъ физическихъ опредѣленій свойствъ маселъ, минеральныя масла слѣдуетъ подвергать ис-

питанію на содержаніе посторонних вредных или болѣе дешевых примѣсей (вода, щелочи, кислоты, механическія загрязненія), а также посторонних маселъ. Какъ вредныя примѣси слѣдуетъ считать сравнительно легко засыхающія смоляныя масла, засыхающія масла, дегтярныя масла, содержащія креозотъ и т. д.

Въ отдѣльных случаяхъ и жирныя масла испытываются на вязкость и замерзаніе. Костяное масло и копытный жиръ, спермацетовое масло и т. п. масла, примѣняемые для болѣе чувствительныхъ аппаратовъ, напр. для смазки хронометровъ, получаютъ при различныхъ степеняхъ холоднаго прессованія и для выясненія ихъ цѣнности испытываются на замерзаніе.

Изъ рѣпнаго масла, хлопчатниковаго масла путемъ продуванія воздуха или растворенія въ нихъ мыль вырабатываются туго-текучія кастороподобныя масла (т. наз. Blown Oils), вязкость которыхъ должна быть установлена.

Къ наиболѣе распространеннымъ категоріямъ смазочныхъ маселъ принадлежатъ смѣси изъ минеральныхъ и жирныхъ маселъ, въ которыхъ недостатокъ одного, напр. свойства жирныхъ маселъ разлагаться перегрѣтымъ паромъ, маскируются примѣсью масла съ другими качествами. Прибавленіе жирнаго масла къ минеральному дѣлаетъ его, какъ уже было упомянуто, болѣе трудно испаряемымъ.

На ряду съ минеральнымъ масломъ для смазки трансмиссій, шеекъ мотылей и другихъ частей машинъ въ цѣляхъ соблюденія большей чистоты или изъ экономіи примѣняютъ т. наз. „Товоте жиры“ или консистентныя жиры, т. е. эмульсіи известковыхъ мыль въ минеральномъ маслѣ въ присутствіи небольшого количества воды. Ввиду того, что эти жиры обладаютъ высокимъ внутреннимъ треніемъ, они неоднократно при недостаточной силѣ двигателя *) останавливали ходъ машины. Поэтому ихъ примѣняютъ изъ за отмѣченныхъ удобствъ только тамъ, гдѣ есть избытокъ въ силѣ двигателя. Однако они лучше масла устраняютъ треніе въ высоко нагруженныхъ подшипникахъ и поэтому необходимы для смазки такъ наз. прокатныхъ станковъ на желѣзо-прокатныхъ заводахъ. Сообразно цѣли ихъ примѣненія они должны быть однообразной салоподобной консистенціи, не должны слишкомъ низко плавиться,

*) С. J. H. Woodbury, Measurements of the Friction of Lubricating Oils, New York. 1885.

т. е. не ниже 70° — 80° . Они не должны содержать других частей кромѣ жировыхъ и мылъ. При стояніи или въ работѣ они не должны выдѣлять масло или мыло и вообще не должны изменяться отъ окисленія или испаренія. Далѣе, цѣна консистентнаго жира зависитъ отъ: 1, качества примѣшаннаго масла, 2, отъ количественнаго соотношенія мыла, масла и воды и 3, отъ отсутствія веществъ увеличивающихъ вѣсъ (талькъ, баритъ, крахмалъ и др.).

Колесныя мази часто содержатъ кромѣ масла известковыя мыла и воду, но къ нимъ часто прибавляются,—при болѣе грубой цѣли ихъ примѣненія,—болѣе дешевыя масла, какъ смоляныя, масла изъ дегтя бураго угля, а также часто и вышеприведенныя вещества увеличивающія вѣсъ. Въ качествѣ колесной мази часто примѣняются просто вязкіе остатки отъ перегонки нефти, смѣшиваемые въ случаѣ необходимости съ другими жирами. Изслѣдованіе этихъ мазей, какъ и консистентныхъ жировъ, заключается въ опредѣленіи содержанія масла, мыла, воды и увеличивающихъ вѣсъ веществъ.

Число смазочныхъ продуктовъ въ предыдущемъ перечисленіи не исчерпано. Для смазки компрессорныхъ машинъ, производящихъ жидкій кислородъ, примѣняется при бронзовыхъ подшипникахъ вода содержащая глицеринъ, которая постоянно накачивается между трущимися частями. Масла же при соприкосновеніи съ компримированнымъ кислородомъ тотчасъ же сгорали, давая въ иныхъ условіяхъ и взрывъ.

Машины для компримированія хлора смазываются концентрированной сѣрной кислотой, ввиду того, что хлоръ разрушаетъ органическіе смазочные матеріалы. Холодильныя машины работающія сѣрнистой кислотой и паровыя машины, въ которыхъ сила расширенія испаряющейся жидкой сѣрнистой кислоты примѣняется для лучшаго использованія мятаго пара, смазываютъ сами себя жидкой сѣрнистой кислотой. Для машинъ компримирующихъ углекислоту оказалась цѣлесообразной глицериновая смазка.

Въ машинахъ для полученія жидкаго воздуха, въ которыхъ развиваются очень низкія температуры, примѣняются для смазки даже бензины и пр., имѣющіе очень низкія температуры замерзанія. Наконецъ, здѣсь же можно упомянуть о жидкостяхъ, употребляемыхъ для смазыванія сверлильныхъ и фрезерныхъ станковъ, а также для машинъ, обтачивающихъ металлы, хотя

жидкости эти и предназначаются главнымъ образомъ для охлажденія соприкасающихся поверхностей металловъ, почему ихъ нельзя разсматривать какъ смазочный матеріаль въ буквальномъ смыслѣ. Обыкновенная вода не можетъ быть примѣняема, такъ какъ приходящія съ ней въ соприкосновеніе части металловъ ржавѣютъ. Прежде очень часто примѣняли для этой цѣли мыльную воду, но лѣтъ 10 назадъ успѣшно стали вводить такъ наз. растворимое въ водѣ вазелиновое масло, которое въ водѣ частью растворяется, частью простымъ взбалтываніемъ переводится въ очень тонкую эмульсію. Примѣненіе такой смазки лучше предохраняетъ желѣзныя и стальныя части отъ ржавѣнія.

Исцѣдованіе этихъ маселъ поэтому производится на:

- 1, ихъ способность эмульгировать съ водой,
- 2, свойство ихъ предохранять отъ ржавѣнія желѣзныя части,
- 3, степень измѣняемости водной эмульсіи,
- 4, составъ ихъ.

При очень тонкихъ работахъ надъ металлами, при которыхъ слѣдуетъ избѣгать малѣйшаго образованія ржавчины на обрабатываемыхъ частяхъ, смазываютъ чистымъ не эмульгированнымъ водой минеральнымъ масломъ.

Наконецъ, еще можно упомянуть, что уже нѣкоторое время въ различныхъ мѣстахъ для смазыванія примѣняютъ графитъ, въ последнее время ввидѣ штифтовъ, впускаемыхъ въ подшипники.

Повидимому такое примѣненіе графита, часто въ смѣси съ масломъ, въ иныхъ случаяхъ оказалось полезнымъ ввиду того, что графитъ, проникая въ поры металла, быть можетъ, замѣняетъ своимъ болѣе мягкимъ матеріаломъ треніе металлическихъ частей между собою, чѣмъ достигается уменьшеніе тренія; см. также относящіяся сюда опыты проф. Горра со смѣсями керосина и графита. (Am. Scient. Soc. v. 8 Dez. 1906 стр. 423). Графитовые штифты, состоящіе изъ смѣси графита съ церезиномъ, костянымъ масломъ и пр., рекомендуютъ для смазки цѣпныхъ передачъ велосипеда.

II. Механическія приспособленія для смазыванія машинъ.

(Литература: М. Рудольфъ, Ver. d. Ing. XXXIII, 1047; Кюнклеръ. Смазка машинъ и т. д.).

Разнообразіе въ конструкціяхъ машинъ обуславливаетъ извѣстное различіе въ способахъ смазки; смазывающій матеріалъ долженъ поступать къ скользящимъ частямъ экономно, автоматически и не пропуская пыли.

Между различными способами смазки принципиально слѣдуетъ различать: 1, смазка, непрерывно подающая масло въ подшипники, 2, смазка, начинающая функционировать лишь при вращеніи оси и 3, смазка, которая функционируетъ при помощи особыхъ насосовъ, подающихъ масло и пр. Къ первой категоріи принадлежитъ многочисленный рядъ фитильныхъ, капельныхъ и игольчатыхъ масленокъ, помѣщаемыхъ надъ шипомъ, но и въ этомъ случаѣ поступленіе масла при движеніи шипа болѣе значительно, вслѣдствіе образующагося при этомъ сосущаго дѣйствія; ко второму роду приспособленій для смазки принадлежатъ: подушечные, спиральные и кольцевые подшипники, въ которыхъ резервуаръ съ масломъ находится подъ шипомъ. Третья категорія приспособленій встрѣчается почти исключительно въ паровыхъ цилиндрахъ, а также въ турбинахъ. Что касается подробностей конструкціи приведенныхъ способовъ смазки, то ихъ можно найти въ учебникахъ и настольныхъ книгахъ по машиностроенію.

Физическія испытанія.

III. Внѣшніе признаки.

Цвѣтъ, степень прозрачности, запахъ и густота даютъ опытному наблюдателю цѣнныя указанія для заключенія о матеріалѣ, его классификаціи и о ходѣ анализа; наблюденія эти обыкновенно производятся въ пробирномъ цилиндрѣ. Запахъ обыкновенно проявляется болѣе ясно при растираніи испытуемой пробы на ладони: онъ часто даетъ указанія на присутствіе жирныхъ маселъ, каменноугольнаго дегтя, смоляныхъ маселъ и примѣсей, предназначенныхъ для улучшенія запаха.

а) Цвѣтъ. Въ свѣтлыхъ маслахъ принимается цвѣтъ слоя толщиной въ 10 сант., если желательно произвести болѣе

точное опредѣленіе, которое, впрочемъ, рѣдко требуется для машиннаго масла, это опредѣленіе слѣдуетъ производить въ колориметрѣ Штаммера (стр. 39).

Цвѣтъ маселъ въ зависимости отъ степени очистки колеблется отъ совершенно безцвѣтныхъ маселъ (Paraffinum liquidum) и переходитъ отъ желтаго къ красновато-желтому и т. д. до кроваво-краснаго цвѣта въ проходящемъ свѣтѣ.

Свѣтлыя масла, къ которымъ не прибавлено веществъ, устраняющихъ флуоресценцію (нитронафталинъ, анилиновые пигменты), всѣ сильно флуоресцируютъ—американскія съ сильнымъ травяно-зеленымъ, русскія—съ синеватымъ отливомъ, что особенно ясно замѣтно при помѣщеніи капли масла на черную глянцовитую бумагу.

Масла, заключающія значительныя количества остатковъ отъ перегонки нефти и не фильтрованныя черезъ фуллеровую землю, не прозрачны и въ отраженномъ свѣтѣ окрашены въ различные оттѣнки отъ коричневаго до черно-зеленаго цвѣта. Сюда относятся вагонныя и паровозныя масла, масла для рудничныхъ и прочихъ узкоколейныхъ дорогъ. Можно сказать, что всѣ машинныя масла представляютъ собою продукты перегонки и потому въ пробирномъ цилиндрѣ прозрачны.

Между цилиндрическими маслами встрѣчаются дистиллаты, показывающіе въ пробирномъ цилиндрѣ красноватый цвѣтъ и прозрачность, а также остатки просвѣтленные въ равной мѣрѣ фильтрованіемъ черезъ фуллеровую землю или флоридинъ (алюминіево-магніевый гидросиликатъ), наконецъ, непрозрачныя зеленые или черно-бурые остатки. Твердыя легко-плавкія частицы, наблюдаемыя въ размазанныхъ тонкимъ слоемъ цилиндрическихъ маслахъ, состоятъ обыкновенно изъ парафина, частичекъ смолы или изъ горнаго воска. Послѣдній изрѣдка прибавляется къ нѣкоторымъ русскимъ цилиндрическимъ масламъ для сгущенія ихъ. Легкія помутненія свѣтлыхъ маселъ часто обуславливаются присутствіемъ влаги.

б) Консистенція. Для сужденія о вязкости по внѣшнимъ признакамъ (для выраженія ея цифрами см. стр. 100) слѣдуетъ принять слѣдующія различія:

- легко текучія, керосиноподобныя масла,
- мало-вязкія, подобные веретенному маслу,
- средне-вязкія, соотвѣтствующія легкимъ машин. масламъ,
- вязкія, соотвѣтствующія тяжелымъ машиннымъ масламъ,

очень вязкія, соотвѣтств. жидкимъ цилиндровымъ масламъ,
мазеподобныя, (отвѣчающія жидкимъ или густымъ мазямъ)
жироподобныя,
маслоподобныя,
салоподобныя.

Сотрясеніе или колебанія температуры до испытанія часто обуславливаютъ въ цилиндровыхъ маслахъ измѣненіе ихъ консистенціи, такъ что ихъ можно принять то текучими, то не текучими. Поэтому, чтобы имѣть возможность судить о консистенціи маселъ въ однихъ и тѣхъ же условіяхъ, масла эти передъ испытаніемъ наливаютъ въ пробирный цилиндръ діаметромъ въ 15 миллим. при толщинѣ слоя въ 3 сант., нагрѣваютъ въ теченіе 10 минутъ на водяной банѣ и затѣмъ оставляютъ стоять одинъ часъ при 20° не трогая ихъ. Испытаніе консистенціи производится наклоненіемъ цилиндра.

Масла содержащія резину часто узнаются по ихъ своеобразной консистенціи: они при стеканіи съ стеклянной палочки или при пробѣ между пальцами обнаруживаютъ свойство вытягиваться въ нити (анализъ см. стр. 33). Однако, слѣдуетъ замѣтить, что причиной этого явленія могутъ быть также примѣсы мыла, и выводъ о присутствіи резины можно сдѣлать только, если, послѣ расщепленія мылъ соляной кислотой въ эфирномъ растворѣ, это свойство сохранится.

с) Запахъ. Запахъ напоминающій клей въ минеральныхъ цилиндровыхъ маслахъ указываетъ обыкновенно на присутствіе жировъ—костяного или изъ копытъ, которые при вывариваніи костей и копытъ пріобрѣтаютъ части съ запахомъ клея. Также весьма характеренъ запахъ сырого рѣпнаго и горчичнаго маселъ, затѣмъ смоляного масла и масла изъ каменноугольнаго дегтя. Характерный запахъ нѣкоторыхъ маселъ соотвѣтствующей обработкой реактивами и прибавленіемъ нитробензола можетъ быть настолько ослабленъ, что его нельзя обнаружить даже при значительныхъ примѣсяхъ.

d) Механическія загрязненія, какъ частицы соломы, различныя волокна и т. д., въ свѣтлыхъ маслахъ обнаруживаются уже при простомъ переливаніи, въ темныхъ маслахъ открываются пропусканіемъ ихъ черезъ мелкое сито съ отверстиями въ $\frac{1}{3}$ миллиметра, причемъ слѣдуетъ пропускать не менѣе 250 куб. сант. масла.

IV. Удѣльный вѣсъ.

Удѣльный вѣсъ минеральныхъ маселъ служитъ признакомъ для классификаціи маселъ извѣстнаго происхожденія, а также какъ проба на однообразіе и для сравненія маселъ.

Установленіе предѣльныхъ границъ удѣльныхъ вѣсовъ маселъ съ точки зрѣнія ихъ примѣненія не является необходимымъ. Только для классификаціи, какъ было сказано, слѣдуетъ установить опредѣленные не слишкомъ тѣсные предѣлы ихъ. (Заключенія Союза).

а) Нормальные ареометры. Удѣльный вѣсъ жидкихъ жировъ, восковъ и минеральныхъ маселъ опредѣляется клейменными правительствомъ ареометрами для тяжелыхъ минеральныхъ маселъ *) (нормальная температура $+ 15^{\circ}$, отнесенная къ водѣ $+ 4^{\circ}$).

Масло, послѣ того какъ оно постояло нѣкоторое время въ мѣстѣ испытанія, наливается въ стеклянный цилиндръ не ниже 50 сант. и 5—6 сант. въ діаметрѣ, помѣщенный на доскѣ съ тремя винтами и въ него медленно погружаютъ ареометръ. Отсчетъ производится приблизительно черезъ $\frac{1}{4}$ часа послѣ погруженія ареометра, т. е., когда послѣдній успѣетъ принять температуру масла.

Температура масла устанавливается по термометру находящемуся на ареометрѣ и удѣльный вѣсъ отвѣчающій данной температурѣ отсчитывается на высотѣ уровня жидкости.

При работѣ съ темными маслами отсчетъ производится по верхнему мениску масла и къ найденному уд. вѣсу прибавляютъ 0,0015 или 0,0010 въ зависимости отъ того больше или меньше 16 сант. его бумажная шкала. Ареометръ во время наблюденія долженъ свободно плавать въ маслѣ.

Затѣмъ полученный такимъ образомъ отсчетъ пересчитывается на $+ 15^{\circ}$ (для желѣзнодорожныхъ маселъ въ настоящее время принята норма $+ 20^{\circ}$) причѣмъ на 1° разницы между температурой наблюденія и нормальной температурой примѣняютъ корректуру $\pm 0,00065$, въ зависимости отъ того была ли температура наблюденія выше или ниже нормальной.

П р и м ѣ р ь.

Отсчетъ по ареометру	0,9010 при $17,5^{\circ}$
Корректурѣ для уровня жидкости . . .	$+ 0,0010$
$2,5 \times 0,00065$ корректурѣ для температуры	$+ 0,0016$
Удѣльный вѣсъ при норм. температурѣ $+ 15^{\circ}$	0,9036

*) Для опредѣленія уд. вѣс. американскихъ нефтей и продуктовъ изъ нихъ при помощи термо ареометровъ, комиссіей по нормальному клеймленію выработаны необходимыя таблицы. (Изданіе Julius Springer'a).

По Менделѣву для корректуръ удѣльныхъ вѣсовъ высококипящихъ дистиллатовъ изъ русской нефти слѣдуетъ пользоваться слѣдующими данными:

Для удѣлн. вѣсовъ.	Корректурѣ для 1° разницы температуры.
отъ 0,860—0,865	0,000700
„ 0,865—0,870	0,000692
„ 0,870—0,875	0,000685
„ 0,875—0,880	0,000677
„ 0,880—0,885	0,000670
„ 0,885—0,890	0,000660
„ 0,890—0,895	0,000650
„ 0,895—0,900	0,000640
„ 0,900—0,905	0,000630
„ 0,905—0,910	0,000620
„ 0,910—0,920	0,000600

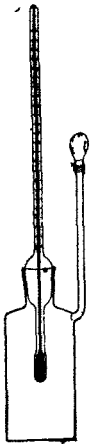
б) Ареометры малыхъ размѣровъ. Если приходится работать съ небольшимъ количествомъ масла и можно довольствоваться точностью до 3-го десятичнаго знака, можно примѣнять маленькіе ареометры длиною въ 16 сант. и цилиндръ діаметромъ 3—3,5 сант., поставляемые полными наборами (уд. в. 0,640 до 0,940) „Соединеннымъ берлинскимъ заводомъ по оборудованію лабораторій“. Эти ареометры не снабжены термометромъ, почему температуру масла приходится опредѣлять отдѣльно.

с) Пикнометры. Пикнометры примѣняются при наличности небольшихъ количествъ масла, при трудно текучихъ цилиндрическихъ маслахъ, въ которыхъ ареометры опускаются слишкомъ медленно, и при болѣе точныхъ опредѣленіяхъ. Пикнометры (фиг. 27) снабжены боковой трубкой и термометромъ.

Сначала пикнометръ взвѣшивается пустымъ, а затѣмъ съ дистиллированной водою при любой температурѣ, — вѣсъ воды при помощи соответствующихъ таблицъ (см. Ландольтъ-Берштейнъ, Физич. таблицы) пересчитывается къ 4°; эта величина представляетъ собою водяное число или объемъ пикнометра, причемъ опредѣленіе его должно время отъ времени повѣрять повторнымъ взвѣшиваніемъ (всякіе 3 мѣсяца)*. При опредѣленіи удѣльнаго вѣса пикнометромъ необходимо, чтобы масло въ пикнометрѣ по крайней мѣрѣ $\frac{1}{4}$ часа сохранило постоянную температуру, поэтому его сначала ставятъ безъ термометра въ маленькую глинянную обмотанную войлокомъ баню, наполненную

*) При очень точныхъ опредѣленіяхъ слѣдуетъ принимать во вниманіе вѣсъ воздуха въ пикнометрѣ, который при только что описанномъ опредѣленіи вѣса пустого пикнометра не былъ принять во вниманіе.

водой комнатной температуры. Приблизительно через час вставляют термометр и наблюдают время, когда его показания перестанут колебаться; в это время боковой отвод должен быть совершенно заполнен маслом; если же этого нет, то баня прибавлением теплой воды нагревается настолько, чтобы при постоянном показании термометра совершенно наполнился боковой отвод. Затем аппарат быстро вынимается из бани, при чем его следует брать за горлышко, а не за сосуд с маслом, запирают отвод специальной крышкой, обтирают и взвешивают. Пересчитывание удельного веса к воде в 4° при комнатной температурѣ на уд. в. при нормальной температурѣ см. стр. 90. (Dr. Göckel Berlin Luisenst., выдѣлываетъ клейменные пикнометры емкостью въ 10 к. си. воды. Удельный весъ получается при дѣленіи на 10 полученнаго веса масла. При работѣ съ этимъ аппаратомъ, какъ видно, можно избѣгнуть вычислений).



Фиг. 27.

Трудно текуція мазеподобной консистенціи цилиндровыя масла, приобретающія легкоподвижность лишь около 25° , до вливанія въ пикнометръ подогрѣваютъ выше описаннымъ способомъ въ стекляномъ стаканѣ въ водяной банѣ на $22-25^{\circ}$.

Если при наполненіи появляются пузырьки воздуха, то имъ даютъ собраться на поверхности и затѣмъ удаляютъ прикосновеніемъ разогрѣтой стекляной палочки. Если пузырьки воздуха въ трудно текучихъ маслахъ поднимаются очень медленно или вовсе не поднимаются на поверхность масла, то сосудъ ставятъ въ теплую воду и, послѣ удаленія поднявшихся пузырьковъ воздуха, охлаждаютъ до желаемой температурѣ.

При работѣ съ очень малыми количествами масла недостаточными для наполненія пикнометра имъ все-таки можно пользоваться для опредѣленія удельнаго веса: его наполняютъ водою до того мѣста, гдѣ начинается отводная трубка и въ такомъ видѣ взвѣшиваютъ, затѣмъ наливаютъ масло, вставляютъ термометръ такъ, чтобы вода не попала ни въ горлышко, ни въ боковой отводъ пикнометра и взвѣшиваютъ снова. Разумѣется вода и масло, послѣднее до наполненія въ пикнометръ, должны быть при постоянной температурѣ.

При работѣ съ очень малыми количествами масла недостаточными для наполненія пикнометра имъ все-таки можно пользоваться для опредѣленія удельнаго веса: его наполняютъ водою до того мѣста, гдѣ начинается отводная трубка и въ такомъ видѣ взвѣшиваютъ, затѣмъ наливаютъ масло, вставляютъ термометръ такъ, чтобы вода не попала ни въ горлышко, ни въ боковой отводъ пикнометра и взвѣшиваютъ снова. Разумѣется вода и масло, послѣднее до наполненія въ пикнометръ, должны быть при постоянной температурѣ.

Если количество находящейся въ пикнометрѣ воды W_1 вычесть изъ водяного числа пикнометра, то получимъ то количество воды W_2 , которое соотвѣтствуетъ взятому объему масла O . Тогда $\frac{O}{W_2}$ — будетъ удельный весъ масла при температурѣ испытанія, а пересчетъ къ 15° производятъ выше описаннымъ образомъ.

При маслахъ изъ каменноугольнаго дегтя, нефтяной смолы и т. п., которыя тяжелѣе воды, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: наливаютъ очень небольшое количество испытуемаго вещества, если надо—расплавленнаго, на дно пикнометра и взвѣшиваютъ, наполняютъ пикнометръ совершенно водою и взвѣшиваютъ вновь, предварительно обсушивъ наполненный пикнометръ.

d) Методъ уровновѣшиванія въ спиртѣ. Если для производства изслѣдованія имѣются лишь очень незначительныя количества масла, нерастворимаго въ спиртѣ, или же

испытываются такіе жиры—какъ сало, спермацетъ и т. д., которые тверды при комнатной температурѣ, то можно примѣнить такъ называемый методъ уравновѣшванія въ спиртѣ.

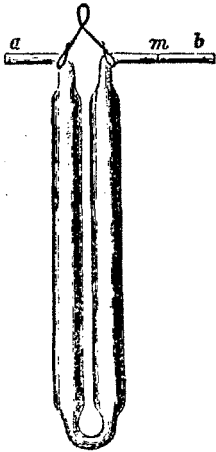
Т а б л и ц а 13-я.

Удѣльные вѣса различныхъ маселъ при 15° Ц.

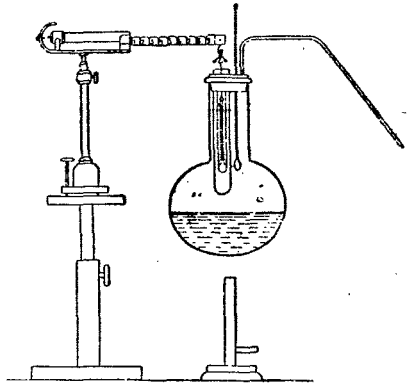
	Керосинъ	Веретенное, парафинное и другія масла	Машинныя масла	Цилиндровыя масла
Русскія минеральныя масла	0,800—0,830	0,850—0,900	0,900—0,915	0,909—0,932 (рѣдко до 0,95)
Американск. минеральныя масла	0,780—0,800	0,840 0,907	0,875—0,914	0,883—0,895
		Масла изъ каменноугольнаго дегтя	Масла изъ буро-угольнаго дегтя	Невысыхающія растительныя масла
0,973,—0,982 (масло, богатое смолою до 1,0)		1,090—1,100	0,893—0,974	0,913—0,925
Полувсыхающія растительныя масла		Всыхающія растительныя масла	Копытный жиръ, Костяныя масла	Жидкія воскообразныя вещ., напр. спермацет. масло
0,921—0,936		0,923—0,943	0,913—0,917	0,876—0,884
Рыбій жиръ		Китовая ворвань	Ворвань изъ морск. свиней	Тюленья ворвань
0,922—0,931		0,919—0,930	0,926—0,938	0,915—0,930

Какая осторожно испытуемое масло или расплавленный жиръ въ нѣкоторые спирты различнаго удѣльнаго вѣса, можно опредѣлить между какими величинами содержится искомый удѣльный вѣсъ. Затѣмъ къ тому спирту, котораго удѣльный вѣсъ наиболѣе близокъ къ искомому, приливаютъ при помѣшваніи термометромъ, смотря по надобности, или очень слабый или абсолютный спиртъ до тѣхъ поръ, пока одна капля жира не будетъ подниматься на поверхность жидкости, а также не будетъ падать и на дно. Удѣльный вѣсъ этого спирта, опредѣленный пикнометромъ или съ помощью вѣсовъ Мора, и будетъ равенъ уд. вѣсу жира (или масла) при температурѣ опыта. Надо избѣгать присутствія пузырьковъ воздуха въ жирѣ и въ спиртѣ.

е) Определе́ние при высокой температурѣ. Если требуется определитъ уд. вѣсъ вазелинообразнаго или же еще болѣе консистентнаго смазывающаго вещества при высокой температурѣ, наприм. при 100°C , то для этого примѣняютъ пикнометръ



Фиг. 28.



Фиг. 29.

Шпренгеля (см. фиг. 28) или вѣсы Вестфала съ особо приспособленнымъ поплавкомъ, котораго термометръ можетъ показывать температуры до 105°C .

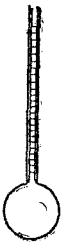
1. Пикнометръ Шпренгеля наполняется до мѣтки *m* водою, имѣющей температуру комнаты, и взвѣшивается; изъ вѣса воды при данной температурѣ высчитывается вѣсъ воды при 4°C . Послѣ удаленія изъ пикнометра воды и его просушки, въ пикнометръ всасывается черезъ *b* расплавленный жиръ до совершеннаго его наполненія жиромъ; затѣмъ пикнометръ съ его содержимымъ нагревается при постоянной температурѣ въ водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока жиръ не перестанетъ расширяться. Тогда удаляютъ съ конца *a* столько жира, чтобы въ трубочкѣ *b* жиръ доходилъ точно до мѣтки *m*, даютъ пикнометру остыть и взвѣшиваютъ его послѣ очистки.

2. Удельный вѣсъ определяютъ посредствомъ вѣсовъ Мора-Вестфала (фиг. 29), при чемъ испытуемое вещество помещается въ пробирку діаметромъ въ 2 сантиметра и нагревается въ ней до $98-100^{\circ}\text{C}$., а пробирку въ свою очередь погружаютъ въ кипящую водяную баню. При достиженіи жиромъ постоянной температуры, напр. 98° , въ то время, когда остріе указателя дѣлаетъ одинаковые размахи вверхъ и внизъ, отсчитываютъ уд. вѣсъ по употребленнымъ для достиженія равновѣсія навѣсамъ. При этомъ предполагается, что наблюдатель знакомъ съ примѣненіемъ вѣсовъ Мора.

V. Коэффициентъ расширения.

(Литература: Holde, Mitteilungen 1893, 11, 45 и Singer, Chem. Revue 1896, 289).

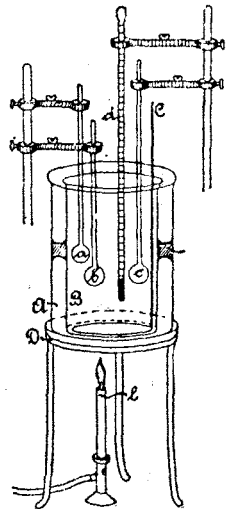
Эта константа служитъ для вычисленія уд. вѣса при различныхъ градусахъ температуры, для опредѣленія объемнаго расширения при перевозкѣ маселъ и т. п. Коэффициентъ расширения α даетъ ту долю единицы объема (1 куб. см.), на которую расширяется 1 к. см. масла при его нагрѣвѣ на 1°C .



Фиг. 30.

а) Это опредѣленіе производится или посредствомъ установленія уд. вѣса пикнометромъ при различныхъ температурахъ, если дѣло касается температуръ до 30° , или же посредствомъ прямого отсчета расширения въ аппаратахъ, называемыхъ dilatометрами. Въ первомъ случаѣ коэффициентъ расширения, когда напр. уд. вѣса при t и t_1 найдены равными a и b , вычисляется по слѣдующей формулѣ:

$$\alpha = \frac{a-b}{b(t-t_1)}$$

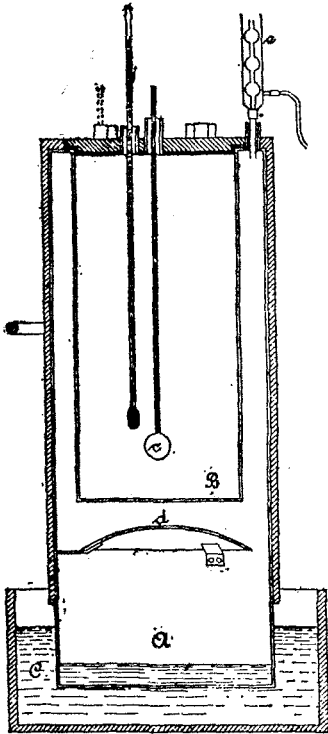


Фиг. 31.

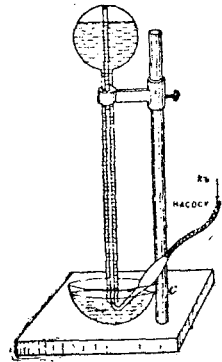
Для опредѣленія же коэффициента расширения при температурахъ, превышающихъ 30° , примѣняется аппаратъ (изображенный на фиг. 30—33), который даетъ возможность производить одновременно опредѣленіе расширения 8—10 сортовъ различныхъ маселъ, съ удобствомъ поддерживая ихъ температуру на любой постоянной высотѣ.

На рис. 30 изображенъ dilatометръ емкостью около 30 куб. см., имѣющій шарообразную форму съ градуированной шейкой диаметромъ въ 0,7—1,0 мм.; емкость шейки равна 850 куб. мм. Начальный объемъ масла измѣряется при комнатной температурѣ, въ водяной банѣ, состоящей изъ двухъ большихъ стекл. стакановъ, поставленныхъ другъ въ друга (фиг. 31). Затѣмъ dilatометры устанавливаются въ паровую водяную баню (фиг. 32), при помощи которой ихъ температура поддерживается высокой и неизмѣнной. Посредствомъ паровой бани А, нагрѣваемой горѣлкой Бунзена, нагрѣвается и баня В. Въ зависимости отъ желательной температуры баня А наполняется этиловымъ эфиромъ (t кип. 35°), бромистымъ этиломъ (t кип. 38°), хлороформомъ (t кип. 61°), сѣроуглеродомъ, этил. алкогелемъ и т. д. Для охлажденія образующихся

паровъ служитъ холодильникъ *e*. Въ водяную баню можно установить одновременно 10 дилатометровъ, укрѣпленныхъ въ резиновыхъ кольцахъ, дающихъ возможность дилатометрамъ производить маятникообразныя движенія; кромѣ дилатометровъ въ баню помещается нормальный термометръ съ дѣлениями въ $\frac{1}{10}$ градуса. Наполненіе дилатометровъ маслами производится, какъ это видно изъ рис. 33, всасываніемъ посредствомъ мѣдныхъ или латунныхъ капиллярныхъ трубочекъ. Дилатометры опоражниваются посредствомъ подобнаго же приспособленія путемъ нагнетанія въ нихъ воздуха.



Фиг. 32.



Фиг. 33.

Иногда случается, что послѣ удаленія изъ дилатометра капиллярной трубочки, въ нижней части шейки остается воздушный пузырекъ; въ такомъ случаѣ онъ удаляется посредствомъ нѣсколькихъ короткихъ всасываній капиллярной трубочкой. Стеклая поверхность стѣнокъ освобождается отъ приставшаго къ ней масла посредствомъ проволоки, которая наръзана внизу винтообразно и снабжена небольшою пробкой изъ ваты. Бывшіе въ дѣлѣ дилатометры вымываются потомъ этиловымъ эфиромъ, при чемъ примѣняется воронка

съ капиллярной трубочкой; оставшіяся эфиры выдуваются сухимъ воздухомъ.

До употребленія капиллярныя трубки должны быть взвѣшены со ртутью, иначе сказать точно прокальброваны посредствомъ передвиженія вдоль трубки введенной въ нее взвѣшенной ртутной капли. Ртуть можетъ быть удалена въ стеклянный стаканчикъ посредствомъ тонкой стеклянной нити, введенной предварительно въ дилатометръ; этотъ стаканчикъ долженъ быть предварительно взвѣшенъ вмѣстѣ съ нитью. На основаніи полученныхъ взвѣшиваній вычисляется объемъ ртути, а этимъ опредѣляется объемъ известной части

трубки. (Калиброванные дилатометры изготовляются Dr. Göckel, Berlin, Luisenstrasse 21).

Для всѣхъ трубокъ должны быть изготовлены корректурныя таблицы. Объемъ шарика до мѣтки 0 долженъ быть опредѣленъ взвѣшиваніемъ съ водою или масломъ; эти взвѣшиванія должны быть отнесены къ безвоздушному пространству, это не касается взвѣшиваній ртутной нити въ частяхъ трубокъ, такъ какъ происходящая отъ этого ошибка крайне незначительна.

б) Для вычисленія величины α служитъ слѣдующая формула:

$$\alpha = \frac{V_1 - V}{(t_1 - t) V} + c,$$

гдѣ V —есть начальный объемъ масла при температурѣ t , V_1 —объемъ при высшей температурѣ t_1 , а c равняется коэффиціенту расширенія стекла, т. е. 0,000025.

с) Значенія для α при испытанія тяжелыхъ вязкихъ минеральныхъ машинныхъ и вагонныхъ маселъ (удѣльный вѣсъ по меньшей мѣрѣ—0,908) были найдены для температуръ между $+20$ и $+78^\circ$ равными 0,00070 до 0,00072. Когда имѣютъ дѣло съ маслами, которыя при температурѣ ниже 20° содержать въ себѣ суспендированныя частицы парафина или смолы, величина α больше, чѣмъ у другихъ вполнѣ однородно-жидкихъ маселъ, вслѣдствіе плавленія между 12 и 20° твердыхъ частичекъ, въ этомъ случаѣ величина α доходитъ до 0,00075—0,00081.

У маселъ жидкихъ, съ малымъ сравнительно удѣльнымъ вѣсомъ, примѣняемыхъ для смазыванія быстро движущихся частей, какъ напр. веретень, небольшихъ динамо и т. п., (съ уд. в. $< 0,905$ при 15°) величина α больше, чѣмъ у тяжелыхъ машинныхъ маселъ, а именно она колеблется между 0,00072—0,00076 при $20—78^\circ$.

У минеральныхъ маселъ, отличающихся равномерной текучестью, α возрастаетъ съ повышеніемъ температуры лишь медленно, соответствуя въ этомъ отношеніи другимъ однороднымъ жидкостямъ.

Въ маслахъ, содержащихъ въ себѣ суспендированныя легко плавящіяся частицы парафина или смоль, величина α съ повышеніемъ температуры сперва уменьшается до тѣхъ поръ, пока не расплавятся вполнѣ всѣ твердыя частицы, а затѣмъ съ повышеніемъ температуры величина α вновь возрастаетъ.

При плавленіи парафина его частицы испытываютъ большее расширеніе, чѣмъ жидкія частицы маселъ, поэтому уд. в.

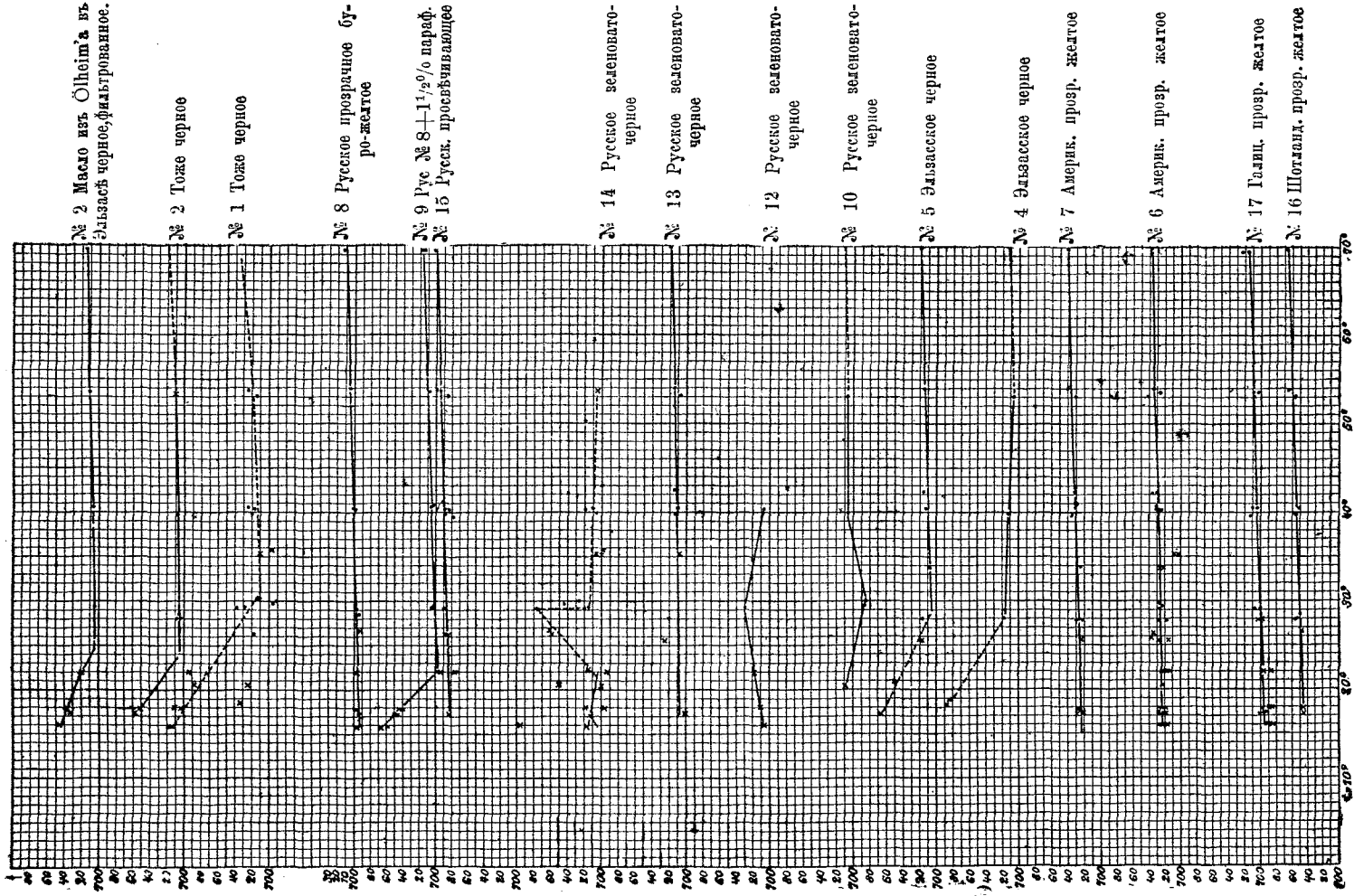
Т а б л и ц а 14 а.

	№	Цвѣтъ прозрачность	Уд. в. при 15° ×10000	Fe		ер		Fr. Пенскій Мартенсъ °Ц.	α. 10° между °Ц.		
				при град. Ц.		въ пробиркѣ			20—35	35—61	61—78
				100	180	°Ц.	Консиг.				
Американскія масла для цилин- дровъ паров. машинъ	1	темнозелен. не- прозрачн.	8946	2,97	1,32	+ 25	густой	232	869	755	730
	2	зелен. черное непрозрачн.	9078	3,90	1,40	—	—	270	896	734	709
	3	темнозелен. не- прозрачн.	9028	3,91	1,36	0	густой	267	829	788	710
	4	т а к ж е	9030	3,91	—	0	жидкой	270	846	712	696
	5	зелен. черное непрозрачн.	9029	4,27	1,40	—	—	269	806	700	710
	5	коричн. черное непрозрачн.	9166	6,00	1,51	—	—	278	781	702	683
6	черное непро- зрачн.	9165	6,40	1,53	—	—	293	670	711	694	

Т а б л и ц а 14 б.

	№	Цвѣтъ прозрачность	Уд. в. при 15° ×10000	Fe		Fr. Пенскій Мартенсъ	α 10° между °Ц.		
				при °Ц.			20—35	35—61	61—78
				20	50				
Американскія машин- ныя масла	1	зеленов. желт. прозрачн.	8994	9,5	2,70	201	726	732	740
	2	зелен., буро-кр. прозрачн.	8932	19,2	4,35	197	741	733	736
	3	зелен., буро-кр. просвѣч.	8834	25,1	5,50	186	726	738	757

Коэффициент расширения $\alpha \times 1000000$.



Фиг. 34.

и степень текучести вполне жидких растворов парафина в других маслах соответственно ниже, чем таковыя же величины у первоначальных масел (или у масел, служивших для растворения парафина). Растворение 1—1½ % парафина в маслах русского происхождения, бедных парафином, уменьшает величину истечения на 10—15%, а величину удельного веса на 0,001—0,003.

У минеральных масел различного происхождения, но одинаковой вязкости, величина α бывает весьма различна, что соответствует разнице в химическом составе; кроме того вышеупомянутое изменение α при нагревании масел дает возможность открывать в масле присутствие легко плавящихся частиц парафина или смолы.

На фиг. 34 в виде кривых линий изображены коэффициенты расширения большого числа типичных минеральных масел, употребляемых для смазки вагонов и машин. Эти кривые показывают изменения в расширении различных масел при разных температурах.

В таблицах 14а и б изображены коэффициенты расширения американских цилиндрических и машинных масел сравнительно с другими их особенностями.

Следует обратить внимание на постоянное уменьшение величины коэффициента расширения цилиндрических масел при их нагревании от 20° до 80°, между тем как у всех однородно-жидких смазочных масел величина α при нагревании увеличивается.

Таким образом в цилиндрических маслах находятся частицы вазелиновые или частицы горного воска, которые при повышении температуры плавятся и при этом сильно расширяются.

д) Поправки для перечисления удельного веса от данной температуры на высшую или низшую температуру составляют: для минеральных смазочных масел на 1° от 0,00063—0,00072 или в среднем 0,00068.

При определении удельного веса масел с помощью пикнометра, если температура превосходит 30°, надо принимать во внимание и расширение объема самого пикнометра.

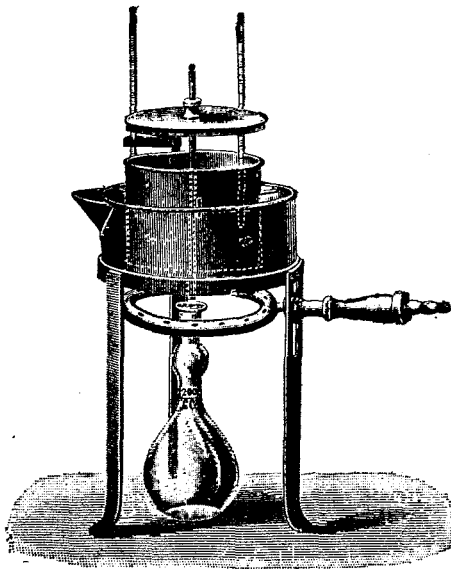
Поправка для перечисления уд. в. вазелино-образных или трудно-текучих цилиндрических масел, у которых величина α была найдена равной 0,000777—0,000876 (Mitteil. 1895, Ergän-

zungsheft V, 23), можетъ быть въ среднемъ принята равной 0,00075. Бывали одиночные случаи нахождения еще меньшихъ величинъ для поправокъ.

По Singer'у величина α для румынскихъ нефтяныхъ остатковъ равна 0,00073—0,00079.

VI. Вязкость.

Въ настоящее время вязкость маселъ почти всюду на континентѣ, какъ въ учрежденіяхъ акцизнаго и технического надзора, такъ и на заводахъ смазочныхъ маселъ, опредѣляется посредствомъ аппарата Энглера, преимущества котораго состоятъ въ простотѣ и наглядности устройства*) (см. фиг. 35—39).



Фиг. 35.

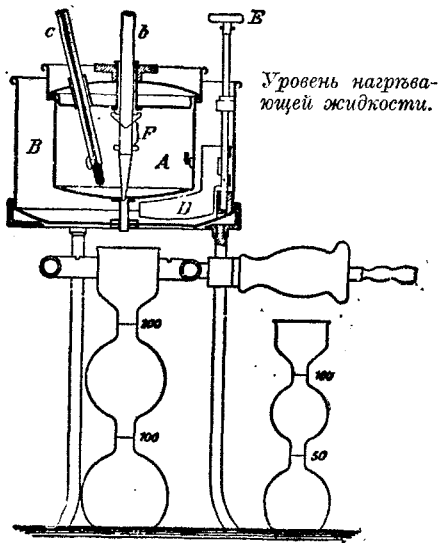
Подобно первымъ вискозиметрамъ Фогеля, Колеманна, Фишера и т. д., аппаратъ Энглера даетъ только возможность расположить масла въ извѣстный рядъ по степени ихъ вязкости.

*) Вискозиметръ G. Lunge состоитъ изъ ареометро-образнаго инструмента, быстротою погруженія котораго измѣряется вязкость жидкости. Этотъ инструментъ примѣняется при испытаніяхъ растворовъ клея, сахара, дегтя и т. п.; онъ далеко недостаточно точенъ для изслѣдованія минеральныхъ маселъ.

а) Предписанія для употребленія аппарата Энглера.

1. Описание устройства аппарата.

Сосудъ для истеченія А (фиг. 36) наполняется для производства опыта испытуемымъ масломъ до соприкосанія съ остриями трехъ укрѣпленныхъ на боковыхъ стѣнкахъ показателей (мѣтокъ), между тѣмъ какъ находящаяся въ центрѣ дна сосуда А трубочка для истеченія, сдѣланная изъ платины, заткнута деревяннымъ штифтомъ в, проходящимъ черезъ отверстіе въ крышкѣ С.



Фиг. 36.

Подъ сосудъ А подставлена мѣрительная колба, имѣющая мѣтку при 200 куб. см.; въ эту колбу поступаетъ вытекающее масло или вода. Для сокращенія продолжительности опыта можно примѣнять колбы съ двумя шарами и мѣтками при 100 и 200 куб. см., или же, что еще цѣлесообразнѣе, колбы съ мѣтками при 50 и 100 куб. см., что указано на фиг. 36.

Мѣрою вязкости (такъ назыв. степень текучести) служить отношеніе времени истеченія 200 куб. см. масла при температурѣ опыта къ 200 куб. см. воды при температурѣ въ 20° С.

Такъ какъ время истеченія зависитъ отъ размѣровъ внутреннаго сосуда и трубочки для истеченія, то относительно этихъ величинъ даны точныя предписанія (см. ниже). Чтобы

нагрѣть масло до температуры опыта, внутренней сосудъ А помѣщенъ въ другой наружный, который наполняется водой или минеральнымъ масломъ, нагрѣваемый кольцевой газовой горѣлкой, имѣющей діаметръ не менѣе 10 см. На фиг. 36 изображено новое устройство этой нагрѣвательной бани, дающее возможность распредѣлять теплоту и поддерживать ее постоянной повсемѣстно лучше, чѣмъ это было достижимо при старомъ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 35. У этого послѣдняго жидкость, служащая для нагрѣванія, достигаетъ только до половины высоты внутреннего сосуда, такъ что верхняя его часть и крышка постоянно охлаждаются воздухомъ и черезъ это температура испытуемаго масла остается значительно ниже температуры масляной бани. Въ аппаратѣ фиг. 36 нагрѣвательная жидкость достигаетъ до крышки, которая сдѣлана съ двойными стѣнками и наполнена изолирующимъ веществомъ, что устраняетъ потерю тепла кверху. Кромѣ того мѣшалка DE даетъ возможность хорошо перемѣшивать нагрѣвающую жидкость и подъ дномъ сосуда А, такъ что и трубочка для истеченія имѣетъ ту же температуру, что и масло.

2) Испытаніе аппарата

Между нижеслѣдующими учреждениями: Физико-техническ. Имперскимъ Институтомъ въ Шарлоттенбургѣ, Королевской прусской палатой для испытанія матеріаловъ въ Gross Lichterfelde—West, и Великогерцогской Баденской палатой для опытовъ и испытаній въ Karlsruhe (см. Chem. Zeit. 1907, 441), послѣдовало соглашеніе относительно примѣненія при испытаніи вискозиметра Энглера слѣдующихъ правилъ и установленія нижеприведенныхъ величинъ. Испытаніе аппарата ограничивается лишь измѣреніемъ размѣровъ внутреннего сосуда и опредѣленіемъ временій истеченія воды (водяное число).

I. Размѣры и предѣлы ихъ ошибокъ.

а) для внутри позолоченнаго сосуда G:

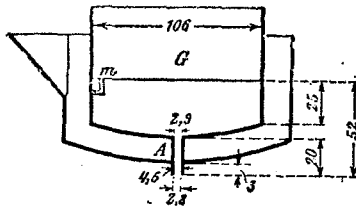
		предѣльная ошибка
Ширина (внутренній діаметръ)	106 мм.	$\pm 1,0$ мм.
Высота цилиндрической части ниже острівъ мѣтокъ m	25 мм.	$\pm 1,0$ мм.
Высота острівъ мѣтокъ надъ нижнимъ отверстиемъ трубки	52 мм.	$\pm 0,5$ мм.

b) для трубочки истеченія A:

Длина	20 мм.	$\pm 0,1$ мм.
Ширина (внутр. діам.) вверху	2,9 мм.	$\pm 0,02$ мм.
” ” ” внизу	2,8 мм.	$\pm 0,02$ мм.
Часть трубочки, выступающая внизъ изъ вѣшняго сосуда:		

Высота	3,0 мм.	$\pm 0,3$ мм.
Ширина	4,5 мм.	$\pm 0,2$ мм.

Трубочка для истечения может быть изготовлена вполне из платины или же снабжена достаточно толстой обкладкой из платины. Внутренние стѣнки трубочки должны быть гладкими и отнюдь не волнистыми.



(См. фиг. 37).

II. Опредѣленіе времени истечения воды.

Для опредѣленія того промежутка времени, въ теченіе котораго 200 куб. см. воды съ температурою въ 20°C. вытекаютъ изъ сосуда, наполненнаго до остріевъ мѣтокъ, внутренность сосуда и трубочку для истечения тщательно промываютъ этиловымъ или нефтянымъ эфиромъ, затѣмъ повторно спиртомъ и, наконецъ, дистиллированной водой. Послѣ этого вискозиметръ устанавливается такимъ образомъ, чтобы острія трехъ мѣтокъ находились въ одной горизонтальной плоскости, затѣмъ въ отверстіе для истечения вставляется такой запорный штифтъ (штепсель, стержень), который служитъ исключительно для опредѣленія истечения изъ аппарата воды и безусловно никогда не приходилъ въ соприкосновеніе съ масломъ. Мѣрительную колбу наливаютъ дистиллированной водой въ 20°C. почти до края и переливаютъ эту воду во внутренний сосудъ, который при этомъ наполняется нѣсколько выше остріевъ мѣтокъ. Посредствомъ вѣшной водяной бани поддерживаютъ температуру воды внутри сосуда равной 20°C. Затѣмъ путемъ повторныхъ приподниманій запорнаго штифта наполняютъ вполне водой трубочку для истечения и хорошо смачиваютъ поверхность нижняго устья трубочки, такъ чтобы на ней висѣла капля воды, покрывающая всю ея поверхность. Для того, чтобы точно установить уровень воды по остриямъ мѣтокъ, отсасываютъ избытокъ воды посредствомъ маленькой пипетки до остріевъ мѣтокъ. Послѣ того, какъ аппаратъ подготовленъ такимъ образомъ, удаляютъ совершенно запорный штифтъ и въ тотъ же моментъ начинаютъ, при помощи секундомѣра или часовъ съ секундами, отсчитывать, при вполне спокойной поверхности воды, сколько пройдетъ секундъ до наполненія измѣрительной колбы точно до мѣтки въ 200 куб. см. Этотъ опытъ повторяется нѣсколько разъ. Когда достигнуть полученія трехъ результатовъ, отличающихся другъ отъ друга никакъ не болѣе, какъ на 0,5 секунды, и кромѣ того полученные результаты не уменьшаются постепенно, то признаютъ, что первый рядъ опытовъ законченъ. Послѣ этого вновь чистятъ аппаратъ и повторяютъ рядъ опытовъ. Если въ результатѣ явится согласованіе перваго ряда опытовъ со вторымъ, то можно отказаться отъ ихъ продолженія, въ противномъ случаѣ надо продолжать опыты до достиженія постояннаго однообразнаго времени истечения. Изъ шести величинъ,

полученных при двух последних рядах опытов, вычисляется средняя продолжительность истечения воды и эта величина съ округленными десятками вносится въ свидѣтельство объ испытаніи аппарата. Въ правильно построенныхъ аппаратахъ время истечения 200 куб. см. воды въ 20° С. колеблется между 50 и 52 секундами.

Точныя опредѣленія слѣдуетъ производить въ помѣщеніи, имѣющемъ приблизительно температуру въ 20° Ц. Термометры, принадлежащіе къ аппарату, должны быть провѣрены согласно правиламъ для испытанія термометровъ отъ 25 января 1898 г. (см. Zentralblatt f. d. Deutsche Reich 1898, № 6). Въ качествѣ мѣрительныхъ колбъ надо примѣнять колбы, калиброванные на сливъ (Ausguss) по правиламъ, установленнымъ 2 августа 1904 (см. Mit. d. Kais. Narmaleich.-Komm., 2 Reihe № 17 vom 10 August 1904) для калиброванія такихъ колбъ. Мѣрительныя колбы должны имѣть только одну мѣтку при 200 куб. см., а весь ихъ объемъ долженъ быть не менѣе 260 куб. см. при соответствующей высотѣ (не больше 23 см.). При каждомъ употребленіи этихъ колбъ надо давать имъ стекать въ теченіи одной минуты.

Для испытанія масла можно примѣнять также и колбы съ двумя шарами съ мѣтками у 100 и 200 куб. см. или же 50 и 100 куб. см., чего нельзя сдѣлать для воды вслѣдствіе быстрого ея истечения. Колбы для масла должны быть, конечно, калиброваны на наполненіе (Einguss). Эти колбы могутъ быть также провѣрены калибровкой, какъ и вышеупомянутыя, только ихъ слѣдуетъ каждый разъ высушивать.

3. Опредѣленіе времени истечения маселъ.

Послѣ тщательной очистки аппарата и укрѣпленія запорнаго штифта наполняютъ внутренней сосудъ аппарата масломъ точно до остріевъ мѣтокъ.

Точная установка уровня масла, въ виду высокой температуры и при этомъ расширенія масла, должна производиться лишь послѣ того, какъ испытуемое масло достигло надлежащей температуры опыта. Свѣтлыя масла, содержащія механическія загрязненія, а также и всѣ темныя масла, должны быть до ихъ испытанія профильтрованы черезъ сито съ отверстіями въ 0,3 мм.

Установленіе равномерной температуры можетъ быть достигнуто помѣщиваніемъ испытуемаго масла посредствомъ термометра (поворачиваніемъ крышки), а масляной бани—мѣшалкой ED (фиг. 36). Пониженіе температуры масла достигается приподниманіемъ крышки.

Послѣ установленія постоянной температуры масла, подставляютъ измѣрительную колбу подъ отверстіе для истечения, поднимаютъ запорный штифтъ и одновременно съ этимъ пускаютъ въ ходъ секундомѣръ. Во время истечения надо заботиться о поддержаніи постоянной температуры, что достигается подогрѣвомъ или же приливаніемъ холодной воды въ водяную баню.

Лишь только вытекающее масло достигнетъ въ мѣрительной колбѣ мѣтки 200 куб. см. немедленно отмѣчаютъ время по часамъ или же останавливаютъ механизмъ секундомѣра.

Обыкновенно вязкость опредѣляютъ при одной или двухъ различныхъ температурахъ. Если же произвели рядъ наблюде-

ній при различныхъ температурахъ, то полученные результаты наносятъ на миллиметровую бумагу и вычерчиваютъ кривую времени истеченій или вязкости; по этой кривой можно опредѣлять время истечения для любой промежуточной температуры.

4. Сокращеніе времени опыта.

а) посредствомъ опредѣленія времени истечения меньшихъ объемовъ жидкости, но при нормальномъ наполненіи.

Однимъ изъ главныхъ недостатковъ аппарата Энглера является въ нѣкоторыхъ случаяхъ очень продолжительное время истечения (напр. нѣсколько часовъ) 200 куб. см масла; этотъ недостатокъ можетъ быть обойденъ такимъ образомъ, что опредѣляютъ время истечения небольшихъ объемовъ жидкости и по времени этого истечения вычисляютъ время для 200 куб. см. Времена истечения малыхъ объемовъ находятся въ известномъ опредѣленномъ отношеніи ко времени истечения 200 куб. см. Чтобы получить время истечения 200 куб. см. масла надо времена истеченій 50 куб. см. или 100 куб. см. умножить соответственно на 5 или 2,25*).

Въ качествѣ мѣрительныхъ сосудовъ примѣняютъ изображенныя на рис. 36 колбы. Степень текучести можетъ быть непосредственно найдена для временъ истечения 50, 100 и 200 куб. см. въ таблицахъ Ubbelohde къ вискозиметру Энглера (изданіе S. Hirzel, Leipzig).

б. Посредствомъ опредѣленія времени истечения при меньшемъ наполненіи сосуда.

Не всегда бываетъ, что имѣется столь большое количество масла, какое нужно для обычнаго испытанія, это, напр., случается тогда, когда изъ смѣси маселъ надо выдѣлить минеральное масло для его испытанія на свойственныя ему качества (см. стр. 31). Выдѣленіе изъ смѣси количества минеральнаго масла большаго 50—60 гр. бываетъ затруднительно, въ особенности при незначительномъ содержаніи минеральнаго масла. Въ такихъ случаяхъ можно пользоваться сокращеннымъ способомъ опредѣленія вязкости, состоящимъ въ томъ, что берутъ для опыта небольшое количество масла, напр, 45 куб. см. и опредѣляютъ время истечения 20 куб. см. Чтобы вычислить по этимъ даннымъ время истечения 200 куб. см., надо время истечения 20 куб. см. умножить на число 7,24. Понятно, что можно выбрать и другіе объемы для наполненія и опредѣленія времени истечения, но для этого надо предварительными сравнительными опытами установить тѣ множители, которые нужны для опредѣленія нормальнаго времени истечения 200 куб. см.

*) Величина этихъ множителей нѣсколько ниже Энглеровскаго числа 5; въ таблицахъ къ вискозиметру Энглера эти отклоненія приняты во вниманіе.

По Gans'у (Chem. Revue 1899, 221) эти коэффициенты для перечисленных равны:

при начальномъ наполненіи . . .	45	50	60	120	куб. см.
и количествѣ истеченія	25	40	50	100	„ „
для времени истеченія 200 куб. см.	5,55	3,62	2,79	1,65	

Если въ распоряженіи имѣется лишь очень незначительное количество масла (напр. около 10 куб. см.), то время его истеченія опредѣляютъ посредствомъ подходящей капиллярной трубки (см рис. 46. стр. 114), для которой опредѣлено время истеченія воды при 0°, и вычисляютъ изъ этого удѣльную вязкость масла, т. е. внутреннее треніе, отвесенное къ водѣ въ 0°, принятой за единицу. При помощи формулы, указанной Уббелде, которая устанавливаетъ соотношеніе между удѣльной вязкостью и степенью текучести по Энглеру, имѣется возможность вычислить градусы Энглера.

б) Измѣненія вязкости. Нѣкоторыя темныя масла, содержащія твердыя частицы парафина или смолы, показываютъ при комнатной температурѣ (20°C.), вслѣдствіе значительныхъ колебаній температуры передъ испытаніемъ, значительныя колебанія η , доходящія до 15%. Вслѣдствіе предварительнаго подогрѣва происходитъ пониженіе вязкости, а результатомъ сильнаго охлажденія является увеличеніе вязкости при 20°. Причину этихъ колебаній надо искать въ происходящемъ отъ подогрѣва плавленіи парафиновыхъ и смолистыхъ частицъ. При непродолжительномъ же охлажденіи до комнатной температуры происходитъ несовершенное выдѣленіе твердыхъ частичекъ, а также и медленное появленіе парафиновыхъ и смолистыхъ частицъ, выдѣлившихся при сильномъ охлажденіи. Эти колебанія имѣютъ связь съ коллоидальнымъ состояніемъ асфальтовыхъ растворовъ.

Нѣкоторыя масла уже въ тонкомъ слоѣ даютъ замѣтить присутствіе въ нихъ твердыхъ небольшихъ частицъ и потому можно впередъ предсказать возможность измѣненія вязкости при 20° въ размѣрѣ 7—8%. Въ такомъ случаѣ слѣдуетъ произвести еще одно испытаніе, помимо обычнаго, съ масломъ предварительно охлажденнымъ до—15° и затѣмъ съ масломъ, нагрѣтомъ въ теченіи 10 минутъ до 100°. Второй путь избираютъ только въ особыхъ случаяхъ, напр. когда найденныя величины близи къ заданной границѣ.

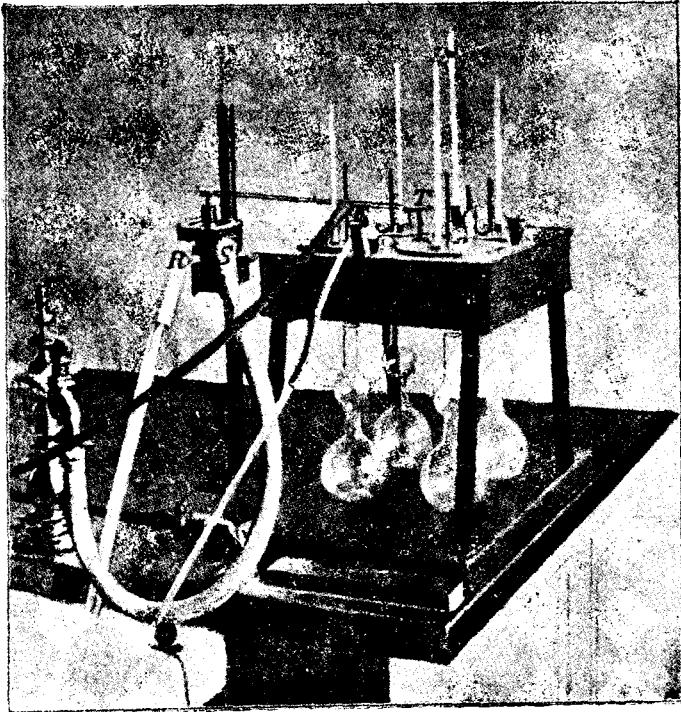
с) Цѣлесообразное устройство для производства опредѣленій вязкости.

Четверной аппаратъ. Для одновременнаго испытанія четырехъ маселъ служитъ вискозиметръ (расположеніе А. Мартенса), въ которомъ четы-

ре Энглеровских сосуда для истечения соединены въ одной водяной банѣ W (фиг. 38).

Температура бани удобно и легко регулируется посредствомъ вращенія колеса съ лопатками T, приводимаго въ движеніе турбинкой RS, приливаніемъ холодной воды черезъ E или подогрѣвомъ бани небольшой газовой горѣлкой.

Для опытовъ при 100° укрѣпляютъ на поверхности водяной бани трубку дефлегматора, оканчивающуюся почти остриемъ, самую баню наливаютъ водою не во всю ея высоту и поддерживаютъ кипѣніе, прибавляя, въ случаѣ надобности, въ воду нѣкоторое количество соли или глицерина.

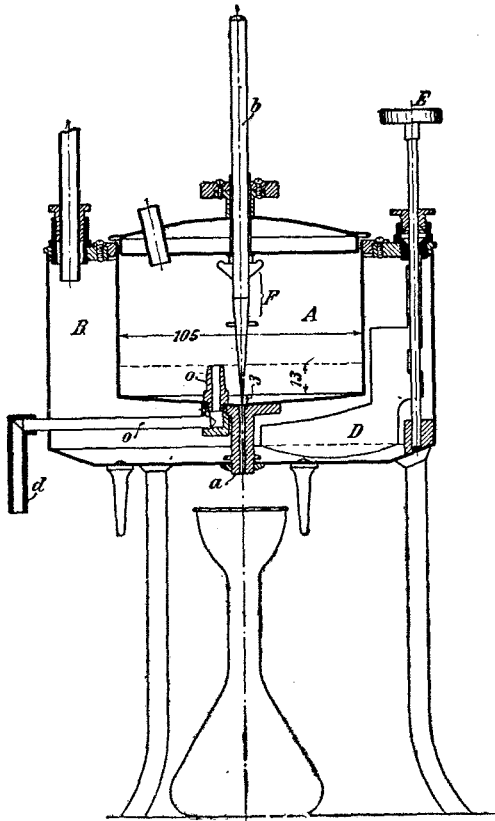


Фиг. 38.

Для центральной установки колбъ подъ отверстія для истечения въ доскѣ, служащей основаніемъ для всего аппарата, сдѣланы кругообразныя выемки.

Масла, которыя примѣняются при нормальныхъ температурахъ подшипниковъ, слѣдовательно веретенное, машинное и т. д., испытываются обыкновенно при 20° и 50°; при болѣе по-

дробномъ испытаніи они испытываются еще при 30 и 40°: цилиндрыя масла, примѣняемыя въ цилиндрахъ съ мокрымъ паромъ, испытываются при 100° С.



Фиг. 39.

d) Опредѣленіе вязкости при очень высокихъ температурахъ.

Цилиндрыя масла подвергаются въ машинахъ съ пертымъ паромъ нагрѣву до 300°, поэтому является надобность опредѣлять ихъ вязкость приблизительно при температурахъ близкихъ къ этой; при испытаніяхъ примѣняютъ температуры въ 180—250°. Такъ какъ, при этихъ высокихъ температурахъ, даже самыя густыя цилиндрыя масла, при испытаніи на обыкновенномъ аппаратѣ Энглера, не даютъ рѣзкихъ отличій, то

слѣдуетъ рекомендовать для этого испытанія примѣненіе аппарата, устроеннаго Уббелодомъ на подобіе вискозиметра для нефти (фиг. 39) съ узкимъ отверстіемъ. Крышка этого аппарата имѣетъ двойныя стѣнки, онъ снабженъ мѣшалкой, закрытой баней для нагрѣванія, и спаянъ твердымъ припоемъ. Жидкостью для нагрѣванія служитъ высококипящее минеральное масло.

Въ примѣнявшемся до сихъ поръ для опытовъ при высокихъ температурахъ вискозиметрѣ Энглера (фиг. 40) нагрѣваніе производилось при помощи кипящаго анилина (180°) или нитробензола (200°).

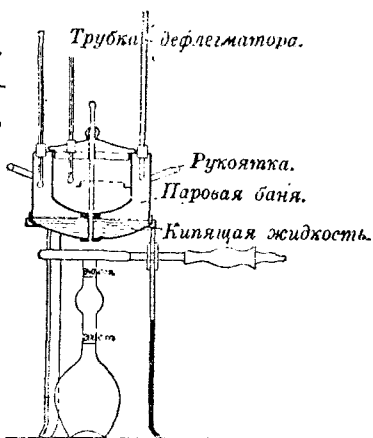
е) Нѣкоторые другіе вискозиметры.

1. Вискозиметръ Ламанскаго (сокращ. Л. Н.) Литература: Вишинъ и Зингеръ, *Ghem. Revue* 1897, S. 89 и 243. Вискозиметръ Л. Н. (фиг. 41) примѣняется въ Россіи параллельно съ Энглеровскимъ.

Внизу металлическаго сосуда для истеченія А помѣщена металлическая же трубка D, служащая трубочкой для истеченія; отверстіе этой трубки можетъ быть заткнуто металлическимъ стержнемъ M съ деревяннымъ остриемъ. Для нагрѣва служитъ водяная баня B, которая въ свою очередь нагрѣвается посредствомъ пара, получаемаго въ котелкѣ C. Для равномернаго распредѣленія температуры въ банѣ примѣняется мѣшалка K.

Послѣ наполненія сосуда А масломъ и достиженія имъ постоянной температуры, приподнимаютъ стержень и масло начинаетъ вытекать изъ отверстія E, при чемъ истеченіе его происходитъ подъ постояннымъ давленіемъ вслѣдствіе того, что въ масло погружена Мариотова трубка F длиною въ 10 мм. Диаметръ отверстія E долженъ быть таковъ, чтобы истеченіе 100 куб. см. дистиллированной воды при 50° и 200 мм. высоты давленія продолжалось около 60 секундъ (погрѣшн. ± 1). Длина трубочки для истеченія должна быть равна точно 10 мм.

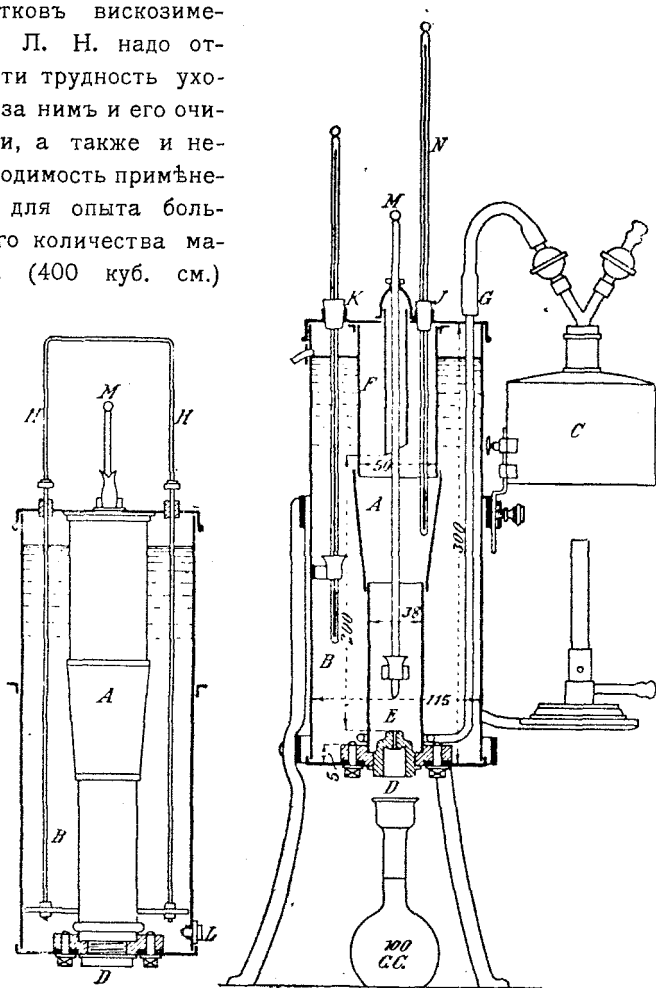
Опыты обыкновенно производятся при $+ 50^\circ$, за величину вязкости



Фиг. 46.

принимается отношеніе между временемъ истеченія 100 куб. см. масла къ таковому же 100 куб. см. воды при 50°.

Къ числу недостатковъ вискозиметра Л. Н. надо отнести трудность ухода за нимъ и его очистки, а также и необходимость примѣненія для опыта большаго количества масла (400 куб. см.)



Фиг. 41.

(относительно возможности сокращенія времени опыта смотри вышеприведенное примѣчаніе Энглера). Вслѣдствіе неизмѣнной высоты давленія имѣется возможность по времени истеченія любого меньшаго количества вычислить прямо время истеченія предписанныхъ 100 куб. см.

Отношение между величинами вязкостей по Л. Н. и Энглеру остается приблизительно постояннымъ. Для легкоподвижныхъ маселъ оно составляетъ

$$\frac{\text{вязкость Л. Н.}}{\text{вязк. Энглера}} \dots \dots \dots = 1,13—1,18,$$

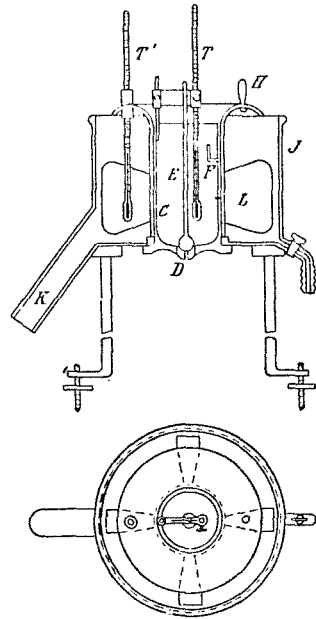
$$\text{а для болѣе вязкихъ машинныхъ и цилиндрическихъ маселъ оно} \dots \dots \dots = 1,20—1,26.$$

2. Вискозиметръ Редвуда (Redwood) занимаетъ въ Англіи приблизительно то же мѣсто, какое мѣсто имѣетъ вискозиметръ Энглера въ Германіи. Этотъ вискозиметръ состоитъ изъ мѣднаго, посеребренного сосуда для масла С. (фиг. 42), діаметромъ около $1\frac{7}{8}$ дюйма и высотой въ $3\frac{1}{2}$ дюйма. На днѣ этого цилиндра помѣщена агатовая трубочка для истечения, чашеобразное углубленіе которой можетъ быть закрыто стержнемъ Е. Температура жидкости поддерживается равномерной движеніемъ жидкости, что достигается вращеніемъ крыльце въ L посредствомъ рукоятки Н.

Производство опыта.

Внѣшній сосудъ J для температуръ до 95° —наполняется водой, а для высшихъ температуръ—подходящимъ минеральнымъ масломъ. Испытуемое масло фильтруется, высушивается, нагревается до надлежащей температуры и наливается въ сосудъ С до мѣтки F. Подъ отверстие для истечения ставится узкогорлая колбочка въ 50 куб. см., помѣщенная въ воду, имѣющую температуру масла. Послѣ этого приподнимаютъ стержень Е и замѣчаютъ время наполненія колбочки до мѣтки въ 50 куб. см.

f) Точное опредѣленіе абсолютнаго внутреннаго тренія и удѣльной вязкости. Выше было упомянуто, что вискозиметръ Энглера не даетъ возможности опредѣлить прямо не только абсолютное внутреннее треніе, но даже и удѣльной вязкости воды при 0° , принятой за единицу. Тѣмъ не менѣе Уббелюде удалось установить такую гидродина-



Фиг. 42.

мическую формулу, которая даетъ возможность на основаніи градусовъ Энглера вычислять удѣльныя вязкости. Эти вычисленія могутъ быть, однако, устранены примѣненіемъ таблицъ, прилагаемыхъ къ вискозиметрамъ Энглера.

Подъ абсолютнымъ внутреннимъ треніемъ надо подразумѣвать нѣкоторую силу μ , выраженную въ абсолютныхъ единицахъ, способную передвинуть слой жидкости съ поверхностью въ 1 кв. см. черезъ такой же слой, удаленный на 1 см. со скоростью 1 см. въ секунду. Для воды въ 0° величина $\mu=0,018086$. Обыкновенно вязкость воды принимаютъ за единицу и къ ней относятъ вязкости всѣхъ другихъ жидкостей; этотъ смыслъ придается въ слѣдующемъ изложеніи выраженію „удѣльная вязкость“.

1. Прямое опредѣленіе удѣльной вязкости.

Обыкновенно примѣняемый для этого методъ основанъ на опредѣленіи времени истеченія жидкости изъ капиллярной трубки. Въ основаніе вычисленій положена слѣдующая формула

$$\text{Poisseuille'a:} \quad \mu = \frac{\pi p r^4}{8 v l} t.$$

Въ этой формулѣ μ обозначаетъ внутреннее треніе, p —давленіе въ граммахъ на квадрат. сантиметръ, r —радіусъ капиллярной трубки, l —ея длину въ сантиметрахъ, v —вытекшій объемъ жидкости въ куб. см., t —время истеченія въ секундахъ.

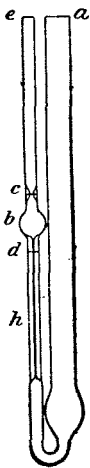
На фиг. 43 изображенъ тотъ видъ капилляры, который указанъ Оствальдомъ. Черезъ отверстіе a вводится взвѣшенное количество жидкости и при помощи воздушнаго давленія, производимаго на отверстіе a , продавливается по капиллярѣ b до мѣтки c . Наблюдается то время, которое нужно для того, чтобы объемъ жидкости, смѣщающійся между c и d , протекъ черезъ капилляру.

Аппаратъ калибруется посредствомъ воды; относительныя величины внутренняго тренія, отнесенныя къ водѣ (удѣльная вязкость), опредѣляются посредствомъ сравненія соотвѣтствующихъ временъ истеченій.

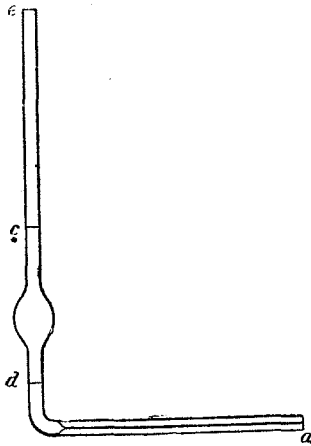
Аппаратъ Оствальда имѣетъ тотъ недостатокъ, что для его примѣненія долженъ быть опредѣленъ и введенъ въ вычисленіе удѣльный вѣсъ жидкости.

Для маселъ съ большимъ внутреннимъ треніемъ подобныя капилляры слишкомъ узки, такъ что время истеченія получаетъ

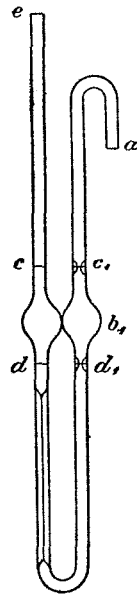
ся очень большое. J. Traube (Zeitschr d. Ver. deutsch. Ing. 1887, S. 251) применялъ поэтому рядъ капилляръ различного діаметра, изъ которыхъ капилляру съ наименьшимъ діаметромъ онъ калибровалъ водой, а остальные, въ зависимости отъ величины ихъ діаметра, калибровалъ все болѣе и болѣе вязкими маслами. Эти капилляры (фиг. 44) наполнялись масломъ путемъ всасыванія черезъ *a* до мѣтки *c*, затѣмъ отверстие *e* соединялось съ сосудомъ Мариотта, посредствомъ котораго производилось постоянное давленіе,



Фиг. 43.



Фиг. 44.



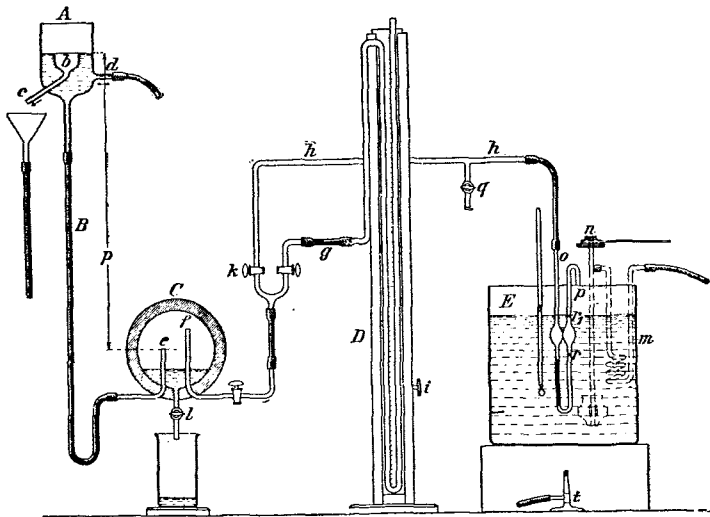
Фиг. 45.

равное высотѣ водяного столба въ 41 см., послѣ чего отмѣчалось время, потребное для истеченія объема масла, содержащагося между *c* и *d*. При этомъ, однако, не принималось въ соображеніе ни вліяніе удѣльнаго вѣса маселъ, ни количество масла, пристававшее къ стѣнкамъ шарообразной части трубки, что должно было быть очень различно и значительно при маслахъ различной вязкости.

Уббелюде применяетъ капилляры (фиг. 45), у которыхъ устранены недостатки прежнихъ аппаратовъ. Наполненіе производится черезъ *e* всасываніемъ у *a*, причѣмъ жидкость должна заполнить пространство между *c* и *d*₁. Затѣмъ опредѣляется время, необходимое для наполненія шара *b*₁ до мѣтки *c*₁, что происходитъ подъ постояннымъ давленіемъ воздуха, произво-

димымъ у *c*. Небольшая разница уровня cd_1 въ началѣ опыта уравнивается въ концѣ опыта величиною $c_1 d$, такъ что влияніе удѣльнаго вѣса устраняется.

Такъ какъ измѣряется время на наполненія b_1 , то всегда сравниваются одинаковые объемы, вслѣдствіе чего отпадаютъ и тѣ ошибки, которыя зависятъ отъ прилипанія жидкости къ стѣнкамъ шарика. При помощи такихъ капилляръ были опредѣлены удѣльныя вязкости очень большого количества маселъ, отнесенныя къ вязкости воды при 0°—какъ единицѣ. Это дало возможность вычислить удѣл. вязкости, исходя изъ градусовъ Энглера.



Фиг. 46.

Производство опыта къ фиг. 46.

1. Достиженіе постояннаго давленія.

Притокъ воды при d регулируется такимъ образомъ, что вода оставляетъ сосудъ А, производящій давленіе, въ видѣ струи умѣренной силы. При этомъ краны l и k должны быть закрыты. Давленіе, поддерживаемое въ воздушномъ резервуарѣ С, измѣряется манометромъ D, наполненнымъ водою.

Поднятіемъ или пониженіемъ сосуда А, производящаго давленіе, въ С устанавливается давленіе въ 600 мм. водяного столба.

2. Наполненіе капиллярной трубки масломъ.

Капиллярная трубка o наполняется испытуемымъ масломъ при погруженіи отверстия o въ это масло и всасываніи у r ; трубка наполняется масломъ до нижняго загиба.

3. Достиженіе постоянной температуры въ маслѣ или иначе въ капиллярной трубкѣ.

Водяная баня E нагрѣвается до температуры опыта посредствомъ горѣлки t, или же охлаждается до этой температуры холодильной трубкой m, при чемъ приводится въ дѣйствіе мѣшалка n.

Для нагрѣванія до температуры опыта наполненной капиллярной трубки, соединенной каучуковой трубкой съ воздушнымъ резервуаромъ C, требуется около 10 минутъ времени.

4. Наблюденіе времени протеканія масла.

Открывая кранъ k, при закрытомъ кранѣ q, устанавливають надъ масломъ давленіе въ 600 мм. водяного столба, при этомъ наблюдаютъ время, въ теченіе котораго масло поднимается въ капиллярной трубкѣ отъ мѣтки g до мѣтки g₁. Лишь только масло достигло мѣтки g₁—закрываютъ немедленно кранъ k и открываютъ q.

Время протеканія масла, раздѣленное на величину, полученную для воды при калибровкѣ капилляры, даетъ прямо удѣльную вязкость масла, отнесенную къ вязкости воды при 0°, принятой за единицу.

Примѣръ для вычисленія градусовъ Энглера.

При помощи нижеприведенной формулы дается возможность, пользуясь такимъ путемъ полученными точными величинами вязкости, вычислять какъ градусы Энглера, такъ и по градусамъ Энглера вычислять удѣльную вязкость. Для примѣра приведемъ здѣсь вычисленіе, произведенное при условіи калиброванія капилляры водою въ 0°, и при градусѣ Энглера больше десяти.

Температура опыта 20°.

Калибръ капилляры: 1,271 (отн. къ водѣ въ 0°).

Уд. вѣсъ масла при 20°: 0,9132.

Время протеканія масла: 2 мин. 15 сек. = 135 сек.

$$\eta_e = \frac{\text{Время протеканія въ сек.}}{\text{Калибръ капилляры} \times \text{уд. вѣсъ} \times 4,072} = \frac{135}{1,271 \times 0,9132 \times 4,072}$$

2. Вычисленіе удѣльной вязкости на основаніи градусовъ Энглера.

Градусы Энглера, при опредѣленіи которыхъ устанавливается также относительное время истеченія, по сравненію съ водою въ 20°, принятой за единицу, не могутъ быть непосредственно приравнены къ величинамъ удѣльной вязкости. Это понятно изъ того, что при истеченіи жидкостей изъ вискозиметра Энглера играетъ роль не только вязкость, но и ускореніе истеченія жидкостей и т. п. факторы, которые при различныхъ скоростяхъ истеченія бываютъ различны. (Слѣдовательно для воды совершенно иные, чѣмъ для разныхъ маселъ).

Отсюда слѣдуетъ, что время истечения, опредѣленное при помощи вискозиметра Энглера, не можетъ быть принято непосредственно за мѣру удѣльной вязкости.

Эти отклоненія отъ дѣйствительныхъ удѣльныхъ вязкостей доходятъ до 80⁰/о. Подобно тому какъ нельзя при физическихъ вычисленіяхъ вмѣсто удѣльнаго вѣса ставить градусы Боме, точно также при вычисленіи сопротивленія масла въ трубопроводѣ или сопротивленія отъ тренія масла въ подшипникѣ—нельзя вмѣсто удѣльной вязкости ставить градусы Энглера.

Опредѣленіе удѣльной вязкости непосредственно при помощи вышеописаннаго аппарата (фиг. 46) представляется для обыкновенныхъ надобностей слишкомъ затруднительнымъ. Поэтому Уббелоде установилъ формулу для перечисленія, такъ что съ ея помощью можно градусы Энглера перечислить съ достаточной точностью на величины удѣльныхъ вязкостей. Эта формула примѣняется въ томъ случаѣ, когда удѣльные вязкости опредѣлены сравнительно съ водой при 0⁰, принятой за единицу (какъ это вообще принято въ физикѣ), а градусы Энглера сравнительно съ водой въ 20⁰=1, что также общепринято.

$$x = s \left(4,072 \frac{fe}{fe} - \frac{3,514}{fe} \right) \dots \dots 1$$

Въ этой формулѣ x обозначаетъ удѣльную вязкость при какой бы то ни было температурѣ, отнесенную къ водѣ въ 0⁰=1; s —представляетъ удѣльный вѣсъ масла при температурѣ опыта; а fe —обозначаетъ градусъ масла Энглера.

Величины, получаемыя по этой формулѣ, объясняютъ поразительное утвержденіе, что вязкость бываетъ отъ 0,6 до 4,4 разъ больше, чѣмъ величина градуса Энглера.

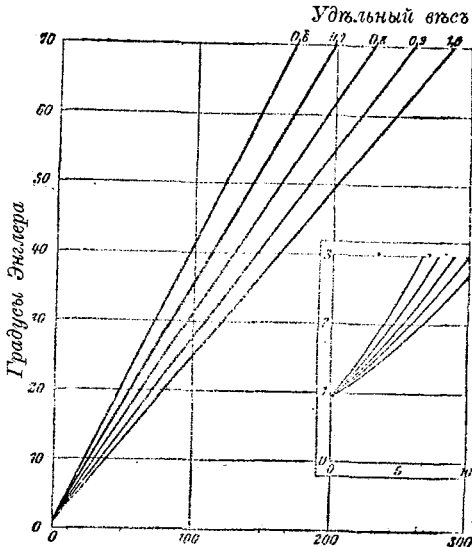
Такъ напр., если въ вышеприведенную формулу подставить величины, найденныя для воды въ 20⁰, то получается слѣдующее:

$$0,558 = 0,998324 \left(4,072 \cdot 1 - \frac{3,514}{1} \right)$$

Отсюда видно, что въ этомъ случаѣ отрицательная часть въ скобкахъ примѣрно въ шесть разъ больше всего выраженія. Отрицательная часть составляетъ выраженіе той работы, которая должна быть примѣнена для того, чтобы сообщить вытекающей водѣ скорость ея истечения ($\frac{1}{2} m v^2$). Въ Энглеровскомъ аппаратѣ эта работа воды, вслѣдствіе ея большой скорости истечения, почти въ 6 разъ превышаетъ ту работу, которая нужна для преодоленія вязкости.

Поэтому въ аппаратѣ Энглера скорость истечения воды почти въ 7 разъ больше той, которая соответствовала бы удѣльной вязкости.

При высокихъ градусахъ Энглера (когда fe становится больше) первая часть выражения въ скобкахъ возрастаетъ въ томъ же отношеніи, въ какомъ вторая уменьшается. При градусѣ Энглера, равномъ 5, отрицательная часть составляетъ только 5^0 , а при $fe=10$ равна лишь 1^0 отъ всей величины,



Удельная вязкость отнесенная къ водѣ при $0^0=1$

Фиг. 47.

такъ что, начиная съ этого момента, ею можно пренебречь*). Когда величина fe больше 10, тогда можно примѣнять упрощенную формулу

$$x = s \cdot 4,072 \cdot fe \dots \dots \dots 2),$$

которая и служить для вычислений. Такъ какъ всѣ времена истеченія отнесены къ слишкомъ большому значенію для воды, то и всѣ градусы Энглера для fe больше 10, примѣрно въ четыре раза меньше, чѣмъ слѣдуетъ, что и указывается второй формулой.

При диаграммѣ, изображенной на фиг. 47, представляющей зависимость, существующую между удѣльной вязкостью, градусами Энглера и уд. вѣсомъ масла, можно на основаніи непосредственно опредѣленныхъ градусовъ Энглера и уд. вѣсу масла найти соответствующую вязкость его. Имѣя въ виду небольшіе размѣры диаграммы, это можетъ быть достигнуто лишь съ малой точностью.

*) Эти соображенія объясняютъ установленный мной 22 года тому назадъ фактъ, что относительныя вязкости, опредѣленные по Энглеру и Траубе и отнесенныя къ вязкости сурфиннаго масла = 1, согласуются между собою довольно хорошо. Holde.

Вслѣдствіе особенной зависимости, существующей между первымъ и вторымъ членами формулы № 1 отъ величины f_e , отношеніе между обоими членами измѣняется все сильнѣе при приближеніи градуса Энглера къ 1. Въ виду этого при величинахъ f_e между 1 и 2 вліяніе очень небольшихъ погрѣшностей опыта таково, что нѣтъ возможности точно опредѣлить при помощи вискозиметра Энглера вязкость легкотекучихъ веществъ. Такъ, напр. нельзя точно опредѣлить этимъ аппаратомъ вязкость керосина или вязкость цилиндроваго масла при 200°. Поэтому для опредѣленія вязкостей подобныхъ веществъ и были устроены Уббелоде другіе вискозиметры, изображенные на фиг. 21 и 39. Эти аппараты снабжены болѣе узкой и длинной трубочкой для истеченія, другими условіями наполненія и т. п.; у этихъ аппаратовъ вышеприведенный отрицательный членъ формулы весьма малъ, даже при очень легко текучихъ жидкостяхъ, каковы напр. вода, керосинъ и т. п.

VII. Механическое испытаніе маселъ на машинахъ для опредѣленія степени ихъ вязкости.

На практикѣ непосредственное механическое испытаніе величины тренія того или другого масла зачастую производится при помощи простыхъ устройствъ, приспособленныхъ къ фабричнымъ надобностямъ. Эти устройства состоятъ изъ опытной цапфы съ подшипникомъ, термометра для измѣренія температуры и соотвѣтствующаго приспособленія для измѣренія той силы, которая приводитъ въ движеніе валъ. Если валъ приводится въ дѣйствіе электрическимъ приводомъ, то достаточно опредѣлить количество расходуемаго тока. Опредѣленіе величины силы служитъ масштабомъ для величины тренія въ смазанномъ опытномъ подшипникѣ, который въ своихъ существенныхъ чертахъ долженъ соотвѣтствовать подшипникамъ передаточныхъ трансмиссій или другимъ фабричнымъ подшипникамъ.

Для общихъ цѣлей примѣняются извѣстныя въ литературѣ машины для испытанія маселъ, которыя даютъ возможность прямо или косвенно опредѣлять коэффиціентъ тренія, т. е. то сопротивленіе, которое отнесено къ единицѣ давленія и скорости.

Коэффиціентъ тренія зависитъ отъ поверхностнаго давленія, отъ скорости вращенія вала, отъ температуры и толщины

слоя смазывающаго вещества, отъ матеріала, изъ котораго сдѣланы подшипникъ и цапфа, отъ ихъ поверхности и т. д.

Различныя машины для испытанія маселъ отличаются весьма значительно не только другъ отъ друга по принципамъ, положеннымъ въ основу ихъ конструкціи, но также и отъ разнообразно устроенныхъ рабочихъ машинъ практики. Поэтому коэффициенты тренія, опредѣленныя при помощи такихъ машинъ, не только несравнимы между собою, но не могутъ также быть примѣнены непосредственно къ какому либо практическому случаю. Они могутъ скорѣе всего имѣть значеніе для рабочихъ условій отдѣльной машины и въ такомъ случаѣ могутъ дать указанія на пригодныя сравненія и дать возможность общаго сужденія о вопросѣ сопротивленія тренія смазываемыхъ поверхностей.

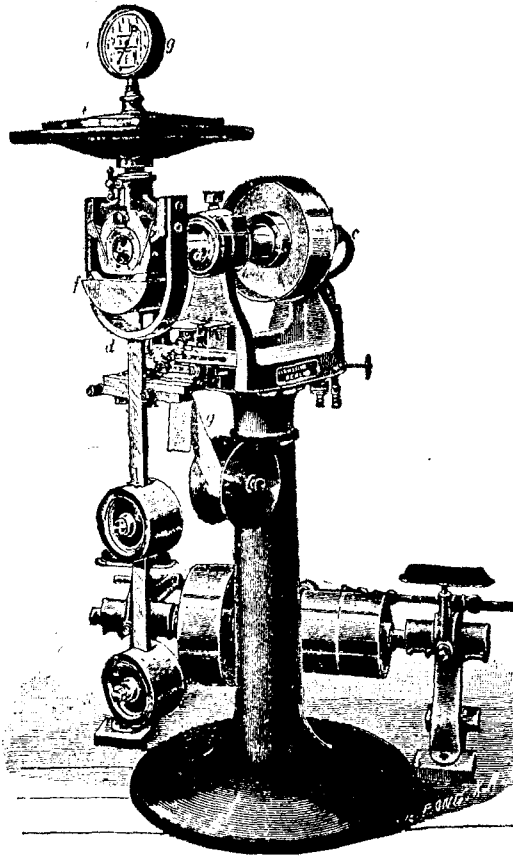
Для нѣкоторыхъ примѣненій, напр. для смазыванія цилиндровъ паровыхъ и газовыхъ двигателей, для турбинъ съ перегрѣтымъ паромъ и т. д., соответствующія условія не были до сихъ поръ осуществлены на извѣстнѣйшихъ машинахъ для испытанія маселъ.

При выборѣ маселъ для такихъ цѣлей и вообще въ тѣхъ случаяхъ, когда условія примѣненія не опредѣлены точно или указаны лишь въ общихъ чертахъ, слѣдуетъ придерживаться типическихъ сортовъ маселъ, такъ какъ они оправдали себя на практикѣ. Можно поступить также и иначе, т. е. производить на данныхъ машинахъ непосредственныя практическія опыты съ разными маслами, устанавливая одновременно и количество расходуемыхъ маселъ. Въ первомъ случаѣ испытанныя типы маселъ должны быть достаточно характеризованы химическими и физическими испытаніями.

Машина Мартенса, которая въ принципѣ устройства сходна съ машиной Thurston'a, строится въ маломъ размѣрѣ, приспособленномъ для надобностей практики (фиг. 48)*). При конструкціи этой машины приняты въ соображеніе тѣ наиболѣе часто встрѣчающіеся случаи, которые бывають при горизонтально расположенномъ валѣ у трансмиссій и другихъ подшипниковъ. Она даетъ возможность испытывать масла при переменныхъ скоростяхъ, давленіи и температурахъ. Подобная ма-

*) Эта машина можетъ быть выписана изъ Deutsche Waffen und Munitionsfabrik in Karlsruhe. Подробное описаніе помѣщено въ „Mitteilungen“ 1890, 1.

шина применяется въ Gross—Lichterfelde въ Королевскомъ Институтѣ для испытанія матеріаловъ.



Фиг. 48.

Существенными частями этой машины являются: валъ а, — цапфа для опытовъ в, которой сообщается посредствомъ ремennого привода скорость на окружности отъ 0,5—1,0 и 2 м. въ секунду; маятникообразное тѣло de, насаженное на цапфу и въ которомъ помѣщены вкладыши подшипника;—изъ приспособленія для водяного охлажденія, которымъ регулируется температура смазывающаго слоя, —и изъ записывающаго механизма, отмѣчающаго на полскѣ бумаги величины отклоненія маятника.

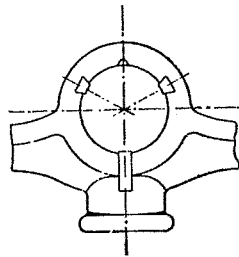
Для смазыванія служит неподвижная ванна для погруженія f , но вмѣсто нея могутъ быть примѣнены и другія смазывающія приспособленія. Валь просверленъ по всей его длинѣ и посредствомъ водоснабжающей трубки с цапфа b можетъ быть охлаждена или нагрѣта при помощи особаго приспособленія, вродѣ душа. Такимъ образомъ температура вкладышей можетъ быть доведена до опредѣленной величины, соответствующей скорости вращения и давленію.

Цапфа, служащая для опытовъ, имѣетъ діаметръ въ 100 мм. и длину въ 70 мм.; она изготовлена изъ вязкой плотной стали, должна имѣть совершенную круговую поверхность и обладать высокою степенью полировки.

Притирка вкладышей посредствомъ масла и муміи должна продолжаться до тѣхъ поръ, пока при извѣстномъ числѣ опытовъ съ сурьбнымъ масломъ не будетъ наблюдаться одинаковое число ударовъ маятника при равныхъ условіяхъ.

Кoeffиціентъ тренія измѣряется величиною отклоненія маятника d . Поверхностное давленіе, дѣйствующее на смазывающій слой, вызывается производителемъ давленія Napoli—e. Этотъ послѣдній ввинчивается въ тѣло головки и посредствомъ стержня давить на верхній вкладышъ. Посредствомъ головной пластины стержня и замыкающей каучуковой пластины давленіе передается водѣ, находящейся въ верхней части производителя давленія, а черезъ нее манометру g .

Чтобы давленіе на всѣ части вкладышей было возможно равномернымъ, примѣняются вкладыши не вполнѣ облегающія цапфу, а соприкасающіеся съ ней лишь тремя узкими выступами, которые распределены вдоль цапфы въ равныхъ разстояніяхъ другъ отъ друга (см. фиг. 49). Эти выступы сидятъ плотно въ чугунномъ тѣлѣ маятника, которое такъ тѣсно обхватываетъ цапфу, что между ними остается промежутокъ толщиной не болѣе, чѣмъ въ 0,5 мм. Это промежуточное пространство легко заполняется испытуемымъ масломъ, въ которое погружена нижняя часть вкладыша, такъ что смазываніе происходитъ очень обильное. Кромѣ такого рода подшипника примѣняются и другіе съ сплошными вкладышами. Сосудъ съ масломъ имѣетъ двойныя стѣнки и устроенъ такимъ образомъ, что черезъ промежутокъ между стѣнками можно пропускать по желанію холодную или горячую воду, а также и парь. Термометры, показывающіе отъ 0—120° и введенные въ нижнюю часть вкладыша, согнуты подъ прямымъ угломъ и укрѣплены въ литой части тѣла маятника. Мѣрою для величины тренія, а слѣдовательно и для коэффиціента тренія, служить автоматически зарегистрированное отклоненіе маятника.



Фиг. 49.

Въ Институтѣ для испытанія матеріаловъ опыты съ вышеописанной машиной производятся при примѣненіи слѣдующихъ степеней давленія и погрѣва:

прир = $\frac{Q}{3f}$ =	10	25	40	53	66	80	93	106	119	132	145	158	αt
и t 1,5 м.с.	22,0	22,8	23,5	24,1	25,4	27,0	29,4	33,0	38,5	45,0	52,0		
1,0 „	23,5	26,8	30,0	33,2	36,8	40,7	45,0	49,5	55,0	61,4	68,0	—	°C
2,0 „	31,0	34,5	38,0	41,7	45,3	48,6	54,5	59,5	65,5	72,0	79,0		

Въ этой таблицѣ Q есть общая нагрузка въ килограммахъ, а f —поверхность тренія одного изъ вкладышей, выраженная въ квадратныхъ сантиметрахъ. Послѣ достиженія машиной точной температуры опыта, ее оставляютъ работать еще въ теченіи около пяти минутъ. Въ теченіи этого времени отклоненіе маятника можетъ незначительно измѣниться, но для практическихъ цѣлей невозможно дожидаться наступленія совершенной равномѣрности, тѣмъ болѣе, что черезъ это не будутъ достигнуты существенно другіе результаты.

Поддержаніе поверхностей тренія въ нормальномъ состояніи проверяется отъ времени до времени такимъ образомъ, что на машинѣ испытывается свѣжее рафинированное сурьляное масло, которое сохраняется для этой цѣли въ тщательно закупоренномъ сосудѣ. Определенные на этой машинѣ коэффициенты тренія должны согласоваться другъ съ другомъ въ предѣлахъ 10% допустимыхъ погрѣшностей, если испытаніе производилось при одинаковыхъ условіяхъ опыта. Если это не имѣетъ мѣста, то приходится дать машинѣ приработаться при среднемъ давленіи ($p=50-70$ килогр.), въ теченіи иногда цѣлыхъ недѣль, до тѣхъ поръ, пока будетъ достигнуто прежнее нормальное положеніе.

Для испытанія маселъ было предложено еще много другихъ машинъ, но въ виду назначенія этой книги онѣ не могутъ быть здѣсь описаны. Слѣдуетъ упомянуть о машинѣ Dettmar'a (заводъ Lahmeyer & Co, Frankfurt a. M.; см. статью Н. Dettmar'a „Neue Versuche über Lagerreibung usw.“ въ Dinglers Polyt. Journal 1900, 88);—о машинѣ Feinkapff'a (Dingl. Polyt. Journal 1900, 608 и Z. d. Ver. d. Ing. 1901, 343); объ аппаратѣ Wilkens'a (Elektrotechn. Zeitschr. 1904, Heft 7) и о машинѣ Kirsch'-а изъ Вѣны.

VIII. Отношеніе маселъ къ холоду.

Если минеральныя масла приводятся въ сотрясеніе въ то время, когда они переходятъ изъ капельно-жидкаго состоянія въ мазеобразное твердое состояніе, то замерзаніе можетъ быть значительно замедлено разрушеніемъ парафиновыхъ или смолистыхъ сѣткообразныхъ выдѣленій. Поэтому охлажденіе минеральныхъ маселъ должно происходить безъ сотрясенія.

Масла слѣдуетъ охлаждать покрайней мѣрѣ въ теченіе

одного часа, такъ какъ твердыя парафинистыя частицы выдѣляются очень медленно, а масло лишь очень постепенно принимаетъ температуру окружающей среды. Если масло до его охлаждения будетъ подогрѣто, то можетъ случиться, что вслѣдствіе физическихъ перемѣщеній растворенныхъ веществъ, или же вслѣдствіе плавленія частичекъ парафина или смолы, граница замерзанія можетъ быть отодвинута. Такого рода измѣненія, которыя могутъ быть въ особенности обусловлены коллоидальной природой маселъ, могутъ наступить и въ томъ случаѣ, когда масло нагрѣто до комнатной температуры и затѣмъ неоднократно охлаждается до извѣстной температуры. Эти колебанія температуры, встрѣчающіеся какъ при перевозкѣ масла, такъ и при его храненіи, ведутъ къ тому, что нѣкоторыя масла, испытываемыя безъ предварительной подготовки, въ разное время даютъ очень значительныя отклоненія отъ границъ ихъ точекъ замерзанія (сравни табл. 15 и 16 на слѣдующей страницѣ).

Иногда случается, что свѣтлыя минеральныя масла остаются на холодѣ совершенно прозрачными, между тѣмъ какъ они уже застыли желатинообразно.

При изслѣдованіи маселъ обыкновенно требуется или установить въ какой степени масло остается жидкимъ (подвижнымъ) при извѣстной опредѣленной температурѣ (-5° или -15° и т. д.), или же при какой температурѣ въ немъ начинаютъ появляться первыя выдѣленія и, наконецъ, когда оно затвердѣваетъ мацеобразно. Такъ какъ для достиженія этихъ результатовъ, безъ предварительнаго приблизительнаго знанія предѣла замерзанія данного масла, необходимо было бы охлаждать масло до различныхъ градусовъ температуры, то производить сперва предварительное испытаніе (по фиг. 50). Для этого нѣкоторое количество масла помѣщается въ пробирку, которая затыкается пробкой, съ пропущеннымъ черезъ нее термометромъ; пробирка помѣщается въ смѣсь льда съ поваренной солью, отъ времени до времени наклоняется и затѣмъ быстро вынимается для изслѣдованія консистенціи масла.



Фиг. 50.

Для минеральныхъ маселъ пробы слѣдуетъ испытывать въ нагрѣтомъ и ненагрѣтомъ состояніяхъ. Въ первомъ случаѣ масло нагрѣвается предварительно въ теченіе 10 минутъ до 50° и затѣмъ охлаждается въ теченіе $\frac{1}{2}$ часа въ водяной банѣ до 20° . Охлажденіе же масла до требуемой температуры испытанія должно продолжаться не менѣе 1 часа.

Жирныя масла, если они не застываютъ еще до охлаждения, слѣдуетъ охлаждать въ теченіи 4—10 часовъ въ пробиркѣ—однѣй разъ при помѣшаніи, а другой разъ—въ покоѣ.

Таблица 15.

Переменные границы застывания светлых американских веретенных маселъ.

Обозначение масла	fe при		Уд. вѣсъ при 20°	t вспышки по Абелью-Пенскому °C	Содержание кислоты % SO ₂	Поднятие въ U-обр. трубкѣ въ 1 мин. въ миллиметр.					
	20°	50°				0°		-3°		-5°	
						Не подогре- тое масло	Подогрѣ- тое въ теченіи 10 м. до 50°	Не подогре- тое масло	Подогрѣ- тое въ теченіи 10 м. до 50°	Не подогре- тое масло	Подогрѣ- тое въ теченіи 10 м. до 50°
a	7,40	2,40	0,8598	194	Кисл. нѣтъ	—	—	20	0	0	0
b	7,70	2,46	0,8612	191	тоже	—	—	19	0	0	0
c	5,24	2,03	0,8809	162	тоже	10,5	6	0	0	—	—
						22 (спустя 2 дня)	3	—	—	—	—

Таблица 16.

Переменные границы застывания светлаго тяжелого русскаго минеральнаго машиннаго масла.

fe при		Уд. вѣсъ при 20°	t вспышки по аллар-Пенскаго °C	Содержание кислоты	Поднятие въ 6 мм. діам. U-обр. трубкѣ при давленіи въ 50 мм. водяного столба	Консистенція въ пробикѣ діам. въ 15 мм.
20°	50°					
31,2	5,5	0,9040	161	Кисл. нѣтъ	Неподогрѣтое масло —15°—12°—10°—7° 10—13 20 25 27	Неподогрѣтое масло —15°—12°—10° текуче текуче текуче
					Подогрѣто до 30° неизмѣнно	Подогрѣто до 50° и затѣмъ оставлено стоять 1 сутки въ комнатной температурѣ —15°—12°—10°
					Нагрѣто до 50° —15°—12°—10°—7° 0 4 10 20	всѣ пробы не текучи

Тоже самое надо дѣлать и при испытаніи смѣсей минеральныхъ маселъ съ жирными маслами.

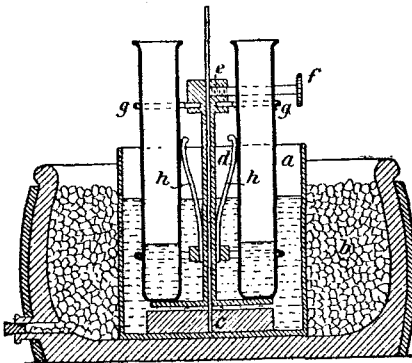
Чтобы охлажденіе маселъ производить въ теченіе достаточно длиннаго промежутка времени, масла помѣщаются въ охлаждающія соляныя смѣси, составленныя такъ, что при ихъ помощи поддерживается неизмѣнно извѣстная температура холода (см. слѣдующій обзоръ смѣсей). Растворы сперва охлаждаются смѣсью, составленною изъ примѣрно 1 части поваренной соли и 2 част. мелкоиздробленнаго льда или снѣга, и затѣмъ доводится до медленнаго замерзанія.

Въ 100 част. водн.	0°	-- 3°	-- 4°
	Ледь	13 ч. калиевой селитры	13 ч. калиевой селитры 2 ч. поварен. соли.
	-- 5°	-- 8,7°	-- 10°
	13 ч. калиев. селитры 3,3 ч. повар. соли	35,8 ч. хлорист. барія	22,5 ч. хлорист. калия.
	-- 14	-- 15 до -- 15,4	
	20 ч. хлор. аммонія.	25 ч. хлор. аммонія.	

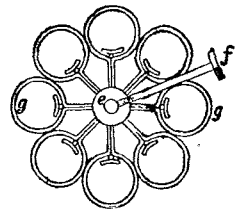
Опыты производятся слѣдующимъ образомъ:

а) Способъ съ простыми пробирками. При пользованіи этимъ способомъ, достаточнымъ для многихъ практическихъ цѣлей, можно наблюдать только слѣдующее: остается ли масло при температурѣ опыта капельножидкимъ или же оно застываетъ мазе или сало образно. (Приспособленія для опыта,

см. на фиг. 51 и 52, придуманы Hofmeister'омъ и описаны въ Mitteilungen 1889, S. 24).



Фиг. 51.



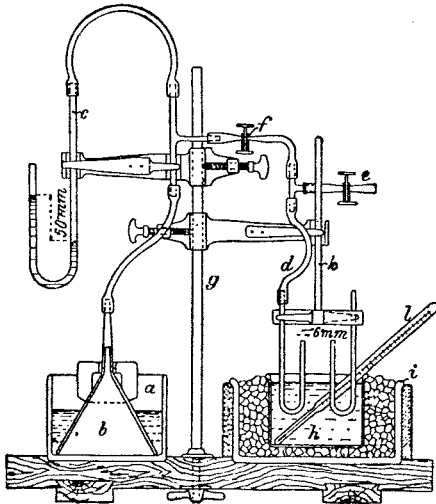
Фиг. 52.

Растворъ солей помѣщается въ эмалированный сосудъ *a*, охлаждающая смѣсь изъ льда и соли находится въ глиняной чашкѣ *b*, которая обмотана войлокомъ. Пробирки наполняются масломъ до высоты въ 3 см. и устанавливаются въ стойкѣ *defg* (фиг. 52). Послѣ часового охлажденія пробѣ—наблю-

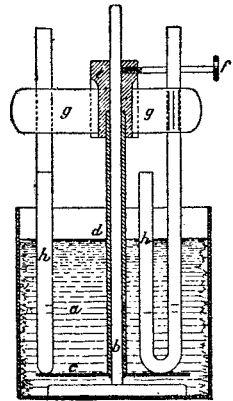
даютъ консистенцію находящагося въ нихъ масла. Масло признается твердо или слабо застывшимъ смотря по тому подымается или нѣтъ пробирка при помощи введенной въ масло стеклинной палочки *). Черезчуръ сильное охлажденіе замерзающихъ соляныхъ растворовъ, которые могутъ быть сравнимы съ замерзающей водой или съ тающимъ льдомъ, можетъ быть устранено откалываніемъ замерзшихъ частей отъ стѣнокъ сосуда и выниманіемъ по временамъ всего сосуда *a* изъ охлаждающей смѣси чашки *b*.

Для достиженія очень низкихъ температуръ во внутренней и вѣншней сосуда наливаютъ спиртъ и охлаждаютъ его посредствомъ твердой углекислоты.

б) Для численнаго сравненія текучести масла на холодѣ примѣняютъ аппаратъ, изображенный на фиг. 53—58. На фиг. 53 видно расположеніе аппарата, принятое Прусскимъ желѣзнодорожнымъ управленіемъ для испытанія минеральныхъ маселъ сообразно съ условіями поставки.



Фиг. 53.



Фиг. 54.

1.—Масло, хорошо взболтанное въ склянкѣ, профильтровывается для удаленія изъ него механическихъ загрязненій черезъ сито съ отверстіями въ $\frac{1}{3}$ м. м. Чтобы привнать во вниманіе то вліяніе, которое оказываетъ на температуру замерзанія предварительный подогревъ, примѣняютъ для испытанія двѣ пробы неподогрѣтыя, а другія двѣ подогреваютъ въ теченіи 10 минутъ въ водяной банѣ при 50° Ц. При болѣе строгихъ требованіяхъ въ томъ случаѣ, когда неподогрѣтыя пробы достигли предписанной точки замерзанія, примѣняютъ, какъ указано выше, еще одну пробу, которую сперва подогреваютъ, затѣмъ даютъ охладиться въ теченіи одного часа при температурѣ испытанія

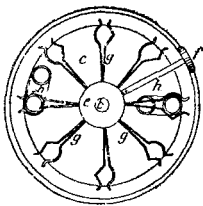
*) Подробности относительно подогреванія пробъ до опытовъ смотри ниже въ в. 1.

или при -25° , послѣ чего даютъ этой пробѣ опять нагрѣться до комнатной температуры. Нагрѣваніе пробы производится, какъ и при болѣе простомъ способѣ испытанія на замерзаніе (стр. 123), въ той же изогнутой пробирной трубочкѣ, въ которой производится конечное охлажденіе (фиг. 56).

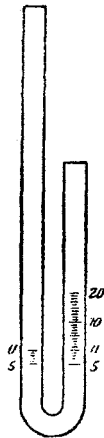
2.—U—образныя трубки наполняются маслами до полевой мѣтки (0) посредствомъ небольшихъ пипетокъ, снабженныхъ резиновыми шариками (фиг. 57). Внутренній діаметръ трубокъ, даже въ мѣстахъ ихъ сгиба, не долженъ отклоняться больше чѣмъ на $\pm 0,3$ мм. отъ предписаннаго размѣра въ 6 мм.; этотъ діаметръ опредѣляется маленькими стальными шариками (отъ шариковыхъ подшипниковъ).

3.—(фиг. 58). Опрокинутая воронка а, отягченная грузомъ с, помещается въ наполненный водой сосудъ b, одна изъ отвѣтвляющихся отъ этой воронки резиновыхъ трубокъ соединена съ водянымъ манометромъ n, а на другую насаженъ зажимъ k. Вслѣдствіе этого въ воронкѣ, въ сообщающемся съ нимъ воздушномъ пространствѣ, въ соединительныхъ стеклянныхъ и резиновыхъ трубкахъ, устанавливается извѣстное давленіе, измѣряемое манометромъ и соответствующее разницѣ уровней воды въ воронкѣ и въ ея. Величина давленія устанавливается точно въ 50 мм. водяного столба, что достигается тѣмъ, что въ сосудъ b приливается вода или приоткрывается зажимъ k, при чемъ зажимъ l остается открытымъ.

4.—Длинные концы U—образныхъ трубокъ, погруженныхъ еще въ охлаждающую ванну, соединяются съ производителемъ давленія посредствомъ резиновыхъ трубокъ и десятипроходнаго крана е; чтобы устранить сжатіе



Фиг. 55.



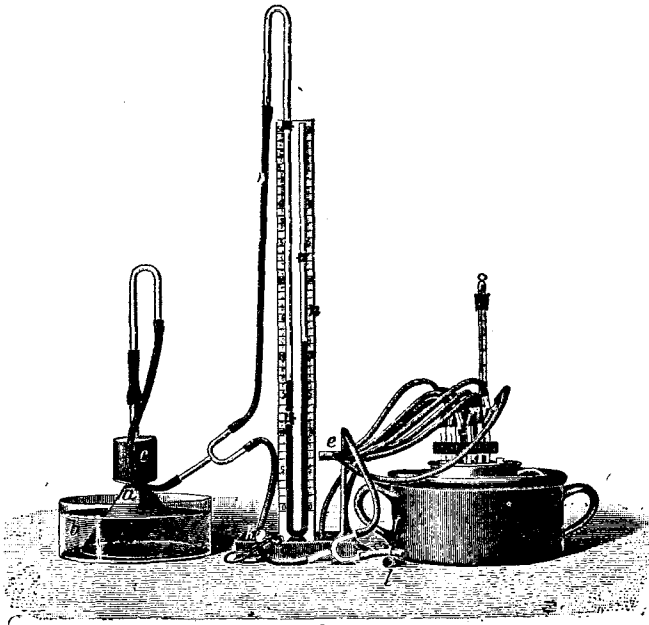
Фиг. 56.



Фиг. 57.

воздуха, которое можетъ возникнуть при насаживаніи трубокъ, открываютъ сперва зажимъ l, надѣтый на одну изъ вѣтокъ стеклянной вилки. Послѣ этого, приоткрывши зажимъ k, даютъ давленію воздействовать на масла въ теченіе 1 минуты. По закрытіи зажима k, открываютъ зажимъ l, черезъ что устанавливается вновь обыкновенное атмосферное давленіе. Величина поднятія масла въ короткомъ концѣ U—образной трубки соответствуетъ степени текучести испытываемаго масла; высота поднятія масла можетъ быть опредѣлена и послѣ пониженія уровня масла, такъ какъ она видна вслѣдствіе смачиванія стѣнокъ трубки масломъ при его поднятій подъ вліяніемъ вышеупомянутаго давленія воздуха.

Присутствіе въ маслѣ воды не влечетъ за собой болѣе скорого застыванія масла вслѣдствіе того, что примѣсь воды къ масламъ, замерзающимъ ниже 0° , способствуетъ возникновенію состояній переохлажденія. Мало того, наблюдались даже неоднократно такіе случаи, когда примѣсь воды понижала температуру замерзанія.



Фиг. 58.

ІХ. Испаряемость и воспламененіе.

Минеральныя смазочныя масла, т. е. высококипящіе продукты перегонки сырой нефти, а также и остатки этой перегонки, должны испаряться только при сильномъ нагрѣвѣ. Прежде сравнительной мѣрой испаряемости маселъ принимали сравнительно легко опредѣляемую температуру вспышки. Смотря по цѣли испытанія для ея опредѣленія примѣняютъ открытые или закрытые аппараты.

Температура вспышки даетъ возможность сдѣлать точный выводъ только тогда, когда она превосходитъ наименьшій опре-

дѣленный предѣлъ. Въ сомнительныхъ случаяхъ надо для опредѣленія присутствія керосина или бензино-образныхъ маселъ прибѣгать къ пробной перегонкѣ, или же при ихъ отсутствіи произвести опредѣленіе испаряемости въ открытомъ сосудѣ съ опредѣленіемъ количества испарившагося вещества*). Опредѣленія испаряемости производятся на практики обыкновенно только для маселъ, предназначенныхъ для смазки паровыхъ цилиндровъ, машинъ съ перегрѣтымъ паромъ и паровыхъ трубинъ (см. также масла для трансформаторовъ стр. 73).

Для характеристики испоряемости, помимо опредѣленія температуры вспышки, опредѣляютъ еще температуру воспламененія, т. е. ту температуру при которой масло загорается и продолжаетъ горѣть въ томъ случаѣ, когда къ его поверхности приближаютъ небольшое пламя. Нѣкоторые авторы считаютъ это послѣднее опредѣленіе болѣе рѣзкимъ мѣриломъ испаряемости смазочныхъ маселъ, чѣмъ опредѣленіе температуры ихъ вспышки.

а) Испаряемость. Для точнаго опредѣленія количества испарившагося масла при извѣстной данной температурѣ примѣняется приборъ, придуманный Гольде**), и изображенный на фиг. 59. Этотъ аппаратъ служитъ для опредѣленія количества испарившагося масла при нагрѣваніи въ теченіе нѣсколькихъ часовъ при какой нибудь постоянной температурѣ, напр. въ 100^o, 170^o, 190^o или 310^o.

Въ аппаратѣ, изображенномъ на фиг. 59, примѣняется сосудъ для масла изъ прибора Пенскаго для опредѣленія температуры вспышки***). Въ паро-

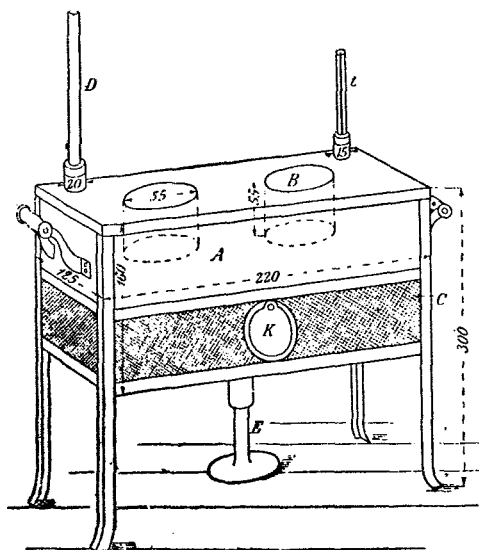
*) Установленіе минимальнаго предѣла температуры вспышки очень желательно для желѣзнодорожныхъ маселъ, машинныхъ, цилиндрическихъ и т. д. въ виду того чтобы смазочныя масла можно было легко и простымъ образомъ признавать безопасными въ пожарномъ отношеніи и не содержащими въ себѣ примѣси легколетучихъ маселъ. Кромѣ того вспышка можетъ служить признакомъ принадлежности масла къ тому или другому сорту, такъ какъ вспышка до извѣстной степени зависитъ отъ существенныхъ свойствъ масла. Для различныхъ сортовъ маселъ высота предѣльной температуры вспышки должна быть установлена сообразно съ особыми требованіями производствъ и примѣненія маселъ (см. постановленія германскаго союза).

**) Этотъ аппаратъ изготовляется фирмой Paul Altmann, Berlin NW, Luisenstrasse.

***) L. Eger (личное сообщеніе) рекомендуетъ вмѣсто тяжелаго латуннаго тигля Пенскаго употреблять болѣе легкія фарфоровыя тигли такого же размѣра, которые внутри до высоты наполненія ихъ масломъ не покрыты глазурю. Это отсутствіе глазури должно содѣйствовать точности взвѣшиванія и устранять восплазаніе масла въ тиглѣ.

вой камерѣ А, приводятся въ кипѣніе, посредствомъ горѣлки Е, смотря по желаемой температурѣ опыта, различныя вещества, какъ напр.—водный растворъ поваренной соли, толуоль (Кр.=111°), нитробензолъ (Кр.=209°) или антраценъ (Кр.=351°). Для сжиженія паровъ служитъ водяной холодильникъ или паровая дефлегматорная трубка Д, діаметромъ внутри въ 1 см. и 1,5 метра длиною. Въ угловой втулкѣ помѣщенъ термометръ t.

Предохранительная проволоочная сѣтка С почти совершенно устраняетъ возможность воспламененія паровъ; въ эту сѣтку, черезъ небольшое отверстіе, вводится конецъ горѣлки. При открываніи заслонки К горѣлка можетъ быть зажжена.



Фиг. 59.

Для передачи тепла сосудамъ съ масломъ примѣняютъ (для опытовъ при 100°) глицеринъ, а для опытовъ при 200° и 300° употребляютъ цилиндричныя масла съ высокой температурой вспышки (fr больше 300° по аппарату Пенскаго). Испытуемое масло наливается въ тигель аппарата Пенскаго до мѣтки, т. е. до высоты слоя въ 3,5 см. Вслѣдствіе лучеиспусканія масло, налитое въ тигель не нагревается до температуры паровой ванны. Въ кипящемъ растворѣ поваренной соли (температура кипѣнія около 107°) масло въ тиглѣ нагрѣлось почти до 100°, — въ парахъ нитробензола — только до 193—195°, въ парахъ антрацена до 305—310°. Температура нагреванія измѣряется въ каждой изъ масляныхъ пробъ. По окончаніи опыта тигель охлаждается въ водѣ и затѣмъ, послѣ окончательнаго охлажденія въ эксикаторѣ, взвѣшивается съ содержимымъ въ немъ масломъ.

Количества испарившагося минеральнаго масла и т. п., опредѣленныя посредствомъ описаннаго аппарата, приведены для температуры въ 100° въ табл. 19. При этомъ надо замѣтить, что болѣе легкія минеральныя масла

(fe—3,9—5,6 и fr 140—157) показали и болѣе значительную испаряемость при постоянномъ нагрѣвѣ до 100°, а именно 1,1 и 0,4%; масла изъ буроугольной смолы показали 5 и 1,2% испаряемости.

Цилиндровыя масла съ fr 250—300° показывали послѣ двухчасового нагрѣванія при 300° въ большинствѣ случаевъ только 0,03—0,10, рѣдко до 0,15% испаряемости, при 300°—0,2—1,2, рѣдко до 2,3%, при 350°—8—15%. Въ послѣднее время Schreiber примѣняетъ для опредѣленія количества испаряемаго масла и образованія остатка при высокихъ температурахъ плоскія чашки діаметромъ въ 80—85 мм. и высотой въ 20 мм. Онѣ нагрѣваются масла (10 гр.) въ закрытомъ, съ двойными стѣнками, сушильномъ шкафѣ, который нагрѣвается посредствомъ кипящей, жидкости, напр. нитробензоломъ; черезъ это устройство Schreiber достигаетъ того, что пробы нагрѣваются со всѣхъ сторонъ и равномерно, а испареніе происходитъ съ большой поверхности.

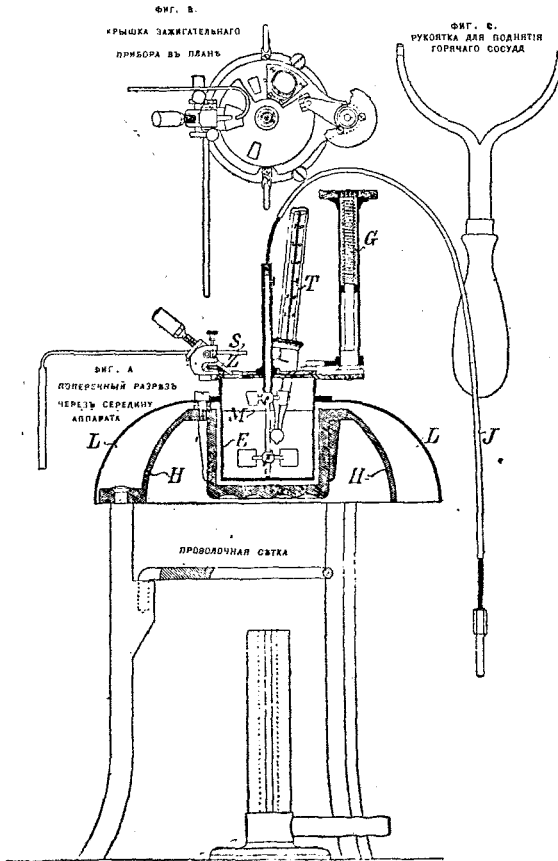
в) Опредѣленіе температуры вспышки 1.—Аппаратъ Пенскаго—Мартенса *) (поперечный размѣръ см. на фиг. 60а, крышка изображена на фиг. 60b) вслѣдствіе примѣненнаго въ немъ способа нагрѣва, движенія запальнаго пламени и наблюденія вспышки, даетъ возможность работать съ увѣренностью въ противоположность работѣ съ открытыми аппаратами, у которыхъ накопленіе паровъ надъ поверхностью, масла очень легко нарушается въ помѣщеніи не свободномъ отъ тяги воздуха. Кромѣ того одно изъ преимуществъ аппарата Пенскаго—Мартенса состоитъ въ томъ, что результаты съ нимъ полученные можно сравнивать съ таковыми же, полученными для маселъ съ низкой температурой вспышки при помощи аппарата Абея. Въ отдѣльныхъ случаяхъ этотъ аппаратъ отличается очень большой чувствительностью. Это происходитъ отъ того, что очень незначительныя количества легко улетучивающихся паровъ, которые въ открытомъ тиглѣ исчезаютъ безпрепятственно и незамѣченными, сильно понижаютъ температуру вспышки въ аппаратѣ Пенскаго—Мартенса.

Испытуемое масло наливается въ сосудъ Е до мѣтки М, установленной на высотѣ 34 мм., и подогревается при помощи тройной горѣлки. Сосудъ Е помѣщается въ желѣзномъ корпусѣ Н, при чемъ отдѣленъ отъ него слоемъ воздуха; для защиты отъ сильной потери тепла корпусъ Н снабженъ латунной крышкой L **) Когда температура поднимется до 100°, тогда начинаютъ приводить въ движеніе рукою мѣшалку F. Послѣ достиженія 120°—вращеніемъ рукоятки G, заводится механизмъ, приводящій въ движеніе запальное пламя Z, которое питается газомъ или сурьбиннымъ масломъ; сначала механизмъ заводится при поднятіи температуры на каждыя 2°, когда же вели-

*) Изготовитель Sommer & Runge, Berlin W. Friedenau, Benningenstr. 23.

**) Для болѣе удобнаго обращенія съ аппаратомъ оказалось целесообразнымъ покрывать латунный кожухъ слоемъ азбеста.

чина запального пламени, при его погруженіи внутрь сосуда Е, начнетъ увеличиваться, тогда заводъ производить черезъ каждый градусъ, пока не произойдетъ явственное воспламененіе паровъ при погруженіи запального пламени въ паровое пространство сосуда Е. При этомъ надо принимать въ соображеніе



Фиг. 60.

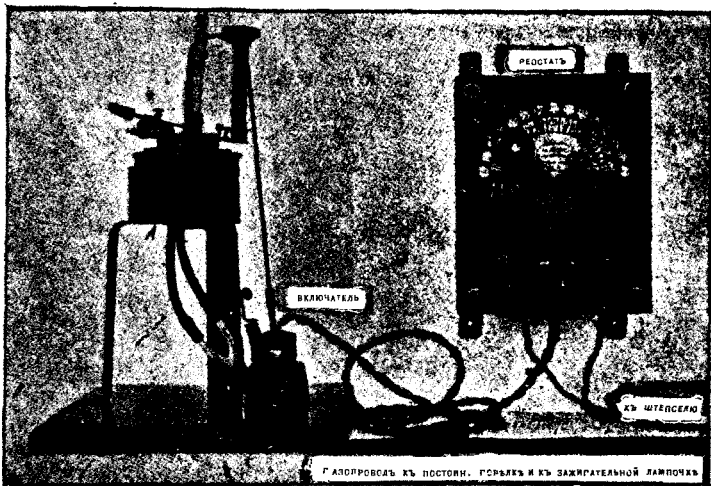
погрѣнности термометра. Иногда вслѣдъ за воспламененіемъ паровъ слѣдуетъ совершенное потуханіе запального пламени. При повторномъ погруженіи опять зажженаго пламени вспышка можетъ и не повт.ряться, такъ какъ только при дальнѣйшемъ подогрѣвѣ могутъ накопиться вновь воспламеняющіеся пары. Для производства наблюденій выбираютъ цѣлесообразно помѣщеніе съ умѣреннымъ освѣщеніемъ.

Быстрога повышенія температуры, при тщательномъ перемѣшиваніи масла, до нагрѣва до 120° можетъ достигать 6—10⁰ въ минуту; когда темпе-

ратура будетъ примѣрно на 20° ниже предполагаемой температуры вспышки, тогда повышеніе въ минуту не должно быть больше $4-6^{\circ}$. При соблюденіи этихъ условий, избѣгается излишняя продолжительность опыта и перегрѣвъ масла.

Если температура вспышки данного масла окажется ниже 120° , что бываетъ очень рѣдко у смазочныхъ маселъ, то слѣдуетъ начать перемѣшиваніе масла уже при 80° , а погруженіе зажигательнаго пламени должно начаться при 100° и продолжаться при непрерывномъ дѣйствіи мѣшательнаго механизма. Потуханіе зажигательнаго пламени устраняется присутствіемъ на этотъ случай пламени S.

Разница между наблюденными температурами вспышекъ при повторныхъ опытахъ не должна вообще превышать 3° ; обыкновенно эти отклоненія колеблются между 0 и 2° . Обыкновенно вслѣдствіе этого для полученія средняго вывода довольствуются двумя повторными опытами; только въ сомнительныхъ случаяхъ находятъ нужнымъ производить третій или четвертый опытъ.



Фиг. 61.

Эти разницы могутъ получаться значительно большими при повторныхъ опытахъ со смѣсями съ большимъ количествомъ жирнаго масла или же при опытахъ съ чистыми жирными маслами; это происходитъ отъ того, что жиры при нагрѣваніи разлагаются неравномѣрно и при отдѣльныхъ опытахъ развиваютъ различныя количества горючихъ газовъ.

Масло, употребленное разъ для опыта, уже не вполнѣ пригодно для опыта повторнаго, такъ какъ при этомъ температура вспышки можетъ повыситься отъ предыдущей потери газовъ.

При испытаніи термометровъ, принадлежащихъ къ аппарату, надо наблюдать за тѣмъ, чтобы они были погружены въ испытательную ванну до втулки. Погрѣшности, найденныя при этихъ условіяхъ, устраняютъ вполнѣ вслѣдствіе необходимости вычисленія поправки на выдающуюся часть нити термометра. Цѣлесообразно примѣнять тѣже термометры при опытахъ въ открытомъ тиглѣ,

что дает возможность всегда производить отсчет исправленной температуры вспышки.

Масла, содержащая воду, можно испытывать на аппаратъ Пенскаго—Мартенса только въ томъ случаѣ, когда при испытаніи запальное пламя не потушается очень часто; въ противномъ случаѣ масло необходимо до опыта обезводитъ посредствомъ хлористаго кальция и затѣмъ профильтровать.

На фиг. 61 изображенъ хорошо работающій аппаратъ Пенскаго—Мартенса, нагреваемый при помощи электрическаго тока. Тигель, наполненный масломъ, помѣщенъ въ нагревательномъ сосудѣ А, который содержитъ въ себѣ шамотное кольцо, нагреваемое кускомъ листовой платины, а также слюду и жидкое стекло, какъ склеивающее вещество; этотъ сосудъ снаружи прикрытъ кожухомъ изъ листового желѣза. Для регулировки температуры примѣняется сопротивление. При испытаніи смазочныхъ машинныхъ маселъ, имѣющихъ вспышку ниже 200° , примѣняютъ токъ силою въ 1,5 ампера, а для цилиндрическихъ маселъ, со вспышкой до 320° , поддерживаютъ токъ въ 1,7 ампера. Опрежденіе вспышки можетъ быть произведено въ теченіе 20—30 минутъ.

2.—Опрежденіе вспышки въ аппаратѣ Абе-ля—Пенскаго. Если въ этомъ аппаратѣ приходится подвергать испытанію смазочное масло, сдобренное керосиномъ и потому имѣющее вспышку ниже 50° , то при этомъ не принимается во вниманіе высота барометрическаго давленія.

3.—Опрежденіе вспышки въ открытомъ тиглѣ. Этотъ способъ примыкаетъ къ прежнимъ и въ послѣднее время примѣняется главнымъ образомъ въ улучшенной формѣ, приданной ему Маркуссономъ.

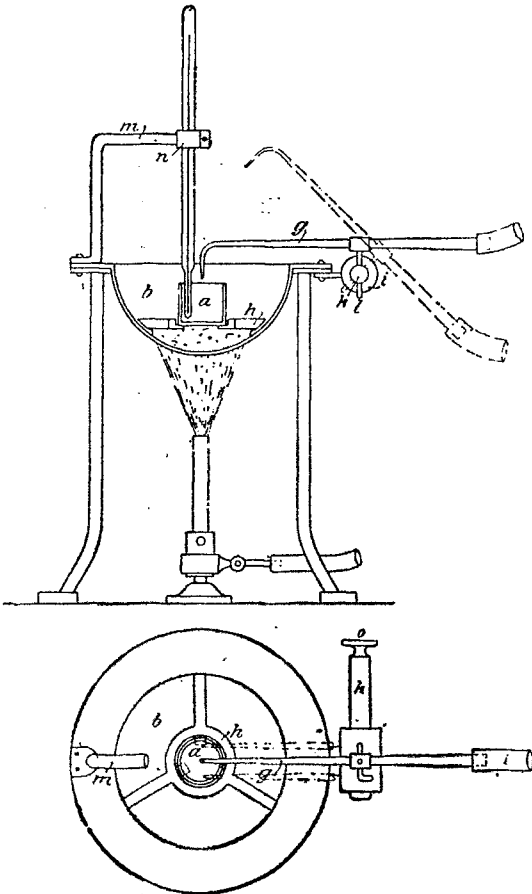
Такихъ аппаратовъ существуетъ два; одинъ изъ нихъ *a* примѣняется для испытанія маселъ для смазыванія желѣзнодорожныхъ вагоновъ; другой *b* употребляется въ случаѣ испытанія маселъ съ болѣе высокой точкой вспышки (масла машинное, цилиндрическое и др.).

а) Аппаратъ для определенія точки вспышки маселъ для желѣзнодорожныхъ вагоновъ (фиг. 62).

Берутъ фарфоровый тигель діаметромъ и высотой въ 4 см; масло наливается въ тигель до высоты 3 см.; тигель устанавливается въ подставку *h* и нагревается при помощи находящагося подъ ней слоя песка высотой въ 1,5 см. Сбоку у края чашки укрѣплена короткая трубка *i*, и въ ней точно пригнанъ болтикъ *k*. По длинѣ этой трубки, сверху и внизу ея, имѣется прорѣзъ длиной въ 3 см.; въ немъ вращается штифтъ *l*, соединенный внизу съ болтикомъ *k*, а сверху съ зажигательной трубкой *g*. У лѣваго конца прорѣзъ имѣетъ прямоугольный загибъ, черезъ что дѣлается возможнымъ принятіе зажигательной трубкой положенія покоя, обозначеннаго пунктирными линиями. На правомъ концѣ болтъ *k* снабженъ деревянной рукояткой *o* для его вращенія.

Зажигательная трубка установлена такимъ образомъ, что ея конецъ, при горизонтальномъ положеніи трубки, находится отъ края тигля на разстоя-

ні 2 мм. При нагрѣваніи до примѣрно 153° (средняя точка вспышки большинства вагонныхъ маселъ) уровеньъ масла въ тиглѣ поднимается на (около) 4 мм., такъ что при приближеніи температуры къ точкѣ вспышки этотъ уровеньъ отстоитъ отъ края тигля не на 10 мм., а всего только на (около) 6 мм. Такъ какъ длина пламени равна 10 мм., то теоретически „конецъ зажигательной трубки“ долженъ былъ-бы отстоять отъ края тигля на 6,5 мм. въ



Фиг. 62.

томъ случаѣ, когда по предписанію „острие пламени“ должно быть приближено къ уровню масла на 2—3 мм. Изъ опыта однако извѣстно, что кончикъ пламени, при приближеніи къ горячей поверхности масла, отклоняется въ сторону поднимающимися вверхъ парами масла, вслѣдствіе чего острие зажигательной трубки можетъ отстоять отъ края тигля на 2 мм.

Чтобы задержать лучистую теплоту горѣлки и легче регулировать нагрѣваніе, рекомендуется большую часть треножника обложить азбестовымъ картономъ. По достиженіи 100° нагрѣваніе надо производить медленно. За 15° до предполагаемой точки вспышки повышеніе температуры въ 1 минуту не должно превосходить 3—4°. При испытаніи на вспышку поворачиваютъ болтъ *k* посредствомъ рукоятки *o* и тѣмъ выводятъ зажигательную трубку изъ положенія покоя, устанавливаютъ длину пламени въ 10 мм., и проводятъ трубку въ горизонтальномъ положеніи впередъ и назадъ вдоль по прорѣзу; это движеніе совершается медленно и равномерно, такъ что пламя находится надъ тиглемъ каждый разъ въ теченіе 4 секундъ.

Зажигательная трубка при этомъ сама занимаетъ положеніе покоя, обозначенное пунктиромъ.

Устройство механическаго направленія движенія зажигательной трубки устанавливаетъ точно: во 1-хъ—разстояніе пламени отъ масла и во 2-хъ путь, проходимый зажигательной трубкой. Эта послѣдняя приближается къ внутреннимъ стѣнкамъ тигля не ближе 10 мм., такъ что этимъ устраняется преждевременная вспышка масла, которая могла бы произойти отъ перегрѣва у стѣнокъ тигля.

Примѣненіе къ аппарату горѣлки съ регулировкой и шкалой даетъ возможность легко устанавливать постепенность поднятія температуры.

b) Аппаратъ для опредѣленія точки вспышки машинныхъ и цилиндрическихъ маселъ (фиг. 63).

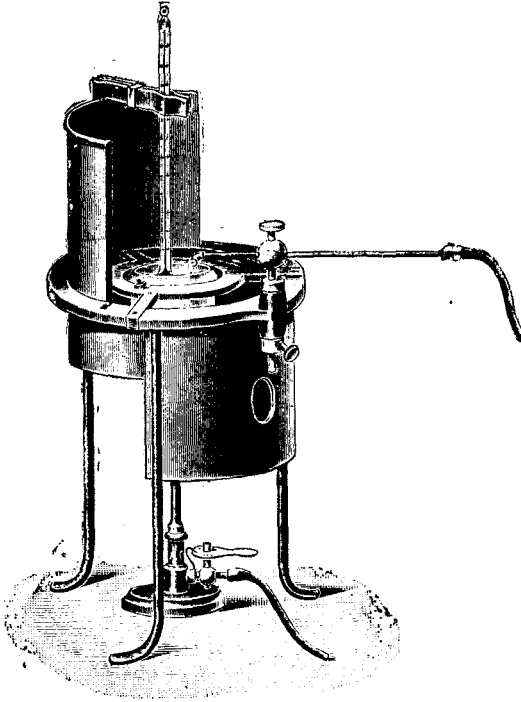
Горизонтально направленное пламя, длиною въ 10 мм., проводится надъ масломъ въ плоскости края тигля одинъ разъ впередъ и одинъ разъ назадъ. Скорость поднятія температуры должна быть равна отъ 2—5° въ минуту. Тигель погруженъ въ песокъ на половину высоты уровня масла; онъ снабженъ на 10 мм. ниже края кольцевымъ выступомъ, посредствомъ котораго и подвѣшивается въ кольцевой рамкѣ. Тигель твердо удерживается въ этомъ положеніи двумя небольшими задвижками. Дно тигля помѣщается на 2 мм. надъ дномъ чашки песчаной ванны.

Вышеописанное устройство предназначено для того, чтобы сохранить неизмѣннымъ разстояніе тигля отъ зажигательной трубки, даже въ томъ случаѣ, когда чашка песчаной ванны начинаетъ коробиться.

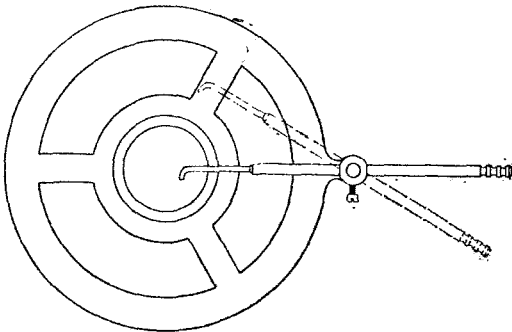
Тигель снабженъ на разстояніи въ 10 и 15 мм. отъ верхняго края двумя штриховыми мѣтками. Машинныя масла наливаются до верхней мѣтки, а цилиндричныя—до нижней, такъ какъ эти послѣднія вслѣдствіе болѣе сильнаго нагрѣва и расширенія легко переходятъ черезъ край тигля.

Опредѣленіе температуръ вспышекъ маселъ въ открытомъ тиглѣ, при помощи механическаго направленія движенія запальнаго пламени по способу Маркуссона, можетъ быть легко произведено даже и въ случаѣ отсутствія свѣтильнаго газа. Въ конецъ зажигательной трубки вводятъ небольшой кусокъ свѣтильни, смоченной керосиномъ, и устраиваютъ небольшое пламя, какъ это дѣлается въ аппаратѣ Абеля-Пенскаго. Можно также примѣнять газодино-

вый газъ, который легко получается. Нужные для этого приборы можно получить отъ „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“, Berlin N.



Фиг. 63.



Фиг. 63а.

Разницы между температурами вспышекъ, опредѣленными въ аппаратѣ Пенскаго-Мартенса и въ открытомъ тиглѣ.

Такъ какъ пары минеральныхъ маселъ, выдѣляющіеся при ихъ испытаніи въ открытомъ тиглѣ, удаляются съ поверхности масла токами воздуха въ большомъ количествѣ и неравномѣрно, сравнительно съ ихъ удаленіемъ изъ аппарата Пенскаго-Мартенса, который открывается лишь мало и притомъ на короткое время, то понятно, что точки вспышекъ, опредѣленные въ первомъ всѣ безъ исключенія выше, чѣмъ найденныя посредствомъ аппарата Пенскаго-Мартенса. При нормально составленныхъ минеральныхъ смазочныхъ маслахъ эти различия, въ зависимости отъ высоты точки вспышки (fp), колеблются въ предѣлахъ отъ 5 до 40°.

Если имѣютъ дѣло однако съ такими маслами, которыя смѣшаны съ небольшими количествами легколетучихъ, напр. бензино или керосино-подобныхъ маселъ, дающихъ при испытаніи въ закрытомъ сосудѣ очень низкія точки вспышекъ, то въ такихъ случаяхъ встрѣчаются еще большія различия, которыя доходятъ до 140° и даже выше. Такимъ образомъ, если къ минеральному маслу съ точкой вспышки по аппарату Пенскаго въ 180°, а при испытаніи въ открытомъ тиглѣ—въ 200°, прибавить 0,5% бензина, что уменьшитъ вязкость на 8%, то черезъ эту прибавку точка вспышки въ аппаратѣ Пенскаго упадетъ до 80°, а въ открытомъ тиглѣ она останется неизмѣнной. Другія масла съ низкой точкой вспышки (въ открытомъ тиглѣ между 160 и 180°) показываютъ даже въ открытомъ тиглѣ при прибавленіи 0,5% бензина сильное пониженіе температуры вспышки. Указанія на величину температуры вспышки смазочныхъ маселъ могутъ быть приблизительно сравнимы только тогда, когда названъ аппаратъ при помощи котораго производились эти опредѣленія.

с) — Температура воспламененія. Это есть та температура при которой поверхность масла загорается при кратковременномъ приближеніи пламени и затѣмъ продолжаетъ горѣть.

Опредѣленіе этой температуры целесообразно производить въ дополненіе къ опредѣленіямъ точки вспышки въ открытомъ тиглѣ въ аппаратѣ Маркусона (плоская чашка песчаной ванны, фиг. 63). Температуру повышаютъ на 2—5° въ минуту до достиженія горѣнія. При испытаніи масла запыльное пламя должно двигаться надъ поверхностью масла, не прикасаясь къ нему, въ

теченіе только 1—2 секунды, чтобы устранить перегрѣвъ масла, черезъ что получаютъ слишкомъ низкія числа температуры воспламененія.

Понятно, что температура воспламененія бываетъ обыкновенно гораздо выше температуры вспышки; разница между этими двумя пунктами колеблется очень значительно; сравнительно съ *Gr*, опредѣленной по аппарату Пенскаго, она можетъ быть выше на 20—60°, но бываетъ и больше 100°. При всѣхъ опредѣленіяхъ температуръ вспышекъ и воспламененія въ открытомъ тиглѣ целесообразно примѣнять термометры аппарата Пенскаго-Мартенса; при этомъ термометры слѣдуетъ укрѣплять такимъ образомъ, чтобы ихъ шарикъ со ртутью приходились въ срединѣ слоя масла.

Чтобы имѣть возможность сравнивать показанія величинъ вспышекъ необходимо производить корректуру термометровъ на выдающіяся части нитей. У термометровъ, калиброванныхъ въ Физико-Техническомъ Имперскомъ Институтѣ, эти корректуры уже включены въ таблицы погрѣшностей.

d) Пробная перегонка примѣняется для испытанія минеральныхъ смазочныхъ маселъ только въ тѣхъ случаяхъ, когда надо доказать въ нихъ присутствіе керосинныхъ дистиллатовъ, напр. для опредѣленія какому таможенному тарифу подлежитъ то или другое смазочное масло. Если испытуемое масло закипаетъ ниже 150°, то въ немъ содержится легкой керосинъ, котораго количество можетъ быть опредѣлено приблизительно перегонкой до 300°.

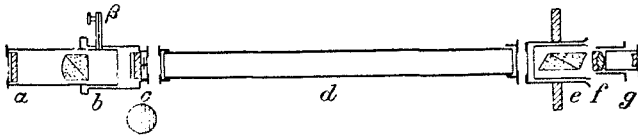
Техническія испытанія для опредѣленія таможенныхъ и желѣзнодорожныхъ ставокъ производятся путемъ перегонки, причемъ примѣняются аппараты, описанные на стр. 20 и 21.

Х. Оптическія испытанія.

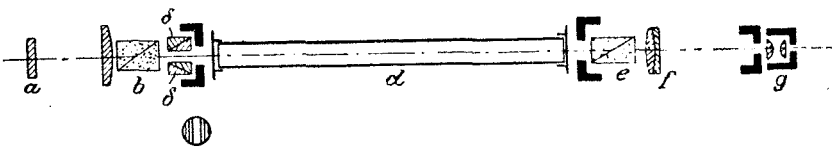
a) Вращеніе плоскости поляризаціи. Опредѣленіе оптическаго вращенія имѣетъ значеніе въ тѣхъ случаяхъ, когда надо прямо найти или подтвердить уже иначе опредѣленную поддѣлку посредствомъ смоляного масла, или же для указанія присутствія необмыливаемыхъ частей техническаго олеина или олеина изъ шерстяного жира (см. стр. 35). Минеральныя масла вращаютъ плоскость поляризаціи отъ 0—1,2°, въ рѣдкихъ случаяхъ до +3,1°. Вообще можно сказать, что вращеніе тѣмъ больше, чѣмъ выше температура кипѣнія. Смоляныя масла вращаютъ до 30—44° вправо, а по Demski—Morawski даже до 50°. Изъ жирныхъ маселъ вращаютъ плоскость поляризаціи болѣе или менѣе значительно только кунжутное (+3,1 до 9°), касторовое и близкія къ нему масла (+40,7 до 43°). Послѣднія масла, главнымъ образомъ содержащія глицериды оксикислотъ,

имѣютъ ассиметрическіе атомы углерода; смолистыя масла содержатъ въ себѣ оптически активныя терпеныя остатки.

Обыкновенно для опредѣленія величины оптическаго вращенія употребляютъ простой полутѣневой аппаратъ Laurent'a; аппаратъ Lippich—Landolt'a даетъ возможность производить отсчеты болѣе удобно и точно. Главнѣйшее оптическое устройство обоихъ аппаратовъ изображено схематически на фиг. 64 и 64а.



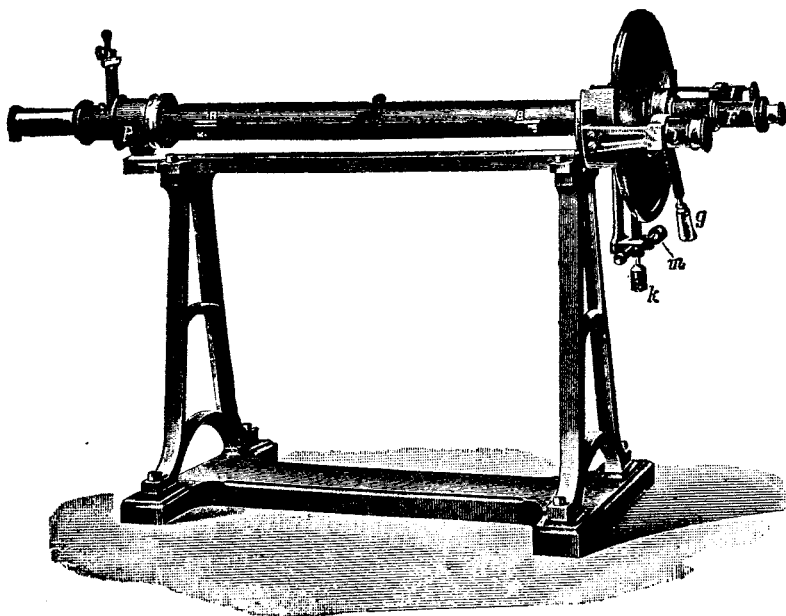
Фиг. 64.



Фиг. 64а.

Для фильтраціи свѣтовыхъ лучей служитъ пластинка *a* шлифованная изъ кристалла двухромокислаго калия; этой пластинки не требуется въ случаѣ примѣненія монохроматическаго освѣщенія посредствомъ напр. натріевой лампы. Поляризаторомъ служатъ двѣ призмы *b* изъ известковаго шпата, обладающимъ двойнымъ лучепреломленіемъ; эти призмы можно вращать въ ихъ оправѣ на небольшой уголъ посредствомъ рычажка β съ той цѣлью, чтобы измѣнять чувствительность. Затѣмъ въ аппаратѣ Laurent (фиг. 64) имѣется круглая діафрагма *c*, содержащая въ себѣ одну стеклянную пластинку и тонкую пластинку изъ кварца, изъ нихъ послѣдняя закрываетъ до половины поверхность круга. Въ аппаратѣ Lippich'a (фиг. 64а) вмѣсто этой діафрагмы установлены двѣ двойныя призмы δ , изъ которыхъ каждая закрываетъ $\frac{1}{3}$ поверхности круга, оставляя въ серединѣ щель. Затѣмъ въ обоихъ аппаратахъ помѣщаются трубки для жидкостей *d*, николевыя призмы въ качествѣ анализатора и, наконецъ, отъ 3 до 4 линзъ *f* и *g*, образующихъ небольшую зрительную трубку.

Въ аппаратѣ Landolt-Lippich'a анализаторъ *e* и соединенный съ его оправой круглый дискъ *D* (фиг. 65) вращаются посредствомъ рычага *g*, а для точной установки примѣняютъ винтъ *m*. Посредствомъ винта *k* дискъ *D* можетъ быть закрѣпленъ. Посредствомъ лупы *l* на аппаратѣ Laurent можно отсчитывать цѣлыя минуты, а на аппаратѣ Lippich'a $\frac{1}{100}$ доли градуса. Такъ какъ, однако, наблюденія черезъ примѣненные въ аппаратѣ Lippich'a призмы отличаются большей тонкостью, чѣмъ черезъ кварцевую пластинку аппарата Laurent'a, то опредѣленія первымъ аппаратомъ гораздо точнѣе. При отсчетѣ



Фиг. 65.

прежде всего опредѣляютъ сколько цѣлыхъ градусовъ или сколько ихъ половиныхъ пройдено полемъ нониуса; допустимъ, что найдено $9^{\circ}30'$; левая точка нониуса стоитъ между этой половиной градуса и чертой цѣлаго 10-го градуса; затѣмъ смотрятъ какая черта нониуса совпадетъ съ какимъ нибудь дѣленіемъ круга; если это будетъ напр. 24-ая, то къ прежнему отсчету надо прибавить еще 24 минуты, такъ что весь отсчетъ будетъ равенъ $9^{\circ}30' + 24' = 9^{\circ}54'$. Источникомъ свѣта при наблюденіяхъ служитъ лампа Laurent, прилагаемая съ аппарату, (мо-

дель Landolt'a—лучше); въ этой лампѣ однородный желтый свѣтъ получается отъ испаренія хлористаго натрія, при чемъ лучше употреблять морскую соль, такъ какъ она не растрескивается.

1. Измѣреніе и наполненіе трубокъ съ жидкостями. Въ зависимости отъ большей или меньшей прозрачности испытываемой жидкости примѣняютъ длинныя и короткія трубки. Измѣреніе длины трубокъ съ открытыми съ обѣихъ сторонъ концами производится посредствомъ штангенциркуля съ точностью до $\frac{1}{10}$ мм. Надо тщательно избѣгать образованія воздушныхъ пузырьковъ при закрываніи трубокъ.

2. Опредѣленіе полевого пункта. Полевымъ положеніемъ николя признается такое, при которомъ поле зрѣнія освѣщено вполне равномерно. Полевой пунктъ не слѣдуетъ смѣшивать съ тѣмъ явленіемъ, которое получается тогда, когда кругъ съ дѣленіями повернуть слишкомъ далеко, при чемъ инструментъ выходитъ изъ чувствительнаго района. Въ такомъ случаѣ получается тоже равномерность освѣщенія, но она отличается во всѣхъ частяхъ большей яркостью, которая почти не пзмѣняется при поворотѣ круга на 10—15 и даже больше градусовъ. Между тѣмъ переходъ отъ свѣта къ темнотѣ долженъ быть внезапнъ. Полевой пунктъ аппарата опредѣляется какъ средняя величина изъ цѣлаго ряда отсчетовъ безъ трубки съ жидкостью.

3. Опредѣленіе угла вращенія α . Послѣ опредѣленія полевого пункта въ аппаратъ вкладываютъ трубку съ испытываемымъ масломъ. Если теперь одна половина поля зрѣнія выглядит темнѣе, чѣмъ другая, то находятъ такое положеніе анализатора, при которомъ все поле зрѣнія освѣщается равномерно. Изъ ряда наблюденій опять опредѣляютъ среднюю величину. Величина угла вращенія опредѣляется изъ разницы среднихъ величинъ, найденныхъ при наблюденіяхъ съ трубкой и безъ трубы. Какое направленіе вращенія является положительнымъ (+), и какое отрицательнымъ (—), опредѣляется изъ предварительнаго опыта съ веществомъ уже извѣстнаго направленія вращенія. Обыкновенно вращеніе въ направленіи часовой стрѣлки указываетъ на вращеніе вправо, т. е. положительное.

4. Опредѣленіе угла вращенія при изслѣдованіи темныхъ маселъ. Если масла настолько темны, что болѣе или менѣе толстый слой ихъ остается непроницаемымъ для слабаго свѣта натрія, то опредѣляютъ уголъ вращенія ихъ раствора въ какомъ нибудь безцвѣтномъ индифферентномъ минеральномъ маслѣ или же въ безразличномъ растворителѣ въ родѣ нефтянаго бензина, бензола и т. д. Относительно вычисленія угла вращенія изъ такимъ образомъ найденныхъ величинъ см. въ пунктѣ 6.

5. Нѣкоторыя общія правила. Для устраненія сильнаго нагрѣванія передней части аппарата надо устанавливать лампу, служащую для освѣщенія, по крайней мѣрѣ на разстояніи 10 см. отъ конца аппарата. Лучше всего производить наблюденія въ помѣщеніи съ умѣреннымъ освѣщеніемъ. При производствѣ наблюденій слѣдуетъ опредѣлять и температуру. Трубки, наполненныя маслами, надо оставлять въ теченіи нѣсколькихъ минутъ въ непосредственной близи къ аппарату для того, чтобы выравнивать ихъ температуру.

6. Опредѣленіе удѣльнаго вращенія $[\alpha]_D^*$. Опредѣленіе этого послѣдняго производится при помощи слѣдующихъ двухъ формулъ:

$$\text{I. } [\alpha]_D = \frac{a}{l \cdot d} \quad \text{II. } [\alpha]_D = \frac{100 \cdot a}{l \cdot p \cdot d}.$$

Въ этихъ формулахъ:

$[\alpha]_D$ = удѣльному вращенію,

α = наблюдаемому углу вращенія,

l = длинѣ пути въ дециметрахъ, пройденному лучемъ свѣта черезъ слой жидкости,

d = удѣльному вѣсу,

p = процентному содержанію изслѣдуемаго вещества.

Формула I примѣняется въ случаѣ испытанія маселъ въ ихъ первоначальномъ состояніи, формула II при употребленіи какого либо растворителя, ср. пунктъ 4. Вліяніе концентраціи такихъ разбавленныхъ маселъ на способность вращенія еще не опредѣлено; происходящей отъ этого ошибкой можно, однако, пренебречь.

б) Коэффициентъ преломленія. Этотъ коэффициентъ опредѣляется при испытаніи минеральныхъ маселъ главнымъ образомъ для указанія на примѣси къ нимъ смоляныхъ маселъ. Съ этой цѣлью примѣняютъ рефрактометръ Abbe (см. стр. 36).

Высококипящія смоляныя масла имѣютъ коэффициентъ преломленія=1,530—1,550; минеральныя смазочныя масла=1,4755—1,517**); оливковыя масла=1,469 до 1,470; сурьпныя масла=1,472—1,474; копытный жиръ=1,467—1,470 при 18° (см. стр. 37).

Химическія испытанія.

XI. Содержаніе кислоты и свободной щелочи.

Въ свѣтлыхъ очищенныхъ минеральныхъ маслахъ обыкновенно нѣтъ свободной кислоты или же лишь слѣды ея (до 0,03% вычисленная какъ SO_3). Содержаніе кислоты въ темныхъ маслахъ доходитъ до 0,30% и какъ исключеніе даже до 0,50% въ томъ случаѣ, когда подвергаются переработкѣ масляные отбросы, такъ называемыя мыльныя масла (см. стр. 38). Обыкновенно же темныя масла содержатъ не больше 0,150%

*) Landolt. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen usw., Braunschweig 1879, 48 ff.

**) W. Brauer. Частное сообщеніе, июль 1907; числа относятся къ минеральнымъ смазочнымъ масламъ съ $\eta=4,6-91$.

кислоты, вычисленной какъ SO_3 . Такъ какъ иногда содержаніе кислоты въ минеральныхъ смазочныхъ маслахъ зависитъ отъ присутствія въ нихъ смолообразныхъ веществъ или же нафтеновыхъ кислотъ, которыхъ молекулярный вѣсъ подверженъ колебаніямъ, то для кислотнаго числа выбранъ единицей ангидридъ сѣрной кислоты. Всего болѣе примѣняется эта единица SO_3 для смазочныхъ маселъ. Новѣйшія постановленія Германскаго Союза предлагаютъ какъ единицу олеиновую кислоту, а въ соотвѣтствующихъ случаяхъ „кислотное число“. Это послѣднее обозначаетъ то число миллиграммовъ KOH , которое необходимо для нейтрализаціи 1 гр. масла; по Köttsdorfer'у и Birstyn'у кислотность (Säuregrad) опредѣляется тѣмъ числомъ кубич. сантим. нормальной щелочи, которое нужно для нейтрализаціи 100 гр. или куб. см. масла. $1\% \text{SO}_3 =$ кислотному числу $14 = 7,05\%$ олеиновой кислоты.

Свободная сѣрная кислота или щелочь, какъ слѣды отъ очистки, встрѣчаются въ смазочныхъ маслахъ только въ видѣ исключенія. Ихъ присутствіе качественно и количественно опредѣляется извѣстнымъ образомъ посредствомъ взбалтыванія масла съ горячей водой. Количественныя опредѣленія, основанныя на простомъ титрованіи эфирно-спиртового раствора масла, или же спиртовой вытяжки кислоты, производятся по а) или б) въ зависимости отъ того допускаетъ ли растворъ масла наблюдать перемѣну въ цвѣтѣ индикатора.

а) Производство опыта при свѣтлыхъ маслахъ. Для опыта примѣняютъ эрленмейеровскую колбу А (объемомъ примѣрно въ 300 куб. см.), которая заткнута пробкой А съ двумя отверстіями (фиг. 66); въ одно изъ этихъ отверстій вставлена маленькая раздѣлительная воронка В, которая до мѣтки *a* вмѣщаетъ 10 куб. см. испытываемаго масла. Это послѣднее спускается затѣмъ въ колбу С и остатки масла въ воронкѣ споласкиваются въ ней смѣсью изъ 4 частей безводнаго эфира и 1 части алкоголя. Эта смѣсь предварительно нейтрализуется и къ ней прибавляютъ нѣкоторое количество раствора феноль-фталена. Споласкиваніе производится до тѣхъ поръ, пока колба А не наполнится эфирно-алкогольнымъ растворомъ масла примѣрно до с. Затѣмъ черезъ второе отверстіе пробки А приливаютъ изъ бюретки алкогольный (96%) $1/10$ —норм. растворъ ѣдкаго натра до красноватой окраски жидкости. Если при этомъ изъ раствора выдѣляются красноватые хлопья феноль-фталена, то слѣдуетъ прибавить больше алкоголя. Если переходъ окраски индикатора изъ одного цвѣта въ другой происходитъ не явственно, то рекомендуется употреблять какъ индикаторъ Alkaliblau 6 b (см. стр. 39).

Бюретка должна быть градуирована, чтобы можно было по ней непосредственно отсчитывать процентное содержаніе сво-

бодной кислоты, перечисленное на ангидридъ сѣрной кислоты или на кислотное число. Эта градуировка основана на слѣдующемъ вычисленіи.

Допустимъ, что для нейтрализаціи 10 куб. см. масла, котораго кислотность (вычисленная какъ SO_3) равна 1%, употребили x куб. см. натріевой щелочи; въ такомъ случаѣ $\frac{10 \cdot x \cdot 0,004}{0,915} = 1$, при чемъ

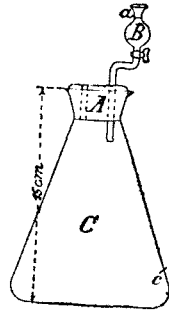
предполагается, что 1 куб. см. натріевой щелочи соотвѣтствуетъ 0,004 ангидрида сѣрной кислоты, а средній удѣльный вѣсъ масла равенъ 0,915. Отсюда по вычисленію находимъ $x = 22,9$ куб. см. Этотъ объемъ долженъ быть занять въ бюреткѣ растворомъ натріевой щелочи, соотвѣтствующей 1% содержанія кислоты; бюретка должна быть подраздѣлена на $\frac{1}{10}$ и $\frac{1}{100}$ % SO_3 , такъ чтобы еще можно было опредѣлять $\frac{1}{1000}$ %. Масла признаются не содержащими кислоты, если они содержатъ менѣе 0,01 % кислоты.

Если желательно примѣнить излюбленную въ анализѣ жира единицу „кислотное число“, тогда объемъ бюретки для кислотнаго числа 14 соотвѣтствуетъ 22,9 куб. см., такъ что кислотное число 1 равно

$$\frac{22,9}{14} = 1,64 \text{ куб. см.}$$

б) Производство опыта при темноокрашенныхъ маслахъ. 20 куб. см. масла помѣщаютъ въ мѣрительный цилиндрикъ съ пробкой и приливаютъ 40 куб. см. нейтрализованнаго абсолютнаго алкоголя; затѣмъ цилиндрикъ хорошо взбалтывается (при густыхъ маслахъ подогревается) и оставляется стоять на ночь. За это время жидкости раздѣляются; изъ цилиндрика отбираютъ 20 куб. см. алкоголя и титруютъ его $\frac{1}{10}$ норм. NaOH , примѣняя для этого вышеописанную бюретку; обыкновенно индикаторомъ служитъ фенолфталеинъ или Alkaliblauf 6 b. Если содержаніе кислоты превышаетъ 0,03%, то оставшійся алкоголь сливаютъ, приливаютъ новую порцію алкоголя въ 40 куб. см., взбалтываютъ и вновь титруютъ; это повторяютъ 2—3 раза. Сумма всѣхъ результатовъ титрованія соотвѣтствуетъ всей кислотности.

Если допустимъ предѣлъ погрѣшности въ $\pm 0,01\%$, то вмѣсто многократныхъ взбалтываній можно къ величинѣ кислотности, найденной при первомъ взбалтываніи, прибавлять эмпирически опредѣленные поправки для 2-го и 3-го взбалтываній.



Фиг. 66.

1-ое взбалтывание, проценты SO_3

0,015—0,025 до 0,033 до 0,069 до 0,089 до 0,115 до 0,145

прибавлять для 2-го и 3-го взбалтываний

0,005 0,010 0,015 0,020 0,025 0,030 0,035

Для данного случая расчетъ остается тотъ же, что и выше (для свѣтлыхъ маселъ), такъ какъ количество израсходованныхъ куб. сантиметровъ натріевой щелочи соотвѣтствуетъ половинному объему взятаго масла, т. е. опять 10 куб. см.

с) Качественное изслѣдованіе на присутствіе свободной кислоты (имѣется въ виду только сѣрная кислота) производится сильнымъ взбалтываніемъ примѣрно 100 куб. см масла съ равнымъ до вдвое большимъ количествомъ дистиллированной воды. Послѣ совершеннаго раздѣленія жидкостей пицетируютъ 20—30 куб. см. воды и испытываютъ ее послѣ просвѣтленія нѣсколькими каплями метиль-оранжа (растворъ 0,3 гр. метиль-оранжа въ литрѣ воды). Минеральная кислота вызываетъ красную окраску. Соотвѣтственно этому присутствіе свободной щелочи доказывается примѣненіемъ фенолфталеина. Другая часть водяной вытяжки, отъ 50 до 100 куб. см., можетъ быть употреблена для опредѣленія твердыхъ тѣлъ, растворимыхъ въ водѣ, какъ напр. клей, мыло, соль и т. п. (см. стр. 176).

Тѣ минеральныя масла, къ которымъ съ цѣлью придаванія большей густоты прибавлены щелочныя мыла, даютъ при взбалтываніи съ водой молокообразныя эмульсіи. Эти послѣднія показываютъ съ фенолфталеиномъ щелочную реакцію вслѣдствіе разложенія мыла на свободную щелочь и кислую соль; поэтому при изслѣдованіи надо обращать вниманіе на свободную щелочь.

д) Опредѣленіе кислотности въ искусственно окрашенныхъ маслахъ. 1—Въ минеральныхъ маслахъ. Свѣтлыя минеральныя масла, напр. масла для ледодѣлательныхъ машинъ, иногда окрашиваются искусственными красящими веществами въ красный цвѣтъ. Эта окраска скрываетъ переходъ въ красный цвѣтъ раствора фенолфталеина. Въ подобныхъ случаяхъ примѣняются ниже описанныя видоизмѣненія изслѣдованія; при этомъ видоизмѣненія α — γ примѣняются только при отсутствіи въ маслѣ мыла.

α) Если окрашивающее вещество растворимо въ слабой соляной кислотѣ, то растворъ масла въ нефтяномъ эфирѣ взбалтываютъ до истощенія съ слабой соляной кислотой, которую удаляютъ затѣмъ водою; въ освобожденномъ такимъ образомъ отъ краски растворѣ масла опредѣляютъ кислоту по обыкновенію.

Если имѣютъ дѣло съ красящими веществами, труднорастворимыми въ кислотахъ, то по Marcussou'u поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

β) Масло обрабатывается соляной кислотой въ присутствіи олова, если надо подогрѣвается; при этомъ окрашивающее вещество редуцируется въ лейкооснованіе или въ безцвѣтный продуктъ разложенія. Обезцвѣченное та-

кимъ образомъ масло растворяють въ нефтяномъ эфирѣ и послѣ удаленія минеральной кислоты титруютъ по обыкновенію.

γ) Растворъ масла въ нефтяномъ эфирѣ сильно взбалтываютъ съ отмѣреннымъ количествомъ $\frac{1}{10}$ норм. алкогольного раствора ѣдкаго натра (алкоголь 50%). Затѣмъ безъ предварительнаго отдѣленія щелочного слоя титруютъ въ присутствіи фенолфталина соляной кислотой до обезцвѣчиванія щелочнаго раствора. По количеству израсходованной соляной кислоты вычисляютъ количество раствора щелочи, истраченного на нейтрализацію кислоты въ маслѣ.

Въ обоихъ случаяхъ, если предполагають небольшое содержаніе кислоты, рекомендуется брать для изслѣдованія примѣрно 50—100 куб. см. масла, чтобы по возможности уменьшить ошибку, зависящую отъ вліянія углекислоты и кислорода воздуха.

δ) Если красяція вещества, трудно растворимы въ спиртѣ, то иногда достигаютъ цѣли такимъ образомъ, что взбалтываютъ масло при нагрѣваніи одинъ или нѣсколько разъ съ 80% алкогolemъ, въ которомъ кислоты растворяются; безцвѣтную или очень слабо окрашенную алкогольную вытяжку затѣмъ титруютъ.

Если примѣняютъ способы изслѣдованія α —γ къ мылосодержащимъ окрашеннымъ масламъ, то надо сперва выдѣлить мыло, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ удается обработкой бензиномъ или безводнымъ ацетономъ; въ противномъ случаѣ испытаніе производится по δ.

Во всѣхъ вышеуказанныхъ случаяхъ минеральная кислота въ водныхъ вытяжкахъ опредѣляется, или титруется, въ присутствіи метилъ-оранжа обычнымъ образомъ, такъ какъ примѣняемая красяція вещества не растворимы въ водѣ.

2. Въ смѣсяхъ минеральныхъ маселъ съ жирными маслами. Изслѣдованіе производится какъ при испытаніи минеральныхъ маселъ. Однако способъ β не можетъ быть примѣненъ, такъ какъ отъ дѣйствія концентрированной соляной кислоты нейтральный жиръ можетъ быть разложенъ и образоваться свободная жирная кислота.

Твердые жиры могутъ быть иногда освобождены отъ красящаго вещества посредствомъ одного изъ извѣстныхъ жирсрастворителей.

Такъ напр. свободная кислота могла быть опредѣлена въ темносинемъ жирѣ для смазыванія кожи, состоявшемъ изъ разнаго сорта воска, терпентиннаго масла и нигрозиннаго красящаго вещества, слѣдующимъ образомъ:

5 гр. жира были прокипячены съ бензиномъ, растворъ профильтрованъ холоднымъ, такъ какъ красящее вещество замѣтно растворялось въ горячей жидкости; остатокъ обрабатывался нѣсколько разъ подобнымъ же образомъ. Главная масса

красящаго вещества осталась нерастворенной; изъ слабо окрашеннаго раствора красящее вещество было удалено вполнѣ многократнымъ взбалтываніемъ со слабой соляной кислотой; затѣмъ соляная кислота была отмыта и бензинный растворъ протитрованъ.

ХІІ. Содержаніе смоль.

а) Естественныя смолы въ минеральныхъ смазочныхъ маслахъ. Смолообразныя вещества находятся даже въ нефальсифицированныхъ минеральныхъ маслахъ и даже не въ очень незначительныхъ количествахъ; но они растворены въ коллоидальномъ состояніи, что можетъ быть доказано посредствомъ ультрамикроскопа. (Holde, Zeitschrift f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1908, S. 274 и Angew. Chem. 1908, S. 6). Они подраздѣляются на растворимыя и нерастворимыя въ алкогольѣ (70⁰/о). Къ послѣднимъ принадлежатъ всѣ черныя асфальтовыя и пековыя вещества, которыя находятся во всѣхъ темныхъ маслахъ, дающихъ осадки (см. стр. 22 и 178).

Въ свѣтлыхъ минеральныхъ маслахъ содержаніе природныхъ растворимыхъ въ алкогольѣ смоль не превосходитъ въ большинствѣ случаевъ 0,6⁰/о, въ темныхъ минеральныхъ маслахъ оно не больше 1⁰/о, а въ плохо очищенныхъ маслахъ оно доходитъ до 3,5⁰/о.

Смолы, растворимыя въ 70⁰/о алкогольѣ, также какъ и асфальтовыя и пековыя вещества, всѣ легко растворимы въ бензолѣ. При испареніи этихъ растворовъ остаются, какъ и при испареніи соответствующихъ растворовъ другихъ смоль, лакообразныя болѣе или менѣе твердые остатки. Эти послѣдніе, въ противоположность глубокотемнымъ асфальтамъ и пекамъ, остаются при толщинѣ слоя въ 2 мм. большей частью желтобурыми и прозрачными.

Свѣтлыя смолы частью вполнѣ растворимы въ нефтяномъ эфирѣ, другія же растворимы въ немъ лишь болѣе или менѣе; послѣднія, при взбалтываніи съ растворителемъ, даютъ часто желтоватые до коричневаго цвѣта хлопьевидныя осадки. Смолы, растворимыя въ 70⁰/о алкогольѣ, растворимы также вполнѣ и въ смѣси алкоголя съ эфиромъ (4:3) и (3:4). Эти смолы не даютъ характерной канифольной реакціи Моравскаго (краснофіолетовую окраску при раствореніи въ 1 куб. см. ангидрида

уксусной кислоты и прибавленіи 1 капли сѣрной кислоты уд. в. 1,530). Не смотря на это многія изъ этихъ смолъ, по своему физическому состоянію и ихъ способности образовывать пѣнящіяся мыла, стоятъ близко къ канифоли; другія минеральныя смолы обладаютъ совершенно нейтральнымъ состояніемъ.

Смолы, полученныя многократными вытяжками 70% алко-големъ изъ свѣтлыхъ минеральныхъ маселъ, имѣютъ большій удѣльный вѣсъ, содержатъ больше кислорода и отличаются высшимъ іоднымъ числомъ, сравнительно съ тѣмъ масломъ, изъ котораго онѣ выдѣлены. Удобный способъ выдѣленія изъ свѣтлыхъ и темныхъ минеральныхъ маселъ смолообразныхъ веществъ основанъ на способности животного угля поглощать эти послѣднія при фильтрованіи масла и вновь отдавать ихъ соотвѣтствующему растворителю. (Holde und Eickmann, Mitteilungen 1907, 148). Если смѣшать примѣрно 100 гр. масла съ 30—60 гр. животного угля и нѣкоторымъ количествомъ тоньше среднезернистаго песка, то большую часть масла можно получить обратно, экстрагируя бензиномъ (кипящимъ до 50°) въ аппаратъ Soxhlet. Часть масла, сдѣлавшаяся нерастворимой въ бензинѣ, растворяется до извѣстной степени въ вышекипящемъ бензинѣ (уд. в. 0,70); дальнѣйшая часть растворяется въ эфирѣ; части, не растворившіеся въ эфирѣ,—растворяются въ бензолѣ, а что нельзя извлечь бензоломъ, то удаляется изъ угля хлороформомъ. Если теперь сравнить свойства полученныхъ вытяжекъ относительно ихъ физическихъ качествъ, іоднаго числа, элементарнаго состава, то при этомъ можно замѣтить въ порядкѣ примѣненія вышеупомянутыхъ растворителей постепенное повышеніе удѣльнаго вѣса вытяжекъ до 1,0 и выше, увеличеніе вязкости до полученія вязко-тянущихся нитей, уменьшеніе содержанія углерода и водорода (первоначалное масло содержитъ 85—86%С и 13%Н, а послѣдняя вытяжка имѣетъ 81—82%С и 8—9%Н); при этомъ ослабляется и окраска экстрактовъ, сообразно съ уменьшеніемъ и ихъ растворимости въ сперва примѣненныхъ растворителяхъ.

Съ уменьшеніемъ содержанія углерода и водорода возрастаетъ одновременно увеличеніе содержанія сѣры или кислорода, или обоихъ вмѣстѣ (въ первоначальномъ маслѣ находились только слѣды сѣры при 0,3—1,4% кислорода, а послѣднія вытяжки содержатъ примѣрно 1%S и отъ 0,5 до 6%O). Имѣя въ виду эти результаты можно предположить, что содержащіяся

въ минеральныхъ маслахъ смолы образуются путемъ конденсаціи и полимеризаціи содержащихся въ нихъ ненасыщенныхъ соединений со включеніемъ въ нихъ S или O, или ихъ обоихъ, а также содержатъ въ себѣ частью и ненасыщенные соединения.

b) Нахожденіе присутствія смоль. По извѣстнымъ до сихъ поръ наблюденіямъ изъ типическихъ смоль даже канифоль не употребляется безъ дальнѣйшихъ прибавокъ, какъ искусственная подмѣсь къ минеральнымъ смазочнымъ масламъ. Тѣмъ не менѣе помѣщаемъ здѣсь описаніе опредѣленія присутствія канифоли въ простыхъ и болѣе сложныхъ случаяхъ.

1. Опредѣленіе качественное. Присутствіе канифоли въ минеральныхъ смазочныхъ маслахъ можетъ быть открыто вслѣдствіе соотвѣтствующаго увеличенія содержанія кислоты. Кислотное число 14, соотвѣтствующее 1% SO_3 , указываетъ на присутствіе 90% канифоли; извѣстно, что канифоль состоитъ главнымъ образомъ изъ абіетиновой кислоты (американская смола) или изъ изомерной пимаровой кислоты (французская смола); въ зависимости отъ содержанія побочныхъ примѣсей канифоль имѣетъ кислотное число=146—170, іодное число=100—125, а коэффициентъ обмыливанія=167—194.

Для выдѣленія смолы берутъ 8—10 куб. см. масла и взбалтываютъ его въ пробирномъ цилиндрикѣ съ такимъ же объемомъ 70% алкоголя при нагрѣвѣ. Послѣ охлажденія сливаютъ слой алкоголя, фильтруютъ и выпариваютъ. Въ присутствіи канифоли остатокъ имѣетъ смолообразную, не масловидную, консистенцію, даетъ фіолетовое окрашиваніе при реакціи Моравскаго и реагируетъ съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго натра, образуя смоляное мыло.

2. Опредѣленіе количественное. Это опредѣленіе, въ отсутствіи жирнаго масла и таковыхъ же кислотъ, производится посредствомъ обработки масла растворомъ щелочи и взвѣшиваніемъ смоляной кислоты, выдѣленной изъ щелочной вытяжки. Если въ маслѣ содержатся жиры и таковыя же кислоты, то надо выдѣлить вмѣстѣ съ ними и канифоль изъ образовавшагося отъ прибавленія алкогольнаго кали мыльнаго раствора; прежде всего надо изъ смѣси выдѣлить главную массу жирныхъ кислотъ путемъ ихъ этерификаціи посредствомъ обработки алкогольной соляной кислотой по Twitchell'ю. При этомъ смоляныя кислоты этерификаціи не подвергаются, жирныя кислоты, не вполне поддавшіяся этерификаціи, переводятся

по Gladding'у въ соли серебра, не растворимыя въ смѣси эфира съ алкоголемъ; этимъ путемъ смоляныя кислоты освобождаются отъ послѣднихъ слѣдовъ жирныхъ кислотъ обмыливаемыхъ жировъ.

Количество отвѣшиваемой пробы должно быть таково, чтобы совмѣстный вѣсъ выдѣляемыхъ изъ нея смоляныхъ и жирныхъ кислотъ составлялъ примѣрно 5 гр. Эта проба обмыливается въ присутствіи 25 куб. см. бензола, свободнаго отъ тиофена. Изъ мыльнаго раствора необмылившіяся вещества извлекаются нефтянымъ эфиромъ по Spritz'у и Hönig'у (стр. 166). Сгущенный щелочной растворъ смоляныхъ и жирныхъ мылъ обрабатывается водой и разлагается соляной кислотой. Выдѣлившіяся жирныя кислоты растворяются въ эфирѣ.

α) Этерификація. Жирныя кислоты, освобожденныя отъ эфира, растворяютъ въ 50 куб. см. абсолютнаго алкоголя и этерифицируютъ ихъ до насыщенія путемъ пропусканія въ теченіи 1—2 часовъ умѣренной струи сухого хлористоводороднаго газа, что должно происходить при температурѣ не выше 10°C и при охлажденіи ледяной водой. (Въ данномъ случаѣ методъ этерификаціи по F. Fischer'у не примѣнимъ). При этомъ смоляныя кислоты этерификаціи не подвергаются. Послѣ окончанія этерификаціи колбочку оставляютъ стоять еще съ полчаса при комнатной температурѣ, выполаскиваютъ изъ нея содержимое въ большую Эрленмейеровскую колбу посредствомъ пятернаго объема воды и кипятятъ около $\frac{1}{4}$ часа съ обратнымъ холодильникомъ.

β) Удаленіе соляной кислоты. Охлажденную жидкость помѣщаютъ въ раздѣлительную воронку и взбалтываютъ ее въ ней сперва съ 100 куб. см., а затѣмъ еще нѣсколько разъ съ 50 куб. см. сѣрнаго эфира*) до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ извлекаться окрашенныя вещества.

γ) Выщелачиваніе смоляныхъ кислотъ. Соединенныя эфирныя вытяжки взбалтываются съ 50 куб. см. раствора ѣдкаго кали (10 гр. КОН, 10 гр. алкоголя, 100 куб. см. воды). Промежуточный бурый слой, располагающійся между эфиромъ и калиевой щелочью и растворимый въ водѣ, спускаютъ вмѣстѣ со щелочью. Этотъ слой содержитъ въ себѣ довольно значительную часть смоляныхъ мылъ, трудно растворимыхъ въ щелочи. Затѣмъ эфирный слой сперва промывается хорошо водой**), такъ какъ въ ней хорошо растворяются смоляныя мыла, затѣмъ взбалтывается два раза съ 10 куб. см. калиевой щелочи и, наконецъ, опять съ водой, пока послѣдняя не будетъ оставаться безцвѣтной. Соединенныя водно-щелочныя вытяжки взбалтываются съ 50 куб. см. эфира съ цѣлью удаленія механически удерживаемыхъ частицъ сложныхъ эфировъ. Удаленный слой эфира еще разъ взбалтываютъ съ 5 куб. см. калиеваго щелока и присоединяютъ послѣдній къ главной массѣ щелочныхъ вытяжекъ.

*) Выдѣляющіяся изъ эфира темныя оксикислоты растворяютъ, послѣ удаленія эфира, въ небольшомъ количествѣ алкоголя и полученный растворъ прибавляютъ къ эфирному раствору.

**) Эта промывка должна въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр. въ присутствіи кислотъ изъ ворваня и большаго количества канифоли, повторяться довольно часто, пока вода не будетъ оставаться безцвѣтной.

δ) Разложение смоляныхъ мыль. Соединенныя щелочныя вытяжки подкисляютъ и взбалтываютъ до истощенія съ 50 куб. см. эфира. Совокупность всѣхъ эфирныхъ вытяжекъ промываютъ 20 куб. см. воды и освобождаются отъ растворителя путемъ отгонки. Такимъ образомъ полученныя смоляныя кислоты, еще загрязненныя нѣсколькими процентами не этерифицированныхъ жирныхъ кислотъ, нагреваются на водяной банѣ въ тарированной стеклянной чашечкѣ для удаленія остатковъ эфира и затѣмъ взвѣшиваются *) (Вѣсъ а).

ε) Удаленіе неэтерифицированныхъ жирныхъ кислотъ обработкой по способу Gladding'a. Для дальнѣйшей переработки берутъ 0,4—0,6 гр. полученныхъ въ δ кислотъ (вѣсъ b) и растворяютъ въ 20 куб. см. 95% алкоголя, помѣщенного въ стеклянный мѣрительный цилиндръ съ притертой пробкой емкостью въ 100 куб. см. Если смоляныхъ кислотъ получено меньше, то всѣ въ послѣдующемъ указанныя количественныя отношенія алкогольно-эфирной смѣси должны быть измѣнены соотвѣтствующимъ образомъ. При большомъ количествѣ полученныхъ кислотъ растворяютъ все ихъ количество въ такомъ объемѣ 95% алкоголя, чтобы во взятыхъ при помощи пипетки для дальнѣйшаго изслѣдованія 20 куб. см. раствора содержалось примѣрно 0,5 гр. кислоты.

Въ такимъ образомъ полученный растворъ, находящійся въ вышеупомянутомъ мѣрительномъ цилиндрикѣ, прибавляютъ одну каплю раствора фенолфталеина (при очень темномъ растворѣ берутъ двѣ-три капли Alkaliblauf b) и приливаютъ постепенно при сильномъ взбалтываніи цилиндрика столько капель концент. водной натріевой щелочи (1 ч. Na OH на 2 ч. H₂O), чтобы растворъ получилъ начальную щелочную реакцію. Слабо закрытый цилиндръ нагреваютъ короткое время въ водяной банѣ, даютъ остыть, доливаютъ эфиромъ до 100 куб. см., взбалтываютъ и прибавляютъ 1 гр. обращеннаго въ порошокъ и высушеннаго азотнокислаго серебра; послѣ этого взбалтываютъ еще 15—20 мин. съ цѣлью переведенія кислотъ въ соли серебра. Послѣ того какъ состоящій изъ серебряныхъ солей жирныхъ кислотъ осадокъ хорошо отстоялся (если надо оставить стоять въ теченіе ночи!), изъ цилиндра отбираютъ пипеткой 70 куб. см. жидкости и помѣщаютъ ее, если надо—при помощи плоенаго фильтра, въ другой цилиндръ объемомъ тоже въ 100 куб. см. Эту часть жидкости хорошо взбалтываютъ съ 20 куб. см. слабой соляной кислоты (1 ч. конц. соляной кислоты на 2 ч. воды), удаляютъ эфирный слой и взбалтываютъ водную жидкость еще два раза съ 20 куб. см. эфира.

Соединенныя эфирныя вытяжки взбалтываютъ съ около 20 куб. см. воды для удаленія соляной кислоты; отдѣляютъ отъ воды, фильтруютъ въ колбочку и отгоняютъ перегонкой большую часть эфира. Остатокъ, примѣрно 10 куб. см., перемѣщается во взвѣшенную чашечку, выпаривается и, наконецъ, короткимъ подогрѣвомъ при 110—115°, пока она не сдѣлается прозрачно-жидкимъ, освобождается отъ влаги и слѣдовъ растворителя.

*) Переползаніе эфирнаго раствора смоль устраняется лучше всего такимъ образомъ, что взвѣшенная стеклянная чашка вставляется во вторую цилиндрическую.

Въсь с остатка перечисляютъ на все количество кислоты b, взятое для выполнения процесса обработки по Gladding'у, т. е. при употребленіи 70 куб. см. алкогольно-эфирнаго раствора для вышеописанныхъ остатковъ въ 100 куб. см. было на лицо

$$d = \frac{c \cdot 100}{70} \text{ гр. смоляныхъ кислотъ.}$$

Найденная такимъ образомъ величина d даетъ содержаніе смоляныхъ кислотъ въ полученныхъ по способу Twitchell'я кислотахъ, а также и въ первоначально взятомъ количествѣ пробы, либо непосредственно, либо путемъ простаго вычисленія.

Изъ d можно опредѣлить процентное содержаніе е смоляныхъ кислотъ въ первоначально взятомъ веществѣ такимъ образомъ:

$$e = \frac{d \cdot 100}{a};$$

Полученную величину е смоляныхъ кислотъ, которая все таки содержитъ въ себѣ незначительныя количества жирныхъ кислотъ, надо уменьшить средней поправкой на 0,4⁰/%.

ζ. Необмыливаемая части канифоли. Въ томъ случаѣ, когда найденныя количества смолистыхъ веществъ составляютъ меньше 20⁰/%, тогда необмыливаемая части канифоли могутъ быть приняты въ расчетъ введеніемъ поправки, составляющей +8⁰/% отъ найденнаго количества смолистыхъ веществъ.

И такъ, если по предыдущему найдено смолистыхъ кислотъ (e—0,4)⁰/%, то среднее содержаніе смоль f вычисляется по слѣдующему уравненію:

$$f = \frac{100 (e - 0,4)}{92}.$$

При содержаніи смоль въ количествѣ большемъ 20⁰/% рекомендуется опредѣлять необмыливающіяся вещества непосредственно. Съ этой цѣлью полученный по стр. 151 эфирный растворъ сложныхъ эфировъ (Ester), по совершенномъ удаленіи смоляныхъ кислотъ, обмыливается 25 куб. см. нормальнымъ алкогольнымъ калиевымъ щелокомъ. Мыльный растворъ по добавленіи 150 куб. см. воды подвергается дважды вытяжкѣ по 150 куб. см. эфира. Наибольшее количество эфира удаляется перегонкой, а остатку даютъ испариться при комнатной температурѣ, такъ какъ иначе при подогрѣвѣ могли бы исчезнуть летучія части. Оставшійся маслообразный остатокъ содержитъ въ себѣ еще небольшія количества кислаго мыла. Это послѣднее удаляется обработкой наибольшимъ количествомъ алкогольнаго калиеваго щелока, медленнымъ испареніемъ алкоголя и вытяжкой нефтянымъ эфиромъ. Въсь такимъ образомъ очищеннаго необмыливаемаго остатка вычисляется на 100 ч. употребленнаго вещества и прибавляется къ найденному количеству смоляныхъ кислотъ e—0,4.

ХІІІ. Способность превращенія въ смолу и поглощенія кислорода въ тонкомъ слоѣ.

а) Способность превращенія въ смолу (осмоленія). Какъ свѣтлыя, такъ и темныя, но все таки еще прозрачныя дистиллированныя минеральныя смазочныя масла, даже послѣ стоянія въ теченіи нѣсколькихъ мѣсяцевъ, какъ при комнатной температурѣ, такъ и при повышенной (50 до 100°), не проявляютъ никакой склонности къ осмоленію. Наоборотъ, почти всѣ машинныя масла нагрѣтыя въ тонкомъ слоѣ до 100°, улетучиваются уже въ 35 часовъ, оставляя только слѣды. Темныя масла, содержащія болѣе или менѣе значительныя количества осадковъ, осмоляются въ нѣкоторой степени при долгомъ стоянїи при комнатной температурѣ или нѣсколько въ большей степени при болѣе высокихъ температурахъ (50—100°C). При болѣе богатыхъ пекомъ маслахъ прїсходитъ даже совершенное осмоленіе, причеиъ легкіе углеводороды большей частью улетучиваются, въ меньшей степени окисляются и осмоляются, между тѣмъ какъ находящїеся въ остаткѣ пековыя и асфальтовыя вещества, обогащаются. Такъ напр. темныя вагонныя масла въ тонкомъ слоѣ и при 100° дѣлаются клейкими и даже засыхаютъ уже послѣ 35 часовъ нагрѣва. При 50°, т. е. при температурѣ, соотвѣтствующей практическииъ условїямъ, вагонное масло, расположенное тонкимъ слоеиъ (1 капля масла на стекл. пластинкѣ 5×10 см.), сдѣлалось болѣе густымъ и немного клейкимъ, между тѣмъ какъ въ то же время сурѣпное масло почти совершенно засохло. Если путемъ обработки бензиномъ и смѣсью алкоголя съ эфиромъ удалить изъ масла наибольшую часть асфальтовыхъ и пековыхъ веществъ, то черезъ это уменьшается способность къ окисленію даже въ темныхъ маслахъ. Поэтому и придають значеніе опредѣленію этихъ веществъ въ темныхъ маслахъ; въ особенноти въ маслахъ, предназначенныхъ для смазыванія цилиндровъ съ перегрѣтымъ паромъ, которыя подвергаются сильному испаренію (см. стр. 178).

Для производства пробы на осмоленіе, которая вообще не нужна для минеральныхъ маселъ, распространяють 1 каплю масла на стекл. пластинкѣ въ 5×10 см., машинныя масла нагрѣвають до 50°, цилиндковыя масла до 100° и отъ времени до времени, напр. разъ въ день, наблюдаютъ консистенцію охлажденнаго слоя масла.

Если легкіе, безцвѣтные, слѣдовательно, совершенно свободные отъ смоль дистиллаты смазочныхъ маселъ, распространить въ видѣ болѣе толстаго слоя (0,2 до 0,25 гр. масла на пластинкѣ въ 75 кв. см.) и подогрѣвать до 100° , то осмоленія при этомъ не наблюдается. Между тѣмъ дистиллаты высококипящіе, окрашенные, содержащіе 1—3% смоль, при нагрѣваніи въ теченіе 9—15 мѣсяцевъ при 100° , осмоляются при частичномъ ихъ улетучиваніи. Темныя масла, содержащія осадки, при пробѣ на осмоливаніе даютъ уже по истеченіи немногихъ мѣсяцевъ сильно клейкіе, почти твердые, а по истеченіи 15 мѣсячнаго нагрѣва совершенно твердые, смолистые или пековые остатки.

Смолы, остающіеся при нагрѣваніи минеральныхъ маселъ, не растворяются или же не вполне растворяются въ нефтяномъ бензинѣ, въ бензолѣ же онѣ наоборотъ растворяются почти вполне.

Въ новѣйшее время R. Kissling (Chem. Ztg. 1906, 932) обратилъ вниманіе на то обстоятельство, что при прежнихъ способахъ смазки смазочное масло, послѣ его употребленія въ въ дѣло, замѣнялось новымъ, а при новыхъ способахъ—при кольцевой смазкѣ паровыхъ турбинъ—одно и тоже количество масла снова и снова поступаетъ для смазки и въ этомъ случаѣ оно подвержено болѣе сильному нагрѣву. Въ виду этого онъ рекомендуетъ опредѣлять содержаніе смоль въ маслѣ слѣдующимъ образомъ (Chem. Revue 1909, S. 3—5, Chem. Ztg. 1900, 521).

1. Такъ называемое дегтярное число (Teerzahl).

50 гр. масла смѣшиваются съ 50 куб. см. алкогольной натріевой щелочью (100 куб. см. 50% алкоголя + 7,5 гр. NaOH), нагрѣваются до 80° и взбалтываются въ теченіи 5 минутъ. Щелочь растворяетъ кислыя смолистыя части; эту вытяжку отдѣляютъ отъ масла посредствомъ раздѣлительной воронки, обрабатываютъ соляной кислотой съ прибавкой бензола, который растворяетъ дегтярныя вещества, а хлористый натрій остается въ соляной жидкости; послѣ отгонки бензола дегтярныя вещества взвѣшиваются.

2. Такъ называемое коксовое число (Kokszahl). Это выраженіе надо признать неподходящимъ, было бы лучше называть смоляное число Kissling'a.

Масло, освобожденное по пункту 1 отъ кислотъ смоль, взбалтывается съ 500 куб. см. нефтяного эфира. На слѣдующее утро отфильтриваютъ осадокъ изъ раствора и взвѣшиваютъ. Нефтяной эфиръ долженъ содержать въ себѣ по крайней мѣрѣ 90% частей, кипящихъ между 30 и 80°.

Чтобы узнать отношеніе того или другого масла въ практическихъ условіяхъ, слѣдуетъ подвергнуть его послѣ 50 часового нагрѣва при 150° испытанію по обимъ способамъ (1 и 2, опредѣленіе „дегтярнаго“ и „коксоваго“ чисель).

Оба способа, изъ которыхъ второй начинаетъ входить въ употребленіе, должны быть еще подвергнуты дальнѣйшему испытанію. Способъ 2 можетъ только тогда дать согласные результаты въ различныхъ мѣстахъ испытанія, когда будетъ примѣняться такъ называемый нормальный нефтяной эфиръ одного происхожденія и однихъ и тѣхъ же предѣловъ кипѣнія. Быть можетъ слѣдуетъ принять во вниманіе употребленіе нормального бензина (см. стр. 36).

б) Поглощеніе кислорода минеральными маслами при соприкосновеніи съ воздухомъ или чистымъ кислородомъ при комнатной или высшей температурахъ является или химическимъ соединеніемъ или просто раствореніемъ; оно опредѣляется слѣдующимъ образомъ:

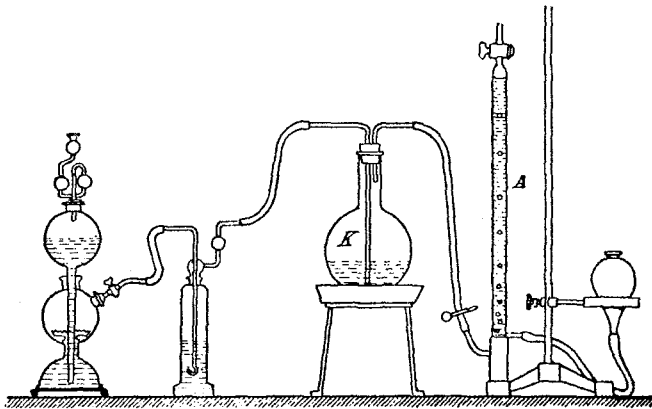
1. Химическое поглощеніе кислорода при большой поверхности. 0,3—0,5 гр. масла распредѣляютъ на кусочкахъ прокаленной лемзы и помѣщаютъ ихъ въ стекл. трубку для прокаливанія длиною въ 30—40 см. и діаметромъ въ 20—30 мм.; эта трубка затѣмъ нагрѣвается въ теченіе нѣсколькихъ часовъ въ водяной ваннѣ до желаемой температуры, напр. въ 100°; предварительно въ трубку вводятъ воздухъ или кислородъ и потомъ запаиваютъ ее. Открывая концы этой трубки подъ водою (точнѣе подъ ртутью) при температурѣ близкой къ комнатной, т. е. около 20°C., опредѣляютъ поглощеніе кислорода, приводя къ нормальной высотѣ барометра 760 мм.

Даже при 100° химическое поглощеніе кислорода бываетъ очень мало. Двѣ пробы безопаснаго керосина (fr. 109°, а въ аппар. Пенскаго 120°) при 20° и трехчасовомъ нагрѣваніи не поглели нисколько кислорода; безцвѣтное парафиновое масло (fr. 158°, fe 5,9) поглотило на 1 гр. масла 2,4 куб. см. кислорода.

При стояніи керосина, въ особенности при воздѣйствіи прямыхъ лучей солнца, даже незначительное по количеству по-

глощения кислорода, может произвести значительное ухудшение качества (см. стр. 39).

Относительно поглощения кислорода вазелиномъ (см. стр. 40). При вышеописанныхъ условияхъ опыта происходитъ значительное поглощение кислорода жирными маслами и жирными воскообразными веществами. При 100° каждый граммъ слѣдующихъ маселъ поглощаетъ: спермацетовое 14—25, оливковое 33—34, неочищенное сурьпное 45—50, хлопчатниковое 69 куб. см. кислорода.

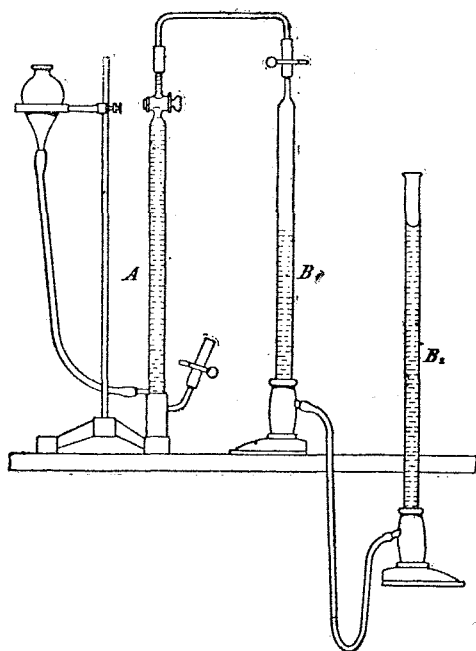


Фиг. 67.

2. Свободный растворенный въ масле кислородъ находится во всѣхъ маслахъ въ небольшихъ количествахъ вмѣстѣ съ азотомъ воздуха. Въ нѣкоторыхъ условияхъ поставокъ устанавливается, что компрессорныя масла должны быть свободны не только отъ кислоты и смоль, но и отъ присутствія въ нихъ свободного кислорода; это постановленіе въ виду вышесказаннаго не отличается ясностью. Опредѣленіе раствореннаго кислорода производится нижеописаннымъ образомъ (фиг. 67).

Въ круглодонную колбу К, объемомъ въ 500 куб. см., снабженную горизонтальной и отводной трубками, наливаютъ 200 гр. масла и пропускаютъ черезъ нее такъ долго углекислоту, пока газовые пузырьки не будутъ вполнѣ поглощаться въ эвдиометръ А, наполненномъ растворомъ калиевой щелочи уд. в. 1,32. До этого момента приводящая углекислоту трубка находилась лишь около поверхности масла, теперь же ее погружаютъ до дна колбы и нагреваютъ масло до 100—150°. Выдѣляющіеся изъ масла газы прогоняются струей углекислоты въ эвдиометръ. Операция считается оконченной, когда въ эвдиометръ поступаютъ только пузырьки углекислоты, которые поглощаются щелочью. Послѣ

24 часового стоянія надъ калиевой щелочью газъ переводится въ газовую бюретку Гемпеля (фиг. 68, V_1 и V_2), гдѣ опредѣляется объемъ газа и затѣмъ переводится въ Гемпелеву пипетку, наполненную щелочнымъ растворомъ пи-рогалловой кислоты, гдѣ происходитъ поглощеніе кислорода. Непоглощенный газъ переводится въ бюретку V_1 , гдѣ и опредѣляется его объемъ. Разница двухъ наблюденныхъ объемовъ даетъ количество свободного кислорода, находившагося въ 200 куб. см. масла.



Фиг. 68.

Полученный объемъ газа пересчитывается на нормальное давленіе 760 мм. и температуру 0° по слѣдующей формулѣ:

$$V_0 = \frac{p \cdot v}{760 \left(1 + \frac{1}{273} \cdot t\right)}$$

Въ этой формулѣ p есть высота барометра, наблюдавшаяся при опытѣ, v —наблюденный объемъ, t —температура во время опыта, $\frac{1}{273}$ —средній коэффициентъ расширенія газовъ.

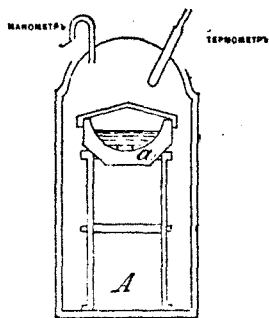
Четыре случайно изслѣдованныхъ компрессорныхъ масла

содержали въ 100 куб. см. 4—5 куб. см. воздуха или слѣдующія количества свободнаго кислорода:

Масло №	1	2	3	4
куб. см. свободнаго кислорода	0,9	1,1	0,7	1,4.

XIV. Разъѣдающее дѣйствіе маселъ на металлы.

а) Машинныя и вагонныя масла. При температурахъ, встрѣчающихся на практикѣ, минеральныя масла, не содержащія кислоты, не оказываютъ, или оказываютъ лишь очень слабое, разъѣдающее дѣйствіе на металлы подшипниковъ. Если же тѣмъ не менѣе требуется произвести испытаніе, напр. при сравнительныхъ изслѣдованіяхъ маселъ, содержащихъ кислоты, то оно производится слѣдующимъ образомъ. Взвѣшенная, отполированная наждакомъ, пластинка изслѣдуемыхъ металловъ, размѣромъ 30×30 или 50×50 мм., нагревается при 50° въ воздушной банѣ возможно долго въ испытуемомъ маслѣ, помѣщенномъ въ стеклянную или фарфоровую чашку, закрытую отъ пыли. Отъ времени до времени опредѣляютъ вѣсъ пластинки и ихъ наружныя измѣненія.

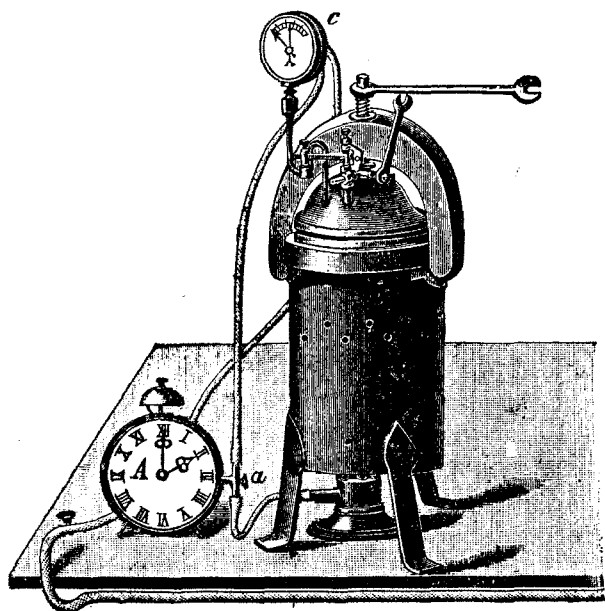


Фиг. 69.

б) Цилиндровыя масла. Въ присутствіи пара подъ давленіемъ смазочныя масла замѣтно дѣйствуютъ на металлы разъѣдающимъ образомъ лишь тогда, когда къ нимъ примѣшаны значительныя количества жирныхъ маселъ, которыя постепенно разлагаются отъ дѣйствія пара подъ давленіемъ на свободныя жирныя кислоты и глицеринъ. Въ виду этого испытаніе на разъѣданіе производится только въ случаѣ примѣненія цилиндрическихъ маселъ, содержащихъ жиры.

Взвѣшенная квадратная, чугунная, чисто отполированная наждакомъ, пластинка, шириною въ 30 мм., помѣщается въ агатовую чашку *a* (фиг. 69), въ которую налито 25—30 гр. масла; чашка *a* установлена на мѣдномъ треножникѣ и свободно прикрыта мѣдной крышкою. Тренога съ чашкой помѣщается во внутрь автоклава *A*, до половины наполненнаго водой. Въ этомъ автоклаву масло и пластинка подвергаются въ теченіи шести часовъ воздѣйствію пара большаго давленія (фиг. 70). Манометръ с снабженъ автоматическимъ приспособленіемъ для регулировки давленія (фиг. 70), такъ что во все

время испытанія тавленіе поддерживается на высотѣ первоначально установленной указателемъ, напр. на высотѣ 10 атм.; въ трубку, питающую горѣлку газомъ, включенъ будильникъ А, снабженный автоматическимъ приспособленіемъ для закрыванія крана *a*, черезъ что дальнѣйшее нагрѣваніе всего прибора прекращается въ желательный моментъ. Послѣ окончанія испытанія пластинку обтираютъ фильтровальной бумагой, обмываютъ эфиромъ и взвѣшиваютъ; величина потери въ вѣсѣ служитъ мѣриломъ разѣдающаго дѣйствія масла. Если надо, то въ оставшемся маслѣ можно опредѣлить количество свободныхъ жирныхъ кислотъ. Обыкновенно испытаніе продолжается въ теченіи 4—6 часовъ, если же за это время не произошло замѣтнаго разѣданія металла, то нагрѣваніе продолжаютъ до 10 часовъ.



Фиг. 70.

На таблицѣ 17 приведены величины упругостей водяного пара при различныхъ температурахъ. На таблицѣ 18 приведены величины разѣдающаго дѣйствія разныхъ маселъ на чугунъ при давленіи водяного пара въ 10 атмосферъ.

Таблица 17.

Упругость пара въ атмосферахъ при температурахъ пара отъ 100--235°.

100°	105°	110°	115°	120°	125°	130°
1,0	1,2	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7
135°	140°	145°	150°	155°	160°	165°
3,1	3,6	4,1	4,7	5,4	6,1	6,9
170°	175°	180°	185°	190°	195°	200°
7,8	8,8	9,9	11,1	12,4	13,8	15,4
205°	210°	215°	220°	225°	230°	235°
17,0	18,8	20,8	22,9	25,1	27,5	29,8

XV. Содержаніе воды въ маслѣ.

а) Качественное испытаніе. Обыкновенно въ свѣтло-окрашенныхъ маслахъ присутствіе воды указываетъ ихъ помутнѣніемъ послѣ тщательнаго взбалтыванія пробы. При продолжительномъ нагреваніи въ водяной банѣ это помутнѣніе исчезаетъ и послѣ охлажденія вновь не появляется. Отъ 3—4 куб. см. масла помѣщаютъ въ пробирный цилиндрикъ, стѣнки котораго должны быть совершенно смочены масломъ, и нагреваютъ его при помѣшиваніи термометромъ въ небольшой ваннѣ изъ расплавленнаго парафина до 160° (цилиндровыя масла нагреваютъ до 180°). При этомъ обыкновенно въ маслахъ, содержащихъ воду, у смоченныхъ стѣнокъ пробирки замѣчается образованіе эмульси, появляется пѣна и масло даетъ толчки. При нахожденіи въ маслѣ только слѣдовъ воды, то или другое изъ вышеописанныхъ явленій можетъ отсутствовать.

Присутствіе въ маслѣ слѣдовъ воды можетъ быть открыто нагреваніемъ его съ небольшимъ количествомъ, помѣщаемымъ на кончикѣ ножа, обезвоженнаго мѣднаго купороса, при чемъ эта соль окрашивается въ зеленый или синій цвѣтъ.

б) Количественное опредѣленіе. 10—12 гр. хорошо взболтаннаго масла помѣщаютъ въ стекляную чашку, діаметромъ въ 6—10 см., и нагреваютъ на сильно кипящей водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока при помѣшиваніи стек-

Таблица 18.

Разъѣданіе чугуна маслами при одновременномъ воздѣйствіи водянаго пара уругостью въ 10 атм.

Родъ масла	Текущ. № масла	Измѣненія въ вѣсѣ пластинокъ (мгр.) послѣ нагрѣва въ теченіе часовъ					Содержаніе кислоты въ маслѣ въ % SO ₃ *)			
		2	4	6	8	10	До нагрѣ- ва	Послѣ нагрѣва въ теченіе часовъ		
								6	8	10
Сырое сурѣп- ное масло	1	-0,5	-9	-60	-183	-211	0,12 (0,85)	5,2 (36,7)	8,6 (60,6)	10,5 (74,0)
	2	-1	-7	-58	-160	—	0,17 (1,20)	—	8,3 (58,5)	—
	3	-2,4	-9	-42	—	—	0,17 (1,20)	—	—	—
Сгущенное (г. в. кон- денсирован- ное) сурѣп- ное масло	1	—	—	-224	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	-197	—	—	—	—	—	—
Очищенное сурѣпное масло	1	-12	-81	-276	—	—	0,05 (0,35)	9,1 (64,2)	—	—
	2	-16	-81	-217	—	—	0,19 (1,34)	9,8 (69,1)	—	—
	3 Норм. сурѣп. масло	-0,5	-0,5	-7	-80	—	—	2,6 (18,3)	6,6 (46,5)	—
Темн. цилинд. масло (90 ч. минер. м. на 10 ч. жирнаго м.)		-0,5	-1	-1	—	—	0,14	—	—	—
Минер. верег. масло		-2,7	-3,4	-4	—	—	0,01	—	—	—
Минер. вагон. масло		-4	-4	-4	—	—	0,17	—	—	—
Смѣси мине- ральныхъ маселъ съ сырымъ су- рѣпнымъ масломъ	2 об. минер. масла на 10б. сурѣп. масла	+0,2	-0,9	0	—	—	—	—	—	—
	Цилин. масло съ 20% сурѣп. масла	-1,4	-1,6	-1,4	—	—	—	—	—	—
Смѣсь минерал. ци- линд. масла съ 6 проц. косян. м.		—	—	-6	—	—	0 (0,85)	0,12 (0,85)	—	—

*) Величины, помѣщенные въ скобки, обозначаютъ соответствующее количество въ процентахъ масляной кислоты.

ляной палочкой не исчезнуть съ поверхности масла пузырьки пѣны; если испытуемое масло содержитъ въ себѣ много воды, то 3—5 гр. такого масла смѣшиваютъ съ 10—15 гр. того же масла, предварительно обезвоженнаго взбалтываніемъ съ хлористымъ кальціемъ и за тѣмъ профильтрированнаго, послѣ чего съ этой смѣсью поступаютъ какъ описано выше. Въ обоихъ случаяхъ выдѣляющіеся при нагрѣвѣ пузырьки водяного пара разрушаются прижатіемъ ихъ къ стѣнкѣ чашки концомъ стекляной палочки. Одновременно съ нагрѣваніемъ первоначальной пробы нагрѣваютъ другую пробу того же масла, только обезвоженнаго и отвѣшеннаго въ томъ же количествѣ, какъ и первая; нагрѣваніе этой послѣдней пробы продолжается до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ пѣна у первой пробы. Послѣ охлаждения обѣ пробы взвѣшиваются; изъ разницы между потерей въ вѣсѣ первой пробы и потерей второй опредѣляется содержаніе воды въ первоначальной пробѣ. При испытаніи трудно испаряющихся минеральныхъ цилиндровыхъ маселъ можно обойтись и безъ второй пробы съ обезвоженнымъ масломъ.

Приведенный на стр. 15 способъ опредѣленія воды служить для количественнаго опредѣленія воды въ смазочныхъ маслахъ съ очень большимъ содержаніемъ этой послѣдней. Этотъ способъ оказался особенно пригоднымъ напр. при изслѣдованіи содержащихъ очень много воды цилиндровыхъ маселъ, которыя были очищены посредствомъ раздѣлителя масла Friesdorfa.

XVI. Содержаніе золы.

Опредѣленіе содержанія золы излишне въ томъ случаѣ, когда масло вполнѣ растворяется въ бензинѣ или бензолѣ, или когда водная вытяжка изъ масла не имѣетъ щелочной реакціи и не даетъ при выпариваніи остатка. Если же требуется дать точную химическую характеристику смазочнаго масла, то опредѣленіе золы является необходимымъ. Недостаточно тщательно очищенные масла содержатъ въ себѣ обыкновенно небольшое количество щелочныхъ мылъ (0,1—0,2⁰/₀ золы); такія масла при взбалтываніи ихъ съ водой или алкогелемъ, съ прибавкой небольшого количества раствора фенолфталеина, окрашиваютъ ихъ въ красный цвѣтъ вслѣдствіе гидролиза мыла. Хорошо очищенные машинныя масла должны содержать никакъ не больше 0,01⁰/₀ золы, а цилиндровыя масла не больше 0,1⁰/₀ (см. стр. 180).

Отъ 20 до 30 гр. масла помѣщаютъ въ фарфоровый тигель и до тѣхъ поръ осторожно нагрѣваютъ небольшимъ пламенемъ горѣлки Буизена, пока масло не воспламенится отъ приближенія къ его поверхности горячей спички. Нагрѣваніе небольшимъ пламенемъ продолжаютъ осторожно до тѣхъ поръ, пока въ тиглѣ останутся только частицы угля; эти послѣднія накаливаютъ до сжиганія золы, которую и взвѣшиваютъ.

Чтобы совершенно устранить возможную при быстромъ сгораніи легкихъ (свѣтлыхъ) маселъ опасность отъ увлеченія

продуктами горѣнія частицъ золы, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Въ масло погружаютъ въ видѣ свѣтильни скатанный въ трубку фильтръ, діаметромъ въ 9 см., не содержащій золы; фильтръ долженъ доходить до дна тигля и когда онъ совершенно пропитается масломъ, тогда фильтръ зажигаютъ. Цѣлесообразно удерживать фильтръ въ центрѣ тигля посредствомъ платиновой проволоки съ петлей, лежащей поперекъ тигля. Такимъ образомъ масло сгораетъ почти совершенно. Подъ конецъ небольшой остатокъ обращаютъ совершенно въ пепель, нагрѣвая тигель непосредственно.

Опытъ продолжается 3—4 часа, но онъ почти не требуетъ надзора.

Масла, содержащія въ себѣ воду, которыя при нагрѣваніи легко пѣнятся, могутъ быть свободно обращены въ золу по этому способу. Темныя масла, содержащія въ себѣ асфальтъ, не могутъ быть сожжены вышеописаннымъ образомъ, такъ какъ свѣтильня изъ фильтра очень быстро обугливается и пламя потухаетъ.

XVII. Искусственное прибавленіе мыла.

Къ нѣкоторымъ минеральнымъ масламъ прибавляютъ для увеличенія ихъ плотности (густоты) глиноземное или щелочное мыло; послѣднее прибавляется въ извѣстныхъ случаяхъ даже для полученія съ водой эмульсіи (см. также главу о растворимыхъ въ водѣ маслахъ).

а) Качественное опредѣленіе. Содержаніе въ маслѣ щелочного мыла можетъ быть открыто взбалтываніемъ масла съ водой, при чемъ образуются бѣлыя смолистыя эмульсіи. Вслѣдствіе гидролиза мыла эти эмульсіи слабо окрашиваютъ въ красный цвѣтъ алкогольный растворъ феноль-фталеина, а при ихъ обработкѣ минеральной кислотой немедленно разрушаются, вслѣдствіе разложенія мыла. Въ соляномъ растворѣ можетъ быть открыто присутствіе калия и натрія. Присутствіе въ маслѣ амміачнаго мыла узнается по самопроизвольному его разложенію на амміакъ и жирную кислоту и соединенному съ этимъ запахомъ амміака (см. стр. 41). Присутствіе глиноземныхъ, известковыхъ и др. мылъ узнается посредствомъ качественного изслѣдованія солянокислой масляной вытяжки на глиноземъ, известь и т. д.

б) Количественное опредѣленіе. Способъ основанъ на томъ, что взятая въ избыточномъ количествѣ минеральная кислота

выдѣляетъ изъ находящагося въ маслѣ мыла свободную жирную кислоту; первоначальное содержаніе кислоты въ маслѣ увеличивается на соотвѣтствующее содержанію въ маслѣ мыла количество свободной жирной кислоты, которое найдено послѣ отмывки минеральной кислоты водой. При этомъ предполагается, что летучія кислоты отсутствуют.

10 куб. см. сильно взбалтываются въ раздѣлительной воронкѣ съ примерно 100 куб. см. эфира и избыткомъ слабой соляной кислоты. Эфирный слой промываютъ до исчезновенія минеральной кислоты *); затѣмъ въ немъ опредѣляютъ обычнымъ путемъ титрованіемъ свободную кислоту, послѣ прибавки нѣкотораго количества абсолютнаго алкоголя. Если имѣютъ дѣло съ темнымъ масломъ, то эфирный растворъ жидкой кислоты освобождаютъ отъ эфира перегонкой. Остатокъ переводить въ цилиндръ при помощи 20 куб. см. горячаго алкоголя; послѣ раздѣленія маслянистаго слоя отъ алкогольнаго, въ послѣднемъ опредѣляютъ количество свободной кислоты (см. стр. 143). Послѣ этого опредѣляютъ въ соляно-кислой вытяжкѣ изъ масла родъ основанія, бывшаго въ мылѣ, а также частичный вѣсъ выдѣленныхъ по стр. 42) жирныхъ кислотъ; наконецъ, вычисляютъ слѣдующимъ образомъ содержаніе въ маслѣ мыла:

Примѣръ: если частичный вѣсъ жирныхъ кислотъ опредѣленъ = 300; находящаяся въ видѣ мыла жирная кислота опредѣлена въ 2% (вычисленная какъ SO_3), какъ основаніе мыла найдена известъ, то содержаніе известковаго мыла =

$$\text{мыла} = \text{Ca} \begin{matrix} (M-1) \\ (M-1) \end{matrix} \quad (M = \text{частичному вѣсу жирныхъ кислотъ})$$

вычисляется по слѣдующему уравненію:

$$x : 2 = 638 : 80$$

$x = 15,87$ гр. известковаго мыла въ 100 гр. жира.

Въ этой формулѣ 638 есть частичный вѣсъ известковаго мыла, а 80 есть эквивалентное ему количество SO_3 .

Для натроваго мыла уравненіе было бы:

$$x : 2 = 322 : 40.$$

Если содержаніе мыла меньше 5%, то при вычисленіи можно принять за основаніе средній частичный вѣсъ = 300.

Примѣняя основной принципъ вышеописаннаго способа, можно опредѣлять содержаніе мыла въ маслѣ посредствомъ прямого титрованія $\frac{1}{2}$ N. соляной кислотой известнаго количества масла, раствореннаго въ бензинѣ, при чемъ индикаторомъ долженъ служить метилоранжъ. Въ данномъ случаѣ въ испытуемомъ маслѣ, помимо мыла, не должно быть другихъ веществъ, разлагаемыхъ соляной кислотой.

*) Для удаленія могущей образоваться эмульсія увеличиваютъ либо количество прибавленнаго эфира, либо къ жидкости въ раздѣлительной воронкѣ прибавляютъ концентрированнаго раствора хлористаго натрія. Совершенное раздѣленіе жидкости можетъ быть также достигнуто медленнымъ приливаніемъ небольшого количества алкоголя (не взбалтывая жидкости).

1 куб. см. израсходованной соляной кислоты соответствует (при 10 куб. см. масла) 0,218% первоначально связанной в мыль жирной кислоты, вычисленной как SO_2 . Таким образом надо для вычисления только умножить число куб. см. соляной кислоты на 0,218 и полученную величину вставить в вышеприведенное уравнение.

Количество мыла может быть также определено, только затруднительнее, вѣсовымъ аналитическимъ определениемъ количества оснований в солянокислой вытяжкѣ масла. При этомъ одновременно долженъ быть определенъ и частичный вѣсъ жирныхъ кислотъ.

XVIII. Содержаніе жирнаго масла.

а) Качественное испытаніе По Lux'у качественное испытаніе на содержаніе жирныхъ маселъ в жидкихъ или легко плавящихся смазочныхъ маслахъ производится посредствомъ обмыливания маселъ при нагревѣ в присутствіи натрія или твердаго гидрата натрія.

3—4 куб. см. масла нагреваютъ в теченіе $\frac{1}{4}$ часа в пробиркѣ, помещенной в параффиновую ванну, съ натріемъ или гидратомъ натрія; свѣтлыя масла нагреваютъ до примѣрно 230° , а темныя и цилиндровыя масла до 250°

Послѣ охлажденія нагрѣтыхъ пробъ на ихъ поверхности появляется слой мыльной пѣны или же вся проба желатинируется, иногда происходятъ оба явленія. Эти явленія происходятъ в свѣтлыхъ машинныхъ маслахъ уже при содержаніи в нихъ $\frac{1}{2}\%$, а в темныхъ маслахъ при 2% содержанія жирныхъ маселъ. В цилиндровыхъ маслахъ при содержаніи в нихъ 1% жирнаго масла в пробѣ, сперва нагрѣтой, а затѣмъ охлажденной, на ея поверхности появляется мыльная пѣна, в которой замѣтны многочисленныя хлопья и пузырьки.

Если требуется определить присутствіе жирныхъ маселъ в количествѣ до 1 или 2%, то можно обойтись безъ контрольнаго испытанія натріемъ.

При вышеизложенныхъ испытаніяхъ надо имѣть в виду, что в случаяхъ присутствія смоляныхъ или нафтенowychъ кислотъ (см. стр. 43), можетъ наступить желатинированіе и безъ образованія пѣны.

б) Количественное определеніе. Титрованіемъ посредствомъ определенія коэффиціента обмыливанія (v).

В зависимости отъ того предполагаютъ ли большее или меньшее содержаніе жирнаго масла, берутъ испытуемаго масла отъ 2 до 4 гр. и кипятятъ его $\frac{1}{2}$ часа съ 25 куб. см. раствора $\frac{1}{3}$ N алкогольной калиевой щелочи в колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ; при болѣе густыхъ маслахъ берутъ 20 куб. см. $\frac{1}{1}$ N алкогольной щелочи съ добавленіемъ равнаго по объему количества бензола и кипятятъ, какъ указано выше. По охлажденіи титруютъ оставшійся избытокъ щелочи. Прибавка бензола способствуетъ воздѣйствію щелочи на жиръ.

Для тѣхъ жирныхъ маселъ, которыя примѣшиваются къ минеральнымъ, принимаютъ среднюю величину коэффициента обмыливанія равной 185, а для минеральныхъ маселъ $\gamma = 0$. Если γ найдено равнымъ 92,5, то прибавка жирныхъ маселъ равна 50%; если $\gamma = 18,5$, то ихъ прибавлено 10%. Если требуется опредѣлить только количество нейтрального жира, а не все количество жирныхъ маселъ, то изъ найденной величины коэффициента обмыливанія надо сперва скинуть то количество миллиграммовъ КОН, которое нужно для нейтрализаціи свободной кислоты въ маслѣ.

Въ случаѣ прибавки къ минеральному маслу шерстяного жира или спермацетоваго масла, или имъ подобныхъ видовъ воска, которыя узнаются обыкновенно уже по ихъ запаху и консистенціи, слѣдуетъ въ основу вычисленій брать величину коэффициентовъ обмыливанія именно этихъ жировъ (см. стр. 44).

Впрочемъ способъ титрованія точенъ только тогда, когда извѣстенъ коэффициентъ обмыливанія прибавленнаго жира. Слѣдующій способъ даетъ возможность болѣе точнаго опредѣленія содержанія жирнаго масла посредствомъ опредѣленія количества свободной жирной кислоты.

2. Вѣсовое опредѣленіе по Spitz'у и Hönig'у. Жирное масло переводится обмыливаніемъ въ алкогольный растворъ мыла; необмылившіеся вещества удаляются обработкою бензиномъ.

а) При отсутствіи воска. Отъ 6 до 10 гр. пробы кипятятся около $\frac{1}{2}$ часа съ 25 куб. см. $\frac{1}{2}$ N алкогольной калиевой щелочи съ примѣненіемъ обратнаго холодильника. Къ смѣси добавляютъ 20 куб. см. воды и кипятятъ еще разъ. Послѣ охлажденія переводятъ мыльный растворъ въ раздѣлительную воронку, споласкивая 50% по вѣсу алкоголемъ и примѣрно 50 куб. см. нефтяного эфира. Послѣ взбалтыванія и отстаиванія жидкостей алкогольный мыльный растворъ спускается, нефтяной эфиръ промывается два—три раза 10—15 куб. см. 50% по вѣсу алкоголя и эти промывныя жидкости присоединяются къ первоначальному мыльному раствору. Обработка всего количества алкогольнаго мыльнаго раствора нефтянымъ эфиромъ повторяется до тѣхъ поръ, пока при испареніи капли нефтяного эфира на бумагѣ не остается жирнаго пятна. Соединенныя вытяжки съ нефтянымъ эфиромъ промываются 50% по вѣсу алкоголемъ, къ которому сперва прибавляютъ нѣкоторое количество щелочи; это дѣлается съ цѣлью удаленія небольшихъ количествъ кислаго щелочнаго мыла. Въ большинствѣ случаевъ бываетъ достаточно произвести три взбалтыванія съ нефтянымъ эфиромъ.

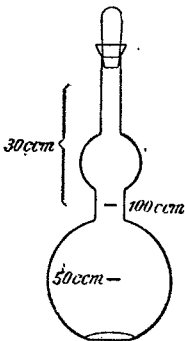
Послѣдніе слѣды нефтяного эфира удаляются нагрѣваніемъ на водяной банѣ до исчезновенія его запаха. Если бы въ маслянистомъ остаткѣ оказалось нѣсколько капелекъ воды, то его смѣшиваютъ съ 5—8 куб. см. абсолютнаго алкоголя, нагрѣваютъ до исчезновенія алкогольнаго запаха и послѣ охлажденія взвѣшиваютъ.

Признакомъ совершеннаго удаленія алкоголя служитъ исчезновеніе съ поверхности масла пузырьковъ пѣны.

Въ случаѣ присутствія большихъ количествъ необмыливаемого масла или трудно обмыливаемого жира (сала и т. п.) рекомендуется полученное необмыленное вещество еще разъ испытать по стр. 167 на содержаніе жирнаго масла; если надо, то нѣкоторую долю обрабатываютъ еще разъ, какъ указано выше, чтобы получить вполне очищенное необмыливаемое вещество. Разность между необмыленнымъ веществомъ и количествомъ взятой пробы даетъ количество имѣющагося жирнаго масла вмѣстѣ съ имѣвшеюся, быть можетъ, свободной жирной кислотой.

Алкогольный мыльный растворъ можетъ служить, послѣ удаленія алкоголя, для качественного и количественнаго изслѣдованія жирныхъ кислотъ.

Опредѣленіе необмыливаемого жира съ приблизительной точностью можетъ быть произведено примѣрно въ 1 часъ при помощи слѣдующаго упрощеннаго способа работы.



Фиг. 71.

Берутъ 2—3 гр. изслѣдуемаго вещества, а при большомъ содержаніи необмыливаемого масла—еще меньше, и помѣщаютъ его въ колбу съ такими дѣленіями, какъ это изображено на фиг. 71; въ колбу приливаютъ 20 куб. см. $\frac{1}{1}$ N алкогольной калиевой щелочи и кипятятъ $\frac{1}{4}$ часа, затѣмъ до мѣтки 50 куб. см. наливаютъ абсолютнаго алкоголя, а до мѣтки 100 куб. см. доливаютъ водою; послѣ совершеннаго охлажденія наливаютъ воды точно до мѣтки. Послѣ этого наливаютъ до верхней мѣтки 30 куб. см. нефтянаго эфира, закрываютъ колбу пробкой, сильно и многократно взбалтываютъ и затѣмъ оставляютъ въ покоѣ.

Изъ слоя съ нефтянымъ эфиромъ отбираютъ пипеткой 20 куб. см., помѣщаютъ во взвѣшенную колбочку и отгоняютъ эфиръ перегонкой.

Всѣ остатка, умноженный на $\frac{3}{2}$, даетъ всѣ необмыленнаго вещества, приходящагося на все количество взятаго масла. Такимъ образомъ получаютъ величины съ точностью отъ $\pm 0,5$ до 1%. Ошибка этого способа зависитъ отъ взаимнаго растворенія бензиннаго раствора масла и алкогольнаго раствора мыла.

β) Въ присутствіи воска. Въ присутствіи воска вмѣстѣ съ необмыленными маслами выдѣляются и содержащіяся въ воскѣ высшіе алкополи. Ихъ отдѣленіе отъ минеральнаго масла производится посредствомъ двухчасоваго кипяченія смѣси съ двойнымъ объемомъ ангидрида уксусной кислоты. Алкополи переходятъ въ кислый растворъ въ видѣ сложныхъ эфировъ и послѣ многократныхъ промывокъ нѣсколькими куб. см. ангидрида уксусной кислоты отдѣляются отъ минеральнаго масла въ раздѣлительной воронкѣ послѣ охлажденія. Нѣсколько процентовъ (3—5) минеральнаго масла переходятъ при этомъ въ растворъ, что должно быть принято въ соображеніе при вычисленіи. Такъ какъ нѣкоторые виды воска содержатъ въ себѣ переменныя количества углеводовъ, то количественное опредѣленіе минеральнаго масла въ присутствіи того или другаго сорта воска даетъ часто только приблизительныя величины.

с) **Опредѣленіе природы жирнаго масла.** Алкогольно-водный мыльный растворъ, полученный по способу Spitz'a и Hönig'a, содержащій жирныя кислоты

обмыливаемых жировъ, послѣ совершеннаго удаленія алкоголя, разлагается минеральной кислотой съ прибавкой нефтяного эфира; при этомъ жирныя кислоты растворяются въ нефтяномъ эфирѣ и послѣ его удаленія могутъ быть получены въ чистомъ видѣ. Нерастворимыя оксикислоты отлагаются въ промежуточномъ слоѣ между кислотнымъ и эфирнымъ растворами или же на стѣнкахъ раздѣлительной воронки.

Иногда можно уже по присутствію оксикислотъ, встрѣчающихся въ большомъ количествѣ въ касторовомъ маслѣ, въ рыбьемъ жирѣ, въ продуктахъ воздуха и окисленныхъ маслахъ, сдѣлать выводъ о природѣ жирнаго масла. Нерастворимыя въ бензинѣ оксикислоты изолируются посредствомъ сливанія или фильтрованія раствора и затѣмъ растворенія въ абсолютномъ alcoholѣ. Гастворимыя въ бензинѣ жирныя кислоты, послѣ достаточнаго просушиванія, изслѣдуются на іодное число, частичный вѣсъ и точку плавленія. На основаніи этихъ данныхъ, пользуясь указаніями, изложенными на стр. 45), опредѣляютъ природу или сортъ изслѣдуемаго жирнаго масла.

Въ сомнительныхъ случаяхъ надо опредѣлить имѣютъ ли дѣло съ жирами растительнаго или животнаго происхожденія или съ ихъ смѣсью. Съ этой цѣлью перерабатываютъ большія количества первоначальной смѣси жирнаго масла съ минеральнымъ и выдѣляютъ необмыливаемые алкополи (холестеринъ и фитостеринъ) см. стр. 46).

ХІХ. Содержаніе постороннихъ необмыливаемыхъ маселъ.

Смоляныя масла и дистиллаты изъ дегтей каменнаго и бураго углей, а также и буковаго дерева.

а) Смоляныя масла. 1. Общее. При перегонкѣ канифоли на голомъ огнѣ получаютъ, помимо легколетучаго и подвижнаго смолянаго спирта—пинолина, еще тяжелое смоляное масло, кипящее выше 300°.

Сырое смоляное масло, помимо колеблющагося количества (до 30%) увлеченныхъ кислыхъ смоляныхъ углеводородовъ, содержитъ по Bruhn'y и Tschirch'y (Chem.-Ztg. 1900, 1105 und Arch. f. Pharm. 1903, 523—545) главнымъ образомъ гидрированные ретены (C₁₈ H₁₈).

Сырое и очищенное смоляное масло примѣняется для изготовленія вагонныхъ мазей, трансформаторныхъ маселъ для изоляціи, для сдобриванія минеральныхъ маселъ и лаковъ и для изготовленія растворимыхъ въ водѣ маселъ.

Смоляныя масла, вслѣдствіе ихъ легкой осмоляемости (при 50° въ тонкомъ слоѣ они черезъ 24 часа дѣлаются твердыми и замѣтно трудноподвижными и клейкими), надо признать плохими смазочными маслами. Нижеслѣдующая таблица показываетъ, что смоляныя масла испаряются легче минеральныхъ смазочныхъ маселъ.

Таблица 19.

Сортъ масла	Потери путемъ испаренія въ процентахъ		Температура вспышки	
	Послѣ 5 час. нагрѣва до 100°	Послѣ 2 час. нагрѣва до 170°	Пенскій	Открытый тигель
Тяжелыя смоляныя масла	0,4—0,8	5,6—7,4	109—146	148—162
Минеральн. веретенныя масла	0,05—0,10	0,5—1,8	177—203 (1 м. 121)	189—213
Минеральн. смазочныя масла	0,06—0,13	0,6—1,05	188—195 (1 м. 126 1 м. 139)	205—221

Смоляныя масла отличаются отъ минеральныхъ уже своимъ своеобразнымъ запахомъ и вкусомъ.

2. Цвѣтотвыя реакціи. α) При взбалтываніи равныхъ объемовъ смоляного масла и сѣрной кислоты уд. в. 1,6 смѣсь окрашивается въ красный цвѣтъ; кислота отсѣдаетъ съ кровяно-краснымъ цвѣтомъ.

При помощи этой реакціи можно въ большинствѣ случаевъ открыть присутствіе уже 1% смоляного масла. Очень тщательно очищенные смоляныя масла этой реакціи не обнаруживаютъ или даютъ очень слабую.

β) 1 куб. см. масла, сильно взболтанный съ ангидридомъ уксусной кислоты, даетъ при прибавленіи одной капли сѣрной кислоты уд. в. 1,53 фиолетовое окрашиваніе въ случаѣ присутствія смоляного масла (реакція Storch-Liebermann'a). Эта реакція чувствительнѣе предыдущей, но она появляется и въ присутствіи самой смолы. Смоляное масло можетъ быть открыто въ присутствіи свободной смолы по 2—7, а также и по запаху.

Если къ смоляному маслу прибавить одну каплю хлористаго олова (по Allen'у лучше бромистаго олова) и взболтать, то появляется прекрасная фиолетовая окраска.

3. Растворимость въ алкогольѣ и ацетонѣ. Смоляное масло растворяется въ двойномъ объемѣ абсолютнаго алкоголя въ количествѣ 50—100%, минеральныя смазочныя масла растворяются при тѣхъ же условіяхъ въ количествѣ только 2—15%, а очень легкія—до 35%. Смоляное масло смѣшивается съ ацетономъ въ любой пропорціи, минеральныя же масла растворяются только во многихъ объемахъ ацетона.

4. Коэффициентъ преломленія при 18° равенъ для смоляныхъ маселъ 1,535—1,550, а для минеральныхъ маселъ онъ равенъ 1,490—1,507.

5. Оптическая дѣятельность. Минеральныя масла вращаютъ плоскость поляризаціи очень слабо; α_D достигаетъ не больше +3,1 (M. A. Rakuzin, Chem. Ztg. 1904, 574), часто α_D равна почти 0, напротивъ того у смоляныхъ маселъ α_D достигаетъ +30 и даже до +50°.

6. Удѣльный вѣсъ смоляныхъ маселъ = 0,97—1,00, уд. в. минеральныхъ маселъ = 0,840—0,930, обыкновенно онъ колеблется отъ 0,880 до 0,915 при +15°.

7. Иодное число у смоляныхъ маселъ достигаетъ 43—48, у минеральныхъ маселъ оно обыкновенно бываетъ ниже 6, рѣдко поднимается до 14; у дистиллатовъ, получаемыхъ изъ минеральныхъ маселъ путемъ гонки съ разложеніемъ, оно поднимается значительно выше, напр. доходитъ до 70.

Если на основаніи описанной въ пунктѣ 2 реакціи окрашиванія имѣется обоснованное предположеніе о нахожденіи въ смазочномъ маслѣ примѣси смоляного масла, то приводятъ въ извѣстность имѣются ли на лицо особенности, перечисленныя въ пунктахъ 3—7; въ случаѣ надобности изслѣдуютъ на эти особенности ту часть испытуемаго масла, которая растворима въ абсолютномъ спиртѣ. Эта вытяжка должна естественно показывать вышеупомянутыя особенности еще явственнѣе.

8. Количественное опредѣленіе смоляного масла въ смѣси съ минеральнымъ масломъ.

По Storch'у 10 гр. масла (свободнаго отъ жира) смѣшиваютъ съ пятернымъ количествомъ 96% спирта, слегка нагреваютъ и взбалтываютъ. Спиртовой охлажденный растворъ сливаютъ въ тарированную эрленмейеровскую колбочку, оставшееся нераствореннымъ минеральное масло промываютъ небольшимъ количествомъ 96% спирта и эту промывную жидкость прибавляютъ въ главный растворъ, послѣ чего онъ нагревается на водяной банѣ для удаленія спирта. Остатокъ (А) въ колбочкѣ взвѣшиваютъ и обрабатываютъ затѣмъ десятичнымъ количествомъ спирта. Смоляное масло, перешедшее въ растворъ, послѣ удаленія растворителя, взвѣшивается (В). Минеральное масло, еще растворенное въ В, вычисляется слѣдующимъ образомъ: если для растворенія 10 гр. вещества взято a гр. спирта, а для растворенія А понадобилось b гр. спирта, то $a-b$ гр. спирта растворяютъ А—В гр. минеральнаго масла; отсюда слѣдуетъ, что b гр. спирта растворяютъ $\frac{A-B}{a-b} \cdot b$ граммъ минеральнаго масла; это количество должно быть вычтено изъ вѣса В, чтобы получить надлежащее количество смоляного масла.

9. Количественное опредѣленіе тяжелаго минеральнаго масла въ смѣси со смолянымъ масломъ. Такъ какъ минеральныя масла не обладаютъ какими либо выдающимися (характерными) реакціями, то обнаруженныя обыкновенными способами отношенія растворимости не даютъ возможности отчетливо опредѣлять небольшія количества (ниже 15%) минеральнаго масла. Для точнаго опредѣленія небольшихъ количествъ минеральнаго масла пригоденъ способъ Голь-

де, основанный на различной растворимости въ алкогольѣ и на различіи коэффициентовъ преломленія.

10 куб. см. масла взбалтываютъ въ закупориваемомъ мѣрительномъ цилиндрѣ съ 90 куб. см. 96% во вѣсу алкогольемъ при комнатной температурѣ. Если при этомъ получаются слѣды не растворившагося вещества, то это не имѣетъ значенія для дальнѣйшаго хода испытанія (случай I).

Если остаются нерастворенными большія количества масла (случай II), то этимъ указывается на возможное присутствіе большихъ количествъ минерального масла. Увѣренность въ этомъ приобретается послѣ достаточно продолжительнаго отстаиванія смѣси (въ теченіе ночи) путемъ изслѣдованія отстоявшагося масла на величину его коэффициента преломленія, послѣ нѣкоторой промывки его небольшимъ количествомъ 96% алкоголя. Въ присутствіи минерального масла коэффициентъ преломленія при 18° будетъ меньше 1,5330. Въ сомнительныхъ случаяхъ выдѣлившееся масло можетъ быть изслѣдовано дальше, какъ въ случаѣ I.

Въ случаѣ I къ алкогольному раствору по немного прибавляется вода, пока не появится сильно молочная муть. Послѣ продолжительнаго стоянія (въ случаѣ надобности въ теченіе ночи) прозрачный алкогольный растворъ сливается съ освѣвшихъ внизъ капель масла А, которыхъ слой не долженъ превышать однако 1 куб. см. Приставшая къ маслу остаточная часть алкогольного раствора удаляется обмываніемъ нѣсколькими куб. см. 96% алкоголя путемъ взбалтыванія въ цилиндрѣ при комнатной температурѣ. Изъ этого раствора опять прибавленіемъ воды и дальнѣйшимъ отстаиваніемъ выдѣляютъ нѣсколько капель масла В (никакъ не больше 0,1 куб. см.); эти капли освобождаются споласкиваніемъ алкогольемъ отъ приставшаго раствора, послѣ чего онѣ переводятся обмываніемъ горячимъ абсолютнымъ алкогольемъ въ небольшую стекляную чашечку. Послѣ удаленія алкоголя испареніемъ и охлажденія оставшихся масляныхъ капель до комнатной температуры опредѣляютъ ихъ коэффициентъ преломленія. Если онъ меньше 1,5330, то въ смѣси находилось минеральное масло.

b) Масла каменноугольнаго дегтя. Здѣсь имѣются въ виду только тяжелыя темныя масла, получаемыя при прессованіи антрацена; они узнаются по слѣдующимъ особенностямъ:

Удѣльный вѣсъ ихъ больше 1,0. Въ алкогольѣ они растворяются при комнатной температурѣ вполнѣ, придавая алкоголью темную окраску; они отличаются въ большинствѣ случаевъ характернымъ запахомъ креозота; концентрированная сѣрная кислота растворяетъ ихъ при подогрѣваніи на водяной банѣ, при чемъ получаютъ растворимыя въ водѣ соединенія. Эти масла реагируютъ съ концентрированной азотной кислотой уд. в. 1,45 съ сильнымъ часто взрывообразнымъ нагрѣвомъ и образованіемъ нитропродуктовъ. Ихъ вязкость при 20° (Энглеръ) не велика (2,29—4,6).

Масла каменноугольнаго дегтя, какъ и другія дегтярныя масла, дажтъ обыкновенно рекомендованную Graefe диазобензольную реакцію на фенолы. Щелочная вытяжка масла, если надо фильтрованная, изготовленная съ помощію 1,1 N водной натріевой щелочи, смѣшивается на холоду съ солян-

кислымъ діазобензоломъ. Въ присутствіи маселъ, содержащихъ феноль или креозотъ, появляется интенсивное красное окрашивание. Солянокислый діазобензолъ готовится для этой цѣли прибавленіемъ азотистокислаго калия къ охлажденному во льду солянокислому раствору солянокислаго анилина.

с) Высококипяція масла буроугольного дегтя (см. стр. 47). отличаются слѣдующими свойствами:

Запахъ обыкновенно нѣсколько креозотоподобный; удѣльный вѣсъ колеблется между 0,89 и 0,97; растворяются при комнатной температурѣ въ двойномъ объемѣ алкоголя въ количествѣ отъ 22 до 62 процентовъ. Они содержатъ въ себѣ замѣтныя количества сѣры (см. стр. 43); вслѣдствіе присутствія въ нихъ значительнаго количества ненасыщенныхъ углеводородовъ (іодное число до 70) реагируютъ съ азотной кислотой уд. в. 1,45 значительно сильнѣе, чѣмъ минеральныя масла, но слабѣе маселъ изъ каменноугольнаго дегтя, и обыкновенно имѣютъ вязкость (η) при 20° отъ 1,6 до 3,0, какъ исключеніе до 30. Почти все даютъ діазобензольную реакцію.

d) Масло изъ дегтя буковаго дерева узнается по его сильному характерному запаху; его уд. вѣсъ близокъ къ единицѣ; подобно маслу изъ каменноугольнаго дегтя оно вполне растворимо въ абсолютномъ алкоголѣ.

Случайно изслѣдованная чернубурая мазь для подъемнаго каната (уд. в. 0,991; η 228 при t_p 84°) содержала въ себѣ около 20% густого минеральнаго масла и 80% масла изъ дегтя буковаго дерева, прибавленнаго для консервированія каната. Последнее можно было отдѣлить отъ минеральнаго масла выщелачиваніемъ холоднымъ алкоголемъ.

XX. Растворимый каучукъ.

Чтобы придать смазочнымъ масламъ болѣе густую консистенцію и большую скользкость къ нимъ прибавляютъ иногда небольшія количества (1—2%) невулканизированнаго каучука*). Изъ эфирнаго раствора масла, тянущагося въ вѣ нити, частью желатинированнаго въ комки, можно было посредствомъ алкоголя (4 ч. эфира на 3 ч. алкогеля) выдѣлить 2% каучука **). Удѣльный вѣсъ этого масла былъ 0,904 при 15°, t_p по Пенскому 178, η при 20°=117, въ маслѣ были слѣды органическихъ кислотъ. Масло, освобожденное отъ каучука, имѣло $\eta = 21,2$.

*) Grossmann, Die Schmiermittel und Lagermetalle, 1885, 161. Coleman, англ. патентъ отъ 30 дек. 1870. Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft 1871, 812.

**) При этомъ не было обращено вниманіе на растворенныя въ алкоголь-эфирной вытяжкѣ смолы каучука.

Опытъ, произведенный на машинѣ для испытанія маселъ Мартенса, далъ въ среднемъ коэффиціентъ тренія ≈ 235 (сурьпное масло ≈ 100); уже при поверхностномъ давленіи отъ 10 до 25 килогр. на квадр. см. были замѣчены неправильности въ смазкѣ; при 35 до 80 килогр. на кв. см. смазка была вполнѣ несовершенна, температура подшипника быстро повышалась не смотря на то, что машина работала въ самыхъ благопріятныхъ условіяхъ, т. е. при совершенномъ смазываніи посредствомъ погруженія въ масло. Во время хода машины масло часто удалялось отъ цапфы, вслѣдствіе дѣйствія центробѣжной силы, но при этомъ оно не выбрызгивалось, какъ это имѣло бы мѣсто въ случаѣ примѣненія другихъ маселъ; вслѣдствіе своей эластичности оно опять возвращалось на мѣсто.

Масло, нагрѣтое до 100° , переставало быть клейкимъ и теряло способность вытягиваться въ нити; однако оно вновь приобрѣтало эти свойства при охлажденіи; вязкость (Энглера) остывшаго масла была равна при 20° около 78.

Масло, нагрѣтое до 150° и затѣмъ охлажденное, не выдѣляло тотчасъ же каучуковое вещество послѣ обработки алкогелемъ и эфиромъ (3 : 4); при слабомъ подогревѣ падали внизъ явственно бурые хлопья каучуковаго вещества.

Вновь охлажденное масло, послѣ его обработки смѣсью эфира съ алкогелемъ (1 : 1), дало мутную жидкость, которая при нагрѣвѣ показывала лишь незначительныя темныя отложенія; масло не было клейкимъ и не тянулось въ нити, въ то же время оно стало значительно болѣе жидкимъ (η при $20^{\circ} \approx 46,5$); такимъ образомъ вслѣдствіе нагрѣванія физическое состояніе масла сильно измѣнилось, причѣмъ измѣнилась также и степень осаждаемости каучука изъ эфирнаго раствора (деполимеризація каучука).

Масло было освобождено отъ каучука и произведенные съ нимъ опыты тренія, при тѣхъ же условіяхъ, какъ и съ первоначальнымъ масломъ, дали коэффиціентъ тренія ≈ 113 (сурьпное ≈ 100), при чемъ смазка происходила вполнѣ хорошо и безъ затрудненія даже при поверхностномъ давленіи въ 145 килогр. на кв. см.

Такимъ образомъ масло, освобожденное отъ каучука, показываетъ нормальныя качества чистыхъ тяжелыхъ минеральныхъ машинныхъ маселъ.

Въ 90-хъ годахъ прошлаго столѣтія въ изготовленіи кау-

чуковыхъ маселъ произошелъ замѣчательный прогрессъ въ томъ смыслѣ, что удалось фабриковать эти масла въ видѣ совершенно прозрачныхъ жидкостей и любой консистенціи, при чемъ они, при ихъ изслѣдованіи на машинѣ для испытанія маселъ, оказывались равными нормальнымъ машиннымъ масламъ *).

Качественно каучукъ можетъ быть открытъ благодаря тому обстоятельству, что онъ придаетъ масламъ, къ которымъ подмѣшанъ, способность вытягиваться въ нити. Прибавка мыла можетъ тоже вызвать эту способность. Точное количественное опредѣленіе каучука требуетъ еще дальнѣйшей разработки. Теперь же имѣются слѣдующіе способы:

а) Осажденіе въ эфирномъ растворѣ алкогелемъ, какъ было описано выше. Къ раствору масла въ эфирѣ, напр. 10 гр. масла въ 20 куб. см. эфира, приливаютъ столько абсолютнаго алкоголя, напр. 40 куб. см., чтобы произошло достаточное выдѣленіе каучука, но не могло бы еще произойти выдѣленіе масла. Если имѣются мыла, которыя могутъ быть осаждены алкогелемъ, то они должны быть сперва разложены въ эфирномъ растворѣ.

Каучукъ, полученный въ осадкѣ, послѣ долговременнаго стоянія раствора, отфильтровываютъ, промываютъ смѣсью алкоголя съ эфиромъ (1 : 2), высушиваютъ и взвѣшиваютъ. F. Schwartz испробовалъ нерастворимость каучука въ ацетонѣ для отдѣленія каучука отъ маселъ.

б) Опредѣленіе каучука по Budde въ видѣ тетрабромиды (Gummiztg. 1907, 21, 1207 und 22, 333). Если масло не содержитъ въ себѣ высыхающихъ маселъ, то оно можетъ быть примѣнено непосредственно для этого опредѣленія. Если же можно предполагать, что въ испытуемомъ маслѣ имѣются высыхающія масла, которыя могутъ образовать съ бромомъ соединенія, нерастворимыя въ четырехъ хлористомъ углеродѣ и въ алкогелѣ, то рекомендуется большую часть масла растворить однократной обработкой въ ацетонѣ и только нерастворимый осадокъ подвергнуть обработкѣ по способу Budde. Имѣющееся въ маслѣ мыло лучше удалить до бромированія, какъ описано выше.

Примѣръ: 10 гр. пробы растворяютъ въ 50 куб. см. четыреххлористаго углерода, или же, въ случаѣ присутствія высы-

*) D. R. P. 55 109 vom 26 Oktober 1895. Dr. W. H. Lepenau, Salzberg i. n.

хающих маселъ, наибольшая часть маслянистыхъ веществъ удаляется обработкой 200 куб. см. ацетона; послѣ осторожнаго слитія раствора въ ацетонѣ, остатокъ растворяется въ 50 куб. см. четыреххлористаго углерода. Въ первомъ случаѣ прибавляютъ тотчасъ же 50 куб. см. жидкости Budde для бромированія (1 гр. іода, 16 гр. брома, соотвѣтственно 6 куб. см. брома въ 1000 куб. см. четыреххлористаго углерода) и 1 куб. см. брома; во второмъ случаѣ спустя 24 часа прибавляютъ 50 куб. см. жидкости для бромированія. Послѣ воздѣйствія въ теченіе шести часовъ, прибавляють 50 куб. см. обсолютнаго алкоголя и послѣ просвѣтленія жидкости осторожно фильтруютъ черезъ слоеный фильтръ. Образовавшійся нерастворимый четырехбромистый каучукъ промывается смѣсью 2 частей четыреххлористаго углерода и одной части алкоголя и, наконецъ, однимъ только алкоголемъ. Фильтръ присоединяется къ содержимому колбы, куда приливаютъ 25 куб. см. $\frac{1}{5}$ N раствора азотсеребряной соли и 10—20 куб. см. дымящей азотной кислоты, свободной отъ галогеновъ. Чтобы предупредить выбрызгиваніе эрленмейеровская колбочка накрывается небольшой воронкой. Послѣ того какъ стихнетъ первое нѣсколько бурное воздѣйствіе колбочку нагрѣваютъ на азбестовой сѣткѣ небольшимъ пламенемъ, поддерживая легкое кипѣніе, пока не будутъ вполне разрушены фильтръ и четырехбромистый каучукъ. Образовавшееся бромистое серебро садится на дно въ видѣ желтаго порошка. Послѣ сгущенія до небольшого объема разбавляютъ водой и содержаніе брома опредѣляютъ обратнымъ титрованіемъ раствора азотсеребряной соли $\frac{1}{5}$ N растворомъ роданистаго аммонія (индикаторъ—сѣрноамміачная соль закиси желѣза). Содержаніе каучука опредѣляется изъ найденнаго количества брома умноженіемъ на 0,425 ($320 \text{ Br.} = 136 \text{ C}_{10} \text{ H}_{16}$).

XXI. Содержаніе веществъ флуоресцирующихъ и парфюмирующихъ.

Обыкновенно флуоресценція минеральныхъ маселъ уничтожается прибавленіемъ нитро-нафталина $\text{C}_{10} \text{ H}_7 \text{ NO}_2$, а неприятный жирный запахъ—нитробензоломъ $\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ NO}_2$. Послѣдній можетъ быть легко узнавъ по своему горькоминдальному запаху. Желтыя анилиновыя краски тоже примѣняются для устраненія флуоресценціи, но ихъ присутствіе можетъ быть легко

узано по окраскѣ. Минеральныя масла, лишенныя флуоресценціи, при стоянїи темнѣють.

Присутствіе почти необладающаго запахомъ нитронафталина можетъ быть открыто слѣдующимъ образомъ:

а) **Предварительное испытаніе.** При непродолжительномъ кипяченіи ($1/2$ — $1\frac{1}{2}$ мин.) масель и жировъ (1—2 куб. см.), къ которымъ примѣшаны нитронафталинъ или нитробензолъ, съ 2—3 куб. см. конц. около 2/1N раствора калиевой щелочи, появляется кроваво-красное до фіолетоваго окрашиваніе, въслѣдствіе возстановленія вышеназванныхъ примѣсей въ азосоединенія. При этомъ капельки кипѣвшей смѣси, приставшія надъ поверхностью жидкости къ стеклянному стѣнкамъ сосуда очень легко и быстро приобрѣтають краснофіолетовую окраску, лишь только къ соотвѣствующимъ мѣстамъ наружныхъ стѣнокъ сосуда коснется пламя газовой горѣлки. Ворвань даетъ кровавокрасное окрашиваніе, а всѣ другія масла вызываютъ окрашиванія желтобурыя до неопредѣленно краснобурыхъ.

в) **Главное испытаніе** основано на полномъ возстановленіи нитронафталина въ α -нафтиламинъ посредствомъ водорода въ моментъ его выдѣленія.

Нѣсколько куб. см. масла возстановляются въ Эрленмейеровской колбочкѣ при нагрѣваніи въ теченіе 5—10 мин. въ присутствіи олова и соляной кислоты. Введеніе въ кипящую кислоту платиновой проволоочки способствуетъ выдѣленію газовъ. Солянокислый растворъ, который въ присутствіи нитронафталина, помимо хлористаго олова, содержитъ въ себѣ еще и солянокислый нафтиламинъ, тщательно отдѣляется отъ слоя масла, освобождается отъ эмульгированныхъ частичекъ масла фильтрованіемъ, и затѣмъ перемѣщается во вторую раздѣлительную воронку. Въ этой послѣдней къ солянокислому раствору прибавляють столько раствора калиевой или натріевой щелочи, чтобы образовавшійся осадокъ водной окиси олова растворился вновь. Послѣ охлажденія растворъ, содержащій теперь освобожденный калиевой щелочью α -нафтиламинъ и явственно имъ пахнущій, сильно взбалтывается съ 10—20 куб. см. эфира. α -нафтиламинъ переходитъ въ растворъ и сообщаетъ эфиру фіолетовую окраску; если нафтиламина имѣется большое количество, то онъ частью выдѣляется въ видѣ бѣлаго вещества. Отгонкой эфира изъ раствора получается α -нафтиламинъ въ видѣ фіолетоваго сильно пахнущаго продукта. Если этотъ продуктъ обработать нѣсколькими каплями соляной кислоты, то получаютъ отчасти нерастворенную солянокислую соль, которая, однако, послѣ совершеннаго выпариванія соляной кислоты даетъ съ водой прозрачный растворъ; прибавленіе къ этому раствору хлорнаго желѣза даетъ интенсивно лазуревосиній осадокъ. Послѣ отфильтрованія этого осадка онъ вскорѣ приобрѣтаетъ кровавокрасный цвѣтъ, между тѣмъ какъ фильтратъ окрашивается въ прекрасный фіолетовый цвѣтъ.

XXII. Содержаніе въ маслѣ клея и другихъ растворимыхъ въ водѣ веществъ.

Животный клей попадается въ маслѣ въ очень незначи-

тельныхъ количествахъ и то только случайно, переходя въ него изъ дурно проклеенныхъ бочекъ; присутствіе клея узнается слѣдующимъ образомъ.

100 гр. масла сильно взбалтываются въ эрленмейеровской колбѣ съ кипяткомъ. Послѣ отдѣленія водяного слоя отъ маслянаго, отъ перваго изъ нихъ, могущаго содержать въ растворѣ клей и щелочныя мыла, отбираютъ нѣкоторое количество (60 куб. см.), фильтруютъ во взвѣшенную стеклянную чашку, въ которой и выпариваютъ до суха на водяной банѣ. Если сухой остатокъ по своему внѣшнему виду, количеству и запаху при нагрѣваніи, даетъ поводъ предполагать присутствіе клея, то его нѣсколько разъ подвергаютъ обработкѣ 5—8 куб. см. абсолютнаго алкоголя, въ которомъ щелочныя мыла растворяются, а клей остается нераствореннымъ. Если въ чашкѣ остался нерастворенный остатокъ клея, то онъ взвѣшивается; нѣкоторая доля этого остатка, нагрѣтая на платиновой пластинкѣ, распространяетъ пригорѣлый запахъ азотсодержащаго органическаго вещества; другая часть остатка, растворенная въ 1—2 куб. см. воды, даетъ съ конц. растворомъ дубильной кислоты желтоватобѣлый осадокъ или муть. Также и алкоголь осаждаетъ клей изъ воднаго раствора. Присутствіе сѣрнатровой соли, служащей иногда причиною помутнѣнія минеральныхъ маселъ, можетъ быть открыто посредствомъ хлористаго барія и т. д.

XXIII. Суспендированныя вещества.

а) Случайныя механическія примѣси. Эти примѣси видны въ свѣтлыхъ маслахъ прямо на глазъ; темныя же масла сперва процѣживаютъ черезъ сито съ отверстіями въ $\frac{1}{3}$ мм., послѣ чего сито споласкиваютъ эфиромъ.

Для количественнаго опредѣленія берутъ 5—10 гр. хорошо взболтаннаго масла и растворяютъ его въ стеклянномъ цилиндрѣ въ 100 куб. см. бензина*). Растворъ, послѣ стоянія въ теченіе ночи, фильтруется черезъ взвѣшенный фильтръ. Фильтръ промывается, а цилиндръ споласкивается бензиномъ до тѣхъ поръ, пока промывная жидкость не перестанетъ давать осадокъ при выпариваніи на водяной банѣ. Остатокъ на фильтрѣ высушивается при 104° и затѣмъ взвѣшивается.

б) Асфальтъ (растворимый въ бензолѣ) можетъ находиться въ темныхъ маслахъ въ суспендированномъ состояніи вмѣстѣ съ другими механическими примѣсями. Чтобы опредѣлить его количество надо опредѣлить по стр. 25 содержаніе асфальта въ маслѣ нефилътрованномъ и филътрованномъ, при комнатной температурѣ. Изъ разницы опредѣляется количество суспендированнаго асфальта. Подобнымъ же образомъ можетъ быть

*) Для устранения выдѣленія асфальта темныя масла растворяютъ въ бензолѣ; см. стр. 25.

опредѣленъ суспендированный въ маслѣ асфальтъ, нерастворимый въ смѣси алкоголя съ эфиромъ (см. стр. 26).

с) **Вазелинъ, парафинъ, мыло и т. п.** Кромѣ вышеперечисленныхъ веществъ въ минеральныхъ маслахъ могутъ быть суспендированы частицы вазелина, парафина, желѣзные мыла и т. п. Природа этихъ веществъ устанавливается послѣ ихъ отфильтрованія отъ масла. Такъ, напримѣръ, если осадокъ, полученный на фильтрѣ, даетъ при сжиганіи окись желѣза, то въ осадкѣ находилось желѣзное мыло; соляная кислота освобождаетъ изъ осадка жирную кислоту и т. п. Вопросъ относительно состава другихъ неслучайныхъ примѣсей приходится рѣшать въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ.

XXIV. Растворенный асфальтъ и растворенный парафинъ.

Ихъ слѣдуетъ разсматривать какъ естественныя составныя части смазочныхъ маселъ. Такъ напр. темныя масла слѣдуетъ разсматривать какъ растворы въ высококипящихъ углеводородахъ асфальтовыхъ веществъ, какъ находившихся въ сырой нефти, такъ и образовавшихся при ея перегонкѣ.

Опредѣленіе содержанія асфальта (способъ см. на стр. 25) имѣетъ во многихъ случаяхъ большое значеніе, такъ какъ присутствіе большихъ количествъ асфальта можетъ повлечь за собой загрязненіе подшипниковъ и смазывающихъ каналовъ, а также образованіе остатковъ въ золотникахъ и т. п. Вслѣдствіе этого нѣкоторыя учрежденія установили извѣстныя правила для допустимаго содержанія асфальта какъ въ темныхъ вагонныхъ, такъ и въ цилиндрическихъ маслахъ. (Сравни условія поставокъ стр. 188—89).

Со стороны желѣзнодорожныхъ управленій обращаютъ вниманіе на мягкій асфальтъ, нерастворимый въ смѣси алкоголя и эфира, въ виду чего, масла должны растворяться въ бензинѣ со свѣтлой окраской, что исключаетъ большое содержаніе асфальта. Княжеское горное управленіе Schloss Waldenburg допускаетъ въ цилиндрическихъ маслахъ содержаніе только 1% мягкаго асфальта.

Въ большинствѣ пробъ темныхъ цилиндрическихъ маселъ, испытанныхъ въ учрежденіи для изслѣдованія матеріаловъ, содержаніе асфальта, нерастворимаго въ смѣси алкоголя съ эфи-

ромъ, оказалось меньше 1,7⁰/₀. Очень рѣдко встрѣчались масла съ содерженіемъ асфальта въ 2—3,5⁰/₀.

Вышеназванныя вещества заслуживаютъ вниманія лишь въ совершенно особенныхъ случаяхъ; ихъ опредѣленіе описано въ отдѣлѣ „Сырая нефть“.

XXV. Содержаніе церезина.

Къ цилиндровымъ масламъ, жидкимъ при комнатной температурѣ, прибавляютъ иногда для приданія имъ мазеподобной консистенціи, небольшія количества церезина. Присутствіе церезина въ не очень темныхъ маслахъ узнается по образованію яркочѣлаго осадка, который появляется отъ прилитія 3 частей алкоголя къ 4 частямъ раствора масла въ эфирѣ. Бѣлый осадокъ отфильтровываютъ и промываютъ смѣсью алкоголя съ эфиромъ; обыкновенно онъ плавится между 66 и 71⁰. Для количественнаго опредѣленія церезина надо пытаться повторными осажденіями, при температурахъ выше 0⁰, достигнуть возможно полнаго выдѣленія церезина, подобно тому, какъ это дѣлается при опредѣленіяхъ парафина. До сихъ поръ для этой цѣли не выработано никакого особеннаго способа, а покаместъ можетъ быть примѣненъ способъ опредѣленія парафина въ церезинѣ, описанный на стр. 49).

XXVI. Степень очистки.

Степень очистки достаточно охарактеризована уже ранѣе описанными испытаніями на кислоту, щелочь и т. д. Кромѣ того хорошо очищенное смазочное масло должно быть совершенно прозрачно, не должно давать осадка при продолжительномъ стояніи и переменныхъ температуръ, не должно также содержать воды, смолистыхъ частицъ, сѣрнатровой соли или растворимыхъ нефтяныхъ мылъ. Щелочныя пробы, введенныя для доказательства присутствія послѣднихъ примѣсей, не признаются достаточными многими техниками, имѣющими отношеніе къ нефтяной промышленности. Точное основаніе для сужденія объ очисткѣ дается лишь опредѣленіемъ золы (стр. 163).

По даннымъ Лисенко и Степанова только слѣдующія щелочныя пробы оказались пригодными:

5 куб. см. $1\frac{1}{2}\%$ воднаго раствора натріевой щелочи смѣшиваются при 80° съ 10 куб. см. масла и сильно взбалтываются въ теченіе 2—3 минутъ. Смѣсь оставляють стоять 2—3 часа въ водѣ въ 70° . Доказательствомъ недостаточной очистки служитъ образованіе мыльной пленки, появляющейся отъ нейтрализаціи свободной нафтеновой кислоты, находящейся въ маслѣ, при чемъ выдѣляется мыло, нерастворимое въ слабомъ растворѣ щелочи.

Болѣе отчетливой можетъ быть слѣдующая проба, основанная на гидролизѣ мыла при нагрѣваніи съ водой:

20 куб. см. масла смѣшиваются съ 10 куб. см. воды и нѣсколькими каплями раствора феноль-фталина въ пробиркѣ, заткнутой пробкой, и взбалтываются до образованія однородной смѣси. Послѣ этого пробирку нагрѣваютъ на водяной банѣ до $70--80^\circ$ и даютъ остыть. Спустя 30—40 мин. масло вполне отдѣляется отъ воды. Если масло содержало въ себѣ щелочное мыло, то водяной слой окрашенъ въ розовый цвѣтъ. Понятно, что при этомъ испытаніи въ маслѣ не должно быть свободной щелочи, что предварительно узнается съ помощью алкогольной вытяжки масла, къ которой прибавляется нѣсколько капель феноль-фталина.

Въ послѣднее время предложена проба на образованіе эмульсіи въ виду того, что масла не достаточно очищенные отъ натровыхъ солей (сульфокислыхъ щелочей), легко увлекаются изъ паровыхъ цилиндровъ вмѣстѣ съ осѣвшей водой и паромъ, а это является причиной большого расходованія матеріала и затрудненій при повторномъ пользованіи конденсаціонной водой. 50 куб. см. масла взбалтываются равномерно въ теченіе 5 минутъ въ пробиркѣ діам. 40 мм. съ равнымъ объемомъ воды въ 85° . Послѣ нѣкотораго стоянія въ водяной банѣ въ пробиркѣ не должна быть видна эмульсія или только очень незначительная.

XXVII. Содержаніе въ маслѣ сѣры, хлора и азота.

Качественное и количественное изслѣдованіе на присутствіе въ маслѣ сѣры, хлора и азота производится по извѣстнымъ способамъ органическаго анализа. Обыкновенно при техническомъ изслѣдованіи смазочныхъ маселъ эти испытанія не принимаются въ соображеніе, такъ какъ на пригодность маселъ не оказываетъ никакого вліянія присутствіе въ немъ въ видѣ слѣдовъ того или другого вещества. Напротивъ того въ особенныхъ случаяхъ, а также и при научныхъ изслѣдованіяхъ, требуется качественное или количественное опредѣленіе того или другого тѣла.

а) Качественное изслѣдованіе. 1—2 гр. масла нагрѣваются въ трубочкѣ съ кусочкомъ натрія до тѣхъ поръ, пока не наступитъ совершенное прокали-

ваніе всей массы. Водный растворъ прокаленаго остатка въ случаѣ присутствія сѣры даетъ на холоду въ соприкосновеніи съ нитропруссиднатріемъ фіолетовую окраску; капля раствора вызываетъ на серебряной монетѣ бурое до чернаго пятно сѣрнистаго серебра; растворъ, слегка подкисленный уксусной кислотой, въ присутствіи небольшого количества сѣры, даетъ съ уксусно-кислымъ свинцомъ бурое окрашиваніе, а при большомъ количествѣ — черный осадокъ.

Для испытанія на азотъ водная вытяжка изъ прокаленаго остатка кипитъ съ прибавкой нѣсколькихъ капель смѣси закиси и окиси желѣза. При подкисленіи соляной кислотой закись и окись желѣза растворяются и даютъ осадокъ берлинской лазури. При избыткѣ концентрированной соляной кислоты небольшія количества берлинской лазури растворяются и голубая окраска исчезаетъ. Въ присутствіи лишь очень небольшихъ количествъ азота голубой осадокъ, какъ таковой, становится виднымъ не сейчасъ, но его присутствіе узнается по зеленоватой окраскѣ жидкости. При спокойномъ стояніи въ закупоренной пробиркѣ осадокъ постепенно собирается на ея днѣ. Еще скорѣе приводитъ къ дѣлу фильтрованіе раствора черезъ очень небольшой фильтръ; на фильтрѣ осадокъ можетъ быть узнавъ очень хорошо.

Присутствіе хлора въ свободныхъ отъ азота жирахъ можетъ быть доказано раствореніемъ полученнаго съ натріемъ прокаленаго осадка въ азотной кислотѣ и осажденіемъ азотнокислымъ серебромъ. При азотъ-содержащихъ веществахъ 1 гр. жира вводится постепенно въ находящуюся въ платиновомъ или фарфоровомъ тиглѣ расплавленную смѣсь 4 гр. селитры и 4 гр. соды, и та и другая должны быть свободны отъ хлора *). Послѣ совершеннаго сожженія вещества въ расплавленной смѣти, даютъ послѣдней остыть, растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ нѣсколькими каплями азотной кислоты и прибавляютъ азотнокислое серебро. Азотистая кислота удаляется кипяченіемъ раствора до совершеннаго исчезновенія бурыхъ паровъ.

в) Количественное опредѣленіе азота. Количественное опредѣленіе азота въ маслахъ и жирахъ представляетъ, подобно количественнымъ опредѣленіямъ углерода и водорода, главнымъ образомъ интересъ при научныхъ изслѣдованіяхъ, при техническихъ же анализахъ оно требуется лишь въ исключительныхъ случаяхъ. Опредѣленіе азота въ маслахъ и жирахъ производится, какъ и въ другихъ жидкихъ и твердыхъ органическихъ веществахъ, по методѣ Дюма.

с) Количественное опредѣленіе сѣры. Количественное опредѣленіе сѣры можетъ быть произведено либо по способу Carius'a, или введеніемъ 0,5 до 1 гр. вещества въ расплавленную смѣсь 4 гр. соды и 4 гр. селитры, или, наконецъ, по Hempel-Graefe

*) Такъ какъ селитра, содержащая въ себѣ соли хлорноватой и хлорной кислоты, если она не была расплавлена, не даетъ при раствореніи въ водѣ и добавленія азотносеребряной соли осадка хлористаго серебра, то и слѣдуетъ испытывать селитру послѣ расплавленія; при плавленіи $KClO_3$ и $KClO_4$ переходятъ частью или вполнѣ въ KCl .

(см. стр. 57) черезъ сожиганіе вещества въ кислородѣ. Во всѣхъ случаяхъ полученная въ продуктахъ реакцій свободная или связанная сѣрная кислота осаждается хлористымъ баріемъ и взвѣшивается въ видѣ $BaSO_4$, причемъ должны быть соблюдены всѣ извѣстныя предосторожности, примѣняемыя при этихъ опредѣленіяхъ.

Способъ Eschka-Rothe (Osterr. Zeitschr. für Berg. und Hüttenwesen 22, 111; Mitteilungen 1891, 107) въ особенности выработанъ для опредѣленія сѣры въ углѣ, но онъ можетъ быть также пригоденъ и для многихъ здѣсь разсматриваемыхъ веществъ. 1 гр. вещества съ 1,5 гр. смѣси изъ 2 ч. MgO и 1 ч. безводной соды, содержащей извѣстное количество сѣры, хорошо смѣшиваются въ платиновомъ тиглѣ и при наклонномъ положеніи тигля накаливаются надъ горѣлкой Бунзена. Дно тигля должно быть накалено до красна. Въ теченіи часа весь уголь сгораетъ, если за это время содержимое тигля промѣшивается шпателемъ. Остатокъ обрабатывается въ стаканѣ нѣсколькими куб. см. бромной воды, затѣмъ прибавляется еще вода и слабая азотная кислота, кипяченіемъ удаляется бромъ, послѣ чего фильтруютъ. Въ фильтратѣ сѣра осаждается въ видѣ $BaSO_4$.

д) **Количественное опредѣленіе хлора.** 1—2 гр. масла вводятся совершенно постепенно по каплямъ въ расплавленную смѣсь 4 гр. селитры и 4 гр. соды, не содержащихъ хлора, и сжигаются въ ней. Полученная масса обрабатывается какъ указано выше при качественномъ изслѣдованіи, но съ соблюденіемъ всѣхъ предосторожностей, примѣняемыхъ при качественныхъ опредѣленіяхъ и полученное хлористое серебро взвѣшивается.

XXVIII. Ходъ испытанія минеральныхъ смазочныхъ маселъ.

Ходъ испытанія минеральныхъ смазочныхъ маселъ часто сообразуется съ условіями, установленными для поставки масла (см. табл. 20). Такъ напр. при тяжелыхъ желѣзнодорожныхъ маслахъ прежде всего изслѣдуется отношеніе масла къ холоду, такъ какъ масло, не удовлетворяющее точкѣ замерзанія, не подвергается дальнѣйшимъ испытаніямъ. Присутствіе жирнаго масла, смоляного масла, дегтярнаго масла, воды и механическихъ загрязненій, дѣлается часто замѣтнымъ уже при опредѣленіи внѣшнихъ признаковъ. Точное доказательство присутствія этихъ веществъ производится по стр. 166, 169 и сл., 178 и 161, количественное опредѣленіе указано тамъ же. Имѣетъ большое

значеніе испытаніе на свободную кислоту по стр. 144 и сл. Свѣтлая минеральная смазочная масла почти всегда свободны отъ кислоты, въ темныхъ вагонныхъ маслахъ имѣются небольшія количества нафтенновыхъ кислотъ. Если масло не содержитъ кислоты, то испытаніе на смолы (канифоль) дѣлается излишнимъ; при большомъ содержаніи кислоты испытаніе производится по стр. 150.

Раствореніе въ бензинѣ уд. в. 0,70, въ виду испытанія на асфальтъ, производится только при темныхъ маслахъ (стр. 179); содержаніе асфальта, нерастворимаго въ смѣси алкоголя съ эфиромъ, опредѣляется обыкновенно только въ цилиндрическихъ маслахъ, см. стр. 22. Для цилиндрическихъ маселъ иногда требуется производство испытанія на эмульсію (стр. 181).

Прочія химическія изслѣдованія, описанныя на стр. 144 и слѣд., производятся лишь въ исключительныхъ случаяхъ.

Для сужденія о пригодности смазочныхъ маселъ для опредѣленной цѣли требуется, кромѣ испытанія на чистоту, еще опредѣленіе уд. вѣса, вязкости, температуры вспышки, воспламененія и замерзанія. Удѣльный вѣсъ машинныхъ и вагонныхъ маселъ опредѣляется большей частью ареометромъ (стр. 91), а цилиндрическихъ маселъ—пикнометромъ (стр. 92). Опредѣленіе вязкости машинныхъ маселъ производится обыкновенно при 20 и 50°, а цилиндрическихъ маселъ при 50 и 100°. Температуры вспышки опредѣляются въ учрежденіи для пріемки матеріаловъ обыкновенно въ закрытомъ аппаратѣ Пенскаго-Мартенса, если не указано спеціально примѣненіе открытаго тигля.

Опредѣленіе температуры замерзанія производится, въ зависимости отъ условій пріемки, напр. при желѣзнодорожныхъ вагонныхъ маслахъ, при заранѣе опредѣленномъ градусѣ ниже ноля; или устанавливается въ предѣлахъ какихъ градусовъ масло застываетъ (стр. 122 и сл.). Испытаніе машинныхъ маселъ производится вообще въ U—образныхъ трубкахъ: цилиндрическая же масла изслѣдуются почти безъ исключенія въ пробиркахъ при 0°.

XXIX. Условія для поставки смазочныхъ маселъ.

Условія поставки маселъ для подъѣздныхъ путей соотвѣтствуютъ въ общемъ таковымъ же для правительственныхъ дорогъ, на сколько это касается дѣйствительныхъ подъѣздныхъ пу-

тей, служащихъ для общественнаго или большаго внутренняго сообщенія, какъ напр. окружныя дороги, подземныя дороги и т. п. Часто, однако, предъявляются меньшія требованія (напр. ρ 130—140°) и не устанавливаются предписанія относительно очистки и содержанія асфальта, но тѣмъ не менѣе требуются минеральныя масла, такъ называемые неочищенные остатки или „Vulkanöle“. Паровозы нѣкоторыхъ подъездныхъ путей, смазываются, какъ прежде паровозы правительственныхъ дорогъ смѣсью очищеннаго желѣзнодорожнаго масла съ сурьпнымъ масломъ, другіе же американскимъ цилиндрическимъ масломъ.

Для мелкихъ подъездныхъ путей оказались пригодными менѣе дорогія масла, напр. Vulkanöle съ ρ 70—100 при 20°. Большія городскія дороги въ Берлинѣ требуютъ для вагонныхъ маселъ уд. вѣсъ 900/925, ρ въ открытомъ тиглѣ 150°, ρ 6,5—7,5 при 50°.

Техническія условія для поставки смазочныхъ маселъ для флота.

А) Масло должно представлять смѣсь изъ минеральнаго и жирнаго маселъ. Изслѣдованіе должно показать, что примѣненное для смѣси жирное масло состоитъ изъ совершенно чистаго сгущеннаго сурьпнаго масла.

В) Анализъ готовой смѣси долженъ дать слѣдующіе результаты:

1. Вязкость (истеченіе) по Энглеру при 20° Ц. 38—44
при 50° Ц. 7—8.
2. Удѣльный вѣсъ при 15° Ц. 0,915—0,935 (Вода при 4° Ц. = 1).
3. Кислотное число (только органическія кислоты) не больше 3,5.
4. Въ маслѣ не должно быть минеральныхъ кислотъ, смоль, смоляныхъ маселъ, дегтярныхъ маселъ и загрязненій.
5. Содержаніе минеральнаго масла не должно превышать 76%.
6. Масло не должно измѣняться при его нагрѣваніи въ тонкомъ слоѣ въ теченіе десяти часовъ при 50° Ц.
7. Масло должно оставаться жирнымъ послѣ его охлажденія въ теченіе одного часа до—10° Ц. въ пробирномъ цилиндрикѣ діам. въ 15 мм.
8. Изслѣдованіе жирныхъ кислотъ, выдѣленныхъ изъ масла, должно дать іодное число отъ 60—67, а температура плавленія должна быть не выше 25° Ц.

Условия поставки минеральных смазочных ма

М а т е р и а л ь	Государ- ство	Внешние признаки	Уд. вѣсь при 20°Ц × 1000	Вязкость по Энглеру Ц°	
				20	50
Часовое масло (для смазыванія центральныхъ аппаратовъ для перевода стрѣ- локъ и т. п.)	Пруссія 1903	свѣтлое и прозрачное	900—915	10—20	—
	Условия въ Баваріи, Саксоніи, Вюртембергѣ, Баденѣ, и				
Масло для воздушныхъ компрес- соровъ (для смазыванія воз- душныхъ цилиндровъ тормазовъ Вестингауза).	Баварія 1902	—	870—900 (15°)	по мень- шей мѣрѣ 10 (вода 4°)	—
	Условия въ Пруссіи, Саксоніи, Вюртембергѣ, Ба- масель для				
Масла компаундъ (Compoundöl).	Баварія 1900	—	905—915 (15°)	24—30 (вода 4°)	4—6
	Условия въ Пруссіи, Саксоніи, Вюртембергѣ, Баденѣ и				
Масло для динамо-машинъ (для смазыванія тѣхъ частей быс- троходныхъ паровыхъ машинъ, которыя не соприкасаются съ паромъ; для смазки электро- моторовъ, а также и газовыхъ двигателей; для смазки въ цен- тральныхъ мѣстахъ для пере- вода стрѣлокъ и разныхъ сиг- нализаций).	Пруссія 1907	легкотекучее свѣтлое	860—910	15—25	2,5—4,5
	Баварія 1907	прозрачное	900—915 (15°)	30—40 (вода 20°)	5—7
	Саксонія 1903	—	Условия тѣже какъ и		
	Условия въ Вюртембергѣ, Баденѣ и Имперскихъ				
Минеральное смазочное масло. S == лѣтнее масло W == зимнее масло (для смазыванія паровозовъ и вагоновъ).	Пруссія 1907	слабый запахъ	900—940	S 40—60 W 25—45	7—10 4,5—7,5
	Баварія 1907	—	905—940 (15°)	S 50—80 W 25—50 (вода 4°)	7,5—11 4,5—7,5

Ц А 20.

сель на германскія казенныя желѣзныя дороги.

Устойчивость относительного холода	Темп. вспышки Ц° O — отгр. тигель P — Пенский-Мартенсь	Содержание кислот в % SO ₂	Прочія требованія
при — 15° текуче	O больше 100	кислоты нѣтъ	бесводное минеральное масло, прозрачно растворяющееся въ бензинѣ 0,67—0,70.

Имперскихъ земляхъ не содержатъ никакихъ требованій относительно часоваго масла.

—	P выше 160	свободн. отъ кислоты	наилучшее очищенное минеральное масло, до 320° должно давать не больше 12% дистиллага.
---	------------	----------------------	--

денѣ и Имперскихъ земляхъ не содержатъ никакихъ требованій относительно воздушныхъ компрессоровъ.

— 15° легкотекуче	P выше 175	до 0,15	75% свѣтлаго минеральнаго масла и 25% растительнаго масла, не содержащее воды, механическихъ загрязненій и маселъ низшаго сорта, не засыхающее, растворяющееся прозрачно и безъ остатка въ бензолѣ и въ бензинѣ 0,70.
-------------------	------------	---------	---

Имперскихъ земляхъ не содержатъ никакихъ требованій относительно масла компаундъ.

O° текуче	O выше 200	до 0,01	минеральное масло, не содержащее воды и минеральныхъ кислотъ, растворяющееся прозрачно въ нефтяномъ бензинѣ.
—	P выше 175	свободн. отъ кислоты	чистое минеральное масло, не содержащее постороннихъ примѣсей, не засыхающее, растворяющееся прозрачно и безъ остатка въ бензолѣ и въ бензинѣ 0,70.

для минеральныхъ смазочныхъ маселъ.

земляхъ не содержатъ никакихъ требованій относительно масла для динамо-машинъ.

S — 5° больше 10 мм. W — 20° больше 10 мм. W до опыта подогрѣто до 50°.	S болѣе 160 O W болѣе 145 O	до 0,3	бесводное невясыхающее масло, не содержащее минер. кислотъ, постороннихъ примѣсей и осадка, растворяющееся въ бензинѣ 0,67—0,70 со свѣтлобурнымъ цвѣтомъ вполне или до незначительныхъ слѣдовъ.
S — 5° больше 10 мм. W — 15° больше 10 мм. послѣ повторнаго охлаждения.	S болѣе 145 P W болѣе 135 P		

бесводное невясыхающее масло, свободное отъ постороннихъ примѣсей и механическихъ загрязненій, растворяющееся прозрачно въ бензолѣ, въ нормальномъ бензинѣ допускается не растворимый остатокъ до 0,3%, не доходящее эмульсии съ горячей водой.

М а т е р и а л ь	Государ- ство	Видные признаки	Уд. вѣсъ при 20°Ц × 1000	Вязкость по Энглеру Ц°	
				20	50
Минеральное смазочное масло. S = лѣтнее масло W = зимнее масло (для смазыванія паровозовъ и вагоновъ).	Саксонія 1903	—	—	—	не жидк, чѣмъ сурфинное при 50°
	Вюртембергъ 1904	слабый запахъ	900—940	S 40—60 W 25—45	—
	Баденъ 1904	не слишкомъ темное, въ тонкомъ слоѣ прозрачное	900—925	25—60	6—10
	Рейнская провинц. 1903	слабый запахъ	900—940	S 40—60 W 25—45	7—10 4,5—7,5
Цилиндровое масло (для смазыванія цилиндровъ паровыхъ машинъ).	Пруссія 1905 (Пар. маш. съ мокрымъ паромъ)	слабый запахъ	не меньше 0,885	указывать въ пред- ложеніи	не меньше 4 при 100°
	Баварія 1905	—	890—950	при 100° больше 3	при 150° больше 1,5
	Саксонія 1903	—	—	—	—
	Баденъ 1904	не слишкомъ темное, про- зрачное въ тонкомъ слоѣ	890—940	—	выше 30, при 100° выше 3
Условия въ Вюртембергѣ и Имперскихъ земляхъ					

*) Испаряемость при двухчасовомъ нагреваніи до 200° не больше 0,2%.

***) При взбалтываніи въ теченіе 5 мин. равныхъ объемовъ масла и воды въ 85°
ныхъ жировъ, которыхъ количество и природа должны быть указаны въ предложеніи.

Устойчивость относительно холода	Темп. вспышки Ц° O — откр. тигель P — Пенский-Мартенсь	Содержание кислоты в % SO ₂	Прочія требованія
S — 10° жидкое W — 20° жидкое	—	свободн. от кислоты	чистое минеральное масло, не содержащее дегтя, смолы, воды и осадка.
S — 5° больше 10 мм. W — 20° больше 10 мм. W до опыта подогрето до 50°.	S больше 160 O, W больше 1450	до 0,3	безводное не высыхающее масло, не содержащее минер. кислотъ, посторонних примѣсей и осадка, растворяющееся въ бензинѣ 0,67—0,70 со свѣтлобурымъ цвѣтомъ выюлиъ или до незначительныхъ слѣдовъ.
S — 5° текуче W — 12° текуче	больше 150 O темп. восплам. больше 190	до 0,027	чистое минеральное масло, въ бензинѣ 0,70 растворяется прозрачно, не содержитъ минер. кислотъ, до 300° отгоняется не больше 6 об. проц., неперегоняемого остатка остается не больше 7 об. проц.; послѣ нагрѣва въ теченіи 24 час. при 100°Ц. въ тонкомъ слоѣ не показывать ни окисленія ни осмоленія.
S — 5° больше 10 мм. W — 20° больше 10 мм.	S больше 160 O W больше 145 O	свободн. от кислоты	безводное невысыхающее масло, свободное отъ постороннихъ примѣсей, растворяясь въ бензинѣ 0,67—0,70 даетъ свѣтлый, остающійся прозрачнымъ растворъ.
—	не меньше 265 P *)	до 0,1% ^{1/2} отсутствіе минер. кислоты	безводное невысыхающее масло, не содержащее постороннихъ примѣсей и осадка, растворяющееся въ бензинѣ 0,695—0,700 и въ бензолѣ прозрачно и со свѣтлобурой окраской **).
изъ цилинд. сосуда, діам. 5 см., наполненнаго до 12 см. выс., изъ отверстія въ 4 мм., вытекаетъ при 15 Ц въ теченіи 10 минутъ 10 куб. сантим.	O больше 280 P больше 280	до 0,07	минеральное масло, примѣсь жирнаго масла допустима, свободное отъ примѣси воды, смолы, дегтя, слизи и загрязненій, при нагрѣваніи въ теченіи 24 час. до 100° въ тонкомъ слоѣ не высыхаетъ и не осмоляется.
—	—	—	чистое минеральное масло, не содержащее смолы, дегтя, воды и безъ осадка, не разлагающееся ниже 300°Ц.
при + 15° текуче	выше 270 O	до 0,016	чистое минеральное масло, не содержащее асфальта и пека, растворяется прозрачно въ бензинѣ, послѣ 24 час. нагрѣв. при 100°, на кускѣ латуни. жести не окисляется и не осмоляется, въ тонкомъ слоѣ не содержитъ твердыхъ частицъ.

не содержать никакихъ требованій относительно цилиндрическаго масла.

не должна образоваться эмульсія. Допускается примѣсь до 5% растительныхъ и живот-

9. Температура вспышки, определенная по аппарату Пенского-Мартенса, не должна быть ниже 170° Ц.

С) Изслѣдование содержащагося въ смѣси минеральнаго масла должно дать слѣдующіе результаты:

1. Истечение по Энглеру при 20° Ц. 22—25.

2. Удѣльный вѣсъ при 15° Ц. 0,90—0,92 (вода при 4° Ц.=1).

XXX. Типы смазочныхъ маселъ.

Веретенныя масла для прядильныхъ машинъ, легко текуція масла, работающія подъ очень небольшимъ давленіемъ, имѣютъ fe 5—12 при 20°, fp Пенскій 160—200°.

Легкія машинныя масла обладаютъ умѣренной вязкостью, fe при 20° 13—25, fp Пенскій 170—220°.

Тяжелыя масла для трансмиссій и машинныя масла имѣютъ fe при 20° 25—45, въ определеннхъ случаяхъ до 60, fp Пенскій 180—220°.

Таблица 21.

Масла для газовыхъ двигателей*)

Текущій №	Въ какомъ производствѣ пригоден	fe при ° Ц.		Уд. вѣсъ при 15° × 10000	er ° Ц.	Подъемъ въ U-обр. трубкѣ мм.	fp ° Ц. Пенскій Мартенсъ	Составъ
		20	50					
1	Въ казен. произв. для двигателей 2—8 Л. С.	16,4	3,82	9046	0 -3	20 0	218	Чистое минер. машин. масло
2	Въ частномъ производствѣ	33,3	5,8	9080	—	—	200	Т о ж е
3	Тоже для двигателей 25-300 Л. С.	13,5	3,40	9016	—	—	201	Минер. маш. масло съ 5% костяного масла
4	Въ казен. произв. для двигателей около 150 Л. С.	23,4	4,62	9055	-5 -8,7	9 0	196	Минер. маш. масло съ 3% костяного масла

*) Служать для смазыванія цилиндровъ газовыхъ двигателей.

Т а б л и ц а 22.

Легкія масла для машинъ, трансмиссій и динамо.
(Чистыя минеральныя масла).

Текущій №	Обозначеніе пробы	Fe при ° Ц.		Уд. вѣсъ при 15° × 1000	° Ц.	ер Подъемъ въ U-обр. трубкаъ мм.	гр ° Ц. Пен- скій Мар- тенсъ
		20	50				
1	Нобель II	12,3	2,97	9003	-15	выше 10	171
2	Бакуинъ А.	7,9	2,61	8946	-15	выше 10	144
3	Америк. машин. масло	16,9	3,89	8730	+ 3 0	выше 30 1	215
4	Машин. масло (въ казен. произв. для паров. маш. въ 90 Л. С. и для динамо въ 60 киловатъ).	23,8	4,51	9037	—	—	179

Т а б л и ц а 23.

Тяжелыя трансмиссионныя и машинныя масла (чистыя русскія минеральныя масла).

Текущ. №	Fe при ° Ц.		Уд. вѣсъ при 15° × 10000	° Ц.	ер Подъемъ въ U-обр. трубкаъ мм.	гр Пенскій Мартенсъ
	20	50				
1 (пригодно для казен. произв.)	4,51	6,6	9080	-10 -12	11 0	193
2	37,8	6,0	9092	-12 -15 -20	18 5 0	201
3	50,9	7,5	9070	-10 -12 -15	15 10 0	198
4 (Нобель I)	41	6,6	9069	-10 -12 -15	9 5 0	213

Т а б л и ц а 24.

Цилиндровыя масла для паровыхъ цилиндровъ.

Тек. №	Въ какомъ производствѣ пригодно	Fe при °Ц		Уд. вѣсъ при 15° × 10000	Gr Пейскій Мартенскій °Ц	Zr °Ц	Составъ
		50	100				
1	Въ казен. производ. при насыщ. парѣ въ 8 атмосфер.	41,3	4,99	9072	266	—	Чистое минеральное цилиндрическое масло
2	Тоже въ частн. производствѣ	—	4,04	9030	263	342	Минер. цилиндрическое масло, содержащее около 5% костяного масла
3	Въ казен. производ. при перегр. парѣ въ 260°	29,3	4,26	9015	266	—	Минер. цилиндрическое масло, содержащее около 10% костяного масла
4	Тоже при перегрѣтомъ парѣ въ 300°	59,2	6,80	9078	298	386	Чистое минеральное цилиндрическое масло
5	Въ казенномъ производствѣ	—	4,14	8896	265	344	Чистое америк. цилиндрическое масло, просвѣчив. краснымъ цвѣтомъ въ пробирномъ цилиндрѣ.

Масла для паровыхъ цилиндровъ представляютъ собою наиболѣе высоко кипящіе продукты, очень густые до мазеобразной консист., застывающіе при комнатной температурѣ или при нѣсколькихъ градусахъ выше ноля въ жидкую мазь; при 55° Fe=23—45; у масла для цилиндровъ съ перегрѣтымъ паромъ Fe бываетъ часто еще выше, при 50° напр. Fe=50—60. Если эти масла въ перегнанномъ или неперегнанномъ состояніи профильтрованы черезъ фуллерову землю, то они прозрачны и имѣютъ краснобурый цвѣтъ; если же они не фильтрованы и не перегнаны, то они не прозрачны и отличаются темнозеленымъ цвѣтомъ. При падающемъ свѣтѣ свѣтлыя американскія масла по большей части имѣютъ зеленоватосѣрый цвѣтъ, а русскія—голубоватый. Смотря по качеству этихъ маселъ Gr колеблется

между 220 и 315°; у хороших сортов ρ всегда выше 260°; у очень трудно испаряющихся маселъ для цилиндровъ съ перегрѣтымъ паромъ ρ по аппарату Пенскаго бываетъ выше 280° до 300° и даже еще больше.

Темное цилиндрическое масло (чистое), съ высокой ρ (277) и ρ 47 при 50°, оказалось непригоднымъ въ тѣхъ случаяхъ, когда конденсированный паръ примѣняется для питанія котловъ.

Автомобильныя масла.

Для смазыванія автомобильныхъ машинъ, въ особенности цилиндровъ, обыкновенно примѣняютъ чистыя, перегнанныя, не содержащія жира минеральныя масла. Не вполне очищенныя минеральныя масла, а также растительныя и животныя, послѣднιά въ смѣси съ минеральными маслами, не примѣняются для автомобильныхъ машинъ вслѣдствіе того, что могутъ оставлять въ цилиндрѣ продукты разложенія содержащія уголь. Примѣняютъ обыкновенно не слишкомъ густыя масла, такъ какъ эти послѣднιά труднѣе совершенно сгораютъ; напр. для автомобильныхъ цилиндровъ не примѣняютъ обыкновенныхъ густыхъ до мазеобразныхъ цилиндрическихъ маселъ, но за то употребляютъ машинныя масла съ ρ при 20° 20—85, при 50° 4,4—10,8 и ρ (Пенскій) 186—215. Для моторовъ, охлаждаемыхъ воздухомъ, а также и лѣтомъ, примѣняютъ болѣе вязкія масла, чѣмъ зимою.

Для такъ называемыхъ передачъ (приводовъ), т. е. для работающих безъ нагрѣва частей автомобильнаго механизма, примѣняютъ вообще болѣе густыя масла, чѣмъ для смазыванія цилиндровъ; иногда примѣняютъ даже консистентныя жиры. Степень вязкости примѣняемыхъ маселъ сообразуется съ развиваемой машиной работой. Для передачъ допускается и прибавленіе жирныхъ маселъ.

Для упрощенія ухода зачастую примѣняютъ для смазыванія цилиндровъ и приводовъ одинаковыя масла, а именно смѣси цилиндрическихъ и машинныхъ маселъ, у которыхъ ρ при 50° колеблется между 8 и 15, а ρ лежитъ между 206 и 239.

Масла для паровыхъ турбинъ.

Турбинныя масла примѣняются для быстроходныхъ паровыхъ турбинъ, дѣлающихъ отъ 1000 до 3000 оборотовъ въ

минуту и потому эти масла должны быть легкоподвижными. Масло заливается въ машину въ количествѣ отъ 60 до 100 килограмм. и остается тамъ примѣрно въ теченіе мѣсяца. Послѣ этого времени масло фильтруется, смѣшивается со свѣжимъ масломъ и берется опять въ работу. Хотя температура подшипниковъ достигаетъ только 45—55°, но все-таки при плохо очищенномъ маслѣ и продолжительной работѣ можетъ наступить осмоленіе. Вслѣдствіе этого необходимо испытать масло въ тонкомъ слоѣ на осмоляемость при 60—70°, а степень очистки опредѣлить посредствомъ эмульсионной пробы (стр. 181). Чтобы вода, попавшая въ масло, могла легко отстаиваться въ масляномъ чанѣ и не перекачиваться вновь съ масломъ черезъ подшипникъ, хорошо примѣнять масла съ небольшимъ удѣльнымъ вѣсомъ.

Таблица 25.
Компрессорныя масла

Текущ. №		fe при °C			Уд. вѣсъ при 15° ×10000	ер		fp °C Пенскій
		20	50	100		°C.	Плотность	
1	для ледодѣлат. машинъ	4,5 до 15	1,86 до 2,05	—	8850 до 8989	—21	легко подвиж- ное	выше 145
2	для воздушныхъ компрессоровъ*)	—	—	2,99 до 3,77	8870 до 8917	—	—	выше 270 (тигель)
3	жидкія свѣтлыя масла	9,5 до 21,8	2,70 до 4,9	—	8694 до 8994	0	не теку- чее	выше 200

*) Для воздушныхъ компрессоровъ, у которыхъ цилиндры работаютъ съ самодействующими клапанами, примѣняются жидкія компрессорныя масла (какъ въ амміачныхъ ледодѣлательныхъ машинахъ), такъ какъ въ данномъ случаѣ смазочныя вещества соприкасаются только съ охлажденными стѣнками цилиндра, а сами клапана не требуютъ особенной смазки.

Для компрессоровъ съ золотниками примѣняются густыя масла съ высокою температурой вспышки, такъ какъ при треніи золотниковъ температура можетъ подняться до высокою степени и повлечь за собою воспламененія масла; легкоподвижныя масла въ данномъ случаѣ непримѣнимы потому, что могутъ быть выдуваемы при большихъ скоростяхъ движенія воздуха.

На практикѣ оказались пригодными въ качествѣ турбинныхъ маселъ чистыя минеральныя масла, обладающія слѣдующими качествами:

Удѣльный вѣсъ при 20°	0,895—0,900
вязкость при 20°	12—13
„ „ 50°	2,6—2,9
темп. вспышки въ открыт. тиглѣ . . .	175°—180°
темп. воспламененія	200°—205°
содержаніе кислоты	кислоты нѣтъ.

XXXI. Измѣненія смазочныхъ маселъ при работѣ.

а) Смазочныя масла, бывшія въ работѣ. Смазочныя масла, примѣнявшіеся для смазки какъ холодныхъ частей машинъ, такъ и цилиндровъ, часто послѣ работы собираются и послѣ болѣе или менѣе совершенной очистки примѣняются вновь.

Чтобы рѣшить соотвѣтствуютъ ли эти масла первоначальному матеріалу и удовлетворяютъ ли они еще требованіямъ, надо имѣть въ виду слѣдующее:

Отработавшія масла бываютъ иногда темнѣе, часто содержать воду (до 50⁰/о) и механическія загрязненія. Если въ маслѣ содержится лишь небольшое количество названныхъ веществъ, то его испытаніе можетъ быть произведено прямо, какъ это указано для смазочныхъ маселъ. Въ противномъ случаѣ прежде всего слѣдуетъ удалить воду и механическія загрязненія; вода удаляется продолжительнымъ нагрѣваніемъ на кипящей соляной банѣ, фильтрованіемъ черезъ воронку Плантамура и, если надо, высушиваніемъ масла посредствомъ хлористаго кальція.

При бывшихъ въ работѣ цилиндрическихъ маслахъ съ примѣсью жира надо въ особенности обращать вниманіе на содержаніе въ нихъ свободной кислоты, которая могла образоваться отъ разложенія нейтральнаго жира, а также на присутствіе мыла и асфальтовыхъ веществъ.

У работавшихъ маселъ уд. вѣсъ и вязкость нѣсколько повышаются вслѣдствіе испаренія болѣе легкихъ частей. Чистое минеральное цилиндрическое масло съ уд. вѣсомъ = 0,8992 и $\eta = 29,4$ при 50° послѣ однократнаго употребленія и послѣдующей очистки черезъ маслоотдѣлитель Friesdorf'a измѣнилось

въ уд. вѣсѣ до	0,9035
а η	31,1

послѣ дальнѣйшаго употребленія и новой чистки

уд. вѣсъ сталь =	0,9118
a fe	32,8

Понятно, что при сравненіи качествъ бывшихъ и не бывшихъ въ работѣ маселъ слѣдуетъ точно изслѣдовать не были ли они загрязнены примѣсью посторонняго или стараго масла.

б) Нагаръ изъ золотниковыхъ коробокъ паровыхъ машинъ, изъ компрессорныхъ цилиндровъ и т. п. Зачастую въ золотниковыхъ коробкахъ воздушныхъ насосовъ, паровыхъ цилиндровъ машинъ, работающих перегрѣтымъ паромъ, или въ цилиндрахъ компрессоровъ, находятъ смолообразный твердый нагаръ съ небольшимъ количествомъ мягкихъ включеній. Эти нагары встрѣчаются часто въ весьма значительномъ количествѣ, при чемъ ихъ образованію иногда предшествуютъ взрывы. Это бываетъ въ тѣхъ случаяхъ, когда сжатый воздухъ приходитъ, при недостаточномъ охлажденіи цилиндра, въ соприкосновеніе съ смазочнымъ масломъ, такимъ образомъ является возможность къ внезапному сильному окисленію *). Приводимъ ниже описаніе нѣкоторыхъ случаевъ образованія нагаровъ въ цилиндрахъ компрессоровъ, въ цилиндрахъ машинъ, работавшихъ перегрѣтымъ паромъ и т. п.

Случай а) Въ компрессорномъ цилиндрѣ одной воздушной машины для подачи руды образовался черный углеобразный нагаръ. Масло, послужившее исходнымъ матеріаломъ для образованія этого нагара, имѣло слѣдующія качества: уд. вѣсъ при 20°=0,8861, fe при 100°=3,94, fr. (Пенскій) 273°, содержаніе кислоты=0. При 0° не текуче. Обмываемаго жира: 3%. Растворъ въ бензинѣ прозраченъ. Измѣнилось послѣ 37 часового нагрѣванія въ тонкомъ слоѣ при 100°.

Проба этого масла, помѣщенная въ капиллярныя трубочки, нагрѣвалась непрерывно въ теченіе 3 сутокъ въ атмосферѣ кислорода посредствомъ пара въ 10 атмосферъ давленія. Послѣ этого масло приобрѣло темную окраску и въ бензинѣ растворялось не вполне. На внутреннихъ стѣнкахъ капиллярныхъ трубочекъ оказались толстыя бурья отложенія. Нерастворимыя части этихъ отложеній отличались свойствами асфальта.

*) Въ одномъ рудникѣ примѣнялся буровой инструментъ, приводимый въ дѣйствіе сжатымъ воздухомъ; для смазки компрессорнаго цилиндра вмѣсто оливковаго масла было примѣнено сурфпное, произошелъ взрывъ и при этомъ двое рабочихъ были отравлены газообразными продуктами разложенія масла (окись углерода и углекислота). Одинъ изъ рабочихъ скончался и было установлено, что его смерть произошла вслѣдствіе отравленія окисью углерода (Zeitschr. f. d. Berg.,—Hütten—u, Salinenwesen 1900, 178). Изъ опытовъ Энглера надъ разложеніемъ жировъ (Ber. 1899, 592) слѣдуетъ, что при сильномъ нагрѣваніи жировъ имѣется возможность къ образованію изъ нихъ при разложеніи окиси углерода.

Исследуемое масло нагревалось в течение 6 часов в автоклаве в присутствии пара в 10 атм. вместе с квадратной чугунной пластинкой, 30 мм. шириной и 4 мм. высотой. После этого содержание кислоты в масле, вычисленное как кислотное число (Säure Zahl), оказалось равным только 0,28, а изменения во всех пластинки были только 0,6 миллигр., то есть крайне мало.

Нагар, найденный в компрессорном цилиндре, состоял из мягких и твердых частей. Из них мягкие растворялись в смеси бензина с бензолом в количестве 51% и только 3% в бензоле; твердые части растворялись до 29% в смеси бензина с бензолом и 34% в одном бензоле.

Растворимые части имели вид чернубурой густой тяжелоподвижной массы, а нерастворимые в бензоле представляли крупнозернистый неоднородный темный порошок. Элементарные анализы (см. табл. 26) показали, что нагар произошел, очевидно, вследствие сильного окисления масла, при чем в окончательном результате одна часть перешла в нерастворимые соединения поглощением частей поверхности компрессорного цилиндра. Первоначальное масло имело сѣрвато-зеленый цветъ, а в проходящем светѣ—красный; послѣ же окисления въ компрессорномъ цилиндрѣ оно сдѣлалось богаче кислородомъ и темнѣе цветомъ.

Т а б л и ц а 26.
Элементарные анализы масла и нагара.

	Углеродъ %	Водородъ %	Кислородъ % вычисл. изъ разн.	Сѣра %	Зола %	
Масло	83,9	13,4	2,52	0,18	Слѣды	
Часть нагара, растворимая въ нефтяномъ бензинѣ	82,6	13,1	4,1	—	Т о ж е	
Часть нагара, растворимая только въ бензолѣ	82,5	12,8	4,57	0,13	Т о ж е	
Часть нагара, нерастворимая въ бензинѣ и въ бензолѣ	Смѣсь изъ твердыхъ и мягкихъ частей .	70,2	7,5	>15	0,54	—
		Часть твердой массы нагара	67,4	7,1	>20	0,63
					главнымъ образомъ окись желѣза и немного песка.	

Въ нефтяномъ бензинѣ, кипящемъ до 50°, растворяется нагара а до 35%; въ бензолѣ растворяются дальнѣйшіе 3% въ видѣ чернубураго, слабопахнущаго густого маслообразнаго вещества.

Нерастворимая часть нагара, будучи растерта, представляетъ чернубурый подобный растертому асфальту порошокъ, содержитъ въ себѣ окись желѣза и обуглившіяся вещества.

Растворимыя части нагара и первоначальное масло имѣли слѣдующій элементарный составъ:

Качественно: слѣды сѣры въ маслѣ и въ растворимыхъ частяхъ нагара. Азота не имѣется ни въ одномъ изъ этихъ веществъ.

Случай в) И въ этомъ случаѣ нагаръ образовался въ машинѣ для сжатія воздуха; онъ состоялъ частью изъ твердой, частью изъ мягкой массы обугленного вещества.

Первоначальное минеральное цилиндрическое масло было сѣровато-зеленаго цвѣта, въ проходящемъ свѣтѣ—красное, слегка прозрачное; кромѣ чистаго минеральнаго масла оно содержало небольшое количество копытнаго жира, воспламенялось при 153° (Пенскій) и содержаніе кислоты было = 0,

Таблица 27.

Элементарный анализъ.

	Углеродъ %		Водородъ %		Кислородъ %, Вычисл. изъ раз- ницы	Зола %
	Найден. величины	Среднее	Найден. величины	Среднее		
Первоначальное масло	83,7 83,6	83,7	12,0 11,9	12,0	4,3	—
Часть нагара, растворимая въ бензинѣ	(81,8) 83,6	(82,7) 83,6	11,5 11,7	11,6	5,7	0,3
Часть нагара, растворимая въ бензолѣ	82,5 83,4	83,5	11,5 11,6	11,6	4,9	—

Отсюда слѣдуетъ, что и нагаръ в образовался путемъ разложенія и окисленія масла, примѣнявшагося для смазыванія.

Случай с). Нагаръ совершенно чернаго цвѣта, блестящій, частью твердъ, частью мягокъ и клеекъ, запахъ слабый и неопредѣленный; этотъ нагаръ найденъ въ крышкѣ поршневого золотника.

Примѣнявшееся смазочное масло было сѣровато-зеленое чистое американское минеральное цилиндрическое масло съ fr. = 280° (Пенскій).

До 45% нагара растворялось въ бензинѣ, кипящемъ до 50°. Бензолъ растворялъ еще 7,5% полутвердой клейкой чернубурой массы. Растворившееся въ бензинѣ масло чернубураго цвѣта и очень вязкое.

Часть нагара, нерастворявшаяся въ бензинѣ и бензолѣ, крупнозерниста, блестящечернаго цвѣта, нѣсколько листоватаго сложения и дала 0,9% золы, состоявшей главнымъ образомъ изъ окиси желѣза.

Элементарнымъ анализомъ найдены слѣды сѣры, какъ въ маслѣ, такъ и въ нагарѣ; азотъ не найденъ ни въ томъ ни въ другомъ.

Таблица 28.
Элементарный анализъ.

	Углеродъ %		Водородъ %		Кислородъ %
	Найден. величины	Среднее	Найден. величины	Среднее	Вычисл. изъ раз- ницы
Первоначальное масло	85,4 85,4	85,4	13,2 13,4	13,3	1,3
Часть нагара, раствори- мая въ нефтяномъ бен- зинѣ, кипящемъ до 50°	85,2 85,4	85,3	13,3 13,1	13,2	1,5

Такимъ образомъ и относительно нагара с надо допустить подобный же способъ образования, какъ и для нагаровъ а и б.

В другихъ нагаровъ, которые были найдены въ цилиндръ машины съ перегрѣтымъ паромъ, въ цилиндръ машины низкаго давления, въ поршнѣ компаундъ-локобиля и т. д., имѣли подобный же составъ, т. е. они содержали до 15% мало измѣнившагося темнаго масла, растворимаго въ бензинѣ, небольшія количества растворимаго въ бензолѣ асфальта и большія количества нерастворимаго, наконецъ, большія количества (8—50%) тонкихъ желѣзныхъ пленокъ и другихъ механическихъ загрязненій.

Изъ предыдущаго видно, что твердые черные нагары образуются (со включеніемъ въ нихъ частичекъ отъ стѣнокъ цилиндровъ и т. п.) въ паровыхъ и компрессорныхъ цилиндрахъ, золотниковыхъ коробкахъ и т. д., не только изъ такихъ цилиндровыхъ маселъ, которые, будучи конечными продуктами перегонки, окрашены въ темный цвѣтъ раствореннымъ въ нихъ асфальтомъ, но также и изъ свѣтлыхъ дистиллированныхъ и вполне свободныхъ отъ асфальта цилиндровыхъ маселъ. Отсюда слѣдуетъ, что всякія цилиндровыя масла могутъ образовывать нагары въ нижеперечисленныхъ случаяхъ, когда существуютъ условія для достаточно сильнаго окисленія и нагрѣва, а именно: въ компрессорныхъ цилиндрахъ при сильномъ сжатіи и нагрѣваніи воздуха,—въ паровыхъ цилиндрахъ при неровностяхъ трущихся поверхностей, при механическихъ неисправностяхъ и недостаточности смазыванія, а также при загрязненіи частицами песка; во всѣхъ этихъ случаяхъ образуется нагаръ и могутъ происходить взрывы. Достоинно замѣчанія, что въ большинствѣ случаевъ нагары образуются въ тѣхъ машинныхъ цилиндрахъ, которые работаютъ перегрѣтымъ паромъ или сжатымъ воздухомъ.

с) Изслѣдованіе конденсаціонной воды. Эта вода подогрѣта и отчасти дистиллирована не содержитъ въ себѣ веществъ, образующихъ котельный камень. Такъ какъ эта вода содержитъ въ себѣ увлеченныя паромъ частицы цилиндроваго смазочнаго масла, то ее слѣдуетъ освободить отъ нихъ соответствующими фильтровальными приспособленіями. Часто приходится лишь рѣшать вопросъ хорошо ли работаетъ такое фильтрующее устройство, т. е. достаточно ли освобождена профильтрованная вода отъ масла, или же можетъ ли увлеченное масло дѣйствовать на стѣнки котла.

Опредѣляютъ внѣшнія качества 1—2 литровъ конденсаціонной воды и взбалтываютъ ее съ 250 куб. см. свѣже перегнаннаго эфира для удаленія изъ нея суспендированнаго въ ней масла. Послѣ отгонки эфира опредѣляется количество масла, если надо опредѣляется его кислотность и другія качества, могущія оказать разъѣдающее дѣйствіе на стѣнки котловъ.

Ж. Консистентные смазочные матеріалы.

І. Общій обзоръ.

(Сравни. Hold e, Angew. Chem. 1908, 41, 2138 Zeitschr. f. Ind. d. Koll. 1908, 6)

Консистентныя мази, употребляемыя для смазки трудно доступныхъ частей машинъ, состоятъ въ общемъ изъ раствора известковаго мыла (15—23%, иногда и больше) въ тяжелыхъ минеральныхъ маслахъ съ примѣсью небольшого количества воды (0,5—7%, обыкновенно 1—4%). Наряду съ этимъ въ нихъ находятся въ небольшомъ количествѣ не обмыленное жирное масло, отщепленный глицеринъ, свободная известь, свободныя жирныя кислоты, красящія и скрывающія запахъ и флуоресценцію вещества, иногда также и щелочныя мыла. Эти твердыя масла обыкновенно готовятъ, растворяя известковое мыло въ минеральномъ маслѣ и примѣшивая къ этому раствору немного воды; въ болѣе рѣдкихъ случаяхъ растворяютъ само жирное масло въ минеральномъ маслѣ, обмыливая его потомъ известью и оставляя въ смѣси такое количество воды, чтобы образовалась свойственная машиннымъ жирамъ густота. Вода эта находится въ жирахъ въ механически взвѣшенномъ состо-

яніи въ видѣ мельчайшихъ капелекъ (эмульсія), такъ что при нагрѣваніи до температуры каплепаденія выдѣляется. Тогда можно ясно различить болѣе значительные пузырьки и болѣе прозрачное масло. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ вода образуетъ прозрачный растворъ также и въ маслѣ, содержащемъ известковое мыло. Для достиженія характерной густоты присутствіе воды безусловно является необходимымъ, такъ какъ безводные растворы известковаго мыла въ минеральномъ маслѣ становятся вскорѣ неоднородными. Также и при болѣе продолжительномъ храненіи содержащихъ воду консистентныхъ жировъ на краяхъ замѣчается иногда большая прозрачность, которая объясняется распаденіемъ смѣси.

Известковое мыло въ консистентныхъ жирахъ находится въ коллоидальномъ растворѣ, въ чемъ можно удостовѣриться при помощи ультрамикроскопа.

Къ консистентнымъ машиннымъ мазямъ, описаннымъ на стр. 84, главнымъ представителемъ которыхъ является такъ называемая мазь *Tovote*, и къ вагоннымъ мазямъ относятся компаундныя мази для корабельныхъ машинъ, имѣющія густоту коровьяго масла и сала; они легко эмульгируются съ водой и наряду съ щелочными мылами содержатъ составныя части, вполне и частью обмыливающіяся. Кромѣ этихъ могутъ быть упомянуты еще слѣдующія масла (*Künkler, Die Fabrikation der Schmiermittel, Mannheim 1897*):.

Жиръ для пропитыванія набивки сальника долженъ препятствовать износу набивки при треніи о поршневою и золотниковый штоки парового цилиндра и состоитъ обыкновенно изъ твердаго жира (напр. сала) или изъ смѣси такового съ воскомъ и масломъ.

Канатныя мази препятствуютъ слишкомъ быстрому изнашиванію и служатъ для предохраненія противъ вліянія погоды на канаты, движущіеся по канатнымъ блокамъ. Онѣ содержатъ твердые жиры, воскъ, масло, талькъ и т. д.

Цѣпныя мази для крановъ, подъемныхъ машинъ и т. д. имѣютъ составъ подобный канатнымъ мазямъ.

Валиковыми мазями называются консистентные смазочные матеріалы для валиковъ, въ особенности для горячихъ валиковъ на металлургическихъ заводахъ, для такъ называемыхъ прокатныхъ станковъ; ихъ точка плавленія достигаетъ

приблизительно 100°, но у нѣкоторыхъ мазей лежитъ еще выше. Нѣкоторыя изъ этихъ мазей состоятъ изъ жирныхъ смоль или изъ смѣси жирныхъ смоль съ нефтяными. Ланолиновыя валиковыя мази состоятъ изъ обмыленного ланолина съ примѣсью смолы или кислаго смоляного масла или безъ таковой. Вмѣсто ланолина примѣняются также и другіе жировые отбросы. Вазелиновые брикеты, которые также служатъ для смазыванія валиковъ, состоятъ изъ минеральнаго масла и натроваго мыла; они тверже, чѣмъ консистентная машинная мазь. Какъ примѣсь къ обмыливаемымъ жирамъ выбираютъ обыкновенно жиры, имѣющіе высокую точку плавленія.

Мази для зубчатыхъ колесъ (Zahnradglätte), т. е. мази употребляемая для смазыванія зубчатыхъ колесъ, состоятъ изъ твердаго жира, сплавленнаго вмѣстѣ съ графитомъ или талькомъ. Другія примѣси составляютъ различныя масла, деготь, смола, воскъ, парафинъ и церезинъ. Часто употребляется также для зубчатыхъ колесъ мазь *Tovote*.

Мази для ремней должны придавать ремнямъ гибкость и обыкновенно намазываются на ихъ внѣшнюю сторону.

По *Künkler*'у для приготовленія этихъ мазей разбавляютъ ворвань съ такимъ количествомъ твердаго жира (сало, ланолинъ, воскъ), что образуется мягкая мазь.

Существенно отличаются отъ вышеописанныхъ мазей для ремней тѣ, которыя препятствуютъ скольженію и должны удерживать его на шкивѣ. Въ этихъ мазяхъ находятся помимо вышеназванныхъ жировъ смола, смоляное масло, ланолинъ и т. д., но опредѣленныя нормы для ихъ состава не установлены.

II. Ходъ изслѣдованія консистентныхъ мазей.

Установить одинъ общепримѣнимый ходъ изслѣдованія для всѣхъ консистентныхъ смазочныхъ матеріаловъ нельзя.

При изслѣдованіи типичныхъ консистентныхъ мазей обращаютъ вниманіе на слѣдующіе признаки:

а) **Внѣшній видъ.** Хорошо приготовленная машинная или вагонная мазь должна имѣть во всей массѣ одинаковую жиробразную или пастообразную густоту и одинаковый цвѣтъ; по запаху можно легко узнать малоцѣнные примѣси, какъ смоляное масло, дегтярное масло и скрывающія запахъ парфюмирующія вещества, какъ нитробензолъ и т. д.

в) Точка каплепадения. Для опредѣленія плавкости наблюдаютъ температуру паденія капли въ аппаратѣ Ubbelohde, основанномъ на способѣ опредѣленія по Rohlfю. Въ этомъ аппаратѣ точкой каплепадения считается та, при которой жиръ, нанесенный на ртутный шарикъ термометра, стекаетъ каплями. Неточности въ количествѣ нанесеннаго жира, которыя были присущи прежнимъ аппаратамъ для опредѣленія точки каплепадения, въ аппаратѣ Ubbelohde устранены.

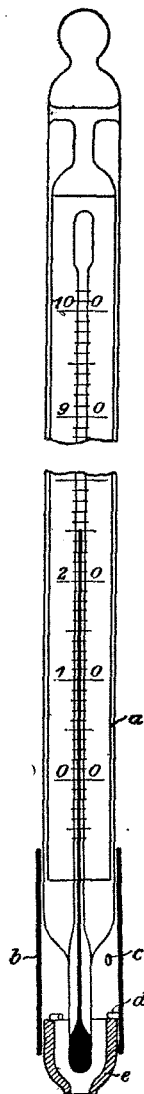
Аппаратъ ¹⁾ (фиг. 72) состоитъ изъ термометра а, плотно входящаго въ цилиндрическую металлическую трубку б, и стеклянной гильзы е. Трубка б имѣетъ маленькое отверстіе с; въ нижней части находится стеклянная гильза е длиною въ 10 мм. и въ нижнемъ отверстіи шириною въ 3 мм.

Сосудъ е наполняется изслѣдуемой массой и вводится въ вертикальномъ положеніи въ аппаратъ. Стеклянная гильза е должна настолько входить въ металлическую трубку, насколько это позволяютъ три штифта d. Затѣмъ аппаратъ при помощи пробки вставляютъ въ пробирку, діаметромъ въ 4 см., и нагрѣваютъ въ водяной банѣ (3-хъ литровой стаканъ на асбестовой сѣткѣ) такъ, чтобы температура поднималась на 1° въ минуту. Температура, при которой начинаетъ образовываться выпуклость на концѣ гильзы есть точка каплеобразования, а та, при которой стекаетъ первая капля, есть точка каплепадения.

Вслѣдствіе разницы между температурами внѣшняго слоя изслѣдуемаго продукта и внутренняго, прилегающаго къ термометру, средняя температура изслѣдуемаго продукта бываетъ немного выше, чѣмъ показываетъ термометръ; для этого на основаніи опыта вносятъ корректуру приблизительно $+0,5^{\circ}$; ею все же можно пренебречь изъ практическихъ соображеній.

Высота точки каплепаденія зависитъ:

1. Отъ количественнаго соотношенія содержащихся въ мази мыла и масла.
2. Отъ количества воды.
3. Отъ температуры и времени нагрѣванія при раствореніи мыла въ маслѣ.



Фиг. 72.

¹⁾ Патентованъ и изготовляется фирмой Bleskmann & Burger^t Berlin, Johannisstr 14.

4. Отъ способа приготовленія мыла.

5. Отъ хорошаго смѣшенія воды и маслянаго мыльнаго раствора.

6. Отъ вязкости примѣннаго минеральнаго масла.

7. Отъ жира примѣннаго для приготовленія мыла.

Болѣе мягкія и вязкія мази по Holde различаются другъ отъ друга больше по температурѣ каплеобразованія, чѣмъ по температурѣ каплепаденія. Поэтому нужно всегда наблюдать точку каплеобразованія, она лежитъ обыкновенно приблизительно на 5° ниже точки каплепаденія. Однако у очень мягкихъ маселъ наблюдалась разница до 50° . При долгомъ храненіи точка каплепаденія поднимается еще значительнѣе; точка каплепаденія у большинства консистентныхъ жировъ лежитъ 75 и 83° , у маселъ для прокатныхъ станковъ и т. п. она достигаетъ 130° .

с) Качественное опредѣленіе составныхъ частей. Если мазь образуетъ прозрачный растворъ въ бензинѣ или эфирѣ, что рѣдко случается, и при сжиганіи на платиновой жести не оставляетъ остатка, то она состоитъ только изъ чистыхъ жировъ, иногда съ примѣсью смолы и церезина, которые опредѣляются по описанному на стр. 148 и 180 способу. Значительное количество воды вызываетъ въ бензиновомъ растворѣ помутненіе, которое исчезаетъ отъ прибавленія абсолютнаго спирта. При полной растворимости мази въ бензинѣ, т. е. при отсутствіи мыла, жиръ изслѣдуется обычнымъ способомъ, описаннымъ для омыляемыхъ жировъ, восковъ и минеральныхъ смазочныхъ маселъ.

Если мазь частью нерастворима въ бензинѣ, какъ напр. вагонныя мази и т. п. продукты, содержащія мыло, то пробу этой мази растворяютъ въ смѣси изъ 90 объемовъ бензина и 10 объемовъ абсолютнаго спирта при нагрѣваніи. Растворъ на короткое время оставляютъ въ покоѣ и затѣмъ теплымъ фильтруютъ. Въ растворѣ находятся жиръ, мыло, минеральное масло, въ осадкѣ—свободная известь, углекислая известь, также и примѣси (тяжелый шпатель, инфузорная земля, графитъ и т. д.), которыя изслѣдуются обычнымъ аналитическимъ путемъ.

д) Количественное опредѣленіе. 1. Свободная жирная кислота. Опредѣленіе свободной жирной кислоты въ большинствѣ случаевъ является излишнимъ, такъ какъ консистентныя мази, если онѣ не содержатъ значительнаго излишка жирнаго масла, то содержатъ жирную кислоту только въ видѣ мыла.

Въ случаѣ необходимости опредѣляютъ по J. Marcusson'у слѣдующимъ образомъ:

5—10 гр. мази нагрѣваютъ короткое время съ обратнымъ холодильникомъ въ 50 куб. см. нейтрализованной смѣси изъ 90 объемовъ бензина (уд. в. 0,70) и 10 объемовъ абсолютнаго спирта. Мази, не утяжеленныя искусственно, растворяются вполне или почти совершенно. Нерастворившіяся части отфильтровываются теплыми и промываются. Къ раствору прибавляютъ 30 куб. см. нейтрализованнаго 50% спирта и титруютъ въ присутствіи фенолфталеина при частомъ взбалтываніи и неоднократномъ нагрѣваніи $\frac{1}{10}$ N. Ыдкаго натра, пока нижній спиртовый слой не останется нѣкоторое время окрашеннымъ въ розовый цвѣтъ. Оба слоя при нагрѣваніи очень легко раздѣляются.

Существеннымъ при описанномъ способѣ работы является примѣненіе слабого спирта. Съ 96% спиртомъ въ смѣси съ бензиномъ или эфиромъ, какъ это принято при опредѣленіи кислотъ въ свѣтлыхъ смазочныхъ маслахъ, часто получаютъ не точное окрашиваніе и неудовлетворительные результаты, такъ какъ ѣдкій натръ послѣ соединенія съ свободной кислотой разлагаетъ также и известковыя мыла. Образующіяся щелочныя вещества (ѣдкая известь или основныя мыла) вызываютъ рѣзкую окраску фенолфталеина только въ присутствіи воды.

Но описанный выше способъ примѣнимъ только, если въ жирѣ нѣтъ другихъ веществъ не кислаго характера, но подлежащихъ дѣйствию ѣдкаго натра. Напр., находящійся въ жирахъ, употребляемыхъ при пайкѣ, хлористый цинкъ отъ дѣйствія ѣдкаго натра переходитъ въ гидратъ цинка и растворимый цинкатъ натрія, который, конечно, препятствуетъ титрованію свободной кислоты. Въ данномъ случаѣ необходимо сперва извлечь хлористый цинкъ водой изъ растворенной въ бензинѣ и спиртѣ мази. Поэтому всегда рекомендуется при изслѣдованіи мазей на свободную жирную кислоту предварительно опредѣлить присутствіе щелочей.

При содержащемъ хлористый цинкъ паяльномъ салѣ нужно также обратить вниманіе на гидролитическое расщепленіе хлората цинка отъ дѣйствія избытка воды на хлорокись цинка и соляную кислоту въ томъ случаѣ, когда мази при продолжительномъ кипяченіи съ небольшимъ количествомъ воды испытываются на свободныя минеральныя кислоты при помощи метилоранжа.

2) Содержаніе мыла. Въ полученной жидкости, см 1, разлагаютъ мыло при нагрѣваніи избыткомъ слабой соляной кислоты. Солянокислый слой ¹⁾

¹⁾ Слой этотъ иногда бываетъ сильно окрашенъ въ красный цвѣтъ бла-

сливается. После удаления минеральной кислоты промыванием, титруют бензиновый раствор, прибавляя 20 кб. см. абсолютного спирта и фенолфталеина (соответственно способу на стр. 205).

Найденное кислотное число соответствует свободной кислотѣ по 1, а также кислотѣ въ формѣ мыла. Вычитая количество кислоты, полученное по 1, находят количество связанной кислоты. Для вычисления содержания мыла пужно опредѣлить природу основанія мыла (обыкновенно известъ) въ солянокислой вытяжкѣ жира и молекулярный вѣсъ M жирной кислоты, связанной со щелочью въ полученныхъ при титрованіи $\frac{1}{10}$ N. ѣдимъ натромъ мылахъ.

Для этого титруемый бензиновый растворъ разложеннаго соляной кислотой жира разбавляютъ такимъ количествомъ воды, чтобы довести спиртъ до концентраціи въ 5% по вѣсу и встряхиваютъ со спиртомъ той же концентраціи. Изъ спиртоваго мыльнаго раствора, очищеннаго многократнымъ встряхиваніемъ съ петролейнымъ эфиромъ, выдѣляютъ обыкновеннымъ способомъ жирныя кислоты, молекулярный вѣсъ которыхъ опредѣляютъ потомъ титрованіемъ.

Вычисленіе содержанія мыла производится соответственнo формуламъ, даннымъ на стр. 165.

Содержаніе мыла въ консистентныхъ маслахъ достигаетъ обыкновенно до 12—16%, иногда выше (до 23% или ниже до 10%).

3. Необмыленный и обмыливаемый жиръ или масло (нейтральный жиръ и минеральное масло). Изъ обыкновеннаго раствора, освобожденнаго отъ мыла, по 2, отгоняютъ бензинъ и взвѣшиваютъ остатокъ (=нейтральному жиру+минеральному маслу). Опредѣленіемъ коэффициента обмыливанія остатка устанавливается содержаніе обмыливаемаго жира (срав. стр. 166) и перечисляется на первоначальное количество консистентной мази.

Если желаютъ опредѣлить свойства минеральнаго масла, свободнаго отъ обмыленнаго жира, то нужно произвести еще отдѣленіе по методу Spitz'a и Hölzig'a стр. 167) и изслѣдовать на постороннія примѣси по стр. 169, на фе по стр. 115, на ер. по стр. 126.

Количество минеральнаго масла достигаетъ въ консистентныхъ мазяхъ 75—81%.

4) Опредѣленіе воды производится по способу Marcsson'a (стр. 15).

Полученныя по этому способу данныя содержанія воды въ консистентныхъ мазяхъ лежали между 1 и 6,3%. Разница въ повторныхъ опредѣленіяхъ достигаетъ 0—0,2% самое большее 0,35%.

5. Глицеринъ. Глицеринъ въ консистентныхъ мазяхъ играетъ только роль незначительной побочной составной части

годаря органическимъ краскамъ, которыя были примѣшаны для окрашиванія мази. Въ такомъ случаѣ встряхиваютъ до тѣхъ поръ, пока вытяжка получается безцвѣтной. При неокрашенныхъ мазяхъ достаточно двоекратнаго встряхиванія.

Таблица 29.

Обзор качественного состава некоторых консистентных смазочных материалов.

Материалъ	Уд. вѣсъ при 15°	Содерж. кислотъ (% SO ₃)	Ходъ изслѣдованія.	Результаты химическаго изслѣдованія.	Примѣчаніе
Консистентный жиръ.	0,930	0,08	Жиръ экстрагировался бензиномъ; экстрактъ испытывался на жирное масло, смоляное масло, смолу и минеральное масло. Остатокъ при обработкѣ соляной кислотой далъ выдѣленія жирныхъ кислотъ, въ солянокисломъ растворѣ, а также и въ золѣ жира найдены известъ и слѣды желѣза.	Обнаружено присутствіе жирнаго масла (повидимому пальмоваго масла), минеральнаго масла, известковаго мыла. Смолянаго масла и веществъ для утяжеленія нѣтъ.	—
Консистентное машинное масло.	0,897	0,06	Для экстрагирования былъ примѣненъ сѣрный эфиръ, въ остальномъ какъ при 1.	Присутствіе жирнаго масла (жидкаго), минеральнаго масла и известковаго мыла. Смолы, смолянаго масла и веществъ для утяжеленія нѣтъ.	—
Жиръ.	—	—	Какъ при 2.	Присутствіе жирнаго масла съ большимъ содержаніемъ парафина, сильно флуоресцирующаго минеральнаго масла (по химическимъ свойствамъ однороднаго съ масломъ изъ бураго угля) известковаго мыла и небольшого количества желѣзистыхъ и глиноземныхъ соединений.	Юдное число выдѣленныхъ изъ мыла жирныхъ кислотъ 72.
Вагонная и гребенная мази.	1,095*	0,158	Такъ какъ проба по запаху указывала на присутствіе смолянаго масла, то была экстрагирована спиртомъ. Остатокъ состоялъ только изъ неорганическаго вещества—тяжелаго шпата. Спиртовая вытяжка была прокипячена съ соляной кислотой, растворившей кальцій; оставшееся масло промыто водой; изъ воднаго раствора при обработкѣ соляной кислотой выпала смола.	Присутствіе смолянаго масла (т. к. масло окрашивало сѣрную кислоту 1,530 въ темнокрасный цвѣтъ), смолянаго известковаго мыла (также растворимаго въ спиртѣ и разложившаго соляной кислотой на хлористый кальцій и смолу), далѣе присутствіе тяжелаго шпата. Минеральнаго и жирнаго масла нѣтъ, т. к. данное масло растворялось въ спиртѣ.	* Высокій удѣльный вѣсъ зависитъ отъ тяжелаго шпата, запахъ смолянаго масла.
Мази, препятствующія скольженію ремней.	—	1,69	Проба растворима въ большомъ количествѣ эфира. Спиртомъ можно экстрагировать красно-бурое, похожее на ворвань масло. Остатокъ свѣтлѣе и гуще чѣмъ первоначальная мазь, есть нитробензолъ, который будучи переведенъ водородомъ in statu nascendi въ анилинъ былъ обнаруженъ хлористой известью.	Проба является парфюмированной смѣсью жидкаго и твердаго жира. Мыла, минеральнаго масла, дегтярнаго масла и веществъ для утяжеленія нѣтъ. Золы около 0,4%.	Запахъ миндальнаго масла.

(0,5—2,0%) отдѣляющейся при обмыливаніи примѣннаго жира, и опредѣляютъ его только въ исключительныхъ случаяхъ.

По методу Benedikt'a и Zsigmondy для опредѣленія глицерина берутъ кислую жидкость, полученную отъ разложенія соляной кислотой 10 гр. жира, раствореннаго въ бензинѣ, фильтруютъ для полнаго просвѣтленія черезъ двойной фильтръ, промываютъ и обрабатываютъ дальше по способу, указанному на стр. 50).

6. Свободная известь.

Предварительное испытаніе: нѣсколько граммовъ мази встряхиваютъ съ холоднымъ 40 процентнымъ спиртомъ, содержащимъ фенолфталеинъ. Появленіе краснаго окрашиванія происходитъ обыкновенно отъ ѣдкой извести, рѣдко отъ свободной щелочи.

Опредѣленіе: 10 гр. мази нагреваются $\frac{1}{4}$ часа съ 50 куб. см. бензола и 5 куб. см. спирта съ обратнымъ холодильникомъ; нерастворимыя части отфильтровываются и хорошо промываются горячей смѣсью бензола и спирта. Въ осадкѣ, свободномъ отъ жира и мыла, опредѣляется известь извѣстнымъ способомъ.

7. Загрязненія и примѣси. Средства для утяжеленія, какъ гипсъ, тяжелый шпатель, крахмалъ, талькъ или примѣси, какъ графитъ и сажа, остаются при описанной по 6 обработкѣ нерастворенными въ смѣси бензола и спирта и легко опредѣляются по извѣстнымъ методамъ.

8. Побочныя составныя части. Красящія вещества прибавляются въ незначительномъ количествѣ для достиженія извѣстной оранжево-желтой и близкой къ ней окраски и обыкновенно не нуждаются въ особомъ опредѣленіи, такъ какъ присутствіе ихъ замѣтно по внѣшнему виду.

Обыкновенно является излишнимъ также и опредѣленіе примѣси нитронафталина, который иногда употребляется какъ скрывающее флуоресценцію средство и въ случаѣ необходимости можетъ быть опредѣленъ качественно и количественно по стр. 177.

Растворенныя въ смѣси бензола и спирта постороннія вещества послѣ отгонки растворителя и разложенія известковаго мыла слабой соляной кислотой опредѣляются соотвѣтственно указаніямъ на стр. 205 и слѣд.

Табл. 29 (стр. 207) показываетъ рядъ качественныхъ испытаній консистентныхъ смазочныхъ матеріаловъ и ходъ анализа, примѣненный въ каждомъ случаѣ.

Изъ дидактическихъ соображеній сообщимъ еще изслѣдованіе такъ наз. копытной мази и мази для кожъ:

Вѣшнія явленія: мазь консистенціи сала чернаго цвѣта, не флуоресцировала, имѣла легкій запахъ костяного жира.

Мазь, экстрагированная сѣрнымъ эфиромъ, была зеленоватаго цвѣта и густоты сала. Нерастворимый въ эфирѣ остатокъ 0,21% былъ подобно сажи чернаго цвѣта, легко сгоралъ, не растворялся въ спиртѣ, кислотахъ и щелочахъ и былъ признанъ за сажу, примененную для окраски мази.

Экстрагированная мазь трудно растворялась въ петролейномъ эфирѣ (!).

Твердые, хлопьевидныя составныя части плавали въ петролейномъ эфирѣ, а на холоду изъ раствора осѣло густое зеленоватое масло, которое легко растворялось въ 90% спиртѣ. Трудно растворимыя твердыя составныя части указывали на присутствіе вазелина, а осаждавшаяся маслянистая масса—на присутствіе кастороваго масла. Трудно растворимая въ петролейномъ эфирѣ твердая составная часть имѣла параффиновую консистенцію и вполнѣ бѣлый цвѣтъ. По удаленіи сажи можно было также изъ жира выдѣлать бѣлое, трудно плавящееся вещество и болѣе мягкій жиръ.

Масло, осажденное изъ жира въ растворѣ петролейнаго эфира послѣ полной промывки петролейнымъ эфиромъ имѣло желтый цвѣтъ, вполнѣ обмыливалось и по отношенію къ растворителямъ было подобно касторовому маслу. Коэффициентъ обмыливанія 171 и качества жирныхъ кислотъ выдѣленнаго петролейнымъ эфиромъ масла указывали также на касторовое масло.

Выдѣленная по Spitz и Pönißky необмыливаемая составная часть мази (48,2%) имѣла вазелинообразную консистенцію имѣло желтый цвѣтъ. Спиртомъ можно было извлечь небольшое количество маслянистаго буро-желтаго цвѣта вещества, которое съ концентрированнымъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали дало фіолетово-красное окрашиваніе (реакція на нитронафталинъ). Присутствіе холестерина и шерстяного жира въ первоначальной мази благодаря небольшому количеству и свойству маслянистой спиртовой вытяжки необмыливаемого вещества не принято во вниманіе. Но такъ какъ, судя по запаху первоначальной мази, предполагали въ обмыливаемомъ маслѣ наряду съ касторовымъ еще примѣсь животнаго масла, то для болѣе точнаго опредѣленія послѣдняго сначала было удалено касторовое масло изъ всей мази. Для этого 5 гр. экстрагированной эфиромъ копытной мази многократно встряхивались съ 90 процентнымъ спиртомъ (всего около 30 куб. см.), при чемъ было получено около 1,2 гр., т. е. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ копытной мази, растворимаго въ спиртѣ масла. Остатокъ послѣ экстрагированія спиртомъ подвергался кипяченію съ концентрированнымъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали для омыленія жирнаго масла, если оно въ немъ содержалось. Выдѣленныя изъ мыла жирныя кислоты плавилась при 38° и имѣли запахъ костяного жира.

Въ первоначальной мази и въ спиртовой вытяжкѣ было обнаружено присутствіе нитронафталина превращеніемъ его въ нафталинъ и по реакціи его на хлористое желѣзо (стр. 177).

Резюме: Представленная мазь есть подкрашенный очень небольшимъ количествомъ сажи салообразный жиръ, который состоитъ наполовину изъ необмыливаемого вазелинообразнаго жира, наполовину изъ обмыливаемого жира. Послѣдній состоитъ изъ кастороваго масла и богатаго твердыми глицеридами жира, который судя по запаху жирныхъ кислотъ и первоначальной мази могъ быть признанъ животнаго происхожденія (костяное масло). Кромѣ названныхъ составныхъ частей мазь содержала еще, какъ устраняющее флуоресценцію сред-

ство, нитронафталинъ. Вредныя или малоцѣнныя вещества или примѣси, какъ смола, смоляное масло, вода, твердыя вещества, минеральныя кислоты отсутствовали, и обнаружено было только лишь 0,26% свободной жирной кислоты вычисленной на SO_3 ; эта величина соответствуетъ, принимая во вниманіе полученное количество обмыливаемого жира въ данной мази, содержанію свободной жирной кислоты, встречающемуся въ нѣкоторыхъ природныхъ обмыливаемыхъ жирахъ.

Таблица 30.

Условія поставки смазочныхъ маселъ Большой Берлинской Городской Дороги.

Название	Точка плавленія °С	Содержаніе мыла %	Содержаніе воды %
Консистентная мазь	90	22—25	до 4
Мазь для подшипниковъ	85	18—20	до 4
Мазь для зубчатыхъ колесъ	60—65	до 15	—

К. Такъ называемыя растворимыя въ водѣ или дающія эмульсію минеральныя масла (масла для сверлильныхъ и фрезерныхъ станковъ, масла для половъ, связывающія пыль).

І. Приготовленіе и употребленіе.

Такъ называемыя растворимыя въ водѣ масла, которыя послѣ прибавленія воды остаются прозрачными или образуютъ съ водой устойчивыя эмульсіи, приобрѣли большое значеніе какъ дешевое смазочное средство для рабочихъ станковъ, какъ незамерзающія жидкости для наполненія гидравлическихъ прессовъ, какъ масла для поливки улицъ и половъ, для намасливанія шерсти, суконныхъ тканей и т. д. Они приготавливаются раствореніемъ амміачнаго, калийнаго или натроваго мыла олеиновыхъ, сульфожирныхъ, смоляныхъ и нафтенныхъ кислотъ въ минеральномъ маслѣ часто съ примѣсью амміака, бензина или спирта, въ единичныхъ случаяхъ (при маслахъ Volég'a D. R. P. 122.451) при одновременномъ окисленіи кислородомъ воздуха. Масла, растворяющіяся прозрачно или почти прозрачно въ водѣ, слѣдуетъ разсматривать, какъ растворы минеральныхъ маселъ въ растворахъ кислыхъ мылъ.

По D. R. P. 174.906 F. W. Klever'y (Кельнъ) отъ 5. 1. 1905 растворимыя въ водѣ смазочныя и предохраняющія отъ ржавчины масла приготавливаютъ, растворяя въ минеральныхъ маслахъ высококипящіе спирты изъ такъ называемыхъ жидкихъ восковъ наряду съ олеиновыми мылами. Въмѣсто солей олеиновой кислоты примѣняютъ также щелочныя соли жирныхъ кислотъ изъ конопляннаго, сурѣпнаго, кастороваго маселъ или смолянокислыя щелочныя мыла, которыя эмульгируютъ съ высшими спиртами и низкокипящими минеральными маслами.

II. Способность предохраненія отъ ржавчины.

Квадратныя чугуныя пластинки 30×30 мм., толщиной въ 3 мм. при 3-недѣльномъ лежаніи въ 1—2 процентномъ растворѣ эфирнаго мыла, которое раньше употреблялось при рѣзаніи металловъ, теряютъ въ вѣсъ до 18 mgr.; въ смѣсяхъ отъ 2 до 5 частей растворимаго въ водѣ вазелиноваго масла въ 100 частяхъ воды—только 6—8 mgr. Стальныя пластинки въ растворахъ послѣдняго рода послѣ 3 недѣль еще не подвергаются дѣйствию, въ то время какъ въ названныхъ мыльныхъ растворахъ онѣ потеряли 10—15 mgr.

III. Точка затвердѣванія.

Примѣсъ растворимыхъ въ водѣ маселъ къ водѣ понижаетъ точку замерзанія послѣдней часто на нѣсколько градусовъ; такъ напр. смѣсь изъ 80 частей воды и 20 частей масла остается еще жидкой при -5° . Вслѣдствіе этого свойства растворимыя въ водѣ масла употребляются также вмѣсто глицерина, какъ жидкость для наполненія гидравлическихъ прессовъ и трубопроводовъ для передачи давленія при низкихъ температурахъ, чтобы воспрепятствовать замерзанію воды.

IV. Способность эмульгированія или растворимости въ водѣ.

Принимая во вниманіе вышеописанныя свойства, является также важнымъ опредѣлить способность эмульгированія растворимыхъ въ водѣ маселъ или растворимость ихъ въ водѣ. Поскольку это касается эмульгирующихъ маселъ, что часто случается при такъ называемыхъ растворимыхъ въ водѣ маслахъ,

то приходится определять устойчивость 2—5 или 10 процентной эмульсии масла послѣ одного или нѣсколькихъ дней стоянія. Если масло не хорошо приготовлено, то естественно эмульсія менѣе устойчива. Въ маслахъ содержащихъ амміачное мыло послѣднее постепенно разлагается на воздухъ и тогда способность эмульгированія, уменьшается. Поэтому такія масла слѣдуетъ сохранять въ хорошо закупоренныхъ сосудахъ.

Масла теряютъ свою способность эмульгированія также отъ нагрѣванія или отъ дѣйствія минеральной кислоты потому, что амміакъ улетучивается или связывается съ кислотой и жирная кислота переходитъ тогда въ свободное состояніе.

V. Опредѣленіе составныхъ частей.

а) Содержаніе летучихъ веществъ (вода, спиртъ, бензинъ). Содержаніе воды опредѣляется перегонкой приблизительно 20 гр. масла въ литровой колбѣ Эрленмейера съ примѣсью ксилола и съ кусочками пемзы (стр. 15). Такимъ образомъ обнаруживается до 50% воды въ маслахъ, кажущихся прозрачными.

Водный дистиллатъ, послѣ того какъ его еще разъ фракціонируютъ и собираютъ отдѣльно наиболѣе легкокипящія составныя части, испытываютъ на спиртъ посредствомъ іодоформной пробы. Если подозрѣваютъ въ маслѣ присутствіе бензина, то его можно, по разложенію масла слабой сѣрной кислотой, перегнать и изолировать прямо или посредствомъ водяного пара.

б) Свободная органическая кислота. 1. При отсутствіи амміака (при нагрѣваніи легко узнается по запаху) свободная кислота опредѣляется обыкновеннымъ образомъ титрованіемъ $\frac{1}{10}$ N. спиртовымъ растворомъ ѣдкаго натра.

2. Въ присутствіи амміачнаго мыла ѣдкой натръ разлагаетъ и таковое. Переменная цвѣта фенолфталеина наступаетъ такимъ образомъ не по нейтрализаціи свободной кислоты, а только послѣ полного разложенія амміачнаго мыла, и количество потребленной щелочи соотвѣтствуетъ свободной кислотѣ и кислотѣ связанной съ амміакомъ.

Для опредѣленія послѣдней узнаютъ содержаніе амміака въ маслѣ нагрѣваніемъ 20—30 гр. масла съ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго натра въ просторной колбѣ Эрленмейера съ насадкой Рейтмейера и улавливаніемъ перегоняю-

щагося амміака $\frac{1}{10}$ N. сѣрной кислотой, а затѣмъ обратнымъ титрованіемъ оставшагося количества кислоты $\frac{1}{10}$ N. ѣдимъ натромъ.

Если кромѣ амміака нѣтъ другихъ основаній, то его можно опредѣлить простымъ титрованіемъ водной эмульсіи масла $\frac{1}{2}$ N. соляной кислотой въ присутствіи метилоранжа.

Найденную соотвѣтствующую амміаку кислоту, вычисленную на кислотное число, вычитаютъ изъ вычисленнаго такимъ же образомъ количества кислоты, полученнаго прямымъ титрованіемъ масла. Разница выразитъ свободную кислоту.

с) Необмыленныя нейтральныя вещества качественно извлекаются изъ масла по Spitz и Höpfig'у (стр. 167) встраиваніемъ его съ бензиномъ и $\frac{1}{10}$ N. спиртовымъ растворомъ ѣдкаго натра (спиртъ 80⁰/₀ по объему). Нейтральное масло, остающееся въ бензиновомъ растворѣ, испытывается обычнымъ способомъ (стр. 166—173) на количество и родъ даннаго жирнаго масла, минеральнаго масла, смолянаго масла и т. д.

д) Содержаніе мыла. 1. Содержаніе мыла опредѣляется подобно тому, какъ описано для минеральныхъ смазочныхъ маселъ и консистентныхъ мазей (стр. 164 и 205), если основаніемъ мыла, обусловливающаго растворимость въ водѣ, служили обыкновенныя одноосновныя жирныя или нафтеновыя кислоты, а не сульфожирныя кислоты и окисленныя смолянныя кислоты (масла Voleg'a). Для этой цѣли титруютъ взвѣшенныя жирныя кислоты, полученныя обычнымъ образомъ разложеніемъ минеральной кислотой изъ щелочной вытяжки, какъ указано подъ с, которыя представляютъ сумму жирныхъ кислотъ, какъ бывшихъ первоначально въ свободномъ состояніи, такъ и связанныхъ со щелочью. Изъ этого общаго количества нужно вычесть полученное по b количество свободной кислоты и вычислить содержаніе мыла по формулѣ:

$$x : \frac{S}{10} = (23 + M - 1) : 56,15$$

Если наряду со щелочнымъ мыломъ находится амміачное мыло, которое также опредѣляется по b, то оно, конечно, принимается во вниманіе.

2. Въ присутствіи сульфожирныхъ кислотъ или окисленныхъ смоляныхъ кислотъ какъ основанія мыла, простымъ титрованіемъ по d 1 нельзя съ точностью опредѣлить количества щелочи, бывшей въ связи съ кислотами въ

этих мылахъ, потому что эти кислоты способны соединяться съ двойнымъ количествомъ щелочи. а именно въ карбоксилеой и сульфонеой группахъ, а находящіяся въ маслахъ Вогег'а окисленные смоляныя кислоты тоже поглощаютъ значительно больше щелочи, чѣмъ соотвѣтствуетъ одноосновной или одноатомной кислотѣ. Въ такихъ случаяхъ нужно вычислить по Marcussou'u въ первоначальномъ маслѣ наряду съ количествомъ связанной со щелочью жирной кислоты, которое получается изъ разности полученнаго по d 1 общаго количества жирныхъ кислотъ и находившейся первоначально свободной кислоты, и все количество щелочи А, связанной съ жирной кислотой. Достигается это при помощи сжиганія и перечисленія полученныхъ углекислыхъ солей на металлъ и при сложеніи А съ F₈ вычисляется первоначально имѣвшееся количество мыла.

Примѣръ для d 2:

Положимъ свободная жирная кислота соотвѣтствуетъ кислотному числу S=10.

Свободныя и связанныя съ основаніями жирныя кислоты, которыя были выдѣлены по с и въ суммѣ вѣсили 15 гр. соотвѣтствуютъ вмѣстѣ кислотному числу S₁=30.

Тогда на свободную кислоту приходится $\frac{15.10}{30} = 5$ гр. и F₈ = 10 гр.

Если затѣмъ было найдено 2 гр. щелочи, вычисленной на металлъ, то было около $10 + 2 = 12$ гр. мыла.

Для рѣшенія примѣнить ли способъ d 1 или d 2 нужно опредѣлить, какая изъ выдѣленныхъ жирныхъ кислотъ имѣется на лицо: олеиновая, смоляная или сульфожирная кислота.

При этомъ слѣдуетъ принять во вниманіе, что олеиновая кислота жидкая, удѣльный вѣсъ ея <1, іодное число 90 и молекулярный вѣсъ 282.

Сульфожирныя кислоты обнаруживаютъ высокое содержаніе сѣры, если онѣ имѣются въ большомъ количествѣ, и осаждаются изъ растворовъ при подкисленіи минеральными кислотами въ видѣ тяжелыхъ маселъ на дно и образуютъ сами по себѣ безъ примѣси основаній устойчивыя эмульсіи.

Смоляныя кислоты тягучи на подобіе смолъ или очень густы, липки и имѣютъ удѣльный вѣсъ >1.

Примѣръ: Въ одномъ эмульгирующемъ съ водой, такъ называем. растворимомъ въ водѣ, въ дѣйствительности же не

вполнѣ растворимомъ маслѣ, которое употреблялось какъ масло для сверлильныхъ станковъ, было найдено 78⁰/₀ минерального смазочнаго масла (свѣтлое), 9,8⁰/₀ общаго количества жирныхъ кислотъ, изъ котораго 9,1⁰/₀ связанной съ основаніями и 0,8 свободной жирной кислоты, а также 11,1⁰/₀ составныхъ частей кипящихъ до 100⁰ (бензинъ и спиртъ).

L. Парафиновые массы изъ нефти.

I. Общія свѣдѣнія о приготовленіи, примѣненіи и т. д.

Содержаніе парафина въ остаткахъ отъ перегонки нефти значительно колеблется. Остатки румынской нефти содержатъ 0,5—18⁰/₀ (нефть изъ Campina 12⁰/₀, изъ Campina-Вокану 18⁰/₀, изъ Bustenari 0,5⁰/₀, изъ Baicoiu 5⁰/₀). Погоны, содержащія парафиновое масло, раздѣляются на масло и парафинъ при охлажденіи въ цилиндрическихъ сосудахъ съ двойными стѣнками по патенту Singer-Porges'a. Парафинъ освобождается отъ приставшаго масла при помощи фильтрпрессы, послѣдніе же остатки масла удаляются по такъ называему способу потѣнія Henderson'a. Этотъ способъ основывается на томъ, что парафинъ въ многочисленныхъ жестяныхъ чашкахъ, расположенныхъ одна надъ другой и съ ситами на нѣкоторой высотѣ, сначала расплавляютъ на водѣ, затѣмъ спускаютъ воду, пока расплавленный парафинъ не ляжетъ на сито, даютъ застыть парафину и затѣмъ совершенно спускаютъ воду. Послѣ этого вся камера для потѣнія нагрѣвается паромъ, при чемъ приставшее еще къ парафину масло, выступаетъ въ видѣ пота и отводится.

Способъ Singer-Porges'a на новыхъ заводахъ, въ особенности въ Галиціи, замѣненъ болѣе раціональнымъ способомъ Henderson'a (патентъ Porges-Neumann'a). Этимъ способомъ благодаря лучшему распредѣленію охлаждающихъ камеръ достигается болѣе быстрое отдѣленіе парафина, но за то при болѣе медленномъ охлажденіи получаютъ болѣе крупные кристаллы.

Подъ „парафиновыми массами“, „парафиновыми чешуйками“ и т. д. подразумѣваютъ твердые, большею частью чешуйчатые, болѣе или менѣе сильно окрашенные приставшимъ масломъ массы парафина изъ богатыхъ парафиномъ дистиллятовъ нефти, бурога угля и другихъ битуминозныхъ веществъ.

Онѣ являются сырымъ матеріаломъ для приготовления свѣчного парафина. Парафиновые массы либо перерабатываются на мѣстѣ добыванія на чистый парафинъ и свѣчи или продаются на другіе заводы для переработки на эти продукты.

Парафиновые массы, служащія для фабрикаціи свѣчей растворяются въ незначительныхъ количествахъ холоднаго абсолютнаго спирта и плавятся около 50°; въ продажѣ однако встрѣчаются и болѣе мягкія, плавящіяся около 30°, такъ называемыя мягкія парафиновые массы, которыя немного болѣе растворимы въ спиртѣ. Онѣ получаютъ холоднымъ прессованіемъ болѣе легкихъ маселъ и служатъ для пропитыванія или же, если онѣ не очень низко плавятся, какъ примѣсь къ твердому свѣчному парафину (о точкѣ плавленія и затвердѣванія парафиновыхъ массъ см. стр. 51).

II. И с п ы т а н і е.

а) Содержаніе воды и механическія примѣси опредѣляются по методамъ, описаннымъ на стр. 205 и слѣд.

б) Содержаніе парафина опредѣляется по способу, описанному на стр. 27.

0,5—1,0 гр. вещества растворяютъ въ пробиркѣ діаметромъ въ 25 мм. въ этиловомъ спиртѣ, избѣгая избытка его. Въ растворѣ осаждаютъ парафинъ равнымъ количествомъ абсолютнаго спирта при—20 до—21° по способу, описанному на стр. 27. При слишкомъ густомъ состояніи прибавляютъ къ массѣ для лучшаго фильтрованія немного смѣси спирта и эфира. Въ фильтратѣ послѣ перваго осажденія всегда слѣдуетъ, выпаривъ растворитель, еще разъ опредѣлить содержаніе парафина вышеописаннымъ способомъ и прибавить его къ равнѣ найденному.

При мягкихъ парафиновыхъ массахъ, которыя нужно разсматривать какъ отбросы, этотъ способъ даетъ только приблизительныя данныя, такъ какъ мягкіе парафины даже при—20° значительно растворимы въ смѣси спира и эфира.

Готовые для отливки свѣчные парафины испытываются по методамъ, описаннымъ на стр. 52). Содержаніе мягкаго парафина можно опредѣлить, какъ въ этихъ массахъ, такъ и въ готовыхъ свѣчахъ, послѣ того какъ стеариновая кислота удалена щелочью, постепеннымъ осажденіемъ твердыхъ парафиновъ 94 проц. спиртомъ изъ эфирнаго раствора при—20° (Mitteilungen 1902, 5, 241).

Для этого растворяют 2 гр. свободного от стеариновой кислоты парафина въ измѣрительномъ цилиндрѣ въ 20 или 30 куб. см. эфира и осаждаютъ 30 или 40 куб. см. спирта при -20° . Затѣмъ опредѣляютъ количество и точку плавленія осажденнаго и раствореннаго парафина.

L. Singer (Petroleum, 1909, 4, 18) установилъ, что прозрачный парафинъ, который вообще считается свободнымъ отъ масла, испытанный вышеописаннымъ способомъ, содержитъ еще значительныя количества масленистыхъ веществъ и что для болѣе точной характеристики ихъ по отношенію къ твердымъ парафинамъ желательна описаніе способа.

с) Парафинъ изъ нефти имѣетъ существенно меньшую способность воспринимать іодъ (іодное число=0 или немного выше), чѣмъ парафинъ изъ смолы бураго угля, который имѣетъ высокое іодное число, достигающее нѣсколькихъ единицъ.

д) Принимая во вниманіе, что съ недавнихъ поръ случайно долженъ встрѣчаться въ продажѣ, содержащій сѣру, парафинъ изъ Явской нефти, и что отъ стекающаго парафина благодаря содержанію сѣры могутъ почернѣть серебряныя подсвѣчники, то въ Англіи предпринимаютъ простое испытаніе на сѣру. Для этого изслѣдуютъ, не чернѣетъ ли блестящая серебряная монета, опущенная въ расплавленный и нагрѣтый до 167° парафинъ.

е) Прочія испытанія свѣчнаго парафина на точку затвердѣванія, пробу на гибь, смолу и т. д. см. стр. 53)

Точка затвердѣванія парафина изъ нефти опредѣляется въ настоящее время въ Австро-Венгріи только аппаратомъ Жукова (L. Singer, Petroleum, 1909, 4, 18).

М. Вазелинъ.

(Литература: C. Engler und M. Böhm, Dingl. polyt. Journ. 1886, Bd. 262, 468 u. ff. u. M. Böhm, Dissertation. Karlsruhe 1887).

І. Опредѣленіе.

Вазелинъ есть продуктъ переработки нефти, мазеобразный, безцвѣтный или свѣтлый коричневато-желтый, примѣняемый для косметическихъ цѣлей и какъ основаніе мазей въ фармацевтикѣ, а также, какъ смазочный матеріаль и для предохраненія отъ ржавленія.

Различаютъ естественный и искусственный вазелинъ. Пер-

вый добывался раньше почти только изъ американской нефти отгонкой легкихъ маселъ до получения мазеобразной коксистенціи остатка.

Послѣдній подвергался бѣленію посредствомъ костяного угля или крѣпкой сѣрной кислоты, а затѣмъ либо вторичному бѣленію, либо перегонкѣ.

Однако, возможно приготовить вазелины изъ галиційской, эльзасской и даже русской нефти. Естественные вазелины различнаго происхожденія и различнаго способа приготовленія отличаются другъ отъ друга по точкѣ плавленія и удѣльному вѣсу.

Искусственный вазелинъ является также косметическимъ продуктомъ и согласно предписанію нѣмецкой книги приготовленія лекарствъ представляетъ смѣсь бѣленнаго тяжелаго минеральнаго масла (*Paraffinum liquidum*) и церезина (*Parffinum solidum*).

II. Свойство и испытаніе.

Двѣ пробы вазелина изъ галиційской нефти (уд. в. 0,812 и 0,820) имѣли слѣдующія свойства, причемъ онѣ были получены, С. Engler'омъ и М. Вöhm'омъ одинъ разъ посредствомъ бѣленія, раствореннаго въ петролейномъ эфирѣ маслообразнаго остатка перегонки, при помощи костяного угля, другой разъ посредствомъ бѣленія нефти костянымъ углемъ и перегонки обезцвѣченнаго масла при уменьшенномъ давленіи (10—15 мм. ртутнаго столба).

1. Вазелинъ полученный изъ остатковъ, имѣлъ точку плавленія 32°. При охлажденіи вазелина или охлажденіи горячаго спиртоваго раствора не было обнаружено кристаллическаго выдѣленія параффина, между тѣмъ какъ изъ тяжелыхъ отгоновъ выдѣлялись въ большомъ количествѣ параффиновые чешуйки. Такимъ образомъ въ сырой нефти и остаткахъ параффинъ содержится не въ кристаллическомъ состояніи—такъ называемый „протопараффинъ“—въ дистиллатахъ же кристаллическимъ.

Эльментарный анализъ:	% С	% Н
	86,83	13,15

2. Вазелины, полученные из обезцвѣченной нефти посредствомъ испаренія легкихъ частей.

Таблица 31.

	Выходъ %	Темпер. плавленія	Уд. вѣсъ при 20°	Элементар. анализъ	
				% С	% Н
Нефть I	13,8	30—31°	0,8809	86,48	13,82
„ II	13,2	30—31°	0,8785	86,16	13,61

Перегнанные обезцвѣченные масла не содержали сѣры и кислорода, но показали большее содержаніе водорода:

	% С	% Н
Нефть I	85,20	14,83
Нефть II	85,18	14,75

Полученный Engler'омъ и Böhm'омъ изъ нефти II вазелинъ удѣльнаго вѣса 0,8785 и точки плавленія 30—31° осаждался на холоду спиртомъ изъ эфирнаго раствора, до тѣхъ поръ пока не получился вполне маслянистый фильтратъ; выдѣленный твердый вазелинъ имѣлъ точку плавленія въ 40° и удѣльный вѣсъ 0,8836. Также и жидкіе растворы параффина въ параффиновомъ маслѣ показываютъ болѣе низкіе удѣльные вѣса, чѣмъ составныя части въ отдѣльности (Grotowsky, Zeitschr. f. Berg-, H.-und Salinenwesen 1876, Bd. 24, S. 42).

Элементарный составъ твердой и жидкой части вазелина былъ тотъ же самый.

	Твердый вазелинъ		Жидкій вазелинъ
% С	86,17	86,34	86,47
% Н	13,85	13,73	13,60

Также и въ температурахъ кипѣнія (240—245°) обѣихъ составныхъ частей не было никакой разницы. Остатокъ перегонки твердаго вазелина былъ аморфнымъ, дистиллатъ же ясно кристаллическимъ. Углеводороды обѣихъ составныхъ частей принадлежатъ къ насыщенному ряду, такъ какъ отъ одной капли брома даютъ сильное выдѣленіе бромистоводородной кислоты.

III. Отличіе естественнаго вазелина отъ искусственнаго.

По Engler'у и Böhm'у естественный и искусственный вазелины можно отличить по слѣдующимъ даннымъ:

1. Твердые части искусственного вазелина (церезинъ) скорѣе принимаютъ неравномерное зернистое состояніе и ихъ можно скорѣе отдѣлить перегонкой отъ жидкихъ частей, чѣмъ таковыя естественнаго вазелина.

2. Искусственный вазелинъ при нагреваніи быстрѣе переходитъ изъ киселеобразнаго тостоянія въ жидкое и передъ ожиженіемъ имѣетъ болѣе густую, а послѣ ожиженія болѣе жидкую консистенцію, чѣмъ естественный вазелинъ, который по характеру плавленія соотвѣтствуетъ больше животному жиру. Сравненіе вязкостей дало слѣдующія числа:

Таблица 32.

	η при			
	45°	50°	80°	100°
Естеств. америк. вазелинъ	4,8	3,7	2,1	1,6
Искусственный вазелинъ	не вытекаетъ	не вытекаетъ	1,5	1,2

Искусственный вазелинъ даже при 65° не вытекалъ изъ аппарата Engler'a, тогда какъ вполне расплавленный при 80 и 100° онъ былъ гораздо жиже, чѣмъ естественный вазелинъ.

3. Способность поглощенія кислорода у естественнаго вазелина была больше, чѣмъ у искусственнаго. Уже R. Fresenius (Dingl. polyt. Journ. 1880, 236, 503) нашель, послѣ 15-ти часового нагреванія при 110° 4 гр. Chesebrough-вазелина съ кислородомъ, поглощеніе 21,8 кб. см. кислорода и явную кислую реакцію, у такового же количества нѣмецкаго Virginia-вазелина—Helferich & Co., Offenbach, поглощеніе только 3,2 кб. см. кислорода и совсѣмъ слабую кислую реакцію.

Engler и Böhm нагревали 11—15 гр. нейтральнаго естественнаго и искусственнаго вазелина и другіе матеріалы для сравненія съ примѣсью 2—3 кб. см. воды (для ускоренія окисленія) съ 53—76 кб. см. кислорода въ запаянныхъ трубкахъ въ теченіе 24 часовъ на 110—115° и нашли при этомъ слѣдующіе результаты:

3 естественныхъ вазелина Chesebrough Manufacturing Co. поглотили на каждыя 100 гр. 35—46,5 кб. см. O, для нейтрализаціи потребовалось 5,5—10,5 млгр, КОН.

3 искусственныхъ вазелина, приготовленные по предписанію книги приготовленія лекарствъ сплавленіемъ 1 части цере-

зина и 3 частей различныхъ вазелиновыхъ маселъ I и II, поглотили только 4,2—4,7 кб. см. О и потребовали 0,7—1,4 млгр. КОН.

2 пробы свиного сала поглотили 42—50 кб. см. О и потребовали 31—39 млгр. КОН (вычитая первоначальное содержаніе кислоты). Пробы вазелиноваго масла I и II, примѣннаго для приготовленія искусственнаго вазелина, поглотили 4,1—5,5 кб. см. О, церезинъ же 3 кб. см. О.

Окисленіе естественнаго вазелина при условіяхъ менѣе сильнаго нагрѣванія значительно меньше. Пробы, намазанныя на стеклянныя пластинки и выставленныя на воздухъ вблизи печки, дали слѣдующія цифры:

	Естественный вазелинъ		Искусственный вазелинъ	Свиное сало
	I	II		
Вѣсовые проценты кислоты, выржен. въ млгр. КОН . .	0,025	0,026	0,015	0,048

Пробы при нагрѣваніи съ атмосфернымъ воздухомъ въ теченіе 2 дней до 40—50° въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ показали слѣдующее поглощеніе кислорода:

Естественный вазелинъ	Искусственный вазелинъ	Свиное сало
кб. см. О	2,0	1,5
		2,3

Замѣна воздуха чистымъ кислородомъ дала едва замѣтную разницу.

Поэтому естественный вазелинъ по Engler'у и Böhm'у имѣетъ при нормальныхъ условіяхъ для хирургическо-медицинскаго примѣненія достаточное сопротивленіе противъ атмосфернаго вліянія и съ другой стороны большую физическую и химическую однородность и густоту при повышенной температурѣ. Для этой цѣли нельзя придавать также особеннаго значенія большей устойчивости искусственнаго вазелина по отношенію къ крѣпкой сѣрной кислотѣ, азотной кислотѣ и т. д. по сравненію съ естественнымъ вазелиномъ.

Для примѣненія въ цѣляхъ смазыванія слѣдуетъ также предпочесть естественный вазелинъ вслѣдствіе его большей вязкости, если только не имѣются на лицо слишкомъ высокія температуры, обусловливающія сильное окисленіе.

Различіе между вазелиномъ, параффиновымъ масломъ и подобными продуктами производства минеральныхъ маселъ.

Обложеніе акцизомъ продуктовъ, содержащихъ параффины, доставляетъ промышленности минеральныхъ маселъ большія затрудненія. Нужно различать слѣдующіе продукты:

1. Вазелиновое масло и 2. параффиновое масло являются въ общемъ дистиллатами нефтяныхъ остатковъ и дегтя буроуголя, которые получаютъ или прессованіемъ дистиллатовъ содержащихъ параффины въ видѣ жидкаго масла, или перегонкой богатыхъ параффиномъ маселъ въ видѣ мазеобразной массы. Вазелиновымъ масломъ считаются только продукты нефтяной промышленности. Параффиновымъ масломъ считаются вообще минеральныя смазочныя масла. Такимъ образомъ параффиновое и вазелиновое масла встрѣчаются въ видѣ полутвердыхъ промежуточныхъ продуктовъ или въ видѣ масляныхъ конечныхъ продуктовъ совершенно свѣтлаго, желтаго, красно-ватожелтаго или темнокоричневаго цвѣта, смотря по тому удаленъ ли главнымъ образомъ параффины и очищены ли они химически или нѣтъ.

3. Консистентное смазочное масло (цилиндровое масло) есть высококипящій остатокъ или дистиллатъ перегонки нефти краснокоричневаго до темнаго цвѣта и консистенціи жидкой мази (см. стр. 192).

4. Содержащее параффины легкозастывающее сырое масло представляетъ собою нефть обыкновенно коричневаточернаго цвѣта съ запахомъ бензина, которая вслѣдствіе высокаго содержанія параффина при комнатной температурѣ трудно текуча или не текуча.

5. Вазелины, вазелиновая мазь являются всегда мазеобразными продуктами нефтяной промышленности, причѣмъ „естественный вазелинъ“ получается какъ остатокъ перегонки богатой параффиномъ нефти при сильной химической очисткѣ (обезцвѣчиваніи), а „искусственный вазелинъ“ получается при смѣшиваніи церезина или церезина и параффина съ безцвѣтными дистиллатами, каковыми является *Paraffinum liquidum* (бѣлый вазелинъ, параффиновая мазь), или же при смѣшиваніи ихъ съ обыкновенными минеральными маслами (желтый вазелинъ).

6. Параффиновая масса—видъ сорта сырого параффина, который въ технической спеціальной литературѣ большею частью носитъ названіе „параффиновой массы“, содержитъ кристаллическій парафинъ и перерабатывается на таковой.

7. Параффиновыя чешуйки. Чешуйчатая параффиновая масса, полученная изъ сырого параффина прессованіемъ или центрифугированіемъ масла.

8. Мягкій парафинъ. Очищенный парафинъ точки плавленія ниже 40° , удѣльнаго вѣса ниже 0,890 при 20° , примѣняется для пропитыванія спичекъ.

Для различія выше приведенныхъ продуктовъ Kaiserliche Technische Prüfungsstelle (Berlin) выработало слѣдующее предписаніе:

Руководство

для различія минеральныхъ продуктовъ, содержащихъ парафинъ.

На тарелку изъ обожженной неглазурованной глины (фарфоръ) намазываютъ при $15\text{--}20^{\circ}$ тонко и равномерно $1\text{--}2$ гр. минерально-масленого продукта не жидкаго при 15° (установивъ предварительно отсутствіе смолы, жира и т. п.). При этомъ нужно примѣнять пробу безъ предварительнаго плавленія.

1. Если проба остается при этомъ испытаніи въ теченіе 2 часовъ безъ видимаго измѣненія на тарелкѣ, то это есть „естественный вазелинъ“ (или смѣсь „естественнаго вазелина“ и „искусственнаго вазелина“) или же „консистентное смазочное масло“.
2. Если наблюдается по истеченіи этого времени вмѣсто первоначальной пробы сильно блестящія кристаллическія чешуйки параффина, то продуктъ состоялъ или изъ параффиноваго масла, или вазелиноваго масла, или параффиновой массы.
3. Если проба высохла и оставила равномерный не кристаллическій безъ глянца или съ матовымъ глянцемъ слой, то продуктъ, какъ „искусственный вазелинъ“ („параффиновая мазь“), нужно отнести къ тарифному номеру 258 (списокъ товаровъ подлежащихъ обложенію 1906).

Въ случаѣ 1 слѣдуетъ установить, плаваетъ ли испытуемое вещество въ спиртѣ 62 процентномъ по вѣсу при 15° или

идеть ко дну. При этомъ нужно обратить вниманіе на отсутствіе воздушныхъ пузырьковъ внутри, а также на поверхности пробы. Если проба тонетъ, то ее слѣдуетъ разсматривать какъ смазочное масло, если же она плаваетъ, то ее нужно испытать на переходъ ея въ жидкое состояніе при 30°. Для этой цѣли въ пробирку шириной около 18 мм. помѣщаютъ часть пробы безъ предварительнаго плавленія и съ опущенной стеклянной палочкой оставляютъ въ теченіи 1 часа въ водяной банѣ при 30°. По истеченіи этого времени вынимаютъ пробирку, быстро переворачиваютъ и, вынувъ стеклянную палочку, опредѣляютъ течетъ ли проба. Испытаніе повторяютъ съ другой пробой, которую однако нужно предварительно нагрѣвать въ пробиркѣ въ теченіе 10 минутъ въ кипящей водяной банѣ, затѣмъ охладить до комнатной температуры и только тогда погрузить на 1 часть въ водяную баню. Если проба въ обоихъ случаяхъ окажется не текучей, то ее нужно разсматривать какъ „вазелинъ“, въ противномъ случаѣ, какъ „смазочное масло“. Въ сомнительныхъ случаяхъ изслѣдованіе должно быть всегда произведено химическимъ путемъ.

2. Если проба оказалась содержащей кристаллы, то опредѣляютъ ея точку застыванія по параграфу 43 части III руководства для обложенія акцизомъ.

Для этого нужно взять среднюю пробу изъ бочки, расплавить при умѣренной температурѣ, хорошо перемѣшать и при помощи стеклянной палочки взять одну каплю для испытанія. Температура воды въ стаканѣ не должна превышать обыкновенно 50°. Нужно предпринять два опредѣленія, которыя между собой должны совпадать менѣе чѣмъ на 1°; низшей полученной цифрой нужно руководствоваться при обложеніи акцизомъ. Если температура застыванія выше 30°, то продуктъ нужно разсматривать какъ „параффиновую массу“ по тарифному номеру 250, въ противномъ случаѣ, какъ „парафиновое масло“ или „вазелиновое масло“ по тарифному номеру 239.

Въ необходимомъ случаѣ въ руководствѣ для обложенія акцизомъ при „мягкомъ парафинѣ“ можно воспользоваться частью III парагр. 43: „при отжиманіи „мягкаго парафина“ при 15° на тарелкѣ изъ обожженной не глазированной глины (фарфоръ) масленистыя составныя части не воспринимаются глиной, а по сему его температура застыванія отъ этого не измѣняется“.

Приведенныя предписанія могутъ быть слѣдующимъ образомъ заполнены опытами Marcussou'a и Loebell'я.

Нѣкоторыя, содержащія параффинъ масла, показываютъ мѣняющуюся консистенцію: они бывають жидкими или не жидкими, смотря по тому не были они нагрѣты и приведены въ движеніе до испытанія или нагрѣвались до полного плавленія параффина и спокойно охлаждались. (Holde Mitt. 1895. 262). Поэтому доставленную пробу, которая показываетъ выдѣленія параффина, въ остальныхъ же случаяхъ жидка, только тогда можно не испытывать по 1—3, если она остается жидкой послѣ нагрѣванія на кипящей водяной банѣ до прозрачной жидкости и послѣдующаго одночасового охлаждения при $+15^{\circ}$.

Случай 1. Предписаніе, данное подъ 1. стр. 223 для различенія вазелина и консистентнаго смазочнаго масла въ сомнительныхъ случаяхъ можетъ быть пополнено слѣдующимъ испытаніемъ.

1 гр. пробы растворяють въ 10 кб. см. эфира въ приборѣ съ обратнымъ холодильникомъ иногда при слабомъ нагрѣваніи, по охлажденіи до комнатной температуры добавляють 20 кб. см. абсолютнаго спирта и охлаждають въ холодильной смѣси на 20° . Послѣ нагрѣванія до комнатной температуры пробу сильно взбалтываютъ и получаютъ такимъ образомъ при вазелинѣ бѣлый, хлопьевидный, скатывающійся, содержащій параффинъ осадокъ, при консистентномъ маслѣ свѣтлокоричневый, густомасленистый осадокъ иногда въ видѣ комковъ.

Случай 2. (Испытаніе на параффиновое масло, вазелиновое масло и параффиновую массу). Продукты, содержащія кристаллической параффинъ, которые вслѣдствіе точки застыванія выше 30° должны быть признаны какъ параффиновыя массы, имѣють всегда высокое содержаніе параффина (17,5—34%), тогда какъ продукты съ низшей точкой застыванія содержатъ параффина самое большее 12,6%.

Случай 3. (Испытаніе на искусственный вазелинъ). Для точнаго испытанія на искусственный вазелинъ въ сомнительныхъ случаяхъ нужно растворить 0,5 гр. остатка, остающагося на глиняной пластинкѣ, въ 5 кб. см. сѣроуглерода, иногда при слабомъ нагрѣваніи съ обратнымъ холодильникомъ и разбавить при 25° 50 кб. см. смѣси спирта и эфира (1:1). Если появляется хлопьевидный осадокъ, то имѣется на лицо церезинъ, а потому вазелинъ долженъ быть признанъ искусственнымъ.

Случай 4. (Испытаніе на сырую нефть). Присутствіе сырой нефти нужно признать, если проба имѣетъ запахъ сырой нефти, неочищеннаго бензина или керосина, а также темный цвѣтъ и если при нанесеніи пробы на неглазированную тарелку остается коричневый слой безъ глянца (парафинъ, содержащій асфальтъ). Получая при перегонкѣ соотвѣтствующіе погоны бензина и керосина, можно также установить присутствіе сырой нефти.

Н. Остатки отъ перегонки, похожіе на деготь и пекъ.

Нефтяной деготь (масленный гудронъ), нефтяной асфальтъ, нефтяной пекъ.

Кромѣ вышеупомянутыхъ маселъ и парафиновыхъ маселъ, выдѣляемыхъ изъ нефти, встрѣчаются въ торговлѣ еще темные остатки отъ перегонки нефти съ паромъ, которые служатъ для приготовленія асфальта, обрабатываются на темные смазочныя масла или вагонныя мази, мази для вальцовъ и т. д. Остатки считаются годными для изготовленія смазочнаго матеріала, когда они имѣютъ консистенцію дегтя, какъ напр. марка „Zyclop-Zylinderöl“, или при нагрѣваніи на водяной банѣ становятся жидкими и при перегонкѣ съ разложеніемъ выдѣляютъ значительныя количества смазочныхъ маселъ (свыше 50%). Растворенные въ менѣ вязкихъ смазочныхъ маслахъ они служатъ также для приготовленія маселъ, годныхъ для употребленія на желѣзныхъ дорогахъ.

Въ торговлѣ эти остатки обращаются подъ названіями „гудронъ“, „нефтяной пекъ“ и „нефтяной асфальтъ“.

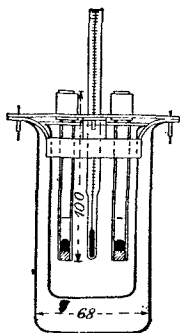
Для введенія однообразной терминологіи рекомендуется говорить только о „нефтяномъ пекѣ“ и оставить выраженіе „асфальтъ“ для естественныхъ продуктовъ. Когда пекъ (будь то пекъ каменноугольнаго дегтя, дегтя бураго угля, нефтяной и т. д.) примѣняется для замѣны естественнаго асфальта, то цѣлесообразнѣе обозначать его какъ „искусственный асфальтъ“.

І. Точка плавленія.

Чѣмъ выше лежитъ точка плавленія, тѣмъ менѣ пригоденъ пекъ какъ смазочный матеріалъ для горячихъ валиковъ,

для изготовленія гибкихъ лаковъ или эластичнаго строительнаго асфальта. Съ другой стороны для болѣе жаркихъ странъ при мощеніи улицъ требуется болѣе высоко-плавящійся асфальтъ.

Не приходится особо отмѣчать (см. *Hirrol. Köhler, Asphalte*), какъ часто мѣняются требованія въ зависимости отъ особыхъ цѣлей примѣненія. Описанный ниже способъ определенія точки плавленія по G. Краемеру и С. Сарнову (*Chem. Ind. 1903 № 3*) сдѣлался общераспространеннымъ, какъ вслѣдствіе удобства выполненія, такъ и благодаря хорошему совпадению результатовъ при повторныхъ опытахъ. (Аппаратъ фиг. 73а/б).

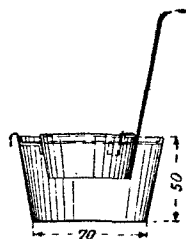


Фиг. 73а.

По предложенію М. Вѣгнера можно употреблять также съ удобствомъ вмѣсто ртути тарированныя латунныя палочки.

Изъ большого числа нефтяныхъ пековъ различнаго происхожденія (русскаго, нѣмецкаго, галиційскаго) показали точку плавленія 25—40° тѣ изъ нихъ, которые при комнатной температурѣ можно было при помощи стеклянной палочки привести въ движеніе, остальные же совершенно твердыя пробы показали точку плавленія выше 40° до 80°. Числа полученныя по Краемер-Сарнову, конечно, часто очень отличаются отъ полученныхъ другими способами, напр. обыкновеннымъ капиллярнымъ методомъ, какъ показываютъ слѣдующіе результаты:

Пекъ нагрѣваютъ до 150° и наполняютъ имъ пробирки діаметромъ 6—7 мм. на высоту приблизительно 5 мм. путемъ погруженія ихъ въ пекъ. Затѣмъ надвигаютъ на застывшій на воздухѣ, а въ необходимомъ случаѣ во льду, пекъ слой ртути вѣсомъ 5 гр. и постепенно нагрѣваютъ пробирки на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока ртуть не упадетъ сквозь расплавившійся слой пека. Эта температура и принимается за точку плавленія. По пред-



Фиг. 73б.

	Точка плавленія по Краемер-Sarnow'у	Точка плавленія въ капиллярахъ
Церезинъ (?)	52°	47—53°
Пчелиный воскъ	55,5°	61,5—63,5°
Парафинъ	46°	45—48°
Канифоль	67—67,5°	совершенно неясно
Асфальтъ очищенный (тврд.)	51,5—52°	"
Асфальтъ В твердости стекла	82°	"
Нефтяные остатки эльзасской нефти	105°	"

Способъ, введенный *Ubbelohde* для опредѣленія каплепаденія жировъ, вазелина и церезина, послѣ опытовъ *Loebell'*я оказался примѣнимымъ также для опредѣленія точки размягченія и стекаемости пека и асфальтовъ. Преимущество этого способа передъ *Kraemer-Sarnow'*а заключается въ томъ, что пекъ въ аппаратѣ *Ubbelohde* нагревается до точки плавленія только при своемъ собственномъ давленіи, по способу же *Kraemer-Sarnow'*а подъ давленіемъ ртути, представляющей продуктъ тяжелѣе жировъ почти въ 35 разъ, такъ что жиры, размягчающіеся при комнатной температурѣ въ послѣднемъ аппаратѣ не показываютъ никакой разницы и ртуть тотчасъ послѣ введенія въ пробирку падаетъ на дно.

II. Удѣльный вѣсъ.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса даетъ нѣкоторое основаніе для сужденія, полученъ ли остатокъ перегонки послѣ отгона большого количества дистиллатовъ или нѣтъ; это опредѣленіе служитъ также для выясненія тождественности продуктовъ. Для малыхъ количествъ можетъ быть съ удобствомъ примѣненъ способъ, описанный на стр. 92.

Если желательно только опредѣлить лежитъ-ли удѣльный вѣсъ асфальта выше или ниже 1,0, то даютъ упасть капль асфальта (хорошо оплавленнаго въ бол ь ш о м ъ к о л и ч е с т в ѣ, но не перегрѣтаго) въ стаканъ съ водой $+15^{\circ}$ и наблюдаютъ въ теченіе одного часа за каплей, пойдетъ ли она ко дну или останется плавать. Пузырки воздуха слѣдуетъ аккуратно удалить гусинымъ перышкомъ.

III. Содержаніе параффина.

Для опредѣленія содержанія параффина въ нефтяныхъ остаткахъ рекомендуется по способу F. Schwarz'я предварительной обработкой съ концентрированной сѣрной кислотой и углемъ удалить красящія и смолистыя вещества, препятствующія чистому выдѣленію параффина.

10 гр. пека нагрѣваются въ масляной банѣ до 180° съ 7 куб. см. концентрированной сѣрной кислотой до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ сѣрнистой кислоты. Затѣмъ прибавляютъ 40 гр. костяного угля, смѣсь растираютъ (или оставляютъ стоять на ночь) и экстрагируютъ въ аппаратѣ Сокслета бензиномъ, кипящимъ до 50°. По испареніи бензина получаютъ свѣтлый остатокъ, въ которомъ опредѣляютъ содержаніе параффина по стр. 27. Содержаніе параффина перечисляютъ на первоначальное количество пека.

IV. Опредѣленіе постороннихъ дегтей, пековъ и асфальтовъ въ нефтяныхъ пекахъ.

а) Опредѣленіе такъ называемыхъ жирowych пековъ. Черные остатки отъ перегонки свѣтлыхъ жирныхъ кислотъ, ланолина, пальмового масла и т. п. остатки крупнаго производства (стеариновый пекъ, ланолиновый пекъ и т. д.) служатъ для изготовленія мазей для горячихъ валиковъ, изоляціонныхъ массъ для кабелей, для пропитыванія толей и т. д. Болѣе мелкіе и не особенно хрупкіе продукты этого рода, благодаря постоянному содержанію въ нихъ жирныхъ кислотъ и сложныхъ эфировъ легко можно отличить по 2 (стр. 231) отъ нефтяныхъ пековъ, которые въ лучшемъ случаѣ содержатъ минимальныя количества нафтеновыхъ или другихъ органическихъ кислотъ. Кромѣ того въ нихъ находятся въ большомъ количествѣ всегда образующіеся при перегонкѣ жирныхъ веществъ высококипящіе углеводороды наряду съ веществами содержащими кислородъ и подобными асфальту (см. также стр. 54) относительно олеина изъ шерстяного жира).

Сильно отдистиллированные и хрупкіе остатки отъ перегонки жировъ въ крупной промышленности вслѣдствіе минимальнаго содержанія въ нихъ жирныхъ кислотъ и сложныхъ эфировъ можно отличить отъ нефтяныхъ остатковъ только по описаннымъ подъ 1—3 или подобнымъ методамъ.

1. Опредѣленіе посредствомъ перегонки. Жировые пеки при сухой перегонкѣ въ колбѣ даютъ дистиллаты

съ замѣтнымъ содержаніемъ жирныхъ кислотъ, а нефтяной пекъ и пекъ изъ дегтя бурого угля—дистиллаты съ очень малымъ содержаніемъ органическихъ кислотъ (см. табл. 33).

Въ нѣкоторыхъ жировыхъ пекахъ содержаніе кислоты въ дистиллатахъ, полученныхъ при перегонкѣ съ водянымъ паромъ, бываетъ очень значительнымъ.

Т а б л и ц а 33.

Кислотное число дистиллатовъ при перегонкѣ съ разложениемъ различн. пековъ.

	Фракція I (прибли- тельно $\frac{1}{4}$ всего дистил- лата).	Фракція II (прибли- тельно $\frac{1}{2}$ всего дистил- лата).	Фракція III (прибли- тельно $\frac{1}{4}$ всего дистил- лата).
Твердый ланолиновый пекъ	5,2	1,1	0,08
Смѣсь твердыхъ жировыхъ пековъ	5,3	0,95	0,6
Твердый нефтяной пекъ	0,4	0,4	0,3
Пекъ изъ дегтя бурого угля	0,1	0,2	0,4
Пекъ изъ дегтя бурого угля II	0,2	0,6	0,6

Т а б л и ц а 34.

Кислотное число дистиллатовъ, полученныхъ при перегонкѣ съ водянымъ паромъ изъ жировыхъ пековъ.

	Фракція I	Фракція II	Фракція III
Смѣсь твердыхъ пековъ	14,6	13,7	13,4
Мягкій ланолиновый пекъ	34,8	37,8	7,0

Изъ дистиллатовъ этихъ пековъ можно выдѣлать большія количества чистаго бѣлаго свѣчного парафина (14—17%) по спирто-эфирному способу (стр. 27) и по способу Donath'a (Chem.-Ztg. 1893. 1788). Слѣдующіе элементарные анализы такихъ дистиллатовъ показываютъ составъ твердыхъ парафиновъ и жидкихъ дистиллатовъ, соответствующихъ большею частью ненасыщеннымъ соединеніямъ, составляющимъ дистиллаты нефтяныхъ пековъ при кракингъ процессѣ.

Т а б л и ц а 35.

Элементарные анализы дистиллатовъ изъ жировыхъ пековъ.

	Проц. С	Проц. Н	Проц. С + Н
Парафинъ изъ дистиллата твердаго ланолиноваго пека	85,02	14,3	99,32
Парафинъ изъ дистиллата смѣси твердыхъ жировыхъ пековъ	85,37	14,89	100,26
Жидкій, освобожденный отъ жирныхъ кислотъ и твердаго парафина дистиллатъ изъ твердаго ланолиноваго пека	84,51	14,93	99,44
	85,89	13,07	98,96

Уд. вѣса отогнанныхъ на свободномъ пламени дистиллатовъ жировыхъ пековъ какъ и дистиллатовъ, полученныхъ подобнымъ образомъ изъ нефтяныхъ пековъ и пековъ изъ дегтя бураго угля лежатъ значительно ниже 1 и потому эти пеки легко отличить отъ каменноугольныхъ пековъ, дистиллаты которыхъ ароматическаго характера, имѣютъ уд. вѣсъ > 1 , легко растворяются въ спиртѣ или вполне растворимы при нагреваніи и переходятъ въ сульфосоединенія при дѣйствіи концентрированной серной кислоты.

2. Распознаваніе пека при помощи непосредственнаго опредѣленія кислотнаго и эфирнаго чиселъ. Въ табл. 36 сопоставлены числа, полученныя по ниже описанному старому способу Holde и Marcusson'a для опредѣленія кислотнаго и эфирнаго числа жировыхъ и нефтяныхъ пековъ въ ихъ эфирно-спиртовыхъ вытяжкахъ. По этимъ числамъ жировой и нефтяной пекъ значительно отличаются другъ отъ друга.

Т а б л и ц а 36.

Кислотное и эфирное число и коэффициентъ обмыливанія нефтяныхъ остатковъ и твердыхъ пековъ, а также и экстрактовъ изъ этихъ пековъ.

	Первоначальный пекъ		Спирто-эфирный экстрактъ	
	Твердые жировые пеки	Нефтяные остатки	Твердые жировые пеки	Нефтяные остатки
Кислотное число	0,2	0,1	(1,9)	0,6
	1,0	0,3	9,3	0,7
	2,4	0,3	8,6	0,9
	2,9	1,2	11,9	3,0
	4,0	—	23,5	—
Эфирное число	2,0	1,2	16,3	5,9
	1,4	1,5	12,8	5,0
	2,9	1,4	9,4	3,4
	4,3	1,4	16,4	3,5
Коэффициентъ обмыливанія	—	—	—	—
	2,2	1,3	18,2	6,5
	2,4	1,8	22,1	5,7
	4,3	1,7	18,0	4,3
	8,3	2,6	28,3	6,5
	—	1,1	—	—

По предположенію G. Kraemer'a въ указанныхъ выше пекахъ должны бы находиться замѣтныя количества сложныхъ эфировъ, такъ какъ имъ были получены для асфальта изъ Wietz'ской нефти эфирныя числа отъ 2 до 4, зависящія по его мнѣнію отъ присутствія воскообразныхъ сложныхъ эфировъ.

Но такъ какъ вышеуказанныя эфирныя числа, какъ и G. Kraemer'a, получены при нагрѣваніи вещества съ $\frac{1}{2}$ N растворомъ спиртовой щелочи, которая на ненасыщенные вещества можетъ дѣйствовать окисляюще, то повидимому принимаемая здѣсь во вниманіе незначительныя эфирныя числа не даютъ еще достаточно прочной опоры на признаніе присутствія сложныхъ эфировъ въ асфальтѣ и пекахъ. Что асфальты содержатъ значительныя количества ненасыщенныхъ веществъ слѣдуетъ изъ сообщенныхъ на стр. 248 іодныхъ чиселъ фракцій, выдѣленныхъ изъ пековъ и асфальтовъ.

На томъ же основаніи нельзя разсматривать вещества, подобныя оксикислотамъ трудно растворимыя въ петролейномъ эфирѣ, которыя получаютъ при кипяченіи минеральныхъ маселъ, горнаго воска, озокерита и т. д. со спиртовой щелочью, какъ находившіяся непосредственно въ первоначальныхъ продуктахъ. (См. также высокія іодныя числа 15—26 и коэффициенты обмыливанія 28,6—34,3, выдѣленныхъ смолъ изъ свободныхъ отъ кислоты чистыхъ русскихъ минеральныхъ маселъ, Mitteilungen 1907, 9. 145).

α) Старый способъ Holde и Marcusson'a (Mitteilungen 1900, 147).

Около 20 гр. мелко истолченнаго пека растворяютъ насколько возможно въ 80 кб. см. эфира, главное количество черныхъ составныхъ частей не кислотнаго и не эфирнаго характера осаждается послѣ этого въ 100 кб. см. абсолютнаго спирта или 80 кб. см. 96 проц. спирта и послѣ нѣкотораго стоянія фильтруется и промывается смѣсью спирта и эфира (1 : 1).

Въ выпаренномъ, взвѣшенномъ и вновь растворенномъ въ эфирѣ фильтратъ опредѣляютъ, прибавляя немного спирта, кислотное и эфирное число, первое титрованіемъ $\frac{1}{10}$ N спиртовымъ растворомъ щелочи, второе по испареніи раствора 15 мин. кипяченіемъ съ 25 кб. см. $\frac{1}{2}$ N спиртовымъ растворомъ щелочи и 25 кб. см. бензола и обратнымъ титрованіемъ избытка щелочи соляной кислотой. Какъ индикаторъ примѣняютъ 2 проц. спиртовый растворъ Alkaliblau 6 b. Meister, Lucius & Brüning'a.

β) Новый способъ Marcusson'a. Послѣдній нашель, позднѣе, что изъ эфирнаго раствора жировыхъ пековъ при дѣйствіи спирта по описанному подъ α) способу осаждаются также и обмыливаемые вещества (лактоны, ангидриды), почему и на-

ходятъ значительно высшія эфирныя числа для жировыхъ пековъ, а также повышенныя соотвѣтствующія числа для нефтяныхъ пековъ и пековъ изъ дегтя буроуголя при опредѣленіи эфирныхъ чиселъ не въ спирто-эфирныхъ вытяжкахъ жировыхъ пековъ, а прямо обмыливаніемъ бензол-спиртового раствора. Титрованіе вываренныхъ въ продолженіи одного часа пековъ въ растворѣ бензола съ равныхъ объемомъ $\frac{1}{2}$ N. спиртового раствора щелочи слѣдуетъ вести по разбавленіи значительнымъ количествомъ спирта и въ присутствіи нѣсколькихъ кб. см. фенолфталеина или Alkaliblauf б. b. (30% спиртовый растворъ).

Слѣдующія числа были получены для коэффициентовъ обмыливанія по старому и новому способамъ:

Т а б л и ц а 37.

Жировые пеки	Коэффициентъ обмыливанія		Пеки минеральныхъ маселъ	Коэффициентъ обмыливанія	
	Старый Способъ	Новый		Старый	Новый
Мягкій стеарин. пекъ	37,1	106,2	Нефтяной пекъ	6,5	—
Тоже самое	34,6	37,6	Тоже самое	4,1	8,4
Твердый стеариновый пекъ	9,7	33,9	Тоже самое	—	10,4
Мягкій ланолиновый пекъ и пекъ пальмоваго масла	—	104,3	Тоже самое	—	20,9
Ланолиновый пекъ средней твердости	12,2	78,2	Пекъ изъ дегтя буроуголя	14,0	20,7
			Тоже самое	23,3	32,4

Отсюда какъ-бы слѣдуетъ, что не только изъ жировыхъ пековъ, но также изъ пековъ минеральныхъ маселъ при прежнемъ способѣ посредствомъ дѣйствія спирта на эфирный растворъ осаждаются вещества, которыя еще реагируютъ съ кипящимъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали.

3. Содержаніе мѣди въ жировыхъ пекахъ. Почти всѣ жировые пеки содержатъ, обыкновенно въ минимальныхъ количествахъ мѣдныя мыла, которыя получаютъ очевидно отъ мѣдныхъ перегонныхъ кубовъ, примѣняемыхъ для дистилляціи. Всѣ нефтяные пеки не содержатъ мѣди, такъ какъ нефть перегоняется только въ желѣзныхъ или чугунныхъ кубахъ.

в) Опредѣленіе древеснаго дегтя, смолы изъ осмола, каменноугольнаго дегтя или пека древеснаго дегтя, пека изъ смолы отъ осмола и пека каменноугольнаго дегтя.

1. Древесный деготь, который получается при сухой перегонкѣ дерева, можно узнать по присущему характерному запаху креозота и почти полной растворимости въ холодномъ абсолютномъ спиртѣ, а также въ ледяной уксусной кислотѣ.

Водная вытяжка изъ древеснаго дегтя имѣетъ кислую реакцію (уксусная кислота) и даетъ съ одной каплей хлористаго желѣза вначалѣ зеленое, а затѣмъ бурозеленое окрашиваніе. Первые погоны древеснаго дегтя образуютъ водныя жидкости съ кислой реакціей. Масленистые погоны пахнутъ болѣе или менѣе креозотомъ, легко растворимы въ спиртѣ и при нагрѣваніи съ конц. сѣрной кислотой переводятся въ растворимыя въ водѣ соединенія.

Пекъ древеснаго дегтя отличается по E. Donath'у и В. Margosches'у (Chem. Ind. 1904. 224) отъ всѣхъ прочихъ пековъ своей трудной растворимостью въ холодномъ четыреххлористомъ углеродѣ. Какъ и пекъ изъ дегтя отъ осмола уд. вѣсъ его больше 1,0, содержитъ большія количества смоляныхъ кислотъ, масленистыя части погоновъ частью нерастворимы въ бензинѣ, какъ и таковыя древеснаго дегтя.

2. Смола изъ осмола, полученная отъ перегонки содержащаго осмоль дерева, имѣетъ высокое кислотное число вслѣдствіе высокаго содержанія смоляныхъ кислотъ, напр. 30⁰/; начинаетъ кипѣть около 110⁰. Первые погоны до 200⁰ содержатъ частью воду, имѣютъ кислую реакцію и пахнутъ, какъ и кипящіе до 300⁰ погоны, древеснымъ дегтемъ. Масленистыя части этихъ погоновъ имѣютъ уд. вѣсъ больше 1,0, не растворяются вполне въ нормальномъ бензинѣ, окрашиваютъ, какъ и смоляное масло, сѣрную кислоту 1,62 въ красный цвѣтъ и даютъ рѣзкую реакцію Моравскаго, что объясняется образованіемъ дистиллатовъ, подобныхъ смолянному маслу изъ смоляныхъ кислотъ, содержащихся въ смолѣ отъ осмола.

Погоны, кипящіе выше 300⁰, имѣютъ также уд. вѣсъ выше 1,0, растворяются въ равномъ объемѣ нормальнаго бензина почти совершенно, но при болѣе сильномъ разжиженіи растворимость становится меньшей.

Пекъ изъ осмола подобенъ смолѣ изъ осмола; онъ имѣетъ также высокое содержаніе смоляныхъ кислотъ, напр.

соотвѣтственно кислотному числу 57 и закипаетъ около 140° . Изъ кипящихъ между 200 и 300° погонувъ, частью водныхъ съ кислой реакціей, частью маслянистыхъ, послѣдніе растворяются въ равномъ объемѣ нормальнаго бензина до 90% , въ 4-кратномъ объемѣ нормальнаго бензина только до 80% , вышекипящіе погоны почти совершенно растворимы въ равномъ объемѣ нормальнаго бензина, въ 4-кратномъ объемѣ менѣе растворимы.

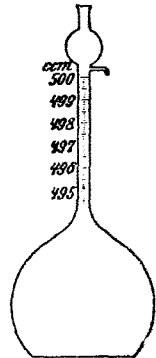
3. Каменноугольный деготь и каменноугольный пекъ, изъ которыхъ первый узнается уже по извѣстному запаху креозота, содержатъ значительныя количества свободнаго углерода (деготь въ среднемъ 21% , пекъ значительно больше). Этимъ они отличаются отъ всѣхъ остальныхъ, не перегнанныхъ до коксованія, пековъ, которые вполнѣ или съ незначительнымъ остаткомъ растворимы въ бензинѣ.

Вслѣдствіе содержанія въ нихъ высихъ феноловъ каменноугольный деготь даетъ описанную на стр. 236. реакцію Graefe съ diazobenzolхлоридомъ.

Изъ пека древеснаго и каменноугольнаго дегтя спиртомъ выщелачиваются значительныя количества веществъ уд. вѣса < 1 ; дистиллаты каменноугольнаго дегтя легко растворимы въ спиртѣ и при нагрѣваніи съ конц. сѣрной кислотой переводятся въ растворимыя въ водѣ соединенія (сульфокислоты). Части, кипящія выше 200° , имѣютъ уд. вѣсъ > 1 , въ то время какъ дистиллаты нефтяныхъ пековъ, пековъ бурога угля и жировыхъ пековъ всѣ имѣютъ уд. вѣсъ ниже 1, кромѣ того онѣ въ спиртѣ трудно растворимы и значительная часть ихъ не сульфировается конц. сѣрной кислотой.

Для опредѣленія способности сульфироваться нагрѣваютъ на водяной банѣ нѣсколько граммовъ пека въ продолженіе одного часа съ пятикратнымъ количествомъ конц. сѣрной кислоты и затѣмъ вливаютъ смѣсь приблизительно въ 500 кб. см. воды. Для изслѣдованія и опредѣленія не сульфированныхъ составныхъ частей вливаютъ всю жидкость въ колбу емкостью въ 500 кб. см. съ длиннымъ раздѣленнымъ на $\frac{1}{10}$ кб. см. горлышкомъ (фиг. 74). При нагрѣваніи колбы теплой водой маслянистыя не просульфированныя части собираются въ длинномъ горлышкѣ и могутъ быть легко добавленіемъ воды отведены черезъ боковую трубочку для изслѣдованія.

Въ смѣси съ другими пеками каменно-



Фиг. 74.

угольный деготь или пекъ обнаруживаются по выше указаннымъ присущимъ имъ свойствамъ и еще съ большей вѣрностью ниже описанной антрахиноновой пробой.

Часть маслянистаго погона, кипящаго выше 300° или-же застывшія части его (ихъ можно легко отдѣлать отъ жидкихъ обработкой небольшимъ количествомъ абсол. спирта) окисляются по Lusk'у (Anal. chem., Bd. 16, 61), и полученный антрахинонъ узнается непосредственно по реакціи Liebermann'a, при которой происходитъ интенсивное красное окрашиваніе при кипяченіи съ цинковой пылью и натровой щелочью (Ann. Chem. Pharm., Bd. 612, J. 65). Послѣ фильтрованія окраска постепенно пропадаетъ на воздухѣ.

Для этого растворяютъ 1 гр. подлежащаго окисленію вещества въ 45 кб. см. ледяной уксусной кислоты, къ кипящему раствору приливаютъ въ теченіе 2 часовъ по каплямъ растворъ 15 гр. хромовой кислоты въ 10 кб. см. ледяной уксусной кислоты и въ 10 кб. см. воды, кипятятъ еще 2 часа, даютъ остыть, приливаютъ 400 кб. см. холодной воды и отсасываютъ выпадающій антрахинонъ.

При незначительномъ содержаніи каменноугольнаго пека берутъ соответственно больше исходнаго матеріала и окисляющей смѣси.

с) Пекъ буроуголя даетъ также какъ и пекъ каменноугольный вслѣдствіе содержанія въ немъ фенолообразныхъ веществъ діазобензоловую реакцію (Chem.-Ztg. 1906, 298).

2 гр. битума кипятятъ въ продолженіе 5 минутъ съ 20 кб. см. $\frac{1}{2}$ N. раствора ѣдкаго натра, по охлажденіи массу фильтруютъ и прибавляютъ къ фильтрату нѣсколько капель свѣже приготовленнаго изъ анилина, соляной кислоты и нитрита натрія раствора діазобензохлорида. Въ присутствіи пека буроуголя (и каменноугольнаго) наступаетъ красное окрашиваніе иногда выдѣленіе краснаго осадка.

По Marcusson'у и Eickmann'у (Chem.-Ztg. 1908, 965) натуральный асфальтъ, нефтяной пекъ и жировые пеки не даютъ при этомъ краснаго окрашиванія, а только желтое или оранжевое.

Loebell улучшилъ способъ опредѣленія пека буроуголя и каменноугольнаго наряду съ естественнымъ и нефтянымъ асфальтомъ слѣдующимъ образомъ:

Пробу превращаютъ въ порошокъ, а если она не содержитъ извести и т. п., а по сему не можетъ быть измельчена, то прибавляютъ къ ней морского песку. Нѣсколько гр. истолченнаго вещества выщелачиваются на холоду ацетономъ. Ацетоновая вытяжка въ присутствіи пека буроуголя и каменноугольнаго бываетъ отъ краснобурога до темнобурога цвѣта, при

нефтяномъ и натуральномъ асфальтъ— безцвѣтной или лимонно-желтаго цвѣта.

Остатокъ отъ испаренія ацетона, экстрагированный $\frac{1}{2}$ N. водной щелочью даетъ съ діазобензолхлоридомъ въ присутствіи пека буроуголя и каменноугольнаго ясное красное окрашиваніе или осадокъ, при натуральномъ асфальтъ почти безцвѣтный растворъ.

d) Опредѣленіе натурального асфальта въ нефтяныхъ пекахъ вслѣдствіе болѣе высокой цѣнности перваго едва ли приходится производить. Важнѣе какъ разъ обратное опредѣленіе (см. стр. 247).

Натуральные асфальты содержатъ обыкновенно 2—10% сѣры; многіе нефтяные пеки, полученные изъ нефти не содержащей сѣры или бѣдной сѣрой, свободны отъ нея или содержатъ ее въ минимальныхъ количествахъ (самое большее 1,4%); венгерскіе нефтяные пеки точки плавленія 34 и 55,4, уд. вѣса 1,02 и 1,03 содержатъ напр. 86,3—87,3% С, 10,3—9,7% Н и 3,4—3% О, но не содержатъ S и N. Такимъ образомъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ при знаніи происхожденія нефтяного пека можно по содержанію сѣры заключить о присутствіи натурального асфальта. Но иногда нефтяной, каменноугольный и т. п. пеки варятъ съ сѣрой и переводятъ въ продукты годные для приготовленія асфальта; въ такихъ случаяхъ содержаніе сѣры естественно не можетъ служить указаніемъ. Искусственное обогащеніе сѣрой пековъ узнается по образованію сѣроводорода при обработкѣ пековъ водянымъ паромъ.

Наконецъ, помимо измѣнчиваго состава нефтяныхъ пековъ и натуральныхъ асфальтовъ, которые принимаютъ въ общемъ за продукты естественнаго испаренія и окисленія нефти, нельзя произвести строгаго раздѣленія натурального асфальта отъ искусственнаго уже вслѣдствіе однородности происхожденія продуктовъ. (См. главу II).

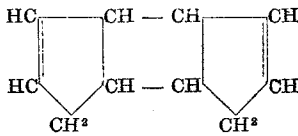
0. Отбросы отъ переработки нефти.

I. Отбросы отъ перегонки.

а) Пиценовая фракція. Послѣ того какъ изъ нефти отогнаны главные продукты, какъ-то газовое масло, смазочное масло и т. д., идутъ чрезвычайно тягучія, краснобурья, легко засты-

вающія массы, которыя въ настоящее время не имѣютъ особой цѣнности, а потому обыкновенно служатъ какъ топливо для перегонныхъ кубовъ. Техническаго ислѣдованія для оцѣнки этихъ массъ, содержащихъ пичень, кракенъ и имъ подобные сильно ненасыщенные углеводороды, до сего времени еще не сдѣлано.

По Z aloz e s k i и G a n s 'y (Chem.-Ztg. 1900, 535—536 и 553—557) эти массы содержатъ наряду съ парафиномъ, который можетъ быть извлеченъ бензиномъ, сложную смѣсь высокоплавящихся углеводородовъ общей формулы $C_n H_{2n-2}$. Слѣдовательно по элементарному составу они стоятъ близко къ антрацену, фенантрону, ретену и т. п., но совершенно отличаются отъ нихъ при окисленіи хромовой кислотой въ растворѣ ледяной уксусной кислоты. Они не даютъ ни хиноновъ, ни карбоновыхъ кислотъ, а переводятся почти совершенно въ углекислоту и воду. Z aloz e s k i и G a n s полагаютъ поэтому, что они не принадлежатъ къ ароматическому ряду. Для выясненія имѣются ли въ данномъ случаѣ сложные полиметиленовыя кольца, какъ напр. въ дициклопентадиенѣ



или какой-либо другой еще неизвѣстный классъ соединений, требуются дальнѣйшія ислѣдованія.

б) Коксъ. Если перегонку нефти вести до тѣхъ поръ пока даже при самомъ сильномъ жарѣ не получается больше погоновъ, обыкновенно же перегоняютъ только до пека, то остается очень цѣнный вслѣдствіе незначительнаго содержанія золы коксъ, который идетъ на электроды для дуговыхъ фонарей. Для опредѣленія электропроводности кокса его вводятъ въ цѣпь, въ которую включена лампочка накаливанія, при отсутствіи же элек. освѣщенія въ цѣпь съ электрическимъ звонкомъ, причемъ токъ берутъ отъ аккумулятора или отъ нѣсколькихъ элементовъ. Накаливаніе лампочки или удары звонка показываютъ, что испытуемая проба проводитъ токъ. (срв. Graefe. Laboratoriumsbuch стр. 62).

в) Газы. При всякой технической перегонкѣ минеральнаго масла образуются газы, которые въ большихъ производствахъ

иногда употребляются для отопленія перегонныхъ кубовъ; они изслѣдуются по извѣстнымъ способамъ газоваго анализа.

II. Отбросы отъ очистки.

а) **Смолы кислотной очистки.** При очисткѣ высококипящихъ маселъ конц. и дымящей сѣрной кислотой, въ особенности при выдѣленіи асфальта изъ темныхъ остатковъ, выдѣляются чернубурья смолистыя вещества. Нѣкоторыя изъ этихъ такъ назыв. кислотныхъ смоль, напр., полученныя при приготовленіи бѣлыхъ вазелиновыхъ маселъ, растворяются какъ сульфокислоты въ водѣ съ темнымъ окрашиваніемъ и могутъ быть примѣнены для приготовленія растворимыхъ въ водѣ маселъ. Другія, напр., пекообразные отбросы, получаемые при очисткѣ вагонныхъ маселъ (остатки) въ количествѣ до 30%, мало растворимы въ водѣ. Эти отбросы либо смѣшиваютъ съ болѣе жидкими отбросными маслами и сжигаютъ подъ перегонными кубами по предварительномъ удаленіи свободной кислоты водой или по притупленіи ея известью. либо перерабатываютъ ихъ снова на масла перегонкой на голомъ огнѣ, либо употребляютъ, какъ суррогатъ для пековъ и асфальта.

Такіе отбросы при уд. вѣсѣ > 1 свободны отъ акциза; ихъ изслѣдованіе простирается, кромѣ уд. вѣса, на количество растворимыхъ въ водѣ частей, содержаніе нейтральныхъ смолистыхъ веществъ, золу и т. д.

Отдѣленіе сульфокислотъ отъ свободной сѣрной кислоты покоится на растворимости ихъ баритовыхъ солей. Испытуемый растворъ (разбавленный до 200 или 500 куб. см) раздѣляютъ на двѣ пропорціональныя части. Въ одной титруютъ общее количество кислоты $\frac{1}{10}$ или $\frac{1}{2}$ N. растворомъ щелочи въ присутствіи фенолфталеина, въ другой части осаждаютъ свободную сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ и взвѣшиваютъ, какъ BaSO_4 . Содержаніе сульфокислотъ выражаютъ въ эквивалентахъ KOH или SO_3 .

Эти отбросы отличаются отъ гудронообразныхъ и пекообразныхъ остатковъ, получаемыхъ отъ перегонки минеральныхъ маселъ, если они освобождены отъ избытка сѣрной кислоты притупленіемъ известью, содержаніемъ сѣрнокислой извести и сульфокислыхъ или алкилсѣрнокислыхъ известковыхъ солей. Послѣднія по предложенію F. Schwarz'a разлагаются при

обработкѣ остатковъ спиртовымъ растворомъ соляной кислоты на хлористый кальцій и свободныя сульфокислоты. Эти послѣднія остаются въ спиртовомъ растворѣ и послѣ нейтрализаціи натровой щелочью могутъ быть отдѣлены по извѣстному способу Spitz'a и Höpfig'a отъ растворившихся въ спирту необмыливаемыхъ веществъ. (Примѣръ для испытанія кислотной смолы см. стр. 244).

Къ сожалѣнію нейтрализованныя кислотныя смолы въ торговлѣ называютъ часто „гудрономъ“ или „остатками маслянаго производства“. Эти вводящія въ заблужденіе названія и относящіяся къ остаткамъ отъ перегонки, подлежащихъ обложению акцизомъ, не должны примѣняться къ кислотнымъ смоламъ.

б) Нейтральныя пекообразныя вещества. Эти вещества, непосредственно примѣняемая какъ пекъ или асфальтъ для лаковъ, для достиженія непроницаемости и т. д., получаютъ по патенту С. Daeschner'a, D. R. P. 124980 Kl. 23 b, при очисткѣ темныхъ остатковъ сивушнымъ масломъ (амиловымъ спиртомъ). Испытаніе этихъ веществъ сводится главнымъ образомъ на опредѣленіе точки плавленія по стр. 227. Другія испытанія, напр., на содержаніе золы, постороннихъ примѣсей и т. п. производятся въ случаѣ надобности по указаніямъ, изложеннымъ на стр. 227 и слѣд.

в) Кислотные отбросы. Вмѣстѣ съ описанными подъ а кислотными смолами само собой разумѣется осаждаются при очисткѣ нефтяныхъ жидкостей загрязненныя кислоты (сѣрная кислота, сульфокислоты). Эти кислоты часто содержатъ еще много кислотныхъ смоль, такъ что при опредѣленіи провознаго тарифа являются сомнѣнія, считать-ли продуктъ кислотной смолой или кислотными отбросами маслянаго производства. Въ такихъ случаяхъ рѣшающимъ является опредѣленіе свободной кислоты, сульфокислотъ, воды и нейтральной растворимой въ бензолѣ смолы.

Кислотные отбросы, если ихъ не уничтожаютъ, обрабатываются либо концентраціей и механической очисткой на сѣрную кислоту или обрабатываются съ мѣднымъ и желѣзнымъ ломомъ на купоросныя соли (регенерированная сѣрная кислота употребляется снова для очистки). Въ обоихъ случаяхъ для опредѣленія цѣнности кислоты рѣшающимъ обстоятельствомъ

является содержаніе свободной сѣрной кислоты (опредѣляется по данной выше схемѣ).

При химической обработкѣ продуктовъ изъ буроугольного дегтя сѣрной кислотой образуется продуктъ реакціи, который обыкновенно обозначаютъ какъ „кислотная смола“, но онъ является только сѣрной кислотой, содержащей продукты изъ дегтя бурого угля. Изъ этого продукта при дальнѣйшей обработкѣ получается слабая загрязненная кислота и асфальтъ (пекъ изъ дегтя бурого угля). Смола и кислотная смола никогда не получаютъ, какъ отбросъ при обработкѣ буроугольного дегтя.

Примѣръ.

Нужно было опредѣлить правильность деклараціи заявленныхъ какъ кислотная смола кислотныхъ отбросовъ отъ переработки минерального масла. Проба показала слѣдующія данныя:

1. Внѣшній видъ: тягуча, чернаго цвѣта, пронизана твердыми мельчайшими частичками, съ запахомъ сѣрнистой кислоты.

2. Нерастворимыя въ водѣ пековыя вещества: 5 гр. пробы были разбавлены 50 кб. см. воды, выдѣлившіяся пекообразныя частицы были промыты горячей водой до полного удаленія минеральной кислоты, обработаны горячимъ бензолемъ и освобождены отъ бензола выпариваніемъ. Экстрактъ послѣ просушки при 105° былъ чернобурого цвѣта на подобіе асфальта—19,3⁰/о; нерастворимое въ бензолѣ вещество въ количествѣ 0,1⁰/о, такого же вида, какъ растворимое,—содержало слѣды золы.

3. Свободная сѣрная кислота: водная жидкость по удаленіи нерастворимыхъ пековыхъ веществъ была соединена съ промывными водами и дополнена до 1 литра; 50 кб. см. для осажденія кислоты были обработаны при нагрѣваніи хлористымъ баріемъ въ присутствіи слабой соляной кислоты. (Баритовыя соли сульфокислотъ не осаждаются изъ солянокислаго раствора).

Содержаніе свободной сѣрной кислоты въ первоначальной пробѣ было найдено въ количествѣ 58⁰/о.

4. Сульфокислоты: 20 кб. см. приготовленнаго по 3 воднаго раствора были протитрованы $\frac{1}{10}$ N. растворомъ ѣдкаго натра въ присутствіи фенолфталеина. Найдено по отношенію къ

первоначальной пробѣ 60,2⁰/₀ свободной кислоты, включая и сульфокислоты, вычисленныя какъ сѣрная кислота.

Такъ какъ по 3 сѣрной кислоты имѣется 58⁰/₀, то 2,2⁰/₀ приходится на сульфокислоты, молекулярный вѣсъ которыхъ и дѣйствительное количество не были опредѣлены, такъ какъ въ данномъ случаѣ это не имѣло никакого значенія.

5. Вода: вода была найдена въ значительномъ количествѣ качественнымъ путемъ перегонной первоначальной пробы до 120°. Перегнано 14⁰/₀ водной жидкости (вода и сѣрнистая кислота). Во всякомъ случаѣ въ пробѣ болѣе 14⁰/₀ воды, такъ какъ часть воды удерживается сѣрной кислотой.

6. Прочія составныя части: по испареніи 100 куб. см. полученнаго по 3 раствора и по удаленіи нагрѣваніемъ сѣрной кислоты осталось наряду съ незначительнымъ количествомъ органическихъ веществъ около 1⁰/₀ (по отношенію къ первоначальной пробѣ) окиси желѣза.

7. Заключение: Проба не является кислотной смолой, а кислотными отбросами отъ обработки минеральнаго масла, которые содержатъ приблизительно 58⁰/₀ безводной свободной сѣрной кислоты, около 19⁰/₀ нерастворимыхъ въ водѣ кислотныхъ смолъ, а также воду и растворимыя въ водѣ постороннія примѣси.

д) Щелочные отбросы. Щелочные отбросы, получаемые при выщелачиваніи подкисленныхъ маселъ, либо уничтожаются, либо регенерируются кальцинированіемъ, если это является выгоднымъ. На нѣкоторыхъ заводахъ изъ этихъ щелочныхъ отбросовъ, которые наряду съ свободной щелочью и солями нефтяныхъ кислотъ содержатъ иногда значительныя количества неизмѣннаго масла въ растворенномъ видѣ или въ видѣ эмульсіи, выдѣляютъ посредствомъ минеральной кислоты такъ назыв. темныя мыльныя масла, которыя примѣшиваютъ къ другимъ масламъ напр. смазочнымъ вагоннымъ масламъ и т. п.

Въ цѣляхъ опредѣленія годности щелочныхъ отбросовъ для дальнѣйшей обработки, ихъ изслѣдуютъ на щелочность, содержаніе нейтральнаго мыла или на выходъ мыльныхъ маселъ. Требуемая для этого простые химическія операціи можно здѣсь обойти молчаніемъ.

Выдѣленные изъ щелочныхъ отбросовъ кислоты (Mitt. 1909, 17) имѣли слѣдующія свойства, сопоставленные въ таблицѣ 38.

Т а б л и ц а 38.

Свойства нафтеновыхъ кислотъ, выдѣленныхъ изъ щелочныхъ отбросовъ отъ очистки смазочныхъ маселъ.

Кислоты изъ	Внѣшнй видъ	Кoeffициентъ обмыливанія	Йодное число		Растворимость въ бензинѣ кипитъ до 50°	Реакція на сѣру
			Waller	Wijs		
Сапонафта.	Тягучи, темнубураго цвѣта, съ запахомъ нафтеновыхъ кислотъ.	145,8	28,4	42,3	Вполнѣ растворимы	слабая
Русскаго смазочнаго масла.	Густо маслянистыя, вытягивающіяся въ нити, чернубураго цвѣта, съ запахомъ нафтеновыхъ кислотъ.	118,3	5,5	21,8	То-же	сильн.
Галиційскаго смазочнаго масла	Консистенція мягкой смолы, вытягивающіяся въ нити, чернубураго цвѣта, съ запахомъ нафтеновыхъ кислотъ.	87,6	30,7	51,5	То-же	То-же
Румынскаго смазочнаго масла.	То-же	157,4	4,0	—	То-же	То-же

При промывкѣ водой эфирнаго раствора кислотъ онѣ частью переходятъ въ водный слой, окрашивая его въ темный цвѣтъ. Это явленіе устраняется, если эфирный растворъ промывать крѣпкимъ растворомъ глауберовой соли. Лидовъ (Chem. Revue 1902, 134 и 135) нашелъ йодное число нафтеновыхъ кислотъ изъ щелочныхъ отбросовъ керосиноваго производства равное 1,4—3,9, кислотное число 213,9—238,9. Масла, содержащія нафтеновыя кислоты, при пробѣ Lux'a желатинируются при обмыливаніи и при этомъ не пѣнятся. Это свойство легко можетъ скрыть присутствіе обмыливаемого жира,

е) Мыльные масла. Въ нихъ слѣдуетъ опредѣлять содержаніе свободной органической кислоты (см. стр. 144) и щелочи.

Примѣръ анализа кислотной смолы.

Надо было установить, разсматривать ли густой чернаго

цвѣта, гудронообразный продуктъ какъ остатокъ отъ перегонки или какъ нейтрализованную кислотную смолу.

1. Содержаніе золы: 4,9% (главнымъ образомъ сѣрнокислая известь, затѣмъ желѣзистыя и глиноземныя соединенія и кремневая кислота).

2. Сульфокислоты и сложные эфиры сѣрной кислоты: 4,1 гр. гудрона повторно экстрагировались растворомъ соляной кислоты въ абсол. спиртѣ, экстрактъ разбавлялся равнымъ количествомъ воды и по нейтрализаціи свободной соляной кислоты и сульфокислоты, встряхивался съ бензиномъ (по Spitz'у и Hönig'у) для удаленія необмыливаемыхъ веществъ. Водноспиртовой растворъ, содержащій соли сульфокислотъ былъ выпаренъ до суха, остатокъ обработанъ соляной кислотой для выдѣленія свободныхъ сульфокислотъ, а затѣмъ повторно обработанъ въ тепломъ видѣ спиртомъ и спиртовой растворъ отфильтрованъ для отдѣленія неорганическихъ составныхъ частей. По отгонкѣ растворителя остатокъ былъ растворенъ въ нѣсколькихъ куб. см. абсол. спирта и вновь профильтрованъ; получено отъ выпариванія 0,3064 гр. = 7,5% гудрона чернобураго цвѣта, хрупкаго при комнатной температурѣ, смолистаго, размягчающагося въ значительной части на водяной банѣ, далѣе онъ растворялся безъ остатка въ водѣ и трудно растворялся въ бензинѣ, бензолѣ и эфирѣ и при кипяченіи съ соляной кислотой отщеплялась сѣрная кислота, слѣдовательно остатокъ содержалъ сульфокислоту.

Вторая глава.

Естественный асфальтъ.

I. Мѣстонахожденіе и внѣшній видъ.

Наиболѣе давноизвѣстнымъ мѣсторожденіемъ асфальта является Мертвое море, на берегахъ и на поверхности котораго асфальтъ добывается въ большомъ количествѣ, въ особенности послѣ землетрясеній. Въ послѣпнее время асфальтовые залежи на островѣ Тринидадѣ пріобрѣли гораздо большее значеніе, чѣмъ вышеупомянутое мѣсторожденіе, вслѣдствіе болѣе благоприятныхъ условій добыванія его и отправки.

Огромныя залежи асфальта открыты также въ Венецуэллѣ, Мексикѣ (въ округѣ *Sota della Marina*), въ Калифорніи, Утѣ и Колорадо.

Внѣшній видъ асфальта очень разнообразенъ; онъ встрѣчается въ видѣ твердыхъ, хрупкихъ черныхъ массъ, но также и совсѣмъ мягкимъ, даже въ полужидкомъ состояніи, и въ такомъ видѣ онъ носитъ названіе „горный деготь“ или „*Goudron minéral*“. Въ нѣкоторыхъ мѣстахъ нахожденія этотъ горный деготь проникъ въ пористыя горныя породы, прежде всего, конечно, въ известнякъ. Такой битуминозный известнякъ находится во Франціи (*Val Travers, Seyssel* въ долину Роны), въ Италіи (*S. Valentino*), Сициліи (*Ragusa*), Ганноверѣ (*Limmer*). Добываемая горная порода, пропитанная асфальтомъ, въ шахтахъ асфальтоваго общества *San Valentino, Reh & C*-о имѣетъ слѣдующій составъ*):

*) Числа взяты изъ изданія о количествѣ, добычѣ и асфальтовыхъ продуктахъ общества *San Valentino, Reh & C*°, изданнаго по случаю участія его на выставкѣ нѣмецкихъ городовъ 1903 г.

Битума	10,7—15,70%
Нерастворимой кремневой кислоты . . .	0,1— 0,50%
Растворимой кремневой кислоты . . .	слѣды
Углекислой извести	50 —86 %
Углекислаго магнія	1 —32 %
Окиси желѣза и глинозема	0,2— 1,20%
Влажности и газовъ при 100°	0,2— 1 %

Т а б л и

Свойства и составъ дистиллатовъ сырого

Родъ масла	Внѣшній видъ (въ пробиркѣ)	Градусы Энглера при		Уд. вѣсъ × 10000	Темпе- рату- ра вспыш. (Pen- sky)	Температура замерзания въ 6 мм. U—трубкѣ	Въ петро- лейномъ бензинѣ (уд. в. =0,70) (1 : 40)	Ас- фаль- товые смолы
		20°	50°					
а Сырое масло, полученное непосредствен- но отъ пе- регонки ас- фальта.	Немного тягуче, синеваточернаго цвѣта, непрозрачно, слабая синія флуоресценція, битуминозный запахъ.	17,9 (20,0)	3,4	9310 (9357)	95	—5° свободно текуче, под- нятіе 18 мм. —8,7° едва текуче, под- нятіе 2 мм., —10° не те- куче.	Раство- римъ безъ остатка.	Нѣтъ.
б Сырой дистил- латъ, полу- ченный изъ а путемъ от- дѣленія лег- кихъ частей водянымъ па- ромъ.	Какъ а, съ слабымъ раз- пахомъ раз- ложения.	27,9 (29,9)	4,1	9368 (9417)	151	0° текучъ поднятіе 9 мм. —2,8° не текучъ.	Тоже.	Тоже.
с Дистиллатъ б очищенный сѣрной кис- лотой.	Тягучъ, какъ а и б, желтаго цвѣта, совершен- но прозраченъ, снѣжій отблескъ, съ слабымъ за- пахомъ мине- рального масла.	30,6 (31,5)	4,5	9263 (9305)	160	+2° свобод- но текучъ поднятіе 17 мм., 0° не текучъ.	Тоже.	Тоже.

Прим.: Заключенные въ скобки градусы Энглера и уд. вѣса указываютъ на

II. Добываніе и переработка.

Добываніе асфальта на „Смоляномъ озерѣ“ на островѣ Тринидадѣ производится посредствомъ откальванія. Другія залежи асфальта и битуминозныхъ известняковъ обрабатываются горнозаводскимъ способомъ.

Такъ какъ естественный асфальтъ загрязненъ землѣстыми составными частями, удорожающими транспортъ, то онъ въ большинствѣ случаевъ на мѣстѣ добыванія доводится до большаго содержанія битума при помощи плавленія или перегонки. Очищенный посредствомъ плавленія асфальтъ называется „Asphalt Trinidad épuré“. При этомъ способѣ часть битума при перегрѣвѣ разрушается, вслѣдствіе чего низшіе

ча 39.

асфальта изъ Дерны (Южная Венгрія).

Парафинъ (твердый) %	Границы кипѣнія	Вода и механическія примѣси	Элементарный анализъ					Растворимость въ абсол. спиртѣ		Иодное число (Waller-Hübl)
			C %	H %	O %	N %	S %	°о раствор. масла	Цвѣтъ спиртов. раствора	
0,59	Начало кипѣнія 215° до 300° . 15 до 370° . 35 до дегтя . 35 деготь . 10 потеря . 5	Нѣтъ.	85,96	12,33	0,71	Слѣды	0,23	30	Темно-бурый.	23,8
0,97	Начало кипѣнія 310° до 360° . 82 до дегтя . 12 деготь . 4 потеря . 2	Тоже.	87,73	12,25	0,02	Слѣды	0,29	25	Свѣтло-бурый.	19,7
1,42	Начало кипѣнія 315° до 360° . 67 до дегтя . 28 деготь . 4 потеря . 1	Тоже.	87,26	12,24	0,50	0	0,20	20	Слабо-желтый.	6,8

числа, полученныя изъ маселъ послѣ многолѣтняго храненія ихъ въ бутылкахъ.

сорта содержать значительное количество, доходящее до 11%, свободного углерода (Lindenberg, Asphalt-Industrie, стр. 11).

Въ Дернѣ и Татаросѣ въ Южной Венгріи (а также въ Мексикѣ) получаютъ асфальтъ называемый „натуральнымъ асфальтомъ“ такъ, что пропитанный мягкимъ битумомъ, такъ называемый асфальтовый песокъ, провариваютъ съ водой, послѣ чего онъ раздѣляется на песокъ и расплавленный битумъ, который вычерпываютъ, обезвоживаютъ и разлагаютъ

при помощи перегонки на смазочное масло и болѣе твердый остатокъ перегонки, употребляемый какъ асфальтъ для построекъ и асфальтированія улицъ.

Дистиллаты асфальта изъ Дерны имѣютъ слѣдующіе свойства, сопоставленные въ таблицѣ 39.

По малому содержанію кислорода, азота и сѣры, высокому удѣл. вѣсу и большой растворимости въ спиртѣ нужно признать, что въ маслахъ а и в мы имѣемъ смѣсь почти чистыхъ углеводородовъ съ очень незначительнымъ содержаніемъ парафина.

Остатки, получаемые также отъ перегонки итальянскихъ и американскихъ естественныхъ битумовъ, поступаютъ въ послѣднее время въ продажу подъ названіемъ „натуральнаго асфальта“, такъ напримѣръ, Санъ-Валентинскій битумъ, Мексиканскій асфальтъ, Венецуйскій (Ориноко) асфальтъ, извѣстные сорта асфальта съ Кубы.

Изслѣдованный Magnusson'омъ мексиканскій асфальтъ приближается по своимъ качествамъ, вплоть до высокаго содержанія сѣры, къ нефтянымъ пекамъ, что бросаетъ свѣтъ на то условіе, что оба продукта образовались изъ нефти при одинаковыхъ процессахъ.

Натуральный асфальтъ примѣняется для приготовленія асфальтовыхъ лаковъ, въ резиновомъ производствѣ, какъ матеріалъ для изоляціи и въ строительной техникѣ.

III. Отличіе натурального асфальта отъ нефтяного пека.

Какъ уже было упомянуто выше, отличіе натурального асфальта отъ нефтяного пека покоилось до извѣстной степени на различномъ содержаніи сѣры въ обоихъ продуктахъ.

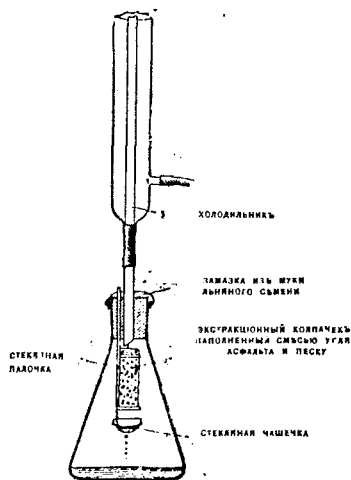
Но такъ какъ съ одной стороны въ продажу поступаютъ также искусственно обогащенные сѣрой нефтяные пеки, съ другой стороны содержаніе сѣры въ натуральномъ асфальтѣ значительно колеблется, то является возможнымъ приготовить смѣси, содержаніе сѣры въ которыхъ лежитъ въ границахъ, установленныхъ для натуральныхъ асфальтовъ. По Malencovic'у (Vatmaterialien 1906, стр. 29) натуральные асфальты въ отличіе отъ обогащенныхъ сѣрой нефтяныхъ пековъ въ эфирномъ растворѣ даютъ осадокъ съ бромной ртутью. Однако эта проба оказалась не безусловно надежной. Искусственная вулканизация

нефтяного пека все же върнѣ распознается по выдѣленію сѣ-
роводорода при обработкѣ водянымъ паромъ.

По элементарному составу натуральные асфальты отли-
чаются отъ нефтяныхъ пековъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ очень
мало; однако значительная разница всегда обнаруживается, ес-
ли для испытанія берутъ не самые пеки, а полученные изъ
нихъ вытяжки различными растворителями. Для этой цѣли въ
Королевскомъ учрежденіи для
испытанія матеріаловъ различ-
ные пеки сплавлялись съ пес-
пескомъ и животнымъ углемъ до
поддающей размолу массы и
послѣдовательно экстрагирова-
лись въ экстракторѣ Graefe
(фиг. 75) петролейнымъ эфиромъ,
петролейнымъ бензиномъ (уд. в.
0,70), бензоломъ и хлороформомъ
(см. табл. 40). Вязкость вытя-
жекъ повышается начиная отъ
маслянистаго состоянія, затѣмъ
пріобрѣтаетъ мягкосмолистое
свойство вытягиваться въ нити
и доходить до канифолеобраз-
наго хрупкаго состоянія, цвѣтъ
становится все темнѣе, своеобразный запахъ исчезаетъ. Въ по-
лученныхъ изъ нефтяного пека вытяжкахъ содержаніе кисло-
рода постепенно увеличивается за счетъ водорода, въ то время
какъ содержаніе углерода нѣкоторыхъ вытяжекъ существенно
остается то же самое. Въ натуральныхъ асфальтахъ напротивъ
значительно возрастаетъ содержаніе сѣры и кислорода (за ис-
ключеніемъ содержанія кислорода въ экстрактѣ хлороформа
№ 3), въ то время какъ содержаніе углерода падаетъ, а коли-
чество водорода только немного измѣняется.

Для аналитическаго отличія натурального асфальта отъ
нефтяного служитъ ниже описанный способъ Marcusson'a и
Eickmann'a (Chem.-Ztg. 1908, стр. 965), который основанъ
на испытаніи маслянистыхъ частей асфальта, растворимыхъ въ
петролейномъ эфирѣ.

Части эти выдѣляются слѣдующимъ образомъ: 10 гр. битума раство-
ряютъ въ маленькой колбочкѣ въ 15 куб. см. бензола, растворъ при вст



Фиг. 75.

Табл
Элементарный анализ со

Материалъ	№	Происхо- ждение	Битумъ растворимый въ петролейномъ эфирѣ																	
			Содержаніе золы %		Точка плавл. битума (экстрагиров. хлороформомъ) Ц°		Битумъ оставшійся въ растворѣ (мягко-смолистый, вытягивающійся въ нити)							Осѣвшій снова при стояніи на холоду (хрупкій)						
			Коллич. % С	% Н	% S	% N	% O	% воды	Коллич. % С	% H	% S	% N	% O	% воды						
Натуральный асфальтъ	1	Санъ Валентино	15	95	40,4	84,9	7,5	5,8	слаб-ды	1,8	0	1,0	78,6	8,8	8,3	слаб-ды	4,3	0		
	2	Тринидадъ Ericé	40	91	66,5	83,3	10,8	2,3	0	2,6	0	0,3	—	—	—	тоже	—	—		
	3	Трипидеъ	37	82	50,0	82,8	10,2	3,6	0	3,4	0	—	—	—	—	—	—	—		
Нефтяные пеки	1	Галиція	0	69	70	87,7	10,4	0,9	0	1,0	0	8,7	88,9	7,2	1,4	слаб-ды	2,5	0		
	2	тоже	0	91	54,1	87,0	10,3	0,7	слаб-ды	2,0	0	4,2	88,0	7,4	1,4	тоже	3,2	0		
	3	тоже	3,2	43,3	78,9	86,2	10,6	0,5	тоже	2,7	0,5	3,0	86,6	7,4	1,3	тоже	4,7	0		
	4	русскій	0,2	27	85,5	86,02	11,98	1,48	—	0,52	0	—	—	—	—	—	—	—		
	5	тоже	—	17,8	89,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	6	нѣмецкій	—	24,0	75,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	

ванія вливають въ 200 куб. см. петролейнаго эфира (кипящаго до 80°). Колбочка промывается 50 куб. см. петролейнаго эфира. Выпадающія асфальтовая вещества, нерастворимыя въ петролейномъ эфирѣ послѣ нѣкотораго стоянія отсѣиваются. Фильтратъ для полнаго удаленія асфальтовыхъ веществъ трижды встряхивается съ конц. H₂SO₄ по 15 куб. см., вслѣдствіе чего растворъ вполне просвѣтляется. Затѣмъ промывается 1/2 N. спиртовой (50 проц.) калийной щелочью и водой, петролейный эфиръ отгоняется, остатокъ сушится въ теченіе 10 минутъ при 105° и взвѣшивается.

Выдѣленные такимъ образомъ маслянистыя составныя части изъ нефтянаго пека и натурального асфальта различаются другъ отъ друга по слѣдующимъ даннымъ:

1. Выходъ. Натуральный асфальтъ далъ 1,4—31%, нефтяной пекъ 26—58%.

2. Внѣшній видъ. При натуральномъ асфальтѣ эти вещества имѣютъ цвѣтъ отъ желто-бураго до бураго, маслянисты, при 20° текучи; при нефтяномъ пекѣ цвѣтъ зеленый до зелено-чернаго, консистенціи жидкой до густой мази, при 20° не текучи, содержатъ твердыя части.

ца 40.

ставныхъ частей асфальта

Нерастворимый въ петролейномъ эфирѣ, растворимый въ бензинѣ битумъ (при 1 немного мягкій, остальные хрупкіе)							Нерастворимый въ бензинѣ, растворимый въ бензолѣ битумъ (хрупкій)							Нерастворимы въ бензолѣ, растворимый въ хлороформѣ битумъ (хрупкій)						
Колич. %о	С	Н	S	%о N	%о O	%о золи	Колич. %о	С	Н	S	%о N	%о O	%о золи	Колич. %о	С	Н	S	%о N	%о O	%о золи
22,5	81,5	9,6	7,1	слаб- ды	1,7	0	13,8	79,7	7,6	8,2	слаб- ды	4,5	0	4,2	76,3	7,6	9,6	нѣтъ	6,5	нѣтъ
2,6	81,0	9,8	—	тоже	—	0,7	27,3	74,7	7,8	7,2	тоже	10,3	0	3,0	74,7	8,5	7,5	тоже	9,3	тоже
3,3	77,0	7,8	4,7 1,0	тоже	5,7	0,9	19,6	80,2	8,5	4,7	тоже	5,7	0	3,0	80,8	9,1	7,5	тоже	2,0	0,6
0,7	—	—	—	тоже	—	—	17,1	90,2	6,3	1,4	тоже	2,1	0	1,1	88,8	6,0	1,0	тоже	4,2	нѣтъ
3,6	86,0	7,4	1,2	тоже	5,4	0	20,8	88,5	8,4	0,9	нѣтъ	2,2	0	0,6	89,1	6,1	—	тоже	< 4,8	тоже
1,0	81,8	9,6	—	тоже	—	0	1,4	85,9	5,9	1,4	тоже	6,8	—	1,5	87,0	6,0	1,6	тоже	4,8	тоже
2,4	—	—	—	—	—	—	9,8	89,31	8,54	0,62	—	1,18	0,35	0,8	—	—	—	—	—	—
1,0	—	—	—	—	—	—	5,5	89,93	7,02	1,09	—	1,15	0,45	0,8	—	—	—	—	—	—
2,0	85,8	8,85	—	—	—	0	12,0	88,15	7,44	—	—	—	0,13	4,6	83,36	5,97	1,71	—	8,1	0,86

3. Содержаніе парафина. Въ натуральномъ асфальтѣ парафинъ не могъ быть обнаруженъ. При охлажденіи спирто-эфирнаго раствора на -20° самое большее выпадали смолистыя прозрачныя вещества. Въ нефтяномъ пекѣ содержаніе парафина составляло 3,3—16,6%.

Рекомендуется при большихъ примѣсяхъ нефтянаго пека испытуемый пекъ, а при меньшихъ примѣсяхъ растворимыя въ петролейномъ эфирѣ маслянистыя составныя части, перегонять и въ дистиллатѣ опредѣлять парафинъ.

Остатки, полученные отъ перегонки натуральныхъ битумовъ, называемые также натуральными асфальтами, отличаются отъ натуральныхъ асфальтовъ, очищенныхъ простымъ сплавленіемъ. Испытанный по вышеописанному способу мексиканскій асфальтъ далъ при выдѣленіи изъ него 35%о маслянистыхъ составныхъ частей, растворимыхъ въ петролейномъ эфирѣ не текучихъ при 20° , консистенціи жидкой мази, красно-бурого цвѣта, пронизанныхъ вазелинообразными частичками. Содержаніе параф-

фина составляло 2,80%; въ полученномъ при простомъ нагреваніи дистиллатъ масла выдѣлялись параффиновыя чешуйки.

Опредѣленіе натурального и искусственнаго асфальтовъ согласно вышеизложенному.

1. Натуральнымъ асфальтомъ согласно вышесказанному называется битумъ, который содержитъ значительныя количества (2—10⁰/о, большею частью свыше 4⁰/о) сѣры, неотщепляемой водянымъ паромъ и при условіи, что количество сѣры въ полученныхъ согласно табл. 40 экстрактахъ хлороформа достигаетъ по крайней мѣрѣ 7,5^c/о и въ асфальтѣ заключается 1,4—31⁰/о масла (выдѣленнаго по Marcusson'у и Eickmann'у) съ содержаніемъ параффина самое большее 0,6⁰/о.

2. Нефтянымъ пекомъ называется битумъ, содержащій 1,7⁰/о сѣры, также и въ вытяжкахъ, полученныхъ при посредствѣ хлороформа согласно 1, затѣмъ 26—59⁰/о масла, съ содержаніемъ параффина отъ 3,3 до 16,6⁰/о.

3. Вулканизированнымъ нефтянымъ пекомъ называется битумъ, который при обработкѣ водянымъ паромъ отщепляетъ сѣроводородъ, въ остальномъ же относительно содержанія масла и параффина, какъ и во 2.

4. Сгущеннымъ при помощи перегонки натуральнымъ асфальтомъ, не касаясь дальнѣйшихъ испытаній надъ асфальтомъ изъ Дерны, Кубы и Ориноко, считается битумъ, содержащій 2—10⁰/о сѣры (не расщепляемой водянымъ паромъ) и въ отношеніи выхода масла и содержанія параффина превосходящій верхнія границы для натурального асфальта (см. 1).

Относительно содержанія сѣры въ экстрактахъ бензина, бензола, хлороформа, растертыхъ съ углемъ и пескомъ въ сгущенныхъ при помощи перегонки натуральныхъ асфальтовъ должны еще производиться опыты, чтобы найти различіе по отношенію къ смѣсямъ натурального асфальта съ нефтянымъ пекомъ.

5. Смѣсью натурального асфальта и нефтяного пека называется битумъ, который въ отношеніи содержанія сѣры, масла и параффина стоитъ между 1 и 2, но числа отклоняются отъ тѣхъ, которыя указаны подъ 4 для сгущенныхъ натуральныхъ асфальтовъ.

IV. Изслѣдованіе битуминозныхъ горныхъ породъ и молотаго асфальта.

1. Содержаніе битума. Для опредѣленія количества битума, содержащагося въ горной породѣ, экстрагируютъ 5—10 гр. перемолотаго воздушно-сухого матеріала бензоломъ или хлороформомъ въ аппаратъ Soxhlet или Graefe, или же тщательно вывариваютъ, даютъ на ночь отстояться и выпариваютъ прозрачный декантированный растворъ. Битумъ содержитъ кромѣ того неорганическія составныя части, почему слѣдуетъ еще сдѣлать опредѣленіе золы.

Для асфальтовыхъ порошковъ пригоденъ способъ Bornemann'a (Chem.-Ztg. 1907, 500), такъ какъ по этому способу получается битумъ свободный отъ золы.

1—3 гр. вещества суспендируютъ въ ацетонѣ и обрабатываютъ горячей соляной кислотой до прекращенія выдѣленія углекислоты. Для полного разрушенія известковыхъ мылъ предлагается добавить 3 куб. см. хлороформа, который затѣмъ долженъ быть выпаренъ. Затѣмъ разбавляютъ горячей водой, фильтруютъ (можно черезъ взвѣшенный фильтр) и промываютъ горячей водой до исчезновенія реакціи на хлоръ. Фильтры и первый сосудъ высушиваютъ при 105° и экстрагируютъ или промываютъ хлороформомъ.

2. Углекислая известь и т. п. Въ взвѣшенномъ остаткѣ не растворившемся въ бензолѣ и хлороформѣ въ пропорціональныхъ частяхъ опредѣляютъ титрованіемъ или по Finkener'у углекислоту и по полученному числу, а также зная количества магнезіи и извести и т. д., вычисляютъ содержаніе CaCO_3 , MgCO_3 и т. д.

Кромѣ веществъ растворимыхъ въ соляной кислотѣ опредѣляютъ нерастворимую въ соляной кислотѣ послѣ многократнаго выпариванія сопровождающую породу.

Третья глава.

Земляной воскъ и монтанъ-воскъ.

А. Земляной воскъ.

І. Мѣсторожденіе, свойства и составъ.

Сырой земляной воскъ добывается главнымъ образомъ въ Галиціи горнозаводскимъ путемъ въ шахтахъ. Въ сыромъ видѣ онъ представляетъ черную воскообразную массу съ матовой поверхностью и едва замѣтнымъ или слабымъ битуминозныхъ запахомъ. Онъ плавится смотря по качеству и содержанию масленистыхъ примѣсей между $60-80^{\circ}$ и въ противоположность парафину аморфный. Главная масса земляного воска состоитъ изъ высокомолекулярныхъ насыщенныхъ углеводородовъ $C_n H_{2n+2}$, а побочныя составныя части состоятъ изъ ненасыщенныхъ углеводородовъ и окрашенныхъ окисленныхъ веществъ.

ІІ. Очистка.

Сырой земляной воскъ, называемый также озокеритомъ, очищается обыкновенно конц. сѣрной кислотой въ количествѣ около 20%, иными словами удаляются окрашивающія вещества, при чемъ около 20% воска теряется. Кислая масса очищается дальше содержащими уголь остатками отъ фабрикаціи кровяной соли, послѣ чего получается воскъ натурального желтаго цвѣта. При повторной очисткѣ въ нагрѣтыхъ фильтрпрессахъ изъ остатковъ отдѣляютъ очищенный земляной воскъ (церезинъ), а остающіяся въ углѣ количества церезина экстрагируютъ бензиномъ, такимъ образомъ получаютъ отбѣленные продукты, цѣнность которыхъ зависитъ отъ цвѣта и высоты точки плавленія.

III. Отличіе параффина отъ церезина.

а) Химическое отличіе.

Церезинъ состоитъ изъ высшихъ, параффинъ изъ низшихъ и ниже плавящихся гомологовъ параффиноваго ряда. Рѣзкаго разграниченія обоихъ веществъ по ихъ химическому составу до сего времени не было возможности произвести.

б) Физическія отличія.

1. Точки плавленія и каплепаденія.

Параффинъ плавится большею частью между 50—54°С, мягкіе сорта плавятся около 35° и ниже, твердые отъ 54 до 60°С, точка же плавленія церезина колеблется между 61—78°. При такихъ колебаніяхъ въ точкахъ плавленія естественно можно приготовить церезины съ значительнымъ содержаніемъ параффина, по точкѣ плавленія которыхъ нельзя обнаруживать присутствіе параффина. Тоже самое относится и къ точкѣ каплепаденія, на что уже раньше неоднократно указывалось *).

2. Способность кристаллизаціи.

Кристаллизаціонная способность, которой обладаетъ параффинъ въ противоположность церезину, въ смѣсяхъ съ послѣднимъ нарушается, а потому не можетъ быть непосредственно использована для опредѣленія параффина.

3. Коэффициентъ преломленія.

По Ulzer'у и Sommer'у церезины въ рефрактометрѣ для коровьяго масла показываютъ рефракцію 11,5—13, параффинъ 1,6—6,8. Основанный на этомъ способъ Ulzer'a и Sommer'a въ сомнительныхъ случаяхъ испытывать также обогащенные параффиномъ спиртовые экстракты, конечно, только въ извѣстныхъ случаяхъ можно признать надежнымъ. Такъ, въ одномъ обыкновенномъ продажномъ церезинѣ рефракція была найдена 17,7, слѣдовательно границы въ 11,5—13 взяты слишкомъ малыми.

4. Удѣльный вѣсъ.

Параффинъ и церезинъ замѣтно отличаются другъ отъ друга по удѣльнымъ вѣсамъ, который даетъ возможность обна-

*) Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt, 1899, стр. 104.

ружить болѣе грубыя примѣси параффина къ церезину. Удѣльн. вѣсъ параффина (ер. 44—58°) лежитъ при $+15^{\circ}$ между 0,867 и 0,915, точка плавленія повышается съ удѣльнымъ вѣсомъ. Озокеритъ (ер. 56—82°) смотря по высотѣ точки плавленія имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,912—0,943.

IV. Изслѣдованіе сырого озокерита на выходъ церезина

при очисткѣ производится по Lach-v. Boyen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898) нагрѣваніемъ 5 гр. сырого воска съ 18% конц. сѣрной кислотой на 180—200° до исчезновенія паровъ сѣрнистой кислоты. Въ горячую массу подмѣшиваютъ 10% обезцвѣчивающаго порошка (остатки отъ кровяной соли, которые высушиваютъ около 140°) и около 6 гр. древесныхъ опилокъ или какого либо другого разрыхляющаго вещества. Охлажденную массу экстрагируютъ бензиномъ въ аппаратѣ Soxhlet. Количество бензинового экстракта указываетъ на выходъ.

V. Фальсификація и изслѣдованіе озокерита и церезина.

Въ виду дороговизны земляного воска и церезина ихъ часто фальсифицируютъ болѣе дешевымъ параффиномъ. Примѣненіе они нашли себѣ въ изготовленіи кабелей, вальцовыхъ масъ, разукрашенныхъ и церковныхъ свѣчей и т. п.

а) Присутствіе параффина. Уже нѣсколько лѣтъ какъ озокеритъ очищается въ смѣси съ параффиномъ и это уже вошло въ торгово-технической обычай, и очищенные озокериты, содержащіе парафинъ, также называютъ церезинами; продукты же, полученные отъ очистки чистаго не смѣшаннаго съ параффиномъ озокерита, называютъ чистыми очищенными озокеритами. Въ научной литературѣ подъ названіемъ церезинъ понимаютъ чистый очищенный озокеритъ.

Способъ опредѣленія параффина въ церезинѣ *) по Marcusson'y и Schlüter'y (Chem.-Ztg. 1907, Nr. 27).

Изъ раствора церезина въ сѣроуглеродѣ смѣсью эфира и спирта осаждается извѣстное количество углеводовъ 55—59%, въ то время какъ составныя части обыкновеннаго параф-

*) Далѣе поль церезиномъ всегда слѣдуетъ понимать чистый очищенный озокеритъ.

фина при одинаковыхъ условіяхъ остаются въ растворѣ. Изъ смѣсей церезина съ парафиномъ выпадаютъ также 55—59%, содержащагося въ смѣси церезина. На этомъ основаніи по вѣсу полученнаго осадка можно вычислить содержаніе парафина. Маточный растворъ отъ осажденія содержитъ парафинъ въ обогащенномъ видѣ и подлежитъ дальнѣйшему испытанію на послѣдній.

1 гр. испытуемаго церезина или обработаннаго сѣрпой кислотой озокерита (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, стр. 383) нагрѣваютъ короткое время съ 10 куб. см. сѣроуглерода съ обратнымъ холодильникомъ до полного растворенія. Нерастворившіяся части (загрязненія) отфильтровываютъ. Прозрачный растворъ охлаждаютъ на водяной банѣ до 25°, прибавляютъ 100 куб. см. смѣси спирта (96 проц.) и эфира (1 : 1), температура которой должна быть 25°, и сосудъ оставляютъ на короткое время въ водяной банѣ; растворъ отсасываютъ, осадокъ растворяютъ въ бензолѣ и по испареніи растворителя взвѣшиваютъ. Если получаютъ 0,55 гр. осадка, то не должно быть подозрѣнія въ фальсификаціи. Если осадка получается менѣе 0,45 гр., то присутствіе парафина несомѣнно. Если получаютъ числа между 0,45 и 0,55, то необходимо изслѣдованіе маточнаго раствора. Для этого отгоняютъ изъ маточнаго раствора около 15 куб. см. растворителя и по охлажденіи отсасываютъ образовавшійся осадокъ; эту операцію повторяютъ еще два раза, такъ что въ общемъ кромѣ осадка 1 получаютъ еще три. Всѣ четыре осадка изслѣдуютъ на кристаллическую структуру и на способность преломленія при 90°. При наличности замѣтныхъ количествъ парафина можно уже при помощи микроскопа въ послѣднихъ осадкахъ обнаружить явный кристаллическій блескъ. Способность къ преломленію второго осадка по сравненію съ первымъ значительно меньшая, въ то время какъ при чистомъ церезинѣ уменьшеніе происходитъ болѣе постепенное. Далѣе, при чистыхъ церезинахъ способность преломленія перваго осадка только немногимъ выше сравнительно съ исходнымъ матеріаломъ, при фальсифицированныхъ же—повышеніе очень значительное.

Количественное опредѣленіе. Уменьшеніе вѣса перваго осадка при возрастающемъ содержаніи парафина достаточно закономерно, чтобы на немъ можно было основать количественное опредѣленіе парафина. Какъ при чистомъ церезинѣ, такъ и при любыхъ смѣсяхъ съ парафиномъ выпадаютъ около 55—59% находящагося въ смѣси церезина. Вычисленіе содержанія парафина по количеству перваго осадка производятъ по уравненію

$$x = 175,5 (0,57 - a),$$

гдѣ x означаетъ содержаніе искомаго парафина въ процентахъ и a количество перваго осадка въ процентахъ.

Ошибка при опредѣленіи парафина по произведеннымъ до сихъ поръ опытамъ колеблется въ границахъ 5—10%.

б) Канифоль опредѣляется многократной экстракціей 70 проц. спиртомъ.

Изъ соединенныхъ вытяжекъ, отфильтрованныхъ по охлажденіи, отгоняютъ спиртъ, остатокъ высушиваютъ при 100—115° до полной прозрачности

жидкости и взвѣшиваютъ. При одновременномъ присутствіи жирныхъ кислотъ, полученную вытяжку 70 проц. спирта послѣ отгонки растворителя обрабатываютъ далѣе по данному на стр. 150 предписанію.

Подобнымъ образомъ канифоль можетъ быть опредѣлена также въ параффинѣ.

с) Нефтяные остатки, именно густые остатки отъ перегонки минеральнаго масла даютъ послѣ обработки пробы петролейнымъ бензиномъ значительный осадокъ асфальта, который растворимъ въ бензолѣ и по испареніи оставляетъ твердый, чернаго цвѣта, блестящій асфальтовый лакъ, сырой же земляной воскъ почти совершенно растворимъ въ бензинѣ или оставляетъ только весьма незначительный и мало характерный остатокъ (механическія загрязненія).

д) Минеральныя примѣси, какъ талькъ, каолинъ, гипсъ, опредѣляютъ качественно и количественно извѣстными аналитическими методами въ остаткѣ, полученномъ послѣ прокаливанія или растворенія землянаго воска.

е) Примѣси стеарина, пальмитина, японскаго воска, сала и т. п. опредѣляются по способамъ, описаннымъ на стр. 285.

ф) Точки плавленія, затвердѣванія и наклепаденія опредѣляются, какъ описано при параффинѣ и по стр. 281. Обыкновенно при церезинѣ точку плавленія опредѣляютъ въ капиллярной трубкѣ, при сыромъ земляномъ воскѣ и при акцизотехническихъ испытаніяхъ опредѣляютъ точку каплепаденія.

В. Монтанъ-воскъ.

Экстракціей бензиномъ или бензоломъ нельзя получить содержащагося въ буромъ углѣ *Schwelkohle* всего битума, который добывается потомъ сухой перегонкой; 40—50% битума, иногда до 90% и болѣе остается при экстрагированіи въ углѣ. Обыкновенно добываютъ сырой битумъ экстракціей бензоломъ высушеннаго измельченнаго угля. Недавно Н. Köhler (D.R.P. 204.256) предложилъ, какъ экстрагирующее средство, расплавленный нафталинъ, остатки котораго послѣ экстракціи удаляются изъ угля водянымъ паромъ. Точка плавленія экстрагированнаго битума лежитъ между 70—80°, иногда выше или значительно ниже. По Sheithauer („Das bitumen der Braunkohle“, Braunkohle 1904, III. Jahrg. 97—98) точка плавленія битума зависитъ не только отъ примѣннаго растворителя, но также и отъ рода угля.

Экстрагированный битумъ состоитъ по Hell'ю (*Angewandte Chemie* 1900, 13, 556), G. Krämer'у и Spilker'у (*Ber.* 1902,

35, 1212) изъ сложныхъ эфировъ высокомолекулярныхъ кислотъ, свободныхъ кислотъ и содержащихъ сѣру сопровождающихъ веществъ. Hübner (Inauguraldissertation, Halle 1903) нашель въ качествѣ составныхъ частей битума кетонобразное тѣло $C_{16}H_{32}O$, Hell монтановую кислоту $C_{29}H_{50}O_2$.

Сухой перегонкой битумъ разлагается съ выдѣленіемъ воды и углекислоты на насыщенные и ненасыщенные углеводороды, кисля и основныя вещества.

Ramdohr (D. R. P. 2232) впервые въ 1869 и 1898 пытался получить битумъ обработкой бураго угля паромъ, но получаемый продуктъ состоялъ изъ дегтя и твердаго битума и требоваль дорогостоящей переработки. Только въ 1807 г. E. von Voegen (D.R.P. 101373 отъ 3 іюля 1897) снова принялся за обработку битума съ большимъ успѣхомъ, когда онъ сталъ обрабатывать на битумъ влажный бурый уголь перегрѣтымъ паромъ или высушенный уголь экстрагированіемъ. Битумъ перерабатываль онъ на монтанъ-воскъ многократной перегонкой съ перегрѣтымъ до 250° паромъ, позднѣе перегонкой при уменьшенномъ давленіи. Такимъ образомъ былъ полученъ плавающий выше 80° кристаллическій бѣлый продуктъ.

Въ послѣднее время по патенту E. Schliemann, Гамбургъ, сырой воскъ подобно озокериту или карнаубскому воску передъ очисткой (сѣрной кислотой и обезцвѣчивающимъ порошкомъ) сплавляютъ съ параффиномъ и этимъ самымъ дѣйствіе реагентовъ дѣлають болѣе доступнымъ.

Сырой монтанъ-воскъ употребляется для приготовленія сапожнаго крема и электрическихъ изоляціонныхъ матеріаловъ. Его подобно сырому земляному воску изслѣдуютъ на механическія загрязненія, точку плавленія и т. д. и опредѣляютъ примѣси, если это является возможнымъ, по извѣстнымъ константамъ (смотри также свѣчные матеріалы стр. 284 и слѣд.). Очищенный продуктъ должно изслѣдовать на точку плавленія или затвердѣванія, а также на присутствіе примѣсей.

По J. Marcusson'у (Chem. Revue 1908, 193) сырой монтанъ-воскъ вполнѣ не обмыливается ни при двойномъ дѣйствіи нормальной спиртовой щелочью, ни при нагрѣваніи на голомъ огнѣ, ни подъ давленіемъ, но обмыливаніе удается при 8 часовомъ нагрѣваніи напримѣръ 10 гр. воска съ 50 куб. см. бензола и 50 куб. см. $1/2N$. спиртовой щелочи и съ добавленіемъ 100 куб. см. абсолютнаго спирта до полнаго растворенія.

Выдѣленная послѣ такого обмыливанія кислота монтанъ воска имѣла число обмыливанія 143 и разлагалась горячимъ петролейнымъ эфиромъ на нерастворимыя темныя вещества подобныя оксикислотамъ (точка плавл. выше 100°) и на плавящіяся ниже 100° растворимыя въ петролейномъ эфирѣ кислоты, не дающія Либермановской холестериновой реакціи. То обстоятельство, что даже при обработкѣ такой крѣпкой спиртовой щелочью были получены только слѣды летучихъ кислотъ, должно быть объяснено тѣмъ, что кислоты монтанъ-воска главнымъ образомъ насыщеннаго ряда, а потому спиртовой щелочью не расщепляются на низшія кислоты.

Не обмыливаемые части даютъ по мнѣнію упомянутаго автора съ ангидридомъ уксусной кислоты и съ сѣрной кислотой холестериную реакцію, такъ что въ монтанъ-воскѣ, который Krämer и Spilker рассматриваютъ, какъ одинъ изъ важныхъ исходныхъ матеріаловъ для объясненія происхожденія нефти, должны находится холестериновые алкоголи или ихъ продукты преобразования съ правымъ вращеніемъ. Выкристаллизованный изъ спирта необмыливаемый продуктъ не давалъ больше холестериновой реакціи, но напротивъ получался остатокъ по испареніи спиртоваго маточнаго раствора. Растворимыя въ бензинѣ части послѣдняго дали также реакцію, но по истеченіи нѣкотораго времени, подобно не обмыливаемымъ частямъ олеина шерстяного жира, частью не растворялись въ банзинѣ (Mitteilungen 1904, 20, 100).

Протеиновыя кислоты по Neuberg's'y (Biochem. Zeitschr. 1906, 368) не могутъ находиться въ монтанъ-воскѣ, такъ какъ онъ содержитъ только слѣды кислотъ. летучихъ съ водянымъ паромъ. Walker (Chem.-Ztg. 1906, 1167) въ выкристаллизованныхъ изъ абсолютнаго спирта частяхъ монтанъ-воска нашель оптическое вращеніе $a_D = +10^{\circ}$ при 50° C, слѣдовательно очень высокое. По Marcusson'y не только необмыливаемые части, но также и растворимыя въ петролейномъ эфирѣ кислоты имѣютъ правое вращеніе.

Четвертая глава.

Деготь, получаемый сухой перегонкой каменного угля, бурого угля, горючего сланца и торфа.

А. Каменноугольный деготь и продукты его переработки.

1. Сырой каменноугольный деготь

получается какъ побочный продуктъ при добываніи свѣтильнаго газа и кокса. При добываніи свѣтильнаго газа выходъ дегтя бываетъ равенъ около 4,70% угля, а при полученіи кокса выходъ дегтя доходить до 60% въ зависимости отъ качества угля и конструкции печи. Цвѣтъ дегтя зависитъ главнымъ образомъ отъ суспендированныхъ въ немъ частицъ свободнаго углерода. Удѣльный вѣсъ дегтя колеблется въ весьма широкихъ предѣлахъ отъ 0,954 до 1,220 (см. Lunge, II. Bd., 726). Каменноугольный деготь состоитъ главнымъ образомъ изъ ароматическихъ углеводородовъ.

Деготь, получаемый на германскихъ газовыхъ заводахъ, по G. K r ä m e r'у (Journ. f. Gasbeleucht. 1891, 225) имѣетъ въ среднемъ слѣдующій составъ:

Рядъ $C_{11}H_{2n-6}$ (бензолъ и гомологи)	2,50 %
„ $C_{11}H_{2n-7}OH$ (фенолъ и гомологи)	2,00
„ $C_{11}H_{2n-7}N$ (пиридиновые и хинолин. основанія)	0,25
„ $C_{11}H_{2n-12}$ (нафталинъ, аценафтенъ)	6,00
„ $C_{11}H_{11}$ (тяжелое масло)	20,00
„ $C_{11}H_{2n-8}$ (антраценъ, фенантренъ)	2,00
„ $C_{2n}H_n$ (асфальтъ, растворимыя части пека)	38,00
„ $C_{3n}H_n$ (уголь, нерастворимыя части пека)	24,00
Вода	4,00
Газы (потери при перегонкѣ)	1,25
		<hr/>
		100,00 %

Точное перечисленіе всѣхъ до сихъ поръ найденныхъ и предполагаемыхъ составныхъ частей каменноугольного дегтя помѣщено въ Lunge-Köhler, Steinkohlenteer S. 139 u. f.

Сырой каменноугольный деготь примѣняется какъ топливо для газовыхъ ретортъ, для консервированія дерева, камня и желѣза, для изготовленія кровельнаго толя, для добавленія къ натуральному асфальту, для производства сажи и т. д. Извѣстно, что при перегонкѣ дегтя голымъ огнемъ, или при помощи водяного пара, получается большое число веществъ, имѣющихъ важное значеніе для изготовленія красокъ. На таблицѣ 41 сопоставлены количества и удѣльные вѣса тѣхъ погоновъ, которые получаютъ при дробной перегонкѣ каменноугольного дегтя.

Таблица 41.

Фракціи при перегонкѣ каменноугольного дегтя
(ср. Köhler, Asphalte, S. 96).

	Примѣрн. границы температ. кипѣнія	Средній удѣльный вѣсъ	Примѣрн. % выхода погона
Первый погонъ (Vorlauf)	отъ 80° до	0,90 --0,925	2—3
Легкое масло	„ 170° „	0,995—1,0	2—3
Карболовое масло . . .	„ 210° „	1,015—1,025	5
Креозотное масло . . .	„ 250° „	1,045—1,050	20
Антраценовое масло . .	„ 300° „	1,085—1,095	10
Пекъ	—	1,3	60

Деготь водяного газа. При полученіи водяного газа образуется деготь, подобный каменноугольному. Сырой деготь содержитъ до 50% воды и трудно отъ нея освобождается. По Лунге (Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, Bd. I, S. 123—124) этотъ деготь менѣе цѣненъ вслѣдствіе большаго содержанія въ немъ парафина. Деготь, полученный при добычѣ водяного газа, карбурированнаго русской нефтью, имѣлъ по Methews и Goulden (Gas. World 16, 625, Wagner-Fischers Jahresbericht 1892, S. 77) слѣдующій составъ:

Бензола	1,19 %
Толуола	3,83
Легкихъ парафиновъ	8,51
Сольвентнафты	17,96
Феноловъ	слѣды
Среднихъ масель	29,44
Креозотовыхъ масель	24,26
Нафталина	1,28
Антрацена сырого	0,93
Кокса	9,80
	<hr/>
	97,20 %

Деготь водяного газа, съ уд. в. 1,04—1,06 при 15°, даль при перегонкѣ слѣдующіе результаты (изъ частнаго сообщенія Лунге 1909):

Начало кипѣнія	ниже 200°
Погона до 200°	8—15 объемн. %
„ „ 200—230	8—10 „
„ „ 230—270	около 25 „
Остатка	30—40 % пека.

При изслѣдованіи каменноугольнаго дегтя опредѣляютъ уд. вѣсь, содержаніе свободнаго углерода, производятъ пробную перегонку и изслѣдованіе погонновъ, какъ описано выше (стр. 234).

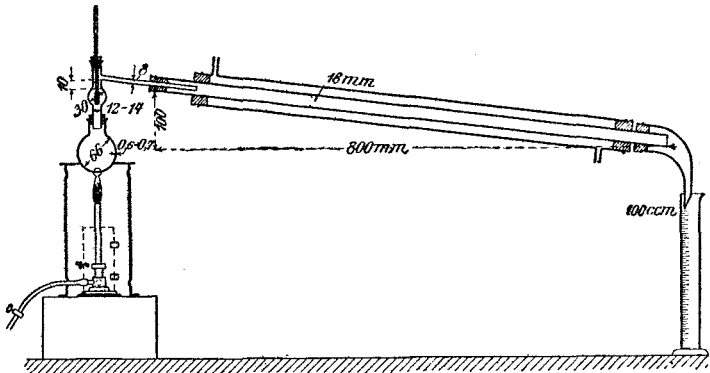
II. Сырой бензолъ.

Объ первыя фракціи, получаемыя при перегонкѣ каменноугольнаго дегтя, (первый погонъ и легкое масло), состоятъ главнымъ образомъ изъ бензола и его гомологовъ. Та часть, которая переходитъ между 120—170°, называется сольвентнафта. Встрѣчающіеся въ торговлѣ бензолы обозначаются, въ зависимости отъ ихъ температуры кипѣнія, 90, 50, 30, 0 процентнымъ бензоломъ, т. е. при перегонкѣ этихъ продуктовъ до 100° получаютъ 90 и т. д. объемныхъ процентовъ дистиллата. Бензолъ въ 0 процентовъ есть чистый толуоль.

При изслѣдованіи бензоловъ и сольвентнафты примѣняютъ слѣдующія испытанія:

а) Пробная перегонка. Для перегонки примѣняютъ аппаратъ, изображенный на фиг. 76. Круглодонная колба изготовлена изъ кованой мѣди. Сосудъ для ртути термометра помещается точно въ серединѣ шарика насадки; при точныхъ

анализахъ термометръ снабжается передвижной шкалой. При помощи этой послѣдней перегонку ведутъ независимо отъ стоянія барометра; сперва въ перегонную колбу помещаютъ 100 куб. см. дистиллированной воды, отгоняютъ 60 куб. см. и при этомъ устанавливаютъ точно точку 100° . Приемникомъ для погона служитъ цилиндръ, раздѣленный на $\frac{1}{2}$ куб. см. Перегонный сосудъ наполняется 100 куб. см. изслѣдуемаго вещества *).



Фиг. 76.

При перегонкѣ за начальную температуру кипѣнія принимаютъ ту, при которой первая капля погона падаетъ изъ наконечника насадки холодильника въ приемникъ. Перегонку ведутъ съ такой скоростью, чтобы въ минуту получалось 5 куб. см. дистиллата, т. е. примѣрно перегонялось по 2 капли въ секунду. Перегонка считается оконченной, когда въ приемникъ перешло 90 куб. см., а при чистомъ продуктѣ и 95 куб. см., т. е. отъ 90 до $95^{\circ}/_{0}$.

б) Испытаніе на присутствіе сѣрнистаго углерода. Удѣльный вѣсъ бензола по Nickels'у увеличивается отъ содержанія въ немъ CS_2 (ср. Schultz, Steinkohlenteer, Bd. I, S. 37), а именно содержаніе 1 об. проц. увеличиваетъ на 0,0033, 2 об. проц. на 0,0065, 3 об. проц. на 0,0093. По Frank'у (Chem. Ind. 1901,262) количественное содержаніе сѣрнистаго углерода опредѣляется взбалтываніемъ изслѣдуемаго бензола съ алкогольнымъ растворомъ калиевой щелочи и затѣмъ титрованіемъ образовавшагося ксантогенно-кислаго калия посредствомъ мѣднаго купороса.

*) Эти аппараты изготовляются Dr. Rob. Muencke, Berlin, Luisenstrasse.

50 гр. бензола смѣшиваютъ съ 50 куб. см. алькогольной калиевой щелочи (11 гр. КОП въ 90 гр. обсол. алкоголя) и оставляютъ стоять въ покоѣ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ при комнатной температурѣ. Послѣ этого смѣсь взбалтывается со 100 куб. см. воды, водяной слой отдѣляютъ, а бензолъ промываютъ многократно водой. Промывныя воды присоединяютъ къ первому раствору, содержащему ксантогенъ. Нѣкоторую часть раствора титруютъ растворомъ сѣрномѣдной соли (12,475 гр. кристаллическаго мѣднаго купороса на 1 литръ, 1 куб. см. = 0,0076 CS_2). При этомъ нейтрализуютъ уксусной кислотой и приливаютъ до тѣхъ поръ мѣднаго раствора, пока одна капля жидкости, помещенная на фильтровальную бумагу рядомъ съ каплей желѣзистосинеродистаго калия, не вызоветъ въ мѣсть ихъ соприкосновенія красную окраску отъ образованія желѣзистосинеродистой мѣди. Конечный пунктъ титраціи можетъ быть также узнать по уплотненію въ комокъ осадка ксантогената мѣди, который въ началѣ находился въ мелкораздробленномъ состояніи. Если содержаніе CS_2 въ бензолѣ превосходитъ 5%, какъ это случается въ первыхъ погодахъ бензола, то надо при вышеописанномъ испытаніи брать или больше алькогольной щелочи или меньше бензола.

с) Испытаніе на тиофенъ. Въ фарфоровую чашку, предварительно сполоснутую сѣрной кислотой, помещаютъ нѣсколько зернышекъ изатина и наливаютъ на нихъ нѣсколько куб. см. сѣрной кислоты, сверхъ нея наливаютъ слой бензола и оставляютъ все на нѣкоторое время въ покоѣ. При содержаніи въ бензолѣ тиофена около зернышекъ изатина появляются синіе круги; при чистомъ бензолѣ эта реакція не наступаетъ.

д) Испытаніе на ненасыщенныя соединенія. При взбалтываніи бензола съ концентрированной сѣрной кислотой (66° Боме) она должна лишь слабо окрашиваться; сильное побуреніе указываетъ на присутствіе ненасыщенныхъ углеводородовъ. Для титрометрическаго опредѣленія ненасыщенныхъ углеводородовъ была использована ихъ способность соединяться съ бромомъ.

е) Испытаніе на присутствіе параффинистыхъ углеводородовъ. Удѣльный вѣсъ бензола (0,87 — 0,89) значительно понижается отъ присутствія бензина (уд. в. 0,65 — 0,75). Для приблизительнаго количественнаго опредѣленія содержанія бензина въ бензолѣ и въ сольвентнафтѣ можетъ быть примѣнено отношеніе къ азотной кислотѣ. Испытаніе производится въ подобномъ же аппаратѣ и подобнымъ же образомъ, какъ это указано на стр. 55). Тяжелый бензолъ и сольвентнафта содержатъ отъ 2 до 7% нерастворимыхъ въ азотной кислотѣ веществъ; при выдѣленіи больше 7% нерастворимыхъ веществъ надо предполагать присутствіе параффинистыхъ углеводородовъ.

III. Масла для дезинфекціи.

(Литература: Lunge-Köhler, Steinkohlenteer. Band I, S. 482 ff. Muspratt, Chemie 1896, 5, S. 248 ff; 1905, 8, S. 60—61).

а) Дезинфекціонныя масла, служащія для покрыванія ими разныхъ предметовъ (Carbolineum—Карболинеумъ). Подъ названіемъ „Карболинеумъ“ понимаютъ тяжелыя дезинфекціонныя масла, получаемыя изъ маселъ каменноугольнаго дегтя (Grünöle—зеленыя масла), освобожденныя прессованіемъ отъ антрацена; это же названіе даютъ и масламъ, получаемымъ изъ отпрессованнаго антраценоваго масла путемъ обработки хлористымъ цинкомъ, или же по германскому патенту 46021 послѣ обработки хлоромъ. Прибавка хлористаго цинка имѣетъ цѣлью замѣстить убивающіе бактерій фенолы, которые отсутствуютъ въ вышекипящихъ погонахъ каменноугольнаго дегтя; обработка хлоромъ дѣйствуетъ на масло сгущающимъ образомъ, такъ что его уд. вѣсъ, вязкость и вспышка повышаются; кромѣ того хлоръ устраняетъ тотъ непріятный запахъ, который присущъ сырому карболинеуму.

Filsinger (Chem.-Ztg. 1891, S. 544) изслѣдовалъ различныя масла, извѣстныя подъ названіемъ карболинеума, употребляемыя для покрытія предметовъ; результаты этихъ изслѣдованій изложены въ столбцахъ 1 и 2 таблицы 42-й. Въ 3-мъ столбцѣ этой же таблицы приведены свойства нѣкоторыхъ пробъ карболинеума, опредѣленныхъ раньше въ учрежденіи для испытанія матеріаловъ (M. A.—Materialprüfungsamt).

Таблица 42.

	Герм. патентъ 46021 (Авенариусъ)	Другіе сорта Карболинеума	Свойства Карболинеума, испытаннаго М. А.
Удѣльный вѣсъ	1,128	1,046—1,108	1,11—1,12
Степень текучести при 17°Ц.	10,0	1,5—6,2	8—14 (при 20°)
Вспышка	131°	57—110°	106—118°
Воспламеняемость	190°	95—130°	—
Начало кипѣнія	230°	158—205°	205—240°
Погоновъ до 250°	0	8—53%	5—11%
Погоновъ отъ 250 до 300° .	22,6% _о	20—51%	77—78% _о
Содержаніе золы	0,03% _о	0,02—0,83% _о	0,07—0,08% _о
Фенола	слѣды	0,4—5,4% _о	—
Выдѣленіе нафталина . . .	нѣтъ	иногда значительныя количества	—
Антраценъ въ остаткахъ перегонки	нѣтъ	имѣется	—

Названіе карболинеумъ (Carbolineum—отъ carbo—уголь и oleum—масло) не указываетъ ни на какую связь продукта съ карболовой кислотой.

в) Писсуарныя масла (Pissoiröle) по Kreiss'y ¹⁾ необходимо изслѣдовать въ слѣдующихъ отношеніяхъ:

1) Удѣльный вѣсъ. Чтобы удовлетворить своему назначенію,—служить препятствіемъ для проникновенія запаха,—удѣльный вѣсъ этого масла долженъ быть меньше такого же мочи, т. е. меньше 1.

2) Температура затвердѣванія. Имѣя въ виду холодное время года масло должно затвердѣвать при температурѣ ниже—10°Ц.

3) Вязкость по Энглеру должно быть не ниже 9 при 20°.

4) Содержаніе фенола должно быть не ниже 10 литровъ на 100 килограммовъ.

с) Масло для пропитыванія (креозотное масло) (подъ названіемъ люсигеноваго масла (Lucigenöl) примѣняется для освѣщенія и т. д.).

Изъ тяжелаго масла каменноугольнаго дегтя получаютъ путемъ фракціонировки нафталиновое масло I, кипящее примѣрно между 180—230°Ц; затѣмъ получаютъ нафталиновое масло II, кипящее примѣрно между 200 и 280°Ц. Последнее изъ этихъ маселъ освобождается отъ твердыхъ выдѣленій (нафталинъ и т. д.) продолжительнымъ стояніемъ въ покоѣ безъ помощи искусственнаго охлажденія, послѣ чего оно и примѣняется какъ такъ называем. креозотное масло для пропитыванія и для освѣщенія какъ люсигеновое масло.

По условіямъ, выработаннымъ для прусскихъ правительственныхъ дорогъ, масла для пропитыванія должны обладать слѣдующими качествами:

При перегонкѣ должно переговаться до 150° не больше 3%, до 200° не больше 10%, до 235° не больше 25% (при шарикѣ термометра въ парахъ). Уд. вѣсъ при 15° между 1,04 до 1,1. При +40°Ц, а также при смѣшенія съ одинаковыми объемами бензола (кристаллизующагося), масло должно выдѣлять лишь слѣды нерастворимыхъ веществъ. Двѣ капли этой смѣси, а также и не смѣшаннаго масла, помѣщенныя на нѣсколько разъ сложенную фильтровальную бумагу, должны быть ею вполне впитаны, безъ оставленія замѣтныхъ пятенъ нерастворимыхъ веществъ.

¹⁾ Bericht über die Tätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums. Basel-Stadt 1904.

По условіямъ военныхъ властей люсигеновое масло должно имѣть уд. вѣсъ не болѣе 1,06 при $+15^{\circ}\text{C}$.; не должно содержать воды, механическихъ загрязненій и осадковъ какого бы то ни было рода, не содержать также при обыкновенной температурѣ нерастворенный нафталинъ или ему подобныя вещества; равнымъ образомъ послѣ стоянія продолжительное время при обыкновенной температурѣ не должно выдѣлять осадка. При -10°C . люсигеновое масло должно оставаться жидкимъ помимо выдѣленія небольшого количества кристаллическихъ веществъ (нафталинъ и т. п.). При перегонкѣ должно отгоняться по крайней мѣрѣ 85% ниже 300°C .

Болѣе совершенное выдѣленіе нафталина изъ креозотнаго масла путемъ искусственнаго охлажденія не примѣнимо въ виду самого примѣненія этого масла и удорожанія его.

Способы испытанія маселъ для писсуаровъ и пропитыванія основаны на вышеописанныхъ методахъ.

IV. Древесный цементъ.

(Ср. Köhler, Asphalte, S. 246 ff.).

Подъ названіемъ древеснаго цемента подразумѣваютъ такой каменноугольный деготь, котораго консистенція и клейкость значительно повышены путемъ прибавленія сѣры, смолистыхъ и другихъ веществъ. Иногда для той же цѣли кромѣ каменноугольнаго дегтя примѣняется и деготь, получаемый при изготовленіи нефтянаго свѣтильнаго газа.

При температурѣ въ 110° сѣра вліяетъ на извѣстныя соединенія, содержащіеся въ каменноугольномъ дегтѣ, конденсирующимъ образомъ, черезъ что повышается температура плавленія продукта. Оказалось цѣлесообразнымъ прибавлять сѣру, растворенную въ тяжелыхъ маслахъ. Для приданія густоты легкотекучему каменноугольному дегтю служитъ каменноугольный пекъ; высокая степень клейкости достигается прибавкой смолы и смолянаго масла. Для предупрежденія стеканія древеснаго цемента, при его примѣненіи для изготовленія кровельнаго толя, нѣкоторыя фабрики находятъ нужнымъ къ своимъ продуктамъ прибавлять мергель, мѣлъ, муку изъ асфальтоваго камня и тому подобныя минеральныя вещества.

Хорошій древесный цементъ (ср. Friese, Asphalt- und Teer-industrieztg. Nr. 23, 24, 25 und 26) долженъ имѣть тѣстообразную консистенцію и блестящій видъ, такъ какъ матовый цвѣтъ

указываетъ на присутствіе свободного углерода, что можетъ происходить отъ примѣненія низкихъ сортовъ пека или отъ слишкомъ высокой температуры при изготовленіи. Древесный цементъ не долженъ пѣниться при нагрѣвѣ и выдѣлять большія количества сѣроводорода. Эти явленія обусловлены присутствіемъ воды, или же прибавленіемъ сѣры при слишкомъ низкой температурѣ. Древесный цементъ не долженъ содержать большихъ количествъ легколетучихъ частей; кромѣ того требуется, чтобы онъ былъ вполнѣ жидкимъ при 90° для нанесенія его тонкимъ слоемъ. Клейкость древеснаго цемента должна быть очень высока; два листа бумаги, смазанные древеснымъ цементомъ, должны соединяться плотно и надолго. Содержаніе въ цементѣ параффина или веществъ, подобныхъ параффиновому маслу, считается вреднымъ.

При химическомъ испытаніи древеснаго цемента содержаніе въ немъ битума опредѣляется вытяжкой бензоломъ или хлороформомъ. Части, растворимыя въ бензолѣ, содержатъ кромѣ битума—смолу, параффинъ и связанную сѣру. Отъ прочихъ веществъ битумъ отдѣляется своей нерастворимостью въ абсолютномъ алкогольѣ; параффинъ выдѣляется при охлажденіи алкогольнаго раствора, а сѣра можетъ быть опредѣлена по Gräfe.

Нерастворенными въ бензолѣ остаются минеральныя, неорганическія вещества, свободная сѣра и свободный углеродъ. Сѣра можетъ быть опредѣлена обработкой остатка сѣроуглеродомъ, а содержаніе свободного углерода опредѣляется путемъ прокаливанія взвѣшеннаго остатка, освобожденнаго отъ сѣры.

Изъ физическихъ испытаній важно опредѣленіе точки плавленія по Kraemer-Sarnow'у или Ubbelohde (см. стр. 227). Клеющая способность опредѣляется склеиваніемъ двухъ пластовъ опредѣленнымъ количествомъ древеснаго цемента и ихъ отрываніи въ аппаратѣ, подобномъ тому, который примѣняется при испытаніи цемента и даетъ возможность опредѣлять силу, потребную для разрыва, посредствомъ груза.

Кроющая способность опредѣляется небольшой коротковолосяй жесткой кистью; при этомъ должна быть достигнута гладкая поверхность безъ желобковъ и полосокъ.

В. Буроугольный деготь и продукты его переработки.

(Литература: Scheithauer-Muspratt, Paraffin und Mineralöle. Graefe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie).

1. Переработка буроуголя.

Между тѣмъ какъ нефть и природный асфальтъ находятся въ землѣ уже готовыми, буроугольный деготь, сланцевый и торфяной деготь, асфальтовое масло и т. д., получаютъ изъ твердыхъ битуминозныхъ веществъ лишь путемъ сухой перегонки, а иногда также и перегонкой съ водянымъ паромъ. Сырой деготь изъ буроуголя, сланца и торфа, перерабатывается подобно нефти на освѣтительное масло (соларовое масло), путц-ойль, газовое масло, а въ особенности на парафинъ и побочные продукты. При переработкѣ буроугольнаго дегтя газовое масло составляетъ отъ 40 до 50% всего выхода. Наиболѣе цѣнный продуктъ переработки буроугольнаго дегтя представляетъ парафинъ.

Сухая перегонка буроуголя возникла въ пятидесятыхъ годахъ прошлаго столѣтїя, въ ея развитїи выдающееся участїе принимали Grotowsky, Schwarz, Riebeck, Wernecke, Krey и др.; она сдѣлалась жизнеспособной главнымъ образомъ вслѣдствїе примѣненїя цилиндрической реторты Rolle. Однимъ изъ выдающихся успѣховъ въ промышленности переработки буроуголя составило одновременное примѣненїе Wernecke и Ziegler'омъ получаемыхъ при сухой перегонкѣ буроуголя газовъ для отопленїя примѣняемыхъ при этомъ же печей, черезъ что было достигнуто сбереженїе громаднхъ количествъ угля. Примѣненїе тѣхъ же газовъ къ двигателямъ было осуществлено позднѣ Krey'емъ; по Eisenlohr'у опыты въ этомъ направленїи производилъ еще раньше Wernecke.

Предполагаютъ, что исходнымъ матеріаломъ для буроуголя послужили деревья третичнаго періода.

Изъ нѣкоторыхъ сортовъ буроуголя, содержащихъ отъ 5 до 10% битума, по новѣйшему способу E. v. Voegen можно получать прямо сырой монтанъ воскъ посредствомъ обработки бензоломъ.

Болѣе вазелинообразный деготь, получаемый при сухой перегонкѣ буроуголя, значительно отличается и въ качест-

венномъ и въ количественномъ отношеніяхъ отъ монтанъ воска, получаемого изъ бурога угля путемъ вытяжки. Обыкновенно выходъ дегтя при сухой перегонкѣ больше, такъ какъ при ней разлагается и нерастворимый битумъ, но за то высокоплавящийся монтанъ воскъ, полученный безъ разложенія, цѣнится значительно дороже, чѣмъ деготь и парафинъ, полученные изъ него перегонкой и затѣмъ очищенные.

II. Опытная сухая перегонка для опредѣленія выхода дегтя.

Такая перегонка примѣняется къ бурому углю изъ Тюрингіи, къ шотландскому богхэдскому углю, къ битуминозному сланцу (напр. въ Месселѣ при Дармштадтѣ и въ Шотландіи). При сухой перегонкѣ бурога угля опредѣляется какъ побочный продуктъ и количество кокса. Такъ какъ при сухой перегонкѣ бурога угля получается въ значительномъ количествѣ вода, а также образуются газы, то опредѣляютъ количества и этихъ двухъ веществъ.

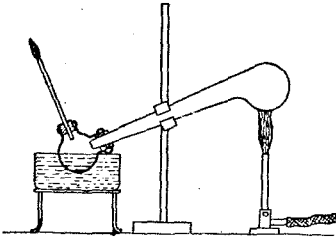
Бурый уголь, въ томъ состояніи въ какомъ онъ извлекается изъ земли, представляетъ изъ себя чернобурю массу, болѣе или менѣе пластичную, иногда мажущуюся и жирную на ощупь. Въ сухомъ видѣ бурый уголь, въ противоположность черному каменному углю, окрашенъ въ желтый до желто-бурога цвѣтъ. Прежде лучшіе сорта бурога угля носили названіе пирописсита; теперь эти сорта болѣе не встрѣчаются, выходъ изъ нихъ дегтя доходилъ до 64—66%. Одинъ сортъ бурога угля, считающійся еще до сихъ поръ хорошимъ, даетъ по Scheithauer'у 10% дегтя, 52% воды, 32% кокса, 6% газа и потери. Бурные угли, переработанные въ 1905 г. саксоно-тюрингенской промышленностью, дали въ среднемъ на 1 гектолитръ угля 3,9 килогр. дегтя. („Braunkohle 1906, S. 508“).

При хорошемъ сбытѣ спекающагося кокса (Grudekokс) можно перерабатывать бурый уголь, дающій только 3% дегтя. Шотландская сланцевая глина изъ Вгохбурн'а даетъ 12% дегтя, 8% воды, 9% кокса, 4% газа и 67% золы; битуминозный сланецъ изъ Месселя близъ Дармштадта даетъ 6—10% дегтя, 40—45% воды и 40—50% остатка.

Торфъ, представляющій геологически первый шагъ по отношенію къ бурому углю, даетъ отъ 2 до 6% дегтя (см. стр. 289).

Битуминозный асфальтъ изъ Ганновера даетъ 29—34% дегтя.

Для опредѣленія выхода дегтя нельзя ограничиться вытяжкой легкоулетучивающимися растворителями, а надо произвести скорѣе сухую перегонку, какъ описано ниже.



Фиг. 77.

Берутъ тарированную реторту, емкостью въ 150—200 куб. см., изготовленную изъ тугоплавкаго калиеваго стекла, соединяютъ ее тоже съ тарированнымъ приемникомъ, охлаждаемымъ водою (см. фиг. 77); въ эту реторту помещаютъ отъ 20—50 гр. измельченнаго угля и нагреваютъ до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ выдѣляться газы. При нормально веденой сухой перегонкѣ, продолжающейся 4—6 часовъ, газы, выдѣляющіеся изъ небольшой газоотводной

трубки приемника, не должны загораться вовсе или только лишь по временамъ при приближеніи горячей спички. Дистиллатъ, состоящій изъ бѣловато или желтовато окрашенной мутной воды съ дегтемъ, взвѣшивается. Деготь, сгустившійся въ горлышкѣ реторты, подогрѣвается, расплавляется и перемѣщается въ приемникъ. Погруженіемъ приемника въ горячую воду и притіемъ такой же воды въ приемникъ достигаютъ того, что деготь плаваетъ на поверхности. Послѣ охлажденія затвердѣвшій деготь протыкаютъ, воду сливаютъ, остатки воды удаляютъ фильтровальной бумагой и послѣ высушиванія дегтя на воздухѣ приемникъ взвѣшиваютъ. Поступаютъ вѣрнѣе въ томъ случаѣ, когда, послѣ осторожнаго удаленія воды, наливаютъ въ приемникъ бензолъ, деготь въ немъ растворяется и затѣмъ послѣ отгона бензола опредѣляется. Малыя количества воды удаляются небольшою прибавкою абсолютнаго алкоголя и его выпариваніемъ. Данныя анализа указываютъ содержаніе воды и выходъ дегтя, отнесенныя къ опредѣленному содержанію влаги въ 55% въ исходномъ матеріалѣ. Такимъ образомъ полученный теоретическій выходъ перечисляется еще для производства въ большемъ размѣрѣ, для чего въ зависимости отъ условій производства берутъ 60—70% теоретическаго выхода. Получаемый при большемъ производствѣ деготь содержитъ менѣе кислыхъ веществъ и удѣльный вѣсъ его меньше.

III. Свойства сырого дегтя.

а) Физическія свойства. При комнатной температурѣ деготь бураго угля имѣетъ консистенцію масла, желтобурый до темнубураго цвѣтъ, пахнетъ креозотомъ и отчасти также и сероводородомъ, который выдѣляется при перегонкѣ дегтя въ значительныхъ количествахъ. При умѣренномъ нагревѣ деготь становится весьма жидкимъ, такъ какъ не содержитъ въ себѣ никакихъ вязкихъ частей смазывающихъ маселъ; смотря по

составу его ер лежитъ между $+ 15$ и $+ 30^{\circ}$. Деготь начинаетъ кипѣть при 80° , иногда же онъ закипаетъ только около 100° . Главная часть погановъ переходить между 250° и 350° , у нѣкоторыхъ же дегтей—между 250° и 300° .

h) Химическій составъ долженъ быть принятъ во вниманіе при точныхъ техническихъ изслѣдованіяхъ ¹⁾. Главными составными частями сырого дегтя являются насыщенные и ненасыщенные углеводороды. Первые изъ нихъ составляютъ наибольшее количество и, начиная съ гептана $C_7 H_{16}$, доходятъ до твердаго гептакозана $C_{27} H_{56}$. Все таки значительное содержаніе въ буроугольномъ дегтѣ ненасыщенныхъ углеводородовъ обуславливаетъ то обстоятельство, что масла, получаемые изъ буроугольнаго дегтя, а также и болѣе легкоплавкіе параффины, поглощаютъ значительно больше іода, чѣмъ масла изъ нефти (первыя до $70^{\circ}/_0$, параффинъ до $9^{\circ}/_0$). Равнымъ образомъ масла изъ горючихъ сланцевъ, и еще въ большей степени масла изъ торфа, поглощаютъ больше іода, чѣмъ дистиллаты изъ нефти. Поэтому всѣ вышеназванныя масла изъ буроугольнаго, сланцеваго и торфянаго дегтей реагируютъ съ дымящей азотной кислотой и съ сѣрной кислотой при значительно большемъ повышеніи температуры, чѣмъ масла изъ нефти. Въ буроугольномъ дегтѣ находятся хотя и въ меньшемъ, но все таки въ замѣтномъ количествѣ фенолы и крезолы, ароматическіе углеводороды, какъ бензолъ и его гомологи, нафталинъ ($0,1—0,2^{\circ}/_0$), хризенъ $C_{18} H_{12}$ и пиценъ $C_{22} H_{14}$. Кромѣ того въ небольшихъ и для полученія недостаточныхъ количествахъ находятся алдегиды, кетоны, пиридиновыя основанія, начиная съ $C_5 H_5 N$ и выше до парволина $C_9 H_{13} N$, а также хиолинъ и сѣрнистыя соединенія—какъ сѣроводородъ, сѣроуглеродъ, тіофенъ $C_4 H_4 S$ и меркаптаны.

с) Переработка буроугольнаго дегтя (Scheithauer). Буроугольный деготь саксонско-тюрингенскаго производства минеральныхъ маселъ даетъ $10—15^{\circ}/_0$ параффина и $50—60^{\circ}/_0$

¹⁾ Слѣдующія лица должны быть особенно отмѣнены, какъ способствовавшія увеличенію нашихъ знаній относительно химическаго состава буроугольнаго дегтя и воды, получаемыхъ при сухой перегонкѣ буряго угля: E. Rosenthal (Angew. Chem. 1893, **6**, 109; 1901, **14**, 665; 1903, **14**, 221; Chem. Ztg. **14**, 870), Oehler (Angew. Chem. 1899, **11**, 561), Heussler (Ber. 1892, **25**, 1665), Krafft (Ber. 1888, **21**, 2256), Ihlder (Angew. Chem. 1904, **17**, Heft 16) и др.

минеральных маселъ. Парафинъ, въ зависимости отъ высоты его точки плавленія, называется мягкимъ или твердымъ парафиномъ. Точки плавленія парафиновъ лежатъ между 35° и 60° Ц.

Минеральныя масла, расположенныя по ихъ удѣльнымъ вѣсамъ, слѣдующія:

Соларовое масло съ уд. вѣсомъ отъ . . .	0,825/0,830	при 17° Ц.
Путцойль „ „ „ „ „ . . .	0,850/0,860	„ „
Желтое „ „ „ „ „ . . .	0,860/0,870	„ „
Красное „ „ „ „ „ . . .	0,870/0,880	„ „
Газовое масло (темное парафиновое) . . .	0,880/0,900	„ „
Тяжелое парафиновое масло	0,900/0,920	„ „

Какъ побочные продукты, въ общемъ количествѣ 3—6%, получаютъ: асфальтовые продукты (буроугольный пекъ и гудронъ), сырой креозотъ, креозотный натръ и креозотное масло.

IV. Техническое испытаніе дегтя.

Для технической оцѣнки дегтя надо прежде всего принять во вниманіе слѣдующее:

а) Удѣльный вѣсъ колеблется въ зависимости отъ исходнаго матеріала между 0,820 и 0,970 (у каменноугольнаго дегтя и дегтя изъ буковаго дерева онъ >1); вслѣдствіе твердой или маслообразной консистенціи дегтя уд. вѣсъ опредѣляется извѣстнымъ образомъ (см. стр. 91 и слѣд.) посредствомъ пикнометра или ареометромъ при 44° Ц. Наиболѣе цѣнныя части дегтя. углеводороды и парафинъ, понижаютъ его, а менѣе цѣнныя — креозотныя вещества и основныя части, повышаютъ его.

б) Точка затвердѣванія лежитъ тѣмъ выше, чѣмъ больше содержаніе въ дегтѣ парафина. Для испытанія погружаютъ шарикъ термометра со ртутью въ расплавленный и нагрѣтый до 60—70° деготь и затѣмъ даютъ дегтю остыть на защищенномъ отъ сквозняка шарикѣ при непрерывномъ вращеніи термометра. Та температура, при которой капля на шарикѣ застываетъ, признается температурой затвердѣванія. Дегти, богатые парафиномъ, затвердѣваютъ при 20—30° и выше (см. также стр. 282).

в) Испытаніе перегонкой является наиболѣе важнымъ для оцѣнки сырого дегтя и даетъ возможность опредѣлить выходъ легкаго сырого масла и парафиновой массы. Граница температуръ кипѣнія находится между 80 и 400° (главное количество переходитъ между 250 и 350°).

Перегоняютъ изъ реторты примѣрно 200 гр. дегтя; отбираютъ погонь сперва до тѣхъ поръ, пока капля его затвердѣваетъ на льду, этотъ погонь считается „легкимъ сырымъ масломъ“; отборка слѣдующаго погона производится пока не начнутъ переходить желтокрасныя смолистыя массы (пидены), этотъ погонь называется „парафиновой массой“. Красноватая часть погона, содержащая пидень, отбираются отдѣльно. Взвѣшенный остатокъ перегонки представляетъ собою коксъ (1,5—4⁰); разность по вѣсу между первоначальнымъ количествомъ дегтя и суммой всѣхъ взвѣшенныхъ продуктовъ даетъ количество газовъ и потери. При болѣе точномъ испытаніи отборка погонь производится по промежуткамъ температуръ (до 150⁰, до 250⁰ и т. д.), при этомъ одновременно производится и наблюдение отношенія погонь ко льду. *).

д) Доказательство присутствія буроугольнаго дегтя, его дистиллатовъ и остатковъ, основано на присутствіи гомологовъ фенола, которые при ихъ обработкѣ хлористымъ діазобензоломъ даютъ реакцію, описанную на стр. 236.

V. Испытаніе масляныхъ дистиллатовъ, получаемыхъ изъ буроугольнаго и сланцеваго дегтя.

Масла (бензинъ, соларовое, парафиновое, газовое, путцойль и т. д.), получаемыя при перегонкѣ дегтя, ректификаціи и отпрессовываніи парафиновыхъ массъ, испытываются почти такимъ-же образомъ, какъ и соответствующіе продукты изъ нефти (см. стр. 19 и слѣд.).

Для газоваго масла изъ буроугольнаго дегтя надо имѣть въ виду еще слѣдующее:

а) Содержаніе креозота въ хорошемъ газовомъ маслѣ должно быть минимальное. Это опредѣленіе производится взбалтываніемъ въ теченіе 5 минутъ 100 куб. см. масла съ такимъ-же объемомъ натріевой щелочи въ 15—20⁰ Бомэ. Уменьшеніе объема масла даетъ содержаніе креозота.

По Graefe (Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie S. 32) въ градуированной трубкѣ взбалтываютъ 50 куб. см. дистиллата съ 30 куб. см. натріевой щелочи въ 38⁰ Бомэ и даютъ отстояться при подогрѣвѣ. Спустя 1/2 часа образуются 3 слоя, изъ которыхъ верхній состоитъ изъ масла безъ креозота, средній изъ креозотоксидаго натрія, а нижній изъ вод-

*) По Scheithauer'у при перегонѣ буроугольнаго дегтя саксонско-тюрингенской промышленности получается: бензина 5⁰%, солароваго масла 5—10⁰%, свѣтлыхъ парафиновыхъ маселъ—10⁰%, тяжелыхъ парафиновыхъ маселъ 30—50⁰%, твердаго парафина 10—15⁰%, мягкаго парафина 3—6⁰%, асфальтовыхъ продуктовъ 3—5¹/₀%, кокса, газовъ, воды 20—30⁰%.

ной щелочи. Для вѣсового опредѣленія креозота разбавляютъ такъ водой, что получаютъ всего два слоя, подкисляютъ соляной кислотой и послѣ трехкратной вытяжки эфиромъ выпариваютъ эфирный растворъ.

б) Содержаніе сѣры можетъ быть опредѣлено по стр. 56 или по Hempel-Graefe (*Angew. Chem.* 1904, 619) сожиганіемъ въ кислородѣ (см. стр. 57); въ первомъ случаѣ отвѣшенное количество тяжелаго масла растворяютъ въ несодержащемъ сѣры освѣтительномъ маслѣ. О содержаніи сѣры смотри стр. 280.

в) Содержаніе такъ назыв. тяжелыхъ углеводовъ, растворимыхъ въ концентр. сѣрной кислотѣ, опредѣляется по стр. 34. Eisenlohr опредѣляетъ ихъ количество многократнымъ взбалтываніемъ 300 гр. масла съ 100% конц. сѣрной кислотой до тѣхъ поръ, пока масло не уменьшается въ вѣсѣ. Масло, обработанное H_2SO_4 , даетъ большее количество свѣта и теплоты; его іодное число равно 9—15 (Graefe, *Vortrag*, Mai 1906).

г) Проба перегонкой. Для того, чтобы судить о газовомъ маслѣ по границамъ температуръ кипѣнія, надо имѣть въ виду, что газовое масло цѣнится тѣмъ выше, чѣмъ уже границы, въ предѣлахъ которыхъ оно кипитъ. Цѣлесообразно опредѣлить тѣ границы, въ предѣлахъ которыхъ переходитъ 80% всего количества масла. (*Deutsche Verbandsbeschlüsse* 1909). Способность газообразования ухудшается отъ присутствія въ маслѣ креозота и высокаго содержанія въ немъ ненасыщенныхъ углеводовъ, а также и отъ присутствія въ немъ масель, кипящихъ выше 300; поэтому и слѣдуетъ при опытной перегонкѣ газоваго масла установить количество этихъ масель, находящихся въ немъ.

Перегонка для опредѣленія границъ кипѣнія производится въ колбѣ Энглера (стр. 19); погоны опредѣляются въ предѣлахъ каждаго 50°.

д) Содержаніе мягкихъ парафиновъ, которые находятся въ газовомъ маслѣ, состоящемъ главнымъ образомъ изъ легкихъ масель, имѣетъ особенное значеніе по отношенію къ газопроизводительности этихъ масель (Eisenlohr, *Angew. Chem.* 1897, 300 und 332, und 1898, 549). Изъ опытовъ Эйзенлора, которые были произведены при помощи уже вышеописаннаго аппарата Вернеке, при равныхъ другихъ условіяхъ, слѣдуетъ, что газообразование тѣмъ выше, чѣмъ больше въ маслѣ находится мяг-

ких парафиновъ. Количественное опредѣленіе въ газовомъ маслѣ мягкихъ парафиновъ, предложенное Эйзенлоромъ, требуетъ еще тщательной переработки.

Кромѣ метода, описаннаго на стр. 26, въ особенности пригоднымъ для практическихъ цѣлей оказался по Scheithauer'у способъ Zolozieski. 5 гр. масла растворяютъ въ десятикратномъ количествѣ амиловаго алкоголя, осаждаютъ парафинъ при 0° равнымъ количествомъ почти абсолютнаго алкоголя и отфильтровываютъ парафинъ при той же температурѣ.

е) Температура вспышки опредѣляется въ нѣкоторыхъ случаяхъ для ориентировки (см. смазочныя масла).

ж) Опредѣленіе газопроизводительности по Вернеке-Гельферсу, а также другіе пункты, дающіе общее сужденіе о пригодности газоваго масла, изложены на стр. 68.

Изъ сланцевыхъ маселъ шотландскія даютъ большій выходъ газа, чѣмъ французскія; первыя даютъ на 100 килогр. масла 54—58, а послѣднія 43—44 куб. метровъ газа; сланцевыя масла изъ Месселя даютъ 57—58 куб. метр. газа, силой свѣта въ 10,5 свѣчей Гефнера, 35 килогр. дегтя и 4,6 килогр. кокса. Эти данныя имѣютъ сравнительное значеніе только для однородныхъ устройствъ и газообразованій. Аппаратъ Вернеке-Гельферса не нашель общаго примѣненія и въ промышленности переработки буроугольнаго дегтя вслѣдствіе того, что полученные съ нимъ результаты часто мало совпадали съ данными крупнаго производства и потому имѣли недостаточное практическое значеніе. Тѣмъ не менѣе Эйзенлоръ, на основаніи своихъ опытовъ съ аппаратомъ, считаетъ его вполне пригоднымъ для опредѣленія газопроизводительности и получилъ даже хорошо совпадающіе результаты сравнительно съ опытными учрежденіями (письменное сообщеніе автору).

з) Цвѣтъ, сила свѣта и отношеніе къ холоду соларовыхъ и газовыхъ маселъ иногда тоже опредѣляются (см. стр. 39 и слѣд.). Цвѣтъ газовыхъ маселъ не вліяетъ на ихъ цѣнность (Постановленія германскаго союза 1909).

Таблица 43.

Масла буроугольного дегтя.

Родъ масла	Примѣненіе	Уд. вѣсъ × на 1000	Условія кипѣнія
Легкое масло буроугольного дегтя (бензинъ)	Освѣтительное масло	780—810	Начало 100° и до 200°, 80—100%
Соларовое масло	Тоже	825—830	Начало 150—170°, до 250°, 80—90%
Свѣтлое параффиновое масло	Газовое масло, Путцойль	850—880	Начало 200° до 250°, 20—75% до 300, 80—100%
Темное параффиновое масло	Газовое масло, Путцойль	880—910	Начало 220—250° до 300° 40—60%
Креозотное масло	Для изготовленія сажи, для пропитыванія	940—980	Начало 150° до 200°—5% до 300°—66%

Иногда путцойли, получаемые изъ буроугольного дегтя (легкія параффиновыя масла) вызываютъ раздраженія кожи у рабочихъ, имѣющихъ съ ними дѣло (Ueber die Krankheiten der Arbeiterin Teer-und Paraffinabriken s. Hoffmann, Vierteljahresschrift für gerichtliche Medizin und öffentliches Sanitätswesen, III. Folge, 5. Bd., Heft 2, und 6. Bd., Heft 1). Чтобы избѣжать этихъ неудобствъ для рабочихъ надо испытывать масла относительно отсутствія въ нихъ креозота (см. стр. 275, пунктъ а), а также не реагируютъ-ли они съ натріевой щелочью. (Постановленія германскаго союза 1909).

VI. Различія между дистиллатами изъ нефти и буроугольного дегтя.

Установленіе происхожденія какого либо смазочнаго масла (представляетъ-ли оно продуктъ переработки нефти или буроугольного дегтя) производится на основанія слѣдующихъ различительныхъ признаковъ:

1. Масла изъ буроугольного дегтя иногда могутъ быть узнаны уже по одному только запаху.

2. Удѣльный вѣсъ даетъ уже въ извѣстной степени указаніе на происхожденіе, такъ какъ масла изъ Месселя и шотландскихъ сланцевъ имѣютъ такой высокій удѣльный вѣсъ, что грубыя примѣси еще узнаются.

3. Распознаваніе посредствомъ испытанія на креозоты. 5 куб. см. масла усиленно взбалтываются въ мѣрительномъ цилиндрѣ при нагрѣвѣ съ 30 куб. см. натріевой щелочи въ 38° Бомэ и затѣмъ оставляются въ покоѣ въ теченіе 10 минутъ въ кипящей водяной банѣ. Если въ разграничительномъ мѣстѣ появляется темный слой, то можно съ увѣренностью заключить о присутствіи креозота, т. е. о присутствіи продукта перегонки буроугольного или сланцевого дегтя. Если испытуемое масло слишкомъ густо, то его разбавляютъ чистымъ керосиномъ, предварительно испытаннымъ на отсутствіе въ немъ креозота.

Почти всѣ дистиллаты буроугольного дегтя даютъ въ ихъ щелочныхъ вытяжкахъ діазореакцію, описанную на стр. 236.

4. Іодное число. Продукты переработки буроугольного дегтя содержатъ значительныя количества ненасыщенныхъ соединений и потому имѣютъ высокія іодныя числа. Въ нижеслѣдующемъ обзорѣніи сопоставлены іодныя числа различныхъ продуктовъ минеральныхъ маселъ и буроугольного дегтя и нефти. (Graefe, Laboratoriumsbuch S. 127, „Petroleum“ 1905, S. 14 und 81; 1906, S. 632 und 636). Изъ таблицы видна также разница чиселъ, опредѣленныхъ по Hübl'ю и по Wijs'у.

Т а б л и ц а 44.

Р о д ъ м а с л а	H ü b l	W i j s
Соларовое масло	77,0	85
Газовое масло	63,0	69
Параффиновое масло	52,0	60
Русскій керосинъ	0	0,8
Американскій керосинъ	16,8	19,1
Германскій керосинъ	0,73	3,0
Галиційскій керосинъ	2,18	4,02
Лигровинъ	0,05	0,2

5. Содержание сѣры. Между тѣмъ какъ продукты минеральныхъ маселъ содержатъ только до 0,03% сѣры, въ продуктахъ переработки бурыхъ углей находятъ сѣры до 2% (См. табл. 45; Graefe, Laboratoriumsbuch, S. 129).

Т а б л и ц а 45.

Содержаніе сѣры въ нѣкоторыхъ буроугольныхъ и нефтяныхъ продуктахъ.

Продукты изъ буроугольнаго дегтя	%
Соларовое масло	0,83
Путнойль	0,78
Желтое масло	0,76
Красное масло	0,86
Газовое масло	1,36
Параффиновое масло	0,99
Бензинъ	0,73
Гудронъ	0,97
Асфальтъ	1,65
Креозотное масло	1,15
Пиридиновые основанія изъ буроугольнаго дегтя, кипящія до 200°	0,025
Продукты изъ нефти	%
Нефтяной коксъ изъ Vietzer Öl	0,74
Нефтяной коксъ изъ Пехельбронской нефти . . .	1,24
Газовое масло изъ Wietzer Erdöl	0,35

(Опредѣленіе содержанія сѣры см. стр. 55 и слѣд.).

VII. Параффиновые массы, чешуйки и готовый парафинъ изъ буроугольнаго дегтя.

а) Определеніе парафина. Для приблизительнаго определенія сырая параффиновая масса охлаждается до 2—3° и прессуется между фильтровальной бумагой или холстомъ. Точка плавленія опредѣляется у отпрессованнаго и взвѣшеннаго парафина.

Точное определеніе парафина въ этихъ массахъ производится также какъ и въ параффиновыхъ чешуйкахъ по стр. 26.

Чешуйки изъ мягкаго парафина изъ буроугольнаго дегтя, содержащія не менѣе 14% масла, по Эйзенлору (см. выше) изслѣдуются на содержаніе парафина слѣдующимъ образомъ:

0,5 гр. вещества растворяютъ въ 100 куб. см. абсол. алкоголя; послѣ добавленія 25 куб. см. воды вся масса охлаждается отъ—18° до—20°. Парафинъ фильтруется посредствомъ фильтровальнаго прибора, описаннаго на

стр. 27, съ примѣненіемъ высасывающаго насоса; затѣмъ онъ промывается охлажденнымъ до—18° алкогелемъ въ 80° Тр. до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не перестанетъ мутнѣть отъ прибавки воды. Параффинъ высушивается въ вакуумъ-эксикаторѣ при 35—40° до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ уменьшаться въ вѣсѣ, что наступаетъ черезъ 6—8 часовъ, послѣ чего окончательно взвѣшивается.

По Шейтгауеру способъ Залозецкаго (см. выше) оказался пригоднымъ для опредѣленія параффина въ чешуйкахъ въ томъ случаѣ, когда эти послѣднія растворены въ 15—20 кратной смѣси амилового и этилового алкогелей.

Другія изслѣдованія параффиновыхъ чешуекъ и готовыхъ парафиновъ см. на стр. 283 и подъ заголовкомъ „матеріалъ для свѣчей“.

б) Точка плавленія и затвердѣванія. 1. Опредѣленіе точки плавленія въ капиллярныхъ трубочкахъ предпочитается нѣкоторыми заводами передъ другими способами потому, что онъ даетъ возможность наблюдать не только конечный пунктъ плавленія, но также и начало плавленія, что бываетъ важнѣе для технического сужденія о параффинѣ.

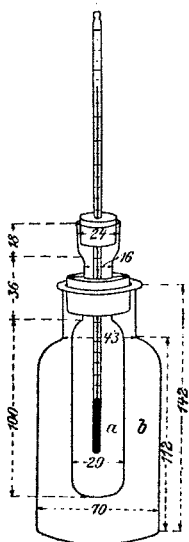
2. Извѣстный способъ Halle непрактиченъ и трудно исполнимъ. За начало отвердѣванія въ этомъ способѣ признается образованіе сѣтки въ жидкой каплѣ изъ параффина, плавающей на горячей постепенно охлаждающейся поверхности воды.

Предписаніе, выработанное „Союзомъ для промышленности въ Галле на Заалѣ“, гласитъ слѣдующее: „Небольшой наполненный водою химическій стаканчикъ, примѣрно 7 см. высотой и 4 см. въ діаметрѣ, нагрѣваютъ до 70°; на поверхность воды бросаютъ небольшой кусочекъ параффина такой величины, чтобы онъ при плаваніи образовалъ круглый глазокъ не больше 6 м.м. діаметромъ. Когда кусочекъ параффина расплавится, тогда погружаютъ въ воду нормальный термометръ настолько глубоко, чтобы весь его сосудъ со ртутью былъ совершенно покрытъ водою. Въ тотъ моментъ, когда на параффиновомъ глазкѣ образуется кожица (пленка), производятъ отсчетъ температуры затвердѣванія. Во время опыта стаканчикъ защищается отъ сквозного вѣтра стеклянными пластинками; равнымъ образомъ при производствѣ отсчета дыханіе не должно охлаждать поверхность глазка“.

Производя этотъ опытъ, слѣдуетъ работать при одинаковой температурѣ въ лабораторіи, а стаканчикъ не наполнять водою выше половины, такъ какъ иначе увеличивается воздушное охлажденіе и точка затвердѣванія получается слишкомъ высокой. При смѣшанныхъ параффинахъ (мягкихъ и твердыхъ, легко и тугоплавкихъ) очень возможны ошибочныя наблюденія. Кромѣ того температура воды не должна быть значительно выше температуры параффиноваго глазка, такъ какъ иначе этотъ послѣдній черезъ чуръ распространяется по поверхности воды и точка затвердѣванія оказывается значительно

ниже; при одинаковости температуры парафинъ имѣеть верху выпуклую поверхность и точка затвердѣванія выше.

3. Аппаратъ Жукова. (Chem. Ztg. 1901, 25, № 95), фиг. 78. Въ этомъ аппаратѣ точкой затвердѣванія считается та температура, при которой во время охлажденія расплавленнаго парафина ртуть термометра явственно остается въ теченіе продолжительнаго времени неподвижной; или же точкой затвердѣванія признается наивысшая температура, до которой ртуть термометра поднимается само собою послѣ нѣкотораго стоянія на одной точкѣ безъ внѣшняго доступа теплоты.



Фиг. 78.

до тѣхъ поръ, пока содержимое въ немъ не сдѣлается явственно мутнымъ и непрозрачнымъ. Затѣмъ уже наблюдаютъ безъ встряхиванія на какой точкѣ термометръ останавливается, или же до какой высшей точкѣ онъ подымается послѣ нѣкоторой остановки.

3. Опредѣленіе точки затвердѣванія на вращающемся вокругъ своей оси термометрѣ (такъ назыв. галиційскій методъ); по Грефе этотъ способъ примѣняется въ саксонско-тюрингенской промышленности. Нѣсколько граммовъ парафина расплавляютъ въ фарфоровой чашкѣ, въ расплавленную массу погружаютъ термометръ съ круглымъ шарикомъ и оставляютъ до тѣхъ поръ, пока вначалѣ потускнѣвшій шарикъ, не сдѣлается опять блестящимъ. Затѣмъ термометръ перемѣщаютъ для защиты отъ теченій воздуха въ эрленмейеровскую колбу и медленно вращаютъ въ наклонномъ положеніи около его оси, пока висящая на шарикѣ капля не затвердѣетъ и вращается вмѣстѣ съ нимъ. Повторные опыты согласуются между собой на 0,5°.

Результаты, полученные по способу Жукова, даютъ при

повторныхъ опытахъ разницы, не превышающія немногихъ десятыхъ долей градуса и согласуются гораздо лучше между собою, чѣмъ тѣ числа, которыя получены по методу Halle. Числа, получаемыя со вращающимся термометромъ, на $0,5-1^{\circ}$ выше тѣхъ, которыя даетъ способъ Жукова. У лучшихъ параффиновыхъ свѣчей начало и конецъ плавленія въ капиллярной трубкѣ отличаются не больше какъ на $2-4^{\circ}$; начало плавленія лежитъ выше 50° , конецъ между 53 и 55° . Числа, найденныя по методу Галле, бываютъ обыкновенно ниже, чѣмъ конечные пункты плавленія въ капиллярныхъ трубкахъ, и въ большинствѣ случаевъ равны числамъ, опредѣленнымъ по Жукову.

Грефе показалъ, что въ смѣсяхъ монтанъ воска или твердаго парафина съ менѣе цѣннымъ мягкимъ парафиномъ, характеръ входящаго въ составъ смѣси матеріала можетъ быть вѣрно указанъ только однимъ способомъ Жукова, который включаетъ въ себѣ наблюденіе и теплоты затвердѣванія.

Въ новѣйшее время для повышенія точки плавленія свѣчного парафина предложены анилиды высшихъ жирныхъ кислотъ, ретены и т. п.; эти вещества, при оптическихъ методахъ опредѣленія точки затвердѣванія (б. 1 и 2), замѣтно повышаютъ его тѣмъ, что они выкристаллизовываются при болѣе высокой температурѣ, при которой парафинъ остается еще вполнѣ расплавленнымъ.

5. Для опредѣленія точки каплепаденія, которую по предписанію правительства необходимо устанавливать по Финкенеру для различенія въ налоговомъ отношеніи между парафиномъ и церезиномъ, пригоденъ аппаратъ Уббелоде (см. стр. 203).

в) **Опредѣленіе канифоли** производится какъ при церезинѣ кипяченіемъ съ 70 проц. алкоголемъ (см. стр. 257).

г) **Опредѣленіе другихъ примѣсей и загрязненій** производится также, какъ это описано подъ заголовкомъ „минеральныя смазочныя масла“.

Для готовыхъ параффиновыхъ свѣчей примѣняется еще слѣдующее испытаніе:

д) **Содержаніе мягкаго и твердаго парафина** производится по стр. 26.

VIII. Свѣчи параффиновыя и изъ композиціи.

а) **Опредѣленіе понятій.** Всѣ параффиновыя свѣчи содер-

жать въ себѣ по меньшей мѣрѣ 1—2⁰/₀ стеарина, который прибавляется съ цѣлью облегченія выниманія отлитыхъ свѣчей изъ формъ. Свѣчами изъ композиціи называются такія, которыя состоятъ изъ переменныхъ количествъ парафина и значительныхъ количествъ стеарина (обыкновенно ¹/₃ стеарина). Большая прибавка стеарина влечетъ за собой потерю прозрачности, свойственную парафиновымъ свѣчамъ, и кромѣ того свѣчи дѣлаются болѣе похожими на болѣе цѣнные стеариновые свѣчи. Прибавка стеарина при изготовленіи свѣчей постоянно контролируется, чтобы она колебалась въ допустимыхъ границахъ. Нижняя граница обусловлена прозрачностью смѣси, начинающейся при незначительномъ добавленіи стеарина, а верхняя зависитъ отъ разницы цѣнъ на парафинъ и стеаринъ. По Креу'ю въ свѣчахъ изъ композиціи содержаніе стеарина въ верхней части композиціонной свѣчи отличается отъ нижней на 2—3⁰/₀. Эта разница по Грефе (Braunkohle 3,109) зависитъ отъ неравномѣрности температуры той воды для охлажденія, которая служитъ для приведенія отлитыхъ свѣчей въ твердое состояніе.

Для изготовленія композиціонныхъ свѣчей обыкновенно примѣняютъ не слишкомъ высокоплавящійся парафинъ, а такой, точка плавленія котораго близка къ 50⁰. Прибавленіе значительно ниже 49⁰ плавящагося парафина считается ухудшеніемъ качества. Согласно закону Raoult'a точка плавленія смѣсей стеарина и парафина лежитъ ниже вычисленной средней величины точки плавленія. По Грефе (Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie) точку плавленія парафинной смѣси возможно вычислить по слѣдующей формулѣ:

$$\frac{f \cdot a + f' \cdot b}{a + b}$$

въ которой f и f' представляютъ точки плавленія отдѣльныхъ сортовъ, a и b примѣненные ихъ количества.

б) Алкогольные свѣчи. Въ послѣдніе года въ продажѣ появились парафиновые свѣчи, у которыхъ внѣшній обликъ бѣлой стеариновой свѣчи былъ достигнутъ прибавкой алкоголя и значительно меньшимъ, чѣмъ обыкновенно, содержаніемъ стеарина. Вслѣдствіе улетучиванія алкоголя свѣчи постепенно становятся прозрачнѣе.

Для опредѣленія количества улетучивающихся примѣсей поступаютъ по Грефе (Laboratoriumsbuch S. 110) слѣдующимъ образомъ: расплавляютъ 5—10 гр. матеріала въ стаканчикѣ, предварительно взвѣшенномъ, и черезъ расплавленную массу продуваютъ не слишкомъ быстро въ теченіе пяти минутъ струю сухого воздуха. Разность въ вѣсѣ даетъ количество летучихъ веществъ.

в) Химическое испытаніе. Опредѣленіе содержанія стеариновой кислоты (включая пальмитиновую кислоту), представляющей болѣе цѣнный матеріалъ, производится титрованіемъ ея въ эфирно-алкогольномъ растворѣ посредствомъ $\frac{1}{10}$ N алкольной щелочи. Содержаніе олеиновой кислоты, а также изоолеиновой (іодное число 90,1), находится помощью опредѣленія іоднаго числа (см. отдѣлъ „жиры, масла и воски“). Іодное число въ 4,5 соответствовало-бы 5% олеиновой или изоолеиновой кислоты. Чѣмъ меньше найдено олеиновой кислоты, тѣмъ лучше—*ceiŕis paribus*—и матеріалъ.

Чтобы свѣчамъ изъ мягкаго параффина придать большую прочность, къ нему прибавляютъ иногда монтанъ воскъ (D. R. P. 101,873 und 116,453), анилидъ стеариновой кислоты и близкія къ нему амидныя соединенія кислоты (D. R. P. 136,274 und 156,917; Chem-Ztg. 1902, S. 1242), а также воскъ карнаубскій (Seifensiederztg. 1906, S. 1020).

Прибавка этихъ веществъ производитъ лишь кажущееся повышеніе точки затвердѣванія, такъ какъ они выкристаллизовываются изъ расплавленнаго параффина.

Присутствіе азота въ этихъ соединеніяхъ доказывается ихъ переводомъ въ берлинскую лазурь (плавленіе пробы съ натріемъ и т. д.).

Обогащенія добавочныхъ веществъ въ параффинѣ можно достигнуть слѣдующимъ образомъ: массу нагрѣваютъ на 5—10° кажущейся точки плавленія, отпрессовываютъ между теплыми салфетками и пластинами и обрабатываютъ скобленный остатокъ холоднымъ бензоломъ, въ которомъ параффинъ растворяется легко, а анилидъ стеариновой кислоты, монтанъ воскъ и воскъ карнаубскій (Garnauba) растворяются трудно. По изслѣдованіямъ Грефе (Laboratoriumsbuch S. 88) оба послѣдніе должны быть идентифицированы опредѣленіемъ ихъ чиселъ обмыливанія и іоднаго. Названный авторъ нашелъ численныя величины, сопоставленныя въ таблицѣ 46.

Т а б л и ц а 46.

	Молтанъ воскъ			Воскъ карнауба	
	Проба I	Проба II	Проба III	Проба I	Проба II
Кислотное число	101,6	71,0	42,4	13,78	10,60
Число обмыливанія . . .	101,6	73,8	62,0	75,38	80,60
Эфирное число (Ätherzahl)	—	2,8	19,6	61,60	70,00

г) Проба на сгибаніе. Эта проба характеризуетъ стремленіе свѣчей сгибаться, что зависитъ отъ содержанія въ нихъ мягкаго парафина:

Свѣчи-длиной въ 22 см., толщиной вверху 16 мм., а внизу 18 мм., вставляются горизонтально ихъ верхними концами въ круглыя отверстія вертикально установленной доски и испытываются на сгибаніе подъ влияніемъ ихъ собственного вѣса.

Выдающіяся части свѣчей устанавливаются длиной въ 21 см. Послѣ часового стоянія при 22° перегибаніе свѣчей опредѣляется въ миллиметрахъ. Чѣмъ больше оказывается это сгибаніе въ теченіе часа тѣмъ хуже, *ceteris paribus*, матеріаль, изъ котораго онѣ сдѣланы.

При изслѣдованіи иначе сформированныхъ свѣчей необходимо ихъ матеріаль перевести въ форму, указанную для пробы на сгибаніе. Для этой цѣли подогрѣваютъ металлическую форму, свѣчная масса нагрѣвается нѣсколько выше точки затвердѣванія и въ расплавленномъ видѣ наливается въ форму, которая ставится для охлажденія въ воду комнатной температуры, гдѣ масса и затвердѣваетъ.

Пробу на сгибаніе слѣдуетъ производить только съ такими свѣчами, которыя были вынуты изъ формы не менѣе шести часовъ до опыта и при томъ находились по меньшей мѣрѣ 3 часа въ томъ помѣщеніи, гдѣ должна происходить проба на сгибаніе.

С. Продукты сухой перегонки битуминознаго сланца.

1. Сланцевый деготь.

Подвергающійся теперь въ Шотландіи сухой перегонкѣ сланецъ даетъ только 8--14% дегтя, между тѣмъ какъ прежде переработавшійся тамъ богхэдскій уголь давалъ дегтя до 35%. Битуминозный сланецъ въ Месселѣ даетъ 6—10%

дегтя. Испытаніе на выходъ продуктовъ производится какъ и при углѣ.

	Шотландскій сланцевый деготь	Мессельскій сланцевый деготь
Нафта (бензинъ)	4 ⁰ / ₀	4 ⁰ / ₀
Масляный дистиллатъ. . .	48 ⁰ / ₀	50—55 ⁰ / ₀
Сырой парафинъ	12 ⁰ / ₀	12—15 ⁰ / ₀
Коксъ, газъ и потеря . . .	35 ⁰ / ₀	33 ⁰ / ₀

Въ большомъ размѣрѣ сухая перегонка производится въ непрерывно-дѣйствующихъ стоячихъ реторныхъ печахъ системы Henderson и Young—Veilby при помощи перегрѣтаго водяного пара. Газы, выдѣляющіеся при сухой перегонкѣ сланца (вмѣстѣ съ тощимъ сланцемъ и съ откоксованнымъ сланцемъ) сжигаются подъ ретортами и кромѣ того служатъ для освѣщенія рабочихъ помѣщеній или для приведенія въ дѣйствіе моторовъ. Получаемая при производствѣ вода содержитъ около 0,6⁰/₀ амміака и соотвѣтственно этому перерабатывается на сѣрноамміачную соль. Воды, получаемыя при переработкѣ мессельскаго сланца, даютъ еще и пирокатехинъ.

Сланцевый деготь (уд. вѣсъ 0,850—0,900, точка плавленія очень колеблющаяся) перегоняется изъ такихъ-же или подобныхъ кубовъ, какъ и буроугольный деготь; эта перегонка производится безъ предварительной химической очистки; въ Месселѣ перегонка ведется исключительно въ вакуумѣ. Примѣненіе къ переработкѣ сланцеваго дегтя водянаго пара не вредитъ перегонкѣ. При этомъ масляные погоны получаютъ примѣрно такіе-же, какъ изъ буроугольнаго дегтя; они испытываются и перерабатываются соотвѣтствующимъ-же образомъ. Кристаллизациа парафина производится въ Месселѣ при постоянномъ движеніи. Для кристаллизации всюду примѣняется искусственное охлажденіе посредствомъ холодильныхъ машинъ.

II. Ихтіоль.

а) Объясненіе понятія. Подъ названіемъ „Ихтіоль“ подразумеваютъ вообще растворимое въ водѣ масло, которое получается путемъ сухой перегонки битуминознаго сланца изъ Seefelder (Тироль); это сырое, богатое сѣрой, масло сульфурится и затѣмъ нейтрализуется амміакомъ или содой; оно выпускается въ продажу подъ названіемъ ammonium sulfoichthyolicum

и т. п. Ихтиоль применяется для разнообразных терапевтических цѣлей, напр. какъ средство противъ ревматизма, нажной экземы, воспаленій и т. д. Шрѳтеръ, взявшій патентъ на приготовленіе ихтиола въ 1883 г., выбралъ это имя потому, что на кускахъ сланца, изъ котораго путемъ перегонки получается сырое масло, находятся отпечатки рыбъ ($\iota\chi\theta\upsilon\varsigma$ = рыба, $oleum$ = масло).

б) Качества сырого масла. Сырое масло, служащее для изготовленія ихтиола, бурожелтаго цвѣта, прозрачно, уд. вѣсъ его равенъ 0,865 и кипитъ между 100 и 255°. Различныя фракціи пахнутъ меркаптанами, но также и керосиноподобно. Слабыя кислоты извлекаютъ изъ масла небольшія количества азотъ—содержащихъ основаній, пахнущихъ подобно маслу Dippel'я. Пары окрашиваютъ концентр. H_2SO_4 въ синій до фіолетоваго цвѣтъ.

Элементарный анализъ: 77,25—77,94% С, 10,5% Н, 10,7% S и 1,1% N. Алкогольное кали и амальгама натрія не извлекаютъ изъ масла сѣры (Baumann und Schotten durch Pharm. Zentralh. 1883, 447). По Шрѳтеру сырое масло содержитъ только 2,5% сѣры. Количество этой послѣдней увеличивается до 10% только путемъ сульфурованія (Pharm. Zentralh. 1883, 113). Отсюда, повидимому слѣдуетъ, что Бауманнъ и Шоттенъ, которыхъ данныя приведены выше, изслѣдовали другое масло, чѣмъ Шрѳтеръ.

в) Свойства ихтиола. Ихтиоль, растворяясь въ водѣ, даетъ прозрачный растворъ коричневаго цвѣта, обладающій флуоресценціей; сильныя кислоты осаждаютъ изъ раствора смолу, которая представляетъ собой несодержащую азота органическую кислоту, растворимую въ водѣ и осаждаемую опять изъ раствора минеральными кислотами. (Бросается въ глаза подобіе отношеній ихтиола и ализариноваго масла, см. стр. 56). По Бауманну и Шоттену ихтиоль не содержитъ азота. Очевидно, что эти авторы изслѣдовали только *patrium sulfoichthyolicum*, такъ какъ они устанавливаютъ для него и формулу $C_{28}H_{36}Na_2S_3O_6$. Сѣры они нашли поэтому 15,73%. Повидимому сѣра находится въ этомъ соединеніи частью въ видѣ сульфогруппы, а частью находится непосредственно въ соединеніи съ углеродомъ, подобно сѣрѣ въ меркаптанѣ или въ органическихъ сульфидахъ. Такъ какъ сульфокислоты, какъ таковыя, не оказываютъ вліянія на животный организмъ, то терапевтическое при-

мѣненіе ихтіола можетъ быть приписано сѣрѣ, связанной съ углеродомъ, между тѣмъ какъ присутствие сульфогруппъ обуславливаетъ растворимость и способность препарата всасываться.

d) Испытаніе ихтіола. По постановленіямъ германской коммисіи фармакологовъ 1886 г. ихтіоль долженъ растворяться прозрачно въ водѣ или въ смѣси изъ равныхъ частей алкоголя и эфира. По даннымъ Lüdy въ ихтіолѣ въ числѣ загрязненій находятъ сѣрноамміачную соль и небольшое количество масла (Pharm. Zentralh. 1903,797).

Д. Торфяной деготь.

I. Технологія.

Въ этомъ производствѣ существенно достигнуть дешеваго и независимаго отъ погоды способа удаленія до 90% содержанія воды въ торфѣ съ соотвѣтствующимъ уменьшеніемъ его объема. Для достиженія этой цѣли оказалась лучше всего пригодной и наиболѣе выгодной сухая перегонка, при которой уходящіе топочные газы одновременно высушиваютъ предварительно и торфѣ. Другіе патенты, касающіеся высушиванія торфа, большей частью слишкомъ сложны и не достигаютъ достаточнаго уменьшенія объема торфа.

При сухой перегонкѣ торфѣ или вполнѣ обращается въ коксъ, который въ этомъ случаѣ употребляется вмѣсто древеснаго угля въ металлургіи,—или же торфѣ коксуется до половины и тогда получается хорошій уголь для нагрѣва. Въ результатѣ сухой перегонки получаютъ 4 или 2% дегтя, 40 или 36% воды, 21 или 12% газовъ.

Торфяной деготь, подобно буроугольному дегтю, перерабатывается соотвѣтственно на фотогенъ, соларовое масло, газовое масло, парафинъ и на креозоты.

II. Анализъ.

a) Для опытной сухой перегонки въ лабораторіи берутъ хорошую среднюю пробу примѣрно въ 0,5 клгр. и помѣщаютъ ее для перегонки въ желѣзную реторту. Содержаніе золы не должно превышать 6—8%. Семьдесятъ процентовъ отъ полученнаго

дегтя, какъ и при буромъ углѣ, принимается за выходъ въ большемъ производствѣ.

Соотвѣтственно тому мѣсту въ природѣ, которое занимаетъ торфъ между деревомъ и углемъ, и вода, получаемая при сухой перегонкѣ торфа, содержитъ въ себѣ главнымъ образомъ амміакъ, метиловый спиртъ и древесный уксусъ.

в) Анализъ воды, получаемой при сухой перегонкѣ торфа. Амміакъ получается перегонкой воды съ Na OH и поглощеніемъ $\frac{1}{2}$ N. H₂ SO₄ и вычисляется въ видѣ сѣрно-амміачной соли (1 куб. см. $\frac{1}{2}$ N. кислоты=0,033 гр. сѣрно-амміачной соли). Уксусная кислота отгоняется водянымъ паромъ послѣ подкисленія фосфорной кислотой (1 куб. см. $\frac{1}{1}$ N. щелочи=0,079 гр. уксусно-кальціевой соли). Опредѣленіе метилового алкоголя производится, послѣ многократной ректификаціи, посредствомъ колоннаго аппарата въ видѣ іодистаго метила. (Предписаніе англ. правительства; ср. Klar, Holzverkohlung, 1904, 223).

По качественному составу составъ дегтя изъ сланца и торфа очень сходенъ съ дегтемъ изъ бураго угля, но количественно сильно отъ нихъ отличается.

Торфяной деготь въ среднемъ даетъ: легкаго погона и солароваго масла 10—20⁰/₀, средняго масла 10—20⁰/₀, парафина 1—4 (6)⁰/₀, креозота 30—40⁰/₀, кокса и потери 20—30⁰/₀.

Е. Древесный деготь и древесная смола.

Качества этихъ дегтей на стр. 234 и слѣд. описаны настолько подробно, насколько это имѣетъ значеніе для изслѣдованія этихъ веществъ.

Пятая глава.

Обмыливаемые жиры и воски.

А. Растительные и животные жиры и масла.

І. Технологія.

Невысыхающіе растительные и животные жиры служатъ маслами, употребляемыми въ пищу (оливковое масло, подсолнечное, маковое, орѣховое, сало и т. п.); невысыхающіе животные жиры примѣняются также и какъ смазочныя масла и т. п., какъ масла для сдобриванія кожи (напр. ворвань). Высыхающія масла служатъ основаніемъ для изготовленія лаковъ, красокъ для живописи и малярнаго дѣла, а также и для защиты отъ ржавчины. Во главѣ этихъ маселъ стоитъ льняное, а для красокъ употребляются также подсолнечное и маковое. Къ числу очень цѣнныхъ высыхающихъ маселъ принадлежитъ китайское масло, добываемое изъ сѣмянъ *Aleurites cordata*.

Для фальсификаціи растительныхъ смазочныхъ маселъ служатъ масла хлопчатникового, кунжутное и высыхающія масла, какъ напр. льняное, конопляное, орѣховое и подсолнечное.

Для смазки машинъ и вагоновъ служатъ менѣ цѣнныя животныя масла и легко высыхающія масла морскихъ животныхъ (ворвани); близкое къ нимъ по происхожденію спермацетовое масло, такъ назыв. жидкій воскъ (стр. ⁵⁷) есть невысыхающее, но очень жидкое хорошее смазочное масло.

Растительныя масла извлекаются изъ измельченныхъ сѣмянъ или плодовъ гидравлическимъ прессованіемъ или вытяжкой посредствомъ бензина, сѣроуглерода и т. д.; животныя масла получаютъ выплавленіемъ ихъ изъ жиръ содержащихъ частей тѣла съ помощью или безъ помощи пара, а также и путемъ растворенія въ бензинѣ и т. п.

Масла, полученные путем вытяжки, являются во многих случаях менее чистыми, чем полученные прессованием или выплавкой; это происходит оттого, что средства, служащая для вытяжки легко растворяют красящие и смолистые вещества. Так напр. жир, полученный из костей вытяжкой бензином, обыкновенно окрашен темнее, вследствие более высокого содержания в нем твердых глицеридов, известковых мыл и загрязнений, чем костяной жир, полученный из костей и копыт путем обработки их паром. Некоторые масла применяются прямо в сыром виде, только освобожденные отставанием от слизистых частей, однако употребляются и в рафинированном виде (напр. льняное масло). Другие масла, в особенности сурьпные, до их технического применения обязательно освобождаются от красящих и других не жироподобных веществ, растворенных в маслах, (смола, клейковина, пахнущие вещества и т. п.). Это достигается обыкновенно обработкой концентрированной серной кислотой, сливанием очищенного масла и отмывкой от серной кислоты. Если масла должны быть применены к смазке тонких машинных частей, то встречающиеся в сырых маслах свободные жирные кислоты должны быть удалены. Такие масла подвергаются обработке щелочными веществами (щелочами, растворами соды, взвешенной в воде жженой магнезией и т. д.); эти вещества должны быть затем удалены промывкой водой, оставлением, фильтрованием через мох и т. д.

Способность глицеридных жиров и масел „горкнуть“ в большинстве случаев соединена с разложением жира на свободную жирную кислоту и на продукты разложения глицерина. При этом разложении свободный глицерин не образуется никогда, он сейчас же разлагается дальше; особенно с этим в богатых жирными кислотами маслах, напр. в прогорком оливковом масле, никогда не встречается выделение глицерина, который, как известно, в масле не растворяется. Склонность к выделению жирных кислот особенно велика у пальмового масла, которое часто состоит только из свободных жирных кислот. Подобно тому как в сыменном жире уже отчасти расщепляется под влиянием воздействия энзимов, а по опытам Connstein'a, Hoyer'a и Wartenberg'a следует, что каждое жирное масло может быть почти совершенно расщеплено через клещевинное сымя в присутствии свободных растворимых в воде кислот, в виду этого допускают, что и в пальмовом масле и т. п. причиной легкого и быстрого расщепления жира являются известные влияния энзимов.

По A. Schmitt'у (Anal. Chem. 1898, 37, 301) между прочим установлено, что при прогорклости масел появляются альдегиды и кетоны, которые открываются в паровом дистиллате посредством солянокислого метафени-

лендіамина. По Jorissen'у коровье масло, оливковое масло и рыбій жиръ, подвергнутыя дѣйствию свѣта, развиваютъ перекись водорода (Chem. Ztg. 1898, 162). Ворвань, выставленная подъ дѣйствию свѣта, лишается своей характерной реакціи съ азотной кислотой уд. вѣса 1,50. Dietz нашель (Chem. Ztg. 1905, 29, 705), что прогорклые жиры содержатъ перекиси, которыя съ іодистымъ калиемъ и растворомъ крахмала даютъ синее и фіолетовое окрашиванія. По Amthor'у (Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, 38, 10) и Reimann'у (Zentralbl. f. Bakteriol. 1900, 6, № 5—7), которые признаютъ возбуждителями прогорклости микроорганизмы, прогорклый запахъ масла вызывается главнымъ образомъ сложными эфирами жирныхъ кислотъ съ низкимъ частичнымъ вѣсомъ и небольшими количествами летучихъ кислотъ. По Амтору слѣдуетъ, что микроорганизмы образуютъ изъ молочной кислоты масла алкоголь, который этерифицируется кислотами, образовавшимися изъ глицеридовъ.

То обстоятельство, что прогорклые жиры даютъ большія ацетильные числа, чѣмъ не прогорклые, можетъ быть объяснено присутствіемъ оксикислотъ, ангидридовъ, лактоновъ и летучихъ кислотъ (Маркуссонъ), такъ что для этого не требуется еще сомнительное присутствіе въ прогорклыхъ жирахъ моно и диглицеридовъ.

При очисткѣ жирныхъ маселъ концентрированной сѣрной кислотой можетъ случиться, что избытокъ кислоты при слишкомъ продолжительномъ воздѣйствіи, или при чрезчуръ возвышенной температурѣ, расщепить замѣтныя количества масла на свободную жирную кислоту, сульфожирную кислоту и глицеринъ. Хотя при послѣдующей промывкѣ водой сульфожирныя кислоты разлагаются на свободную сѣрную кислоту и жирныя кислоты и свободная минеральная кислота удаляется, но все таки значительная часть образовавшейся черезъ разложенія свободной жирной кислоты остается, на что указываетъ зачастую большая кислотность очищеннаго жирнаго масла, сравнительно съ сырымъ жирнымъ масломъ. Съ другой стороны бываетъ, что отдѣльныя тщательно очищенныя масла не содержатъ вовсе или очень немного кислоты, сравнительно съ сырыми маслами, содержащими всегда свободную жирную кислоту.

Сырыя сурѣпныя масла рѣдко содержатъ менѣе 0,7% и рѣдко болѣе 1,5% свободной жирной кислоты (въ особенности въ видѣ олеиновой кислоты). При недостаточно тщательно очищенныхъ жирныхъ кислотахъ содержаніе кислоты доходитъ до 6%; это содержаніе подымается у сырыхъ деревянныхъ маселъ, у сырого копытнаго жира и т. п., иногда до 28% (вычисленное какъ олеиновая кислота).

Къ числу жидкостей, служащихъ для очистки жирныхъ маселъ, но въ тоже время не ведущихъ къ образованію сво-

бодной жирной кислоты, принадлежатъ растворъ хлористаго цинка, калиевая или натріевая щелочи и растворъ амміака.

Пахучія вещества, насколько они происходятъ въ прогорклость маселъ изъ летучихъ жирныхъ кислотъ, удаляются обработкой натріевой и др. щелочами или водянымъ паромъ.

Для удаленія изъ ворвани запаха оказывается недѣйствительнымъ и это послѣднее средство, такъ что ея характерный запахъ до сихъ поръ еще могъ быть вполне удаленъ.

Отбѣливаніе маселъ производится либо окисляющими веществами (двухромовокислородъ кали съ сѣрной кислотой, бихроматъ и соляная кислота, перекись водорода, перманганатъ калия съ сѣрной кислотой и т. п.), или также (какъ напр. при костяныхъ маслахъ) только дѣйствіемъ воздуха и солнечнаго свѣта, или же путемъ обработки костянымъ углемъ, тонкимъ порошкомъ глины, или гидросиликатами алюминія и магнія (такъ назыв. земля Фуллера или флоридская земля). Въ новѣйшее время начали употреблять для отбѣлки маселъ пербораты, перкарбонаты и органическія перекиси.

Фуллерова земля примѣняется для отбѣлки сала, костяныхъ маселъ, хлопчатниковаго масла и т. п. Въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ для отбѣлки примѣняется также и сѣрнистая кислота или сѣрнисто-натровая соль, которыя разрушаютъ красящее вещество путемъ возстановленія.

Въ таблицѣ 47 объяснены особенности фабрикаціи главнѣйшихъ техническихъ растительныхъ маселъ.

II. Составъ и синтезъ жировъ.

а) Составъ жировъ (простые и сложные глицериды). Растительными и животными жирами называютъ тѣ сложные эфиры глицерина высшихъ насыщенныхъ и ненасыщенныхъ жирныхъ кислотъ, которые встрѣчаются въ сѣменахъ растений, въ мясѣ плодовъ и въ организмахъ животныхъ. Они представляютъ собой соединенія глицерина $C_3H_5(OH)_3$ съ олеиновой кислотой $C_{18}H_{34}O_2$, стеариновой $C_{18}H_{36}O_2$, пальмитиновой $C_{16}H_{32}O_2$, льняной $C_{18}H_{32}O_2$, линоленовой $C_{18}H_{30}O_2$ и т. д.; всѣ эти кислоты имѣютъ одно общее названіе „глицеридовъ“. Глицеринъ соединенъ въ жирахъ съ одноименной кислотой, такъ напр. въ тристеаринѣ $C_3H_5(C_{18}H_{36}O_2)_3$, триолеинѣ $C_3H_5(C_{18}H_{34}O_2)_3$ и т. д., или же со многими кислотами, наприм. въ

олеодистеаринъ $C_3H_5 (C_{18}H_{33}O_2) (C_{18}H_{35}O_2)_2$ въ маслѣ Мкани или въ олеопальмитостеаринѣ $C_3H_5 (C_{18}H_{33}O_2) (C_{18}H_{31}O_2) (C_{18}H_{35}O_2)$ какъ это встрѣчается въ свиномъ салѣ и т. п.

До недавняго времени на основаніи изслѣдованій Шеврёля (*Les corps gras d'origine animale*, Paris 1815—22, новое изданіе 1889) и др. принимали, что существенными составными частями жировъ являются исключительно прежденазванные триглицериды или смѣси этихъ глицеридовъ, у которыхъ, слѣдовательно, глицериновый остатокъ соединенъ съ тремя частями одной и той же жирной кислоты.

Въ старыхъ жирахъ случайно находятъ также и диглицериды, напр. Реймеръ и Вилль (*Ber.* 1886, 19, 3320) нашли въ старомъ рапсовомъ маслѣ діэруцинъ $C_2H_5 (C_{22}H_{41}O_2)_2 OH$; послѣдній выдѣлился, вѣроятно, когда масло прогоркло и съ выдѣленіемъ свободной эруковой кислоты. Маркуссонъ не могъ доказать въ прогорклыхъ жирахъ присутствіе низкихъ глицеридовъ (*Ber.* 1906, 39, 3466).

По J. Bell'у (ср. *Lewkowitsch*, *Analysis* 1895, 489) коровье масло содержитъ сложный глицеридъ, съ формулой $C_3H_5 (C_4H_7O_2) (C_{16}H_{31}O_2) (C_{18}H_{33}O_2)$ —олео-пальмито-бутиринъ, который былъ впоследствии изолированъ изъ коровьяго масла А. W. Blyth'омъ и Robertson'омъ (*Journ. of the Chem. Soc.* 1889, 162).

По Heise (*Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt* 1896, 540; 1897, 306 und. *Chem. Revue* 1889, 91) олеодистеаринъ представляетъ $C_3H_5 (C_{18}H_{35}O_2)_2 (C_{18}H_{33}O_2)$ главную составную часть масла Мкани, сѣмяннаго жира восточноафриканскаго сальнаго дерева *Stearodendron Stuhlmanni* Engl. и масла *Garcinia indica Chois*, такъ назыв. Кокумовое масло. Henriques и Künne (*Chem. Revue* 1899, 6, 45) изготовили изъ масла Мкани хлородное соединеніе этого глицерида.

Гольде и Штанге (*Ber.* 1901, 34, 2402) выдѣлили изъ оливковаго масла сложный глицеридъ общей формулы $C_3H_5 (C_{18}H_{33}O_2) (C_{17}H_{33}O_2)_2$. При дальнѣйшемъ изслѣдованіи находящаяся, повидимому, въ этомъ глицеридѣ гептадециловая кислота оказалась смѣсью пальмитиновой кислоты съ различными высокочастичными кислотами по меньшей мѣрѣ до арахиновой кислоты $C_{20}H_{40}O_2$. По новѣйшимъ изслѣдованіямъ Гольде, Уббелюде и Маркуссона (*Ber.* 1905, 38, 1247) гептадецилелевая кислота, найденная Жераромъ въ дурманномъ маслѣ, Нёрдлингеромъ—въ пальмовомъ маслѣ, а Крейсомъ и Гафнеромъ въ

свиномъ жирѣ, раздѣляютъ подобную-же участь, такъ что впервые предположенное Шеврёйлемъ въ человѣческомъ жирѣ существованіе природной маргаиновой кислоты должно быть пока отвергнуто. Поэтому можно также сомнѣваться и въ существованіи въ природныхъ жирахъ другихъ насыщенныхъ кислотъ съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода въ родѣ кислоты $C_{15}H_{30}O_2$ и т. д. Повидимому скорѣе можно допустить,

Т а б л и
Добываніе растительныхъ

Родъ масла	Оливковое масло (техническое масло имѣетъ названіе деревяннаго, пищевого (столовое) масло называется прованскимъ, ниццое масло и т. д.)	Сурьѣнное масло	Горчичное масло (черное и бѣлое горчичныя масла)
Исходный материалъ	Мясо или косточки плодовъ оливковаго дерева; масло, полученное изъ косточекъ называется ядрооливковымъ масломъ	Сѣмена рапса, колызы и вообще разновидностей семейства крестоцвѣтныхъ	Сѣмена черной и бѣлой горчицы
Процентное содержаніе масла въ сѣменахъ и т. д.	Мясо 56 Косточки 12	33—43	Черная горчица 15—25 Бѣлая горчица 25—35
Добываніе сырого масла, очистка и примѣненіе	<p>Плоды съ косточками, или безъ нихъ, раздавливаются. Эта масса (тѣсто) пресуется въ гидравлическомъ нагрѣваемомъ прессѣ; сперва она пресуется (съ нагрѣва, а затѣмъ съ нагрѣвомъ и съ повышеніемъ давленія).</p> <p>Столовыя (пищевыя) масла — прованское, Jungferöl — принадлежатъ къ числу чистѣйшихъ сортовъ и пресуются холоднымъ прессомъ; деревянныя масла отжимаются горячимъ прессомъ. Къ болѣе нечистымъ продуктамъ принадлежитъ масло, получаемое изъ отбросовъ прессованія, такъ наз. остатковья масла, получаемыя выгнкой сѣрнистымъ углеродомъ; черезъ обработку прессованныхъ маселъ теплой водой; получается Lavatöl; масла для горѣнія получаютъ горячей прессовкой и отстаиваніемъ.</p> <p>Турьян товыя масла — суть оливковыя масла, содержащія свободную олеиновую кислоту; эти масла получаютъ изъ маселъ первоначальнаго и послѣдующаго отжимовъ; эти масла даютъ съ углекислыми щелочами эмульсію (такъ назыв. масляныя протравы) и примѣняются въ красильномъ дѣлѣ при окраскѣ въ адрианополюскій цвѣтъ.</p>	<p>Главнымъ образомъ прессованіемъ. Остатки отъ прессованія (Rapskuchen) послѣ дву- или трехъ кратнаго прессованія содержатъ еще отъ 7,5 до 10,1% масла. Для очистки беретъ 1° сѣрной кислоты, 70% воды въ 50° и 1° жженой извести въ видѣ известковаго молока. Вмѣсто известковаго молока промывка производится престо водой.</p> <p>Примѣняется также фильтрація, обезцвѣчиваніе углемъ и т. д.</p> <p>Сырое сурьѣнное масло примѣняется главнымъ образомъ для смазки, а очищенное для освѣщенія.</p>	<p>Прессованіемъ или экстракціей. Остатки отъ прессованія перерабатываются для полученія эфирнаго горчичнаго масла; они смѣшиваются сперва съ теплой водой, затѣмъ послѣ долгаго стоянія перегоняются.</p> <p>Черное горчичное сѣмя даетъ аллиловое горчичное масло ($C_{11}H_{17}CNS$), а бѣлое горчичное сѣмя даетъ синильновое горчичное масло $C_{11}H_{15}OCNS$.</p> <p>Жирное масло примѣняется какъ смазочное, для фабрикаціи мыла или также и для освѣщенія.</p>

что жиры содержатъ въ себѣ только насыщенные кислоты съ четнымъ числомъ атомовъ углерода. Требуется также проверка и нахождение въ нѣкоторыхъ жирахъ ненасыщенныхъ кислотъ съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода.

Кромѣ того сложные глицериды были найдены Klimont'омъ (Ber. 1901, 34, 2636) Fritzweiler'омъ (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1901, 18, 371) въ маслѣ какао, Kreis и

ца 47

жирныхъ маселъ

Касторовое масло (клещевинное, рициновое)	Масло земляныхъ орѣховъ Арахидное	Хлопчатниковое масло	Кунжутное масло
Сѣмена клещевины Ricinus communis	Земляные орѣхи, плоды сем. мотыль- ковыхъ Arachis Hu- rogaea	Сѣмена хлопчатника Gossypium herbaceum	Сѣмена Sesamum orientale и indi- cum
50—60	Зерна 38—50 Стручки 4,4	20—25 сѣмена безъ кожуры до 40	47—56
<p>Въ большинствѣ случаевъ прессованіемъ, рѣдко экстракціей.</p> <p>Для прессованія сѣмена нагреваются до 80° Ц. Второе и третье прессованіе даютъ темныя малоцѣнные масла. Для экстрагирования надо примѣнить сѣрнистый углеродъ или алкоголь, а не бензинъ, такъ какъ въ немъ масло не растворяется.</p> <p>Для выдѣленія изъ масла растительнаго бѣлка и слизи его надо кипятить съ водой, дать отстояться и осветлить въ темнотѣ и безъ доступа воздуха, отбѣлить фильтрованіемъ черезъ костяной уголь.</p>	<p>Какъ у кунжутнаго масла; чистое холодно прессованное масло употребляется въ пищу; первосортное масло безцвѣтно, а второго сорта слегка желтовато. Запахъ и вкусъ арахиднаго масла какъ у лучшаго прованскаго, примѣняется также и для изготовленія маргарина</p>	<p>Сѣмена, освобожденные отъ хлопка и оболочки, измельчаются и послѣ подогрѣва прессуются. Сырое масло имѣетъ темный буро-красный цвѣтъ; оно очищается обыкновенно 10—25% растворомъ бѣлаго натра, при чемъ всѣ красящія и слизистыя вещества, вмѣстѣ съ образовавшимся жмыхомъ, въ видѣ такъ назыв. Soap-stock'a, выдѣляются внизъ. Дальнѣйшее освѣтленіе производится фудлеровой землей. Это масло примѣняется для фабрикаціи маргарина и искусственнаго шмальца.</p>	<p>Обыкновенно трехкратнымъ прессованіемъ; одинъ разъ на холоду и два раза съ подогрѣвомъ.</p> <p>Масло, прессованное на холоду, есть тонкое столовое масло.</p> <p>Масло отъ третьяго прессованія, а также полученное экстракціей, примѣняются для изготовленія мыла.</p> <p>Столовое масло употребляется какъ обязательная прибавка при изготовленія маргарина.</p>

Hafner'омъ въ свиномъ салѣ (Ber. 1903, 36, 2766), Hansen'омъ въ бараньемъ и говяжьимъ салѣ (Arch. f. Hyg. 1902, 42), Н. Okada въ японской ворвани (Chem. Ztg. 1908, Nr 99). Между тѣмъ результаты, найденные Klimont и Fritzweiler'омъ, заключаютъ въ себѣ противорѣчіе въ томъ, что Fritzweiler нашель въ маслѣ какао до 6% олеодистеарина, а Klimont не могъ доказать присутствія этого глицерида.

По Гольде (Веч. 1902, 35, 4307) присутствіе смѣшанныхъ, т. е. низко кипящихъ глицеридовъ, обуславливаетъ, не смотря на высокое содержаніе высококипящихъ кислотъ, сравнительно низкую температуру отвердѣванія жидкихъ жировъ (такъ напр. въ оливковомъ маслѣ, затвердѣвающимъ ниже 0°, было доказано присутствіе до 15% кислотъ пальмитиновой, стеариновой, арахиновой и др.).

Для триглицеридовъ въ особенности характерно существованіе такъ назыв. двойной точки плавленія, впервые наблюденной Heintz'омъ у стеарина. P. Duffy (Quart. Journ. of the Chem. Soc. 5, 197; Journ. f. prakt. Chem. 1852, 57, 335) видѣлъ въ этомъ явленіи слѣдствіе образованія различныхъ изомерныхъ модификацій.

Въ новѣйшее-же время Guht (Zeitschr. f. Biologie 1903. 44, N. F. 26, 109) принимаетъ, что глицериды сперва расплавленные, а затѣмъ опять затвердѣвшіе, находятся въ подобномъ-же состояніи, какъ напр. переохлажденная вода, или-же пересыщенной растворъ глауберовой соли. По Bömer'у (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrung.—und Genussmittel, 1907, 96) въ этомъ случаѣ дѣло касается физической изоморфіи, или диморфіи, въ родѣ того какъ существуетъ у сѣры и кремнезѣма. Такъ какъ глицериды, кристаллизованные изъ растворовъ, имѣютъ только одну точку плавленія, то въ этомъ случаѣ надо допустить существованіе устойчивой модификаціи; между тѣмъ какъ модификацію, полученную изъ расплавленной массы при быстромъ охлажденіи, надо разсматривать какъ неустойчивую, которая при такъ назыв. первой точкѣ плавленія переходитъ въ устойчивую. Подобное-же превращеніе происходитъ постепенно и при комнатной температурѣ.

Изъ бараньяго жира Bömer (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. und Genussmittel 1907, II, 90) выдѣлилъ дробной кристаллизацией, какъ ниболѣе нерастворимый глицеридъ, тристеаринъ съ точкой плавленія 72, между тѣмъ какъ W. Hansen, Н. Kreis и А. Hafner (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-und Genussmittel 1904, I, 641) признали за таковой пальмитодистеаринъ. А. Bömer (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-und Genussmittel 1909, 17, 353 bis 396) получилъ изъ бараньяго сала сложные глицериды такимъ образомъ, что образовывалъ многія фракціи изъ эфирнаго раствора сала пониженіемъ температуры или-же прибавкой алкоголя. Эти фракціи онъ опять подраздѣлялъ на подъ-фракціи; фракціи, со-

державшія глицериды съ одинаковой точкой плавленія, онъ соединялъ вмѣстѣ и обрабатывалъ подобнымъ-же образомъ. Глицериды, содержащія олеиновую кислоту, были удалены по Kreis и Hafner'у (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-und. Genussmittel 7, 641) посредствомъ перевода ихъ въ хлоро-іодистыя соединения, примѣняя для этого растворъ однохлористаго іода въ ледяномъ уксусѣ Wijs'a. Такимъ образомъ были получены: диглицериды (точки плавленія 57,5°, и 46,8°) и пальмитостеаринъ (точки плавленія 63,3°, и 51,6°).

в) Качества жирныхъ кислотъ, входящихъ въ составъ глицеридовъ, сопоставлены въ таблицѣ 48. По большей части жирныя кислоты связаны въ жирахъ до 92—95% съ глицериномъ.

с) Синтезъ жировъ. Жиры, т. е. моно, ди, три-стеаринъ, пальмитинъ и т. д., получаютъ нагрѣвая въ запаянныхъ трубкахъ свободныя жирныя кислоты съ соответствующими количествами глицерина до высокихъ температуръ, напр. 200—260° (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 1854, 41, 420; chimie organique, fondée sur la synthese. Paris 1900, vol. 11). Моно и диглицериды $C_3H_5(OH)_2(OR)$ или $C_3H_5OH(OR)_2$ получаютъ при нагрѣваніи солей жирныхъ кислотъ съ хлоргидриномъ (Krafft, Ber. 1903, 36, 4339 und Guth, Zeitschr. f. Biologie, 44, N. 26, I, 78). Моно и диглицериды, получаемые при послѣднихъ синтезахъ, преобразуются въ сложные триглицериды $C_3H_5OR.(OC_2H_3O)_2$ и въ $C_3H_5(OR)_2C_2H_3O$. По Бертело чистые триглицериды получаютъ нагрѣваніемъ моно—и диглицеридовъ съ соответствующими кислотами, или-же по Guth'у Partheil'ю и v. Velsen'у (Arch. d. Pharmacie 1900, 238, 267) нагрѣваніемъ трибромгидрина съ серебряными или натріевыми солями жирныхъ кислотъ. А. Grün получилъ диглицериды нагрѣваніемъ дисульфоглицерина $C_3H_5(OH)(OSO_3H)_2$ въ сѣрно-кисломъ растворѣ съ жирными кислотами (Ber. 1905, 38, 2284).

Сложные глицериды получаютъ также нагрѣваніемъ диглицеридовъ съ жирными кислотами; такъ напр. олеодистеаринъ получается нагрѣвая α -дистеаринъ съ олеиновой кислотой (Kreis und Hafner, Ber. 1903, 36, 2766).

Сложные глицериды получаютъ также путемъ нагрѣванія ангидридовъ кислотъ или хлоридовъ съ диглицеридами; нагрѣвая сложные эфиры жирныхъ кислотъ α -монохлоргидрина съ

солями калия или серебра получают тоже сложные глицериды (Ad. Grün und. P. Schacht, Ber. 1907, 40, 1778 ff., Ad. Grün und E. Theimer, Ber. 1907, 40, 1792 ff).

Встрѣчающіеся въ глицеридахъ кислоты.

(Искусственно-полученныя кислоты заключены въ скобки).

Т а б л и ц а 48.

Насыщенныя жирныя кислоты $C_n H_{2n} O_2$, встрѣчающіеся въ жирахъ.

Формула	Названіе	Частичный вѣсъ	Точка плавленія °Ц.	Кр. °Ц.	Главное нахожденіе	Плавл. сложн. этило- ваго эфира °Ц
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	60	Точка затверд. +17,5	118 при 760 мм.	Масло мака- сарь	—
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	80	-6,5	162,3 при 760 мм.	Коровье масло	—
$C_6H_{12}O_2$	Изобутилук- сусн. кислота	116	Точка затверд. < -18	199,7 при 732 мм.	Коровье масло	—
$C_6H_{12}O_2$	Капроновая кислота				Кокосовое масло	—
$C_8H_{16}O_2$	Каприловая кислота	144	+16,5	237 при 760 мм.	Тоже	—
$C_{10}H_{20}O_2$	Каприновая кислота	172	+31,4	270 при 760 мм.	Тоже	—
$C_{12}H_{24}O_2$	Лауриновая кислота	200	43,6	102 при 0 мм.	Лавровое масло Кокосовый жирь Спермацетов. масло	— 10°
$C_{14}H_{28}O_2$	Миристино- вая кислота	228	53,8	121-122 при 0 мм.	Мускатное масло Кокосовое масло	—
$C_{16}H_{32}O_2$	Пальмитино- вая кислота	256	62,6	139 при 0 мм.	Пальмовое масло Пчелиный воскъ Спермацетъ Японская ворвань	—
$C_{18}H_{36}O_2$	Стеариновая кислота	284	69,5	при 15 мм.—232 при 0 мм.—155	Сало	33,7
$C_{20}H_{40}O_2$	Арахидовая кислота	312	77	—	Земляной орѣхъ	50
$C_{22}H_{44}O_2$	Бехеновая кислота	340	82	—	Бехеновое масло	49
$C_{24}H_{48}O_2$	Лигноцерин. кислота	368	80,5	—	Масло зем- лян. орѣха	55
$C_{24}H_{48}O_2$	Карнаубовая кислота		72,5	—	Карнаубскій воскъ	—
$C_{26}H_{52}O_2$	Церотивовая кислота	296	77,8	—	Пчелиный воскъ	60
$C_{30}H_{60}O_2$	Мелиссинов. кислота	452	89	—	Тоже	73

Кислоты ряда олеиновой кислоты $C_n H_{2n-2} O_2$.

Формула	Название	Част. вѣсь	Точка плавления °Ц.	Кр. °Ц.	Главное нахождение
$C_9 H_{18} O_2$	Тиглиновая кислота	100	+64,5	198,5 при 760 мм.	Кроотовое масло
$C_{16} H_{30} O_2$	Физетолениновая кислота	254	+30	—	Спермацетъ тюленья ворвань
$C_{18} H_{34} O_2$	Олеиновая кислота	282	+14	153	Почти во всѣхъ растительныхъ маслахъ
	Элаидиновая кислота		+51	154 при 0 мм.	
	Изоолеиновая кислота		45	179	
$C_{22} H_{42} O_2$	Рапиновая кислота	338	—	—	Сурѣнное масло
	Эруковая кислота		34	281 при 30 мм.	Т о ж е
	(Брассидиновая кислота)		65	265 при 15 мм.	Горчичное масло

Кислоты ряда льняной кислоты $C_n H_{2n-4} O_2$.

$C_{18} H_{32} O_2$	Льняная кислота	280	< -18	—	Высыхающія масла
	Таририновая кислота		+50,5	—	Жиръ Ricamnia
	Олео-Маргаритиновая кислота		43 44 ¹⁾	—	Гурьюновое масло

Кислоты ряда линоленовой кислоты $C_n H_{2n-6} O_2$.

$C_{18} H_{30} O_2$	Линоленовая кислота	278	—	—	Льняное масло
	Изолиноленовая кислота		—	—	Льняное масло (?)

Кислоты ряда $C_n H_{2n-8} O_2$.

$C_{19} H_{28} O_2$	Клупанодонов. кислота	276	—	—	Японская ворвань изъ сардинь ²⁾ селедочный жиръ
---------------------	-----------------------	-----	---	---	--

Гидроксильированныя насыщенные кислоты $C_n H_{2n} O_3$

$C_{16} H_{32} O_3$	Ланоальмино-вая кислота	272	88	—	Шерстяной жиръ
$C_{13} H_{26} O_3$	Кокперитиновая кислота	480	93	—	Кошенильный воскъ

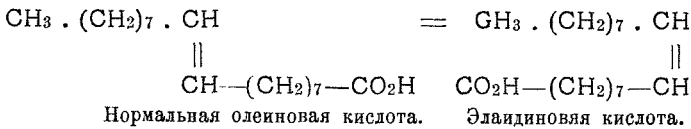
1) Камеката, J. chem. Soc. 1903, 1042.

2) М. Tsujimoto, J. of the Coll of Engineering, Tokyo Imperial University 1906, 1.

Формула	Название	Част. въсь	Точка плавления °Ц.	Кр. °Ц.	Главное нахождение
Гидроксидированныя кислоты ряда рицинолеиновой кислоты $C_n H_{2n-2} O_2$.					
$C_{18}H_{34}O_2$	Рицинолеиновая кислота	298	+ 5	—	Косторовое масло
	Рициноэлаидиновая кислота		53	—	
Гидроксидированныя насыщенные кислоты $C_n H_{2n} O_2$.					
$C_{18}H_{36}O_2$	Дюксистериновая кислота	316	142	—	Касторовое масло
Двуосновныя кислоты $C_n H_{2n} (COOH)_2$.					
$C_{22}H_{44}O_4$	Японская кислота	370	118	—	Японскій воскъ
Циклическія кислоты.					
$C_{18}H_{32}O_2$	Гаульмуговая кислота	280	68	248 при 20 мм.	Гаульмуговое масло (<i>Paracetogenus Kurzii</i>)

III. Преобразование составных частей жировъ съ цѣлью установленія ихъ строенія.

Воздѣйствіемъ азотистой кислоты жидкая олеиновая кислота превращается въ изомерную элаидиновую кислоту съ точкой плавленія и затвердѣванія 51^0 , а рицинолевая кислота при такой обработкѣ даетъ рициноэлаидиновую кислоту съ точкой плавленія 53^0 . Триолеинъ и рицинолеинъ испытываютъ соотвѣтствующія преобразованія, которыя основаны на перемѣщеніи въ пространствѣ атомовъ.

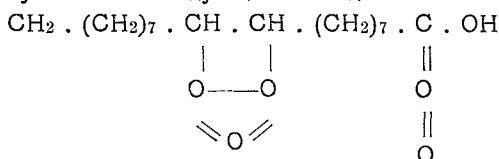


(Baruch, Ber. 1893, 27, 173).

На вышеупомянутой реакціи основано, выработанное главнымъ образомъ Финкеноромъ, испытаніе олеиновой кислоты и другихъ невысыхающихъ маселъ съ значительнымъ содержаніемъ олеина. Въ то время какъ высыхающія масла, главнымъ образомъ масла съ замѣтнымъ содержаніемъ льняной кислоты, остаются жидкими, невысыхающія же масла, содержащія въ преобладающемъ количествѣ триолеинъ, становятся твердыми при ихъ обработкѣ азотистой кислотой.

По Е. Molinari и Е. Soncini 1 частица олеиновой кислоты поглощаетъ при воздѣйствіи озона количественно три атома кислорода (1 частицу озона). Продуктъ присоединенія $C_{18}H_{34}O_5$ при нагреваніи превращается почти количественно въ 1 частицу н. каприловой кислоты и въ кетонокислоту $C_{10}H_{18}O_3$; въ виду этого надо допустить въ серединѣ формулы олеиновой кислоты существованіе двойной связи. Дальнѣйшимъ подтвержденіемъ этого служить распаденіе олеиновой кислоты при осторожномъ окисленіи на пеларгоновую кислоту $C_8H_{17}COOH$ и на азелаиновую кислоту $COOH(CH_2)_7COOH$. Подобно олеиновой кислотѣ льняная кислота присоединяетъ двѣ частицы озона (Societa chimica di Milano durch Chem. Ztg. 1905, 715).

Между тѣмъ Harries и Thieme (Ber. chem. Ges. 1905, 38, 1630 und 1906, 39, 3728) нашли, что олеиновая кислота при ея обработкѣ озономъ присоединяетъ четыре атома кислорода и образуетъ нижеслѣдующій озонидъ:



Этотъ озонидъ, присоединя къ себѣ 2 частицы воды, разлагается на 1 частицу норм. нонилалдегида и на 1 частицу полуалдегида азелаиновой кислоты съ одновременнымъ образованіемъ H_2O_2 .

Гаррисъ и Тиме изъ озонида съ 4 атомами кислорода, который они назвали озонидъ-перекись олеиновой кислоты, получили, промывкою водой и двууглекислымъ натріемъ, а затѣмъ высушиваніемъ полученнаго продукта эфиромъ, озонидъ такой же формулы, какъ было у Молинару и Зонцини.

При перегонкѣ жирныхъ кислотъ, служащихъ для изготовленія свѣчей, получается еще одинъ изомеръ олеиновой кислоты именно изоолеиновая кислота.

Въ такомъ же стереоизомерномъ отношеніи, въ какомъ находится элаидиновая кислота къ олеиновой кислотѣ, находится и брассидиновая кислота $C_{22}H_{42}O_2$ къ эруковой кислотѣ, при чемъ брассидиновая содержитъ четырьмя группами CH_2 больше, чѣмъ олеиновая.

Для характеристики кислотъ служатъ продукты окисленія, получаемые изъ олеиновой и др. кислотъ обработкой ихъ въ

щелочномъ растворѣ перманганатомъ калия (Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. (2) 34, 304 und 315).

Albitzky (Journ. f. prakt. Chem 61, 65 und Ber. 1900, 33, 2909) получилъ въ кислотѣ растворѣ, при окисленіи олеиновой и эруковой кислотъ хлорноватистой кислотой и ѣдкимъ кали или посредствомъ персульфата, двѣ окси-кислоты съ точками плавленія 99, 5 и 100°. Эти оксикислоты получались прежде изъ изъ элаидиновой или брассидиновой кислотъ ихъ окисленіемъ пермангантомъ калия въ щелочномъ растворѣ; окисленіемъ же элаидиновой и брассидиновой кислотъ въ кислотѣ растворѣ получались діоксикислоты съ точками плавленія 136,5 и 131—133, которыя прежде получались въ щелочномъ растворѣ изъ олеиновой и эруковой кислотъ.

Гольде и Маркусонъ (Ber. 1903, 36, 2657) получили въ почти нейтральномъ или слабо щелочномъ растворѣ изъ олеиновой кислоты кетооксистеариновую кислоту $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, которая переходитъ путемъ окисленія хромовой кислотой и ледяной уксусной кислотой въ стеарооксилевую кислоту $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO} \cdot \text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$.

Нормальная структура стеариновой кислоты была доказана Крафтомъ постепеннымъ переведеніемъ этой кислоты въ кислоты съ меньшимъ числомъ атомовъ углерода.

IV. Измѣненія составныхъ частей жировъ.

а) Отъ дѣйствія воздуха. Способность жировъ горкнуть была уже рассмотрѣна вкратцѣ на стр. 292. Олеиновая кислота, главная составная часть жидкихъ не высыхающихъ жировъ, измѣняется довольно значительно оставаясь на воздухѣ. Залковскій нашель въ сохранявшейся годами чистой олеиновой кислотѣ кристаллическую кислоту, плавившуюся при 48° (Festschrift zum Virchow-Jubiläum 1890, 19). На основаніи опредѣленія постоянныхъ: эфирнаго числа, іоднаго числа и т. д., хотя при этомъ отдѣльныя вещества и не были изолированы, Зенковскій (Zeitschr. f. physiol. Chem. 1898, 434) нашель въ вышеупомянутой долгохранившейся олеиновой кислотѣ присутствіе значительныхъ количествъ стеаролактона, оксистеариновой кислоты и всего только 32,1% олеиновой кислоты. Fahrion (Chem. Ztg. 1893, 434 und 1899, 770) приписываетъ пониженіе іоднаго числа олеиновой кислоты главнымъ образомъ полимеризаціи.

заци, хотя при этомъ имъ не были выдѣлены химически строго опредѣленные вещества.

Процессъ высыханія жировъ въ его подробностяхъ также мало выясненъ, какъ и ихъ прогорклость. Общими явлениями для обоихъ процессовъ надо признать увеличеніе количества окислительныхъ, повышающихъ ацетильное число, и наступленіе полимеризаций, которыя, вмѣстѣ съ окисленіемъ ненасыщенныхъ частей, влекутъ за собой сильное повышеніе удѣльныхъ вѣсовъ и вязкостей. У высыхающихъ маселъ характерныя для процесса высыханія измѣненія происходятъ, однако, не только съ глицеридами и кислотами съ ненасыщенной связью, являющимися главными составными частями невысыхающихъ маселъ (олеинъ, триэруцинъ и т. д.), но прежде всего распространяются на глицериды и кислоты съ двойной и тройной связью (льняная, линоленовая, клупанодоновая кислоты и т. д.). Черезъ процессъ высыханія этихъ послѣднихъ образуются окисленные, полимеризованные и обезвоженные ихъ дериваты, которые являются болѣе или менѣе твердыми соединеніями, нерастворимыми черезъ обмыливаніе алкогольными щелочами. Высыханіе маселъ можетъ быть повышено и ускорено черезъ прибавку къ нимъ сиккативовъ въ родѣ смолянокислаго или льнянокислаго марганца (такъ назыв. холодно-приготовленные сиккативы) или путемъ ихъ кипяченія съ борнокислымъ марганцемъ, окисью свинца и т. д. (такъ назыв. вареные сиккативы). Въ послѣднемъ случаѣ тоже образуются мыла тяжелыхъ металловъ съ ненасыщенными кислотами, которыя какъ предполагаютъ способствуютъ дѣйствию кислорода, связываютъ его подвижно и присоединяютъ его къ олеиновой кислотѣ. Вопросъ о полимеризованныхъ лакахъ разработанъ во многихъ патентахъ Кронштейна, въ Карлсруэ.

в) Физиологическія начала образованія и превращенія жировъ въ животномъ организмѣ. На основаніи систематическихъ опытовъ питанія животныхъ въ настоящее время единогласно признано, что въ тѣлѣ животныхъ главнымъ матеріаломъ для образованія жира является пища, состоящая изъ углеводовъ, между тѣмъ какъ питаніе бѣлковыми веществами не влечетъ за собой образованія жира. Считается доказаннымъ, что въ самомъ животномъ организмѣ жиры могутъ быть образованы изъ своихъ составныхъ частей путемъ синтеза черезъ посредство энзимовъ. Henriot (Lit. s. Inaugural Dissertation „Beiträge zur Syn-

these der Fette. Symmetrische Glyceride* von Paul Schacht) получилъ изъ масляной кислоты, глицерина и воды при 37° трибутиринъ подъ вліяніемъ энзима Serolipase, который дѣйствуетъ на жиры тоже и расщепляющимъ образомъ. Тѣхъ же результатовъ достигли Kastle и Loevenhart (Amer. Chem. Journ. **24**, 491, 1900); между тѣмъ какъ Doyen и Morel вообще сомнѣваются въ существованіи Serolipase (Compt. rend. **134**, 1254).

По мнѣнію Левенгарта (Amer. Journ. Physiolog. **6**, 331) въ животномъ организмѣ синтезъ жировъ достигается посредствомъ липазы (Lipase). Опыты Розенфельда (Allgem. med. Zentralblatt 1901, № 73), Мунка (Du Bois-Reymonds Archiv 1883, 273; Virchows Archiv, **95**. 407), Лебедева (Med. Zentralblatt 1882, № 8) и др., уже раньше показали, что образование жировъ изъ жирныхъ кислотъ и глицерина можетъ происходить въ животномъ организмѣ само собою. Самымъ яснымъ доказательствомъ этого представляетъ опытъ съ животнымъ, который былъ произведенъ Минковскимъ (Jahrb. f. Tierchemie **16**, 42); этотъ послѣдній кормилъ животное эруковой кислотой и нашелъ затѣмъ въ животномъ тѣлѣ эруцинъ, котораго тамъ обыкновенно не бываетъ. (Vgl. Paul Schacht, Inaugural Dissertation „Beiträge zur Synthese der Fette. Symmetrische Glyceride“. Zürich. S. 14).

Возрѣнія относительно впитыванія животнымъ организмомъ жировъ, воспринимаемыхъ съ пищей, расходятся между собой.

J. Munc k (Zentralbl. f. Physiol. **14**, 121 durch Chem. Zentralbl. 1900, II, 390) придерживается того мнѣнія, что жиры впитываются какъ таковые или же въ видѣ мыль. Въ противоположность этому E. Pflüger (Pflügers Arch. **82**, 303, 23/10), согласно съ мнѣніемъ большинства другихъ авторовъ, придерживается того мнѣнія, что жиры впитываются лишь послѣ предварительнаго расщепленія, такъ какъ въ кишкахъ не находили никогда жировыхъ эмульсій. V. Henriques и C. Hansen (Zentralbl. f. Physiol. **14**, 313) подтверждаютъ мнѣніе Пфлюгера, такъ какъ они установили при вскармливаніи смѣсью парафина и жира полное выдѣленіе парафина въ экскременты и въ тоже время совершенное впитываніе нейтральнаго жира. По Кенигу наиболѣе легко переваривающіеся жиры въ тоже время и легче всего впитываются. Люригъ изслѣдовалъ насколько зависитъ перевариваніе и впитываніе

жировъ отъ скорости, съ которой они обмыливаются. Примѣняя холодный способъ обмыливанія онъ не нашелъ замѣтной разницы въ скоростяхъ обмыливанія масла, маргарина, шмальца, хлопчатниковаго, кунжутнаго и т. п. масель. Если вышеупомянутое соотношеніе существуетъ, то поэтому не должна бы существовать разница въ перевариваніи названныхъ жировъ (Chem.—Ztg. 1900, 647).

V. Теорія обмыливанія.

Жиры и воски обмыливаются при кипяченіи съ водными щелочами; конечная реакція выражается, какъ извѣстно, слѣдующей формулой:

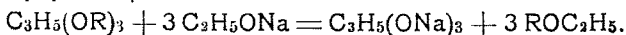


гдѣ R есть кислотный остатокъ, напр. $C_{16}H_{31}O$ (остатокъ пальмитиновой кислоты). На основаніи физико-химическихъ изслѣдованій, веденыхъ не прямымъ путемъ Гейтелемъ (Journ. f. prakt. Chem. 1897, 55, 417 und 429, und, 1898, 113) и фонъ-Креманномъ (Monatsschr. f. Chem. 1906, 607), процессъ обмыливанія происходитъ постепенно, т. е. съ промежуточнымъ образованіемъ ди и моноглицеридовъ, при чемъ напр. изъ трипальмитина $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ сперва образуется дипальмитинъ $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2OH$ и затѣмъ монопальмитинъ $(C_3H_5)(C_{16}H_{31}O_2)(OH)_2$. Это предположеніе было уже раньше высказано Alder Wright'омъ (Animal and vegetable fats and oils, London 1894). Гейтель допускаетъ, что и въ прогорклыхъ жирахъ существуютъ моно и диглицериды вслѣдствіе наступленія частичнаго обмыливанія, вызваннаго водой. Повидимому съ этимъ согласуется и нахожденіе диэруцина въ сурѣпномъ маслѣ (Reimer und Will, Ber. 1886, 3320). Слѣдую Штоману и Керлю (см. Muspratt 1891, (3), 650) диэруцинъ долженъ находиться только въ маслѣ, очищенномъ сѣрной кислотой, но не въ сыромъ. Однако Реймеръ (Ber. 1907, 40, 256) показалъ, что диэруцинъ находится какъ разъ въ сыромъ маслѣ, это допускаетъ и В. Норманнъ.

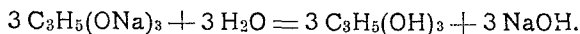
Левковичъ (Ber. 1900, 33, 89) исходитъ изъ того, что у тристеарина $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ и стеариновой кислоты ацетильное число равно 0, а числа Нейнер'а равны 95,73 и 100, между тѣмъ какъ ацетильное число моностеарина равно 254, а у дистеарина оно равно 84,2, кромѣ того моноацетилстеаринъ съ

формулой $C_3H_5(OC_2H_3O)(C_{18}H_{33}O_2)_2$ имѣеть число Нейнер'а равное 85,3, а у диацетилстеарина оно равно 64,2, и потому находятъ, что во многихъ имъ испытанныхъ, частью обмыленныхъ, пробахъ жировъ числа—ацетильныя, Нейнер'а и обмыливанія видимою соотвѣтствуютъ часто смыслу теоріи Гейтеля; однако вышеназванныя константы колеблются черезчуръ зигзагообразно для того, чтобы онѣ могли служить убѣдительнымъ доказательствомъ теоріи. Нельзя отрицать доказательной силы у противопоставляемыхъ этой теоріи опытовъ, которые были произведены Бальбіано (Ber. 1903, 36, 1571) и Henriques'омъ (см. ниже) надъ чистымъ трибензойномъ. Изъ опытовъ R. Fantos'a (Monatsschr. f. Chem. 25, 919-928) надъ жирами и чистыми глицеридами обмыливаніе, происходящее при употребленіи водныхъ щелочей, является процессомъ четырехмолекулярнымъ, т. е. совершается подъ непосредственнымъ воздѣйствіемъ 3 частицъ КОН и 1 частицы триглицерида, слѣдовательно въ духѣ Бальбіано. Постепенное обмыливаніе не могло быть доказано и Маркуссономъ (Ber. 1906, 39, 3466 und. Ber. 1907, 40. 2905), который повторилъ опыты Левковича въ нѣсколько измѣненомъ видѣ. Маркуссонъ скорѣе приписываетъ найденныя Левковичемъ высокія ацетильныя числа измѣненіямъ жирныхъ кислотъ (образованію ангидридовъ, поглощенію кислорода и т. п.). J. Kellner (Chem. Ztg. 1909, 453) полагаетъ, что имъ удостовѣренъ четырехмолекулярный процессъ обмыливанія въ открытомъ сосудѣ при воздѣйствіи воднаго щелочного раствора, а въ автоклавѣ наоборотъ образуются моно и диглицериды. Въ пользу принимаемаго Гейтелемъ ступенчатого обмыливанія говорятъ новыя физико-химическія изслѣдованія Креманна (Monatshefte f. Chem. 1906, 27, 607), при чемъ онъ признаетъ, что скоростъ обмыливанія глицеридовъ настолько велика, что врядъ ли возможно изолированіе моно и диглицеридовъ. Такимъ образомъ объясняются отрицательные результаты, полученные Бальбіано и Маркуссономъ.

Bouis (Compt. rend. 45, 35) и позднѣе Kossel и Obermüller (Zeitschr. f. physiol. Chem. 1891, 15, 321, 330) показали, что жиры вполне обмыливаются на холоду въ самое короткое время алкоголятомъ натрія въ эфирномъ растворѣ, при чемъ какъ промежуточные продукты образуются сложные этиловые эфиры жирныхъ кислотъ.

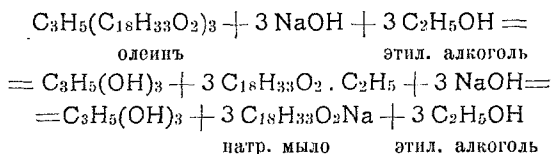


При дальнѣйшемъ воздѣйствіи воды, которая не вполне отсутствуетъ при реакціи, изъ $C_3H_5(ONa)_3$ образуется глицеринъ и NaOH, который и обмыливаетъ сложный этиловый эфиръ.



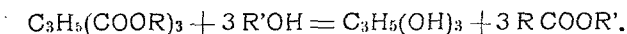
Согласно Н. Bull'ю (Chem. Ztg. 1900, **24**, 814 und 845) глицериды не могутъ быть обмылены однимъ алкогольатомъ натрія безъ присутствія воды. Не только обмыливаніе, но и растворимость солей въ эфирѣ облегчается отъ прибавленія воды. При обмыливаніи образуется глицератъ натрія и этиловый сложный эфиръ, изъ котрыхъ глицератъ въ сухомъ эфирѣ неразстворимъ. Авторъ полагаетъ, что послѣдняя реакція даетъ возможность опредѣлять въ жирахъ и глицеринъ; въ продажномъ глицеринѣ ему, однако, это не удалось.

По Henriques'у (Angew. Chem. 1898, **10**, 697) жиры, а также и большинство восковъ, вполне обмыливаются уже на холоду послѣ 10—12 часоваго стоянія съ алкогольной щелочью въ растворѣ въ нефтяномъ эфирѣ. При этомъ по нижеслѣдующей формулѣ образуются, какъ промежуточные продукты, этиловые сложные эфиры, изолированные авторомъ,



Отъ расщепленія жировъ путемъ обмыливанія слѣдуетъ отличать расщепленіе отъ гидролиза; это послѣднее можетъ явиться вслѣдствіе ихъ обработки минеральными кислотами, водянымъ паромъ подъ давленіемъ или черезъ вліяніе энзимовъ.

Алкогольное расщепленіе жировъ происходитъ по Haller'у (Compt. rend. 1906, **143**, 657) также при нагрѣваніи глицеридовъ съ абсолютнымъ алкоголемъ (лучше всего съ метиловымъ) содержащимъ 1—2% соляной кислоты.

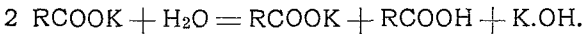


Образуются такимъ образомъ метиловые сложные эфиры жирныхъ кислотъ; алкогольизъ облегчается, если жиры предварительно растворить въ какомъ нибудь нейтральномъ растворителѣ въ родѣ бензина, четыреххлористаго углерода и т. п. При алкогольизѣ кокосоваго масла Haller и Joussonfrian (Compt. rend. 1906, **143**, 803) получили метиловые сложн. эфиры

капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой и т. д. кислотъ, которые могутъ быть отдѣлены другъ отъ друга дробной перегонкой. Трилауринъ и тримиристинъ преобладаютъ въ кокосовомъ маслѣ. Такимъ образомъ этотъ способъ можетъ служить для научнаго анализа жировъ.

VI. Гидролизъ и алкоголизъ щелочныхъ мылъ.

Всякое мыло имѣетъ въ водномъ растворѣ щелочную реакцію, даже и тогда, когда оно было прежде нейтральнымъ. При этомъ нейтральное мыло разлагается на кислое мыло и свободную щелочь, согласно слѣдующей реакціи:



Прибавленіемъ крѣпкаго алкоголя гидролизъ останавливается, покрайней мѣрѣ при комнатной температурѣ.

Однако кислое мыло, отщепленное гидролизомъ, не есть однородное тѣло, но представляетъ измѣчивыя смѣси нейтральныхъ солей съ свободной жирной кислотой. Гидролизъ дѣлается совершеннымъ, если удалить одну изъ составныхъ частей раствора; напр. такимъ образомъ возможно изъ 1 гр. пальмитата натрія извлечь всю свободную пальмитиновую кислоту, если обработать растворъ въ 400 гр. воды посредствомъ горячаго толуола.

Слѣдую Крафту и Штерну гидролизъ посредствомъ равныхъ объемовъ воды оказывается большимъ у стеарата натрія, чѣмъ у пальмитата. Адлеръ, Райтъ и Томсонъ (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 630) получили напротивъ обратный результатъ.

Прибавленіемъ алкоголя гидролизъ настолько задерживается (Kanitz, Ber. 1903, 403), что уже 40% по объему этилового алкоголя совершенно останавливаютъ гидролизъ; прибавка 15% амилового алкоголя производитъ тоже дѣйствіе.

Изъ опытовъ автора слѣдуетъ, однако, что при употребленіи въ качествѣ растворителя 50% по объему алкоголя замѣтно еще довольно значительное отщепленіе свободной олеиновой кислоты вслѣдствіе гидролиза въ томъ случаѣ, если растворъ взболтать съ бензиномъ. При этомъ въ бензиновый растворъ переходятъ такія количества жирной кислоты или кислыхъ солей, что ихъ присутствіе можетъ быть доказано титрованіемъ. При употребленіи 80% по объему алкоголя гидроли-

тическое отщепленіе уменьшается на столько, что едва ли может быть доказано. Такимъ образомъ, если для аналитическихъ цѣлей взбалтывать алкогольные мыльные растворы съ бензиномъ или нефтянымъ эфиромъ, напр. съ цѣлью выдѣленія необмыливаемыхъ жировъ, то надо принимать въ соображеніе вышеупомянутыя гидролитическія отщепленія алкогольно-водныхъ мыльныхъ растворовъ.

Однако на самомъ дѣлѣ происходятъ не только гидролитическія, но также и алкогольныя расщепленія щелочныхъ мыльныхъ растворовъ; правда, что эти послѣднія происходятъ лишь при кипяченіи нейтральныхъ алкогольныхъ растворовъ.

Химизмъ этихъ расщепленій, которыя узнаются по покрасненію при кипяченіи растворовъ нейтральнаго уксуснокислаго или олеинокислаго натрія съ прибавкой нѣсколькихъ капель фенолфталеина, еще не изслѣдованъ ближе, но происходитъ вѣроятно по слѣдующей формулѣ:



При охлажденіи растворовъ жидкости опять обезцвѣчиваются, такъ какъ реакція происходитъ теперь въ обратномъ направленіи.

Что при этой реакціи не играетъ роль то содержаніе углекислоты, которое улетучивается при нагрѣваніи, было доказано авторомъ такимъ образомъ, что онъ производилъ опыты въ эрленмейеровскихъ колбочкахъ съ устраненіемъ углекислоты, примѣняя трубочки съ натристой известью.

Вышеописанное явленіе алкоголиза очень важно въ томъ случаѣ, когда требуется установить совершенную нейтральность мыла, въ чемъ встрѣчается надобность въ текстильномъ дѣлѣ, гдѣ придается большое значеніе полной свободѣ мыла отъ щелочей. Въ виду этого испытаніе на свободную щелочь въ присутствіи фенолфталеина не должно быть производимо при кипяченіи (см. стр. 205).

VII. Научные методы для экспериментальнаго разложенія жировъ на отдѣльныя составныя части.

а) Отдѣленіе твердыхъ кислотъ отъ жидкихъ.

1. Способъ Варрентраппа. Этотъ способъ основанъ на большей растворимости свинцовыхъ солей ненасыщенныхъ кислотъ въ эфирѣ.

3 гр. жира обмываются 50 куб. см. алкогольной калиевой щелочи; раствор едва подкисляется уксусной кислотой, точно нейтрализуется $\frac{1}{10}$ N. натриевой щелочи и разбавляется 50 куб. см. воды. Изъ этого раствора осаждаютъ свинцовое мыло путемъ совершенно постепеннаго прилива́нiя къ нему кипящей смѣси изъ 30 куб. см. 10⁰/₀ раствора свинцоваго сахара и 200 куб. см. воды; послѣ охлажденiя сливаютъ прозрачную жидкость отъ приставаго къ стѣнкамъ свинцоваго мыла. Это послѣднее промывается вполне горячей водой и возможно хорошо освобождается отъ нея. Послѣднiе слѣды воды удаляются роликкомъ изъ фильтровальной бумаги. Высушиванiе свинцовыхъ мылъ избѣгается для устраненiя окисленiя.

Затѣмъ мыла взбалтываются сперва на холоду съ 150 куб. см. эфира, а затѣмъ недолго подогреваются съ обратнымъ холодильникомъ. Свинцовыя соли твердыхъ кислотъ, осѣдающiя на дно сосуда, послѣ охлажденiя отфильтровываются и до тѣхъ поръ промываются каждый разъ 30 куб. см. эфира, пока проба филътрата послѣ выпариванiя и разложенiя остатка слабой соляной кислотой не дастъ твердую, немаслообразную кислоту. Соединенныя эфирныя вытяжки взбалтываются съ избыткомъ разведенной соляной кислоты, промываются до исчезновенiя слѣдовъ свинца и минеральной кислоты и освобождаются отъ эфира перегонкой. Въ случаѣ присутствiя сильно ненасыщенныхъ кислотъ послѣднюю операцiю слѣдуетъ производить въ струѣ водорода.

Для выдѣленiя твердыхъ кислотъ нерастворимыя въ эфирѣ соли обрабатываются соляной кислотой и бензиномъ при частомъ взбалтыванiи и такъ долго нагреваются, что бензиновый растворъ становится совершенно прозрачнымъ. Для довершенiя разложенiя взбалтываютъ еще два раза съ горячей соляной кислотой, затѣмъ отмываютъ минеральную кислоту и послѣ отгонки эфира остатокъ взвѣшиваютъ.

По вышеописанному способу твердыя кислоты отдѣляются не вполне совершенно отъ жидкихъ, такъ какъ незначительная часть жидкихъ кислотъ остается въ твердыхъ и наоборотъ. Такъ напр. выдѣленныя здѣсь изъ олеиновой кислоты твердыя кислоты имѣли iодное число 3,6, а полученныя изъ дурманнаго масла (*Daturaöl*) имѣли 3,75, соотвѣтственно 3—4⁰/₀ жидкой кислоты. Согласно Partheil'ю и Fegé (*Arch. f. Pharmaz.* 1903, 552) количественному отдѣленiю препятствуетъ образованiе смѣшанныхъ свинцовыхъ мылъ, содержащихъ твердыя и жидкiя кислоты. Для характеристики содержанiя жидкихъ кислотъ необходимо одновременно съ указанiемъ количества твердыхъ кислотъ всегда обозначать и iодное число.

При изслѣдованiи жировъ съ большимъ содержанiемъ растворимыхъ въ водѣ кислотъ (коровье, кокосовое масла и т. д.) слѣдуетъ всегда имѣть въ виду, что свинцовыя соли этихъ кислотъ растворимы въ эфирѣ и потому, при вышеупомянутомъ способѣ, ненасыщенныя кислоты всегда содержатъ въ себѣ насыщенные съ низкимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Для изолированiя ненасыщенныхъ кислотъ изъ вышеупомянутыхъ маселъ нужно, поэтому, полученныя по указанному предписанiю жидкiя кислоты подвергнуть основательной вытяжкѣ горячей водой или же съ самаго начала исходить изъ нерастворимыхъ кислотъ.

Способъ Варрентраппа не примѣнимъ въ присутствіи эруковой кислоты (въ сурѣнномъ маслѣ) и изоолеиновой кислоты (въ свѣчныхъ массахъ), а также и твердыхъ ненасыщенныхъ кислотъ, которыхъ свинцовыя соли трудно растворимы въ эфирѣ.

2. Способъ Фарриштейнера. Свинцовыя соли всѣхъ кислотъ въ совокупности, изготовленныя по способу 1-му, растворяютъ въ горячемъ бензолѣ; растворъ охлаждается въ теченіе двухъ часовъ до 8—12°, при чемъ выдѣляются почти исключительно свинцовыя соли твердыхъ кислотъ. Для болѣе совершенной очистки кристаллизуютъ подобнымъ же образомъ еще три раза. Согласно Левковичу (*Analysis Bd. I, 383*) этотъ способъ менѣе точенъ, чѣмъ Варрентраппа.

3. Препаративный способъ выдѣленія большихъ количествъ твердыхъ кислотъ при приблизительно извѣстномъ содержаніи этихъ послѣднихъ.

Общую совокупность жирныхъ кислотъ, осажденныхъ обычнымъ путемъ, растворяютъ въ 90% алкоголѣ (на 10 гр. жирной кислоты 50 куб. см. растворяющей жидкости) и осаждаютъ недостаточными количествами алкогольного раствора уксусносвинцовой соли, такъ что выпадаютъ въ видѣ свишновыхъ солей только тѣ твердыя кислоты, которыя прежде другихъ разлагаются.

Для выдѣленія твердыхъ кислотъ изъ арахинового масла (содержитъ около 10% насыщенныхъ кислотъ), съ цѣлью испытанія на арахиновую кислоту, берутъ примѣрно на 10 гр. жирныхъ кислотъ, 1 гр. уксусносвинцовой соли, что въ дѣйствительности соответствуетъ 15% жирной кислоты. Образующійся осадокъ отсасывается, два раза перекристаллизовывается изъ бензола и затѣмъ вновь разлагается какъ указано въ 1-мъ способѣ.

б) Количественное опредѣленіе стеариновой кислоты въ смѣсяхъ жирныхъ кислотъ.

(O. Nehner und C. A. Mitchell, *The Analyst. 1896, 21, 316*)

Способъ основанъ на томъ, что стеариновая кислота нерастворима въ насыщенномъ при 0° алкогольномъ растворѣ стеариновой же кислоты, а кислоты пальмитиновая, миристиновая, олеиновая и другія въ немъ растворимы.

Отъ изслѣдуемыхъ твердыхъ жирныхъ кислотъ отвѣшиваютъ 0,5 гр., а отъ жидкихъ 5 гр., помещаютъ ихъ въ колбу емкостью въ 150 куб. см. и растворяютъ примѣрно въ 100 куб. см. насыщеннаго при 0° раствора стеариновой кислоты въ 95% алкоголѣ*), это раствореніе производятъ съ подогревомъ,

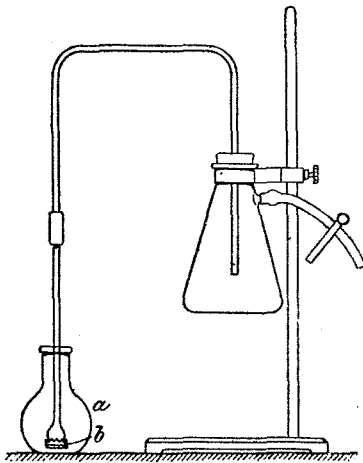
*) Этотъ растворъ готовится слѣдующимъ образомъ: 3 гр. стеариновой кислоты растворяютъ въ 1 литрѣ теплаго алкоголя, растворъ этотъ охлаждаютъ въ теченіе ночи въ ледяномъ ящикѣ съ двойными стѣнками и отфильтровываютъ затѣмъ при помощи ледяного фильтра (стр. 27) или прибора, изображеннаго здѣсь схематично.

примѣняя обратный холодильникъ. Этотъ растворъ охлаждають въ теченіе ночи до 0° въ ледяномъ ящикѣ съ двойными стѣнками. Между наружными деревянными стѣнками этого ящика и внутренними цинковыми помѣщаютъ шерсть и древесные опилки, а между обѣими крышками кладутъ подушку изъ шерсти и фланели. Для содѣйствія кристаллизаціи на слѣдующее утро колба помѣщается въ ледяную воду и въ ней осторожно встряхивается, послѣ чего ее оставляютъ въ ледяной водѣ еще на $\frac{1}{2}$ часа.

Алкогольный растворъ затѣмъ возможно совершенно отсасывается при помощи особаго приспособленія, изображеннаго на фиг. 79, въ то время какъ колба *a* остается въ ледяной водѣ. Колоколообразное расширеніе отсасывающей воронки *b*, обтянутое тонкимъ колленкоромъ, должно имѣть въ диаметръ не болѣе 6 мм.*), фильтрѣтъ долженъ быть прозраченъ. Остатокъ промывается три раза, каждый разъ по 10 куб. см., насыщеннымъ алкогольнымъ растворомъ стеариновой кислоты, охлажденнымъ до 0° , послѣ чего его растворяютъ, вмѣстѣ съ приставшими къ воронкѣ частицами, въ горячемъ алкоголь, огоняютъ этотъ послѣдній и взвѣшиваютъ остатокъ въ тарированной чашкѣ.

Такъ какъ стѣнки сосуда и выкристаллизовавшаяся стеариновая кислота удерживаютъ нѣкоторое количество промывной жидкости, то для покрытія этой нехватки вводятъ поправку, вычитая изъ полученнаго вѣса стеариновой кислоты 0,005 гр. Точка плавленія выдѣлившейся стеариновой кислоты должна быть не ниже 68° . Постороннія жирныя кислоты какого бы то ни было рода, летучія или нелетучія, насыщенные или ненасыщенные, не должны вліять на результатъ**).

Согласно наблюденіямъ Н. Kreis'a и А. Hafner'a (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs-und Genussm. 1903, 22) описанный способъ даетъ приблизительно количественные результаты, если количество стеариновой кислоты не меньше 0,1 гр.; наоборотъ при меньшемъ содержаніи получаются совершенно невѣрные числа.



Фиг. 79.

*) Такъ какъ выдѣлившаяся стеариновая кислота легко засариваетъ поры колленкороваго фильтрѣта, то въ такомъ случаѣ фильтруютъ черезъ ледяную воронку (стр. 27), которую охлаждають прибавкой небольшого количества соли до образованія въ ней льда.

***) Понятно, что это не касается арахиновой, лигноцериновой и другихъ насыщенныхъ кислотъ, точки плавленія которыхъ лежатъ выше т. пл. стеариновой кислоты. (см. выдѣленіе арахиновой и лигноцериновой кислотъ на стр. 339).

с) **Исслѣдованіе жидкихъ кислотъ, полученныхъ по стр. 311.** При еще неизвѣстныхъ жидкихъ кислотахъ иногда бываетъ необходимо установить ихъ природу и количество. Вообще же имѣютъ дѣло съ олеиновой, льняной и линоленовой кислотами.

1. **Іодное число.** Присутствуетъ ли только олеиновая кислота, или также и болѣе ненасыщенныя кислоты, можно уже до извѣстной степени опредѣлить по іодному числу (опредѣлѣ этого числа см. стр. 58) жидкихъ кислотъ (іодное число олеиновой кислоты=90,07, льнян. кисл.=181,2, линоленовой кисл.=273,8). Іодное число жидкихъ кислотъ называется также внутреннимъ іоднымъ числомъ (Wallenstein und Fink, Chem. Ztg 1894, 18, 1190). L. M. Tolman и L. S. Munson (Chem. Zentralbl. 1903, II, 1288) вычислили внутреннее іодное число („дѣйствительное“ іодное число) по слѣдующей формулѣ:

$$A = \frac{J \cdot 100}{L}$$

A = іодному числу жидкихъ жирныхъ кислотъ,

J = іодному числу нейтральнаго жира,

L = процентному содержанію жидкихъ кислотъ въ нейтральномъ жирѣ, т. е. общему содержанію жирныхъ кислотъ (95,5) минусъ твердыя жирныя кислоты.

Для чистыхъ ненасыщенныхъ жирныхъ кислотъ вычисляются слѣдующія іодныя числа (Benedikt-Ulzer):

Таблица 49.

Жирная кислота	Формула	100 гр. кислоты присоединяютъ гр. іода
Гипогеевая кислота	$C_{16}H_{30}O_2$	99,88
Олеиновая и изоолеиновая кисл. . .	$C_{18}H_{34}O_2$	89,96
Эруковая кислота	$C_{22}H_{42}O_2$	75,05
Клецевинная (рициновая) кисл. . . .	$C_{18}H_{34}O_3$	85,14
Льняная кислота	$C_{18}H_{32}O_2$	181,22
Линоленовая кислота	$C_{18}H_{30}O_2$	273,80

2. **Раздѣленіе жирныхъ кислотъ по способу Nazura.** Этотъ способъ опредѣленія кислотъ въ ихъ смѣси (Monatschr. f. Chem. 1887, 147, 156, 260; 1888, 180, 198, 469, 941, 947; 1889, 190) основанъ на томъ, что ненасыщенныя кислоты, при ихъ окисленіи въ щелочномъ растворѣ перманганатомъ калия, образуя различныя характерныя окисжирныя кис-

лоты, принимаютъ на мѣсто каждаго двойного соединенія по двѣ гидроксильныхъ группы. Такимъ образомъ получаются изъ:

Олеиновой кислоты	$C_{18}H_{34}O_2$. Диоксистеариновая кислота	$C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$
		точка плавл. $136,5^{\circ}$
Льняной кислоты	$C_{18}H_{32}O_2$. Сативиновая кислота	$C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$
		точка плавл. 174°
Линоленовой кислоты	$C_{18}H_{30}O_2$. Линузиновая кислота	$C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$
		точка плавл. $203—205^{\circ}$
Изолиноленовой кислоты	$C_{18}H_{30}O_2$. Изолинузиновая кислота	$C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$
		точка плавл. $173—175^{\circ}$

Вышеназванныя оксикислоты въ особенности отличаются своимъ различнымъ отношеніемъ къ растворителямъ (водѣ и эфиру).

Выполненіе окисленія.

30 гр. жидкихъ кислотъ обмыливаются 36 куб. см. калиевой щелочи (уд. в. 1,27), послѣ чего общій объемъ жидкости доводится до 2 литровъ. Къ этому раствору приливаютъ тонкой струей при вращеніи турбины два литра $1,2$ проц. раствора перманганата калия, (при изслѣдованіи кислотъ изъ ворвани необходимо работать при охлажденіи до 0° и примѣнять $1,2$ проц. растворъ перманганата), даютъ отстояться минутъ съ десять и затѣмъ обрабатываютъ воднымъ растворомъ сѣрнистой кислоты до совершеннаго растворенія перекиси марганца

а) Продукты окисленія, нерастворимые въ водѣ.

Осадокъ, вызванный разложеніемъ мыль минеральной кислотой, можетъ содержать не подвергшіяся дѣйствію жирныя кислоты, диоксистеариновую и сативиновою

Все еще содержащіяся въ осадкѣ неокисленные кислоты могутъ быть отдѣлены отъ окисленныхъ посредствомъ легкокипящаго (до 50°) бензина, который не растворяетъ оксикислотъ. Нерастворившіяся кислоты обрабатываются при комнатной температурѣ эфиромъ (на 20 гр. кислоты 2 литра эфира). Въ растворъ переходитъ диоксистеариновая кислота, которая подвергается очисткѣ посредствомъ многократной кристаллизациі изъ 95 проц. алкоголя. Сативиновая кислота остается нерастворенной и ее выкристаллизовываютъ изъ горячей воды. Иногда остаются нерастворенными въ водѣ незначительныя количества диоксистеариновой кислоты.

б) Продукты окисленія, растворимые въ водѣ.

Фильтратъ отъ осадка, который можетъ содержать еще линузиновую и изолинузиновую кислоты, нейтрализуется калиевой щелочью, затѣмъ упаривается на $1/12—1/14$ своего первоначальнаго объема и подкисляется. Въ присутствіи

вышеназванных кислотъ образуется коричневый хлопьевидный осадокъ, который, для удаленія изъ него азелаиновой кислоты и другихъ вторичныхъ продуктовъ окисленія, въ воздушносухомъ видѣ обрабатывается эфиромъ. Не растворившіяся кислоты перекристаллизовываютъ изъ алкоголя. Микроскопическое изслѣдованіе кристалловъ даетъ указаніе на то, присутствуетъ ли одна линузиновая кислота или имѣется на лицо и изолинузиновая. Первая образуетъ притупленные ромбическія таблички, а послѣдняя игольчатые кристаллы. Отдѣленіе обѣихъ кислотъ производится посредствомъ кристаллизаціи изъ малаго количества воды. Изолинузиновая кислота остается преимущественно въ маточномъ растворѣ.

Описанный способъ даетъ возможность дѣлать лишь приблизительные выводы о количественномъ составѣ смѣси жидкихъ кислотъ, такъ какъ часть взятыхъ въ дѣло кислотъ подвергается болѣе глубокимъ расщепленіямъ.

3. Опредѣленіе жидкихъ кислотъ при помощи продуктовъ присоединенія брома. Согласно Hazura (Monatsch. f. Chem. 1887, 463 und 472), Hehner'a и Mitchell'я (Analyst 1898, 313), а также Farnsteiner'a (Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs—und Genussmittel 1889, 1) ненасыщенные кислоты могутъ быть различены другъ отъ друга въ смѣсяхъ посредствомъ ихъ различнаго отношенія къ бромю.

При воздѣйствіи избытка брома получаютъ изъ:

Линоленовой кислоты: гексабромстеариновую кисл. съ
точк. плавл. 180—181°,

Изолиноленовой кислоты: жидкую гексабромстеарин. кисл.,

Льняной кислоты: тетрабромстеариновую кисл. съ
точк. плавл. 113—114°,

Олеиновой кислоты: жидкую дибромстеариновую кислоту.

Изъ сильно ненасыщенныхъ кислотъ ворвани получаютъ: октобромиды.

Бромированныя кислоты отличаются значительно по ихъ растворимости.

а) Бромирование по Hehner'ю и Mitchell'ю.

0,3 гр. жирныхъ кислотъ растворяютъ въ 10 куб. см. ледяного уксуса; растворъ охлаждается до +5° и къ нему прибавляется по каплямъ бромъ до исчезнующаго побурѣнія жидкости. Послѣ трехчасового стоянія при +5° фильтруютъ черезъ азбестъ и промываютъ послѣдовательно 5 куб. см. ледяного уксуса, алкоголя и эфира. Въ растворѣ остается дибромстеариновая, кислота, а выдѣляется смѣсь гекса и тетрабромстеариновой кислотъ, эта смѣсь высушивается, взвѣшивается и въ ней опредѣляется содержаніе брома. Такъ какъ согласно теоріи гексабромидъ содержитъ брома

63,32%, а тетрабромидъ содержитъ его 53,33%, то количества отдѣльныхъ кислотъ могутъ быть вычислены изъ слѣдующихъ уравненій:

$$\begin{aligned}x + y &= 100 \\ \frac{63,3}{100} x + \frac{53,3}{100} y &= B; \\ x &= 10 \cdot (B - 53,3).\end{aligned}$$

Въ этихъ уравненіяхъ x соответствуетъ процентному числу гексабромидовъ, y —процентному числу тетрабромидовъ, а B процентному числу брома въ сырой смѣси бромидовъ.

Точка плавленія бромидовъ должна быть равна примѣрно 175—180°.

Каждый граммъ гексабромстеариновой кислоты соответствуетъ 0,3667 гр. линоленовой кислоты, а каждый граммъ тетрабромстеариновой кислоты соответствуетъ 0,4666 гр. льняной кислоты.

Если бромированію подвергались жирныя кислоты изъ маселъ морскихъ животныхъ, то полученный отъ брома осадокъ можетъ содержать, помимо гекса—и тетрабромидовъ, еще и октобромиды. Эти послѣдніе отличаются тѣмъ, что точка плавленія лежитъ значительно выше 180° и что при 200° наступаетъ почернѣніе. Понятно, что въ присутствіи октобромидовъ содержаніе тетрабромидовъ не можетъ быть узвано по опредѣленію процентнаго содержанія брома.

β) Бромированіе по Фарнштейнеру.

Для опредѣленія льняной кислоты возлѣ олеиновой въ смѣсяхъ, свободныхъ отъ линоленовой кислоты, растворяютъ 1 гр. кислоты въ 10 куб. см. хлороформа и прибавляютъ къ этому раствору при комнатной температурѣ растворъ примѣрно 1 гр. брома въ 10 куб. см. хлороформа. Послѣ нѣкотораго стоянія отгоняютъ перегонкой растворитель, остатокъ обрабатываютъ легкокипящимъ (отъ 35—68°) бензиномъ, въ которомъ дибромидъ растворяется легко, а тетрабромидъ очень мало. Послѣдній можетъ быть идентифицированъ по точкѣ плавленія = 113—114° и по частичному вѣсу = 600.

Оба описанные способы бромированія требуютъ повторныхъ испытаній.

4. Отдѣленіе льняной и линоленовой кислотъ отъ олеиновой по Фарнштейнеру. (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.—und Genussm.* 1899, 1; 1903, 161). Олеиновокислый барій растворяется очень трудно въ холодной содержащей воду смѣси бензола съ алкоголемъ, а ненасыщенныя кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$ и $C_nH_{2n-6}O_2$ легко. Пользуясь этимъ способомъ названный авторъ нашелъ олеиновую кислоту въ льняномъ маслѣ, какъ это уже предполагалъ Мюльдеръ.

5. Водородное число. Полученіе льняныхъ кислотъ въ чистомъ видѣ и опредѣленіе ихъ конституціоннаго состава по E. Erdmann'у и F.

Bedford'y. (Ber. Chem. Ges. 1909, 42, 1324; Inauguraldissert. von Bedford: „Über die ungesättigten Säuren des Leinöls.“) Согласно авторамъ нѣкоторое измѣненіе способа Sabatier и Senderens'a (Ann. chim. phys. 1905, 4, 319) можетъ быть примѣнено для того, чтобы количественно присоединять водородъ къ тѣмъ жидкимъ кислотамъ и ихъ эфирамъ, которыя не перегоняются безъ разложенія или трудно летучи. Возстановляющія вещества въ опредѣленномъ взвѣшенномъ количествѣ заставляютъ падать каплями на кусочки пемзы, которые препарированы съ металлическимъ никкелемъ и помѣщены въ вертикальную стеклянную трубку, нагрѣтую отъ 170—200°, и черезъ которую одновременно пропускается въ измѣренномъ количествѣ водородъ. Послѣ прохожденія около каталитически дѣйствующаго никкеля избыточный водородъ, послѣ его превращенія въ воду, опредѣляется какъ въ элементарномъ анализѣ. Подъ „водороднымъ числомъ“ авторы подразумѣваютъ количество водорода, поглощенное 100 гр. вещества.

Только что описанное воздѣйствіе даетъ возможность возстановлять количественно олеиновую кислоту въ стеариновую, этиловый эфиръ кротоновой кислоты количественно въ этиловый эфиръ масляной кислоты, этиловый эфиръ льняной кислоты—въ такой же эфиръ стеариновой кислоты. Этимъ самымъ одновременно доказано, что льняныя кислоты содержатъ въ себѣ нормальную неразвѣтвляющуюся цѣпь углерода.

Ту льняную кислоту, которая даетъ твердый гексабромидъ съ т. пл. въ 179°, авторы называютъ α —линоленовой кислотой; изъ количества бромида и этиловаго эфира линоленовой кислоты (22,3%) авторы опредѣлили, что въ льняной кислотѣ находится 15,3% линоленовой кислоты. Авторы приготовили изъ гексабромстеариновой кислоты калиевыя и баріевыя соли, а также и ея этиловый эфиръ.

Если кипятить гексабромидъ, а также и этиловый эфиръ гексабромстеариновой кислоты, съ цинковыми опилками и алкогolemъ, то легко выдѣлится бромъ изъ этихъ соединеній. Въ первомъ случаѣ образуется частью этиловый эфиръ льняной кислоты и частью цинковая соль.

Изъ осажденной водой смѣси цинкъ удаляется сѣрной кислотой, а выдѣлившееся масло обмывается. Кислоты, раздѣленные слабой сѣрной кислотой, высушиваются сѣрнатровою солью въ эфирномъ растворѣ и перегоняются при высокомъ

разрѣженіи. Льняная кислота переходитъ при разрѣженіи до 0,001—0,002 мм. и 75 мм. высоты подъема между 157 и 158° какъ безцвѣтное масло, имѣющее не непріятный запахъ.

Линоленовая кислота $C_{18}H_{30}O_2$, полученная путемъ восстановления цинкомъ гексабромидомъ α —линоленовой кислоты, представляетъ смѣсь изомерныхъ α и β —линоленовыхъ кислотъ.

По методу Harries'a (Ber. chem. Ges. 1906, 39, 3667) E. Erdmann'y, F. Bedford'y и F. Raspe (Ber. chem. Ges. 1909, 42, 1334) удалось преобразовать льняную кислоту, смотря по примѣненному растворителю (гексагидротолуоль или хлороформъ) въ нормальный озонидъ съ 9 атомами кислорода или же въ озонидовый пероксидъ линоленовой кислоты съ 10 атомами O на граммъ—молекулу. Пероксидъ α и β —озонида линоленовой кислоты при обработкѣ водой, подобно какъ и олеиновая кислота, даетъ полуалдегидъ азелаиновой кислоты. Совершенно аналогично получались продукты расщепленія озонидъ—пероксидовъ этиловыхъ эфировъ α и β —линоленовыхъ кислотъ.

Оба озонидъ-пероксида этиловыхъ—эфировъ имѣютъ различныя скорости разложенія относительно воды, хотя онѣ даютъ одинаковыя продукты разложенія.

α и β —линоленовыя кислоты стереоизомерны, подобно олеиновой и элаидиновой кислотамъ.

д) Отдѣленіе твердыхъ кислотъ одна отъ другой.

1. Дробное осажденіе по Гейнтцу (Journ. f. prakt. Chem. 1855, 3 ff.). Если алкогольный растворъ смѣси насыщенныхъ жирныхъ кислотъ подвергнуть дробному осажденію уксусномагніевой солью, то въ началѣ осядутъ въ видѣ магніевыхъ солей кислоты наиболѣе богатая углеродомъ. Путемъ послѣдовательнаго разложенія отдѣльныхъ осажденій получаютъ кислоты съ постепенно уменьшающимся частичнымъ вѣсомъ. Этотъ способъ наиболѣе пригоденъ для отдѣленія тѣхъ кислотъ, которыя образуютъ смѣси, имѣющія постоянныя точки плавленія, какъ напр. частичная смѣсь пальмитиновой и стеариновой кислотъ, которая прежде разсматривалась какъ односоставная и называлась „маргариновой“. По вышеописанному методу Гейнтцъ доказалъ, что эта кислота состоитъ изъ смѣси кислотъ пальмитиновой и стеариновой. Найденная Gérard'омъ въ дурманномъ маслѣ (Daturaöl) „датуровая кислота“ $C_{17}H_{34}O_2$ была признана Гольде, Уббелюде и Маркуссономъ (Mitt. a. d.

Kgl. Materialprüfungsamt 1905, 36; ferner Ber. 1905, 1247) смѣсью по меньшей мѣрѣ трехъ кислотъ.

Для раздѣленія кислотъ растворяютъ въ алкогольѣ 1—2 гр. и осаждаютъ въ горячемъ состояніи алкогольнымъ растворомъ $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{40}$ по вѣсу количества уксусномагніевой соли сравнительно съ вѣсомъ взятыхъ кислотъ. Послѣ отдѣленія осадка образовавшуюся свободную уксусную кислоту нейтрализуютъ въ фильтратѣ нѣкоторымъ количествомъ амміака и затѣмъ вновь осаждаютъ такимъ же количествомъ уксусномагніевой соли. При кристаллизаціи температура не должна быть слишкомъ низка, такъ какъ иначе жирныя кислоты осаждаются съ магніевыми солями. Если надо произвести только неполное осажденіе, то растворъ концентрируютъ. Изъ отдѣльныхъ осажденій выдѣляютъ кислоты, когорыя испытываются на ихъ удѣльный и частичный вѣса.

Понятно, что этимъ способомъ нельзя достигнуть количественнаго раздѣленія, однако, если доказано присутствіе двухъ опредѣленныхъ кислотъ, то можно изъ ихъ частичнаго вѣса и такого же вѣса смѣси приблизительно вычислить процентное содержаніе.

2. Дробная перегонка въ вакуумѣ. Гораздо скорѣе чѣмъ дробнымъ осажденіемъ можно достигнуть раздѣленія на составныя части смѣси жирныхъ кислотъ путемъ ихъ перегонки въ разрѣженномъ пространствѣ. Обыкновенно бываетъ достаточно разрѣженія до 15 мм., но даже и при этомъ наступаетъ иногда разложеніе кислотъ. Чтобы вполне устранить это явленіе (Krafft, Ber. 1882, 15, 1692 und 1889, 22, 816) прибѣгаютъ къ перегонкѣ въ абсолютномъ вакуумѣ, что возможно при употребленіи перегонныхъ аппаратовъ, указанныхъ Krafft'омъ или Уббелодде съ примѣненіемъ ртутнаго воздушнаго насоса (Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 2240 ff.) *).

Точки кипѣнія высихъ насыщенныхъ жирныхъ кислотъ въ абсолютномъ вакуумѣ.

Лауриновая кислота	102	Ц°
Миристиновая „	121—122	„
Пальмитиновая „	138—139	„
Стеариновая „	154,5—155,5	„

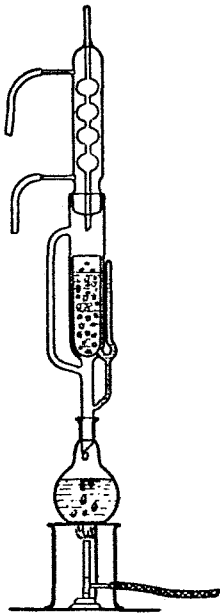
е) Полученіе чистыхъ глицеридовъ насыщенныхъ жирныхъ кислотъ изъ природныхъ жировъ.

(A. Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel 1909, 17, 353—356, s. a. S. 294).

Отъ 1 до 2 килгр. жира растворяютъ въ 2 до 3 кратномъ колич. эфира, хлороформа или бензола; изъ этого раствора по-

*) Изготовитель: Bleckmann und Burger, Berlin, Auguststr. 3a.

лучаютъ путемъ дробной кристаллизаціи, при медленно понижаемой температурѣ, четыре фракціи. Каждая изъ полученныхъ фракцій тѣмъ же способомъ подраздѣляется въ свою очередь на 3—4 подъ—фракціи. вмѣсто постепеннаго пониженія температуры можно достигнуть уменьшенія растворимости глицеридовъ и путемъ постепеннаго прибавленія алкоголя. Подъ фракціи, плавящіяся въ предѣлахъ 5° , соединяютъ вмѣстѣ. Для отдѣленія глицеридовъ, содержащихъ олеиновую кислоту, полученные продукты обрабатываютъ по Крейсу и Гафнеру (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. und Genussmittel*, 7, 641) растворомъ Wijs'a іодмонохлорида въ ледяномъ уксусѣ, черезъ это вышеупомянутые глицериды преобразуются въ соответствующія хлоріодныя соединенія. Очищенные такимъ образомъ глицериды подвергаются послѣ этого дробному растворенію; этимъ путемъ А. Бѳмеру (l. c.) удалось получить изъ бараньяго сала наиболѣе трудно растворимый глицеридъ—тристеаринъ.



Фиг. 80.

Для полученія дальнѣйшихъ глицеридовъ соединяютъ вмѣстѣ тѣ маточные растворы, которые были получены при дробномъ раствореніи и содержатъ глицериды съ одинаковой точкой плавленія. Полученныя изъ этихъ растворовъ вещества подвергаются вновь дробному растворенію. При первомъ фракціонированіи получаютъ глицериды, которыхъ точки плавленія отличаются между собой на 2° ; эти разницы уменьшаются при второмъ фракціонированіи до 1° , а при третьемъ или четвертомъ уменьшаются до $0,5^{\circ}$. Для опредѣленія точекъ плавленія надо брать тѣ глицериды, которые кристаллизуются изъ растворовъ. Такимъ образомъ полученные глицериды можно признавать чистыми въ томъ случаѣ, когда они съ окисью мѣди не дадутъ галогеновой реакціи, а ихъ точки плавленія, при кристаллизаціи изъ бензола, очень близко совпадаютъ съ точками ихъ отвердѣванія изъ расплавленной массы.

VIII. Испытаніе сѣмянъ, жмыховъ и т. п. на содержаніе въ нихъ масла или жира.

100 гр. тонкоизмолотого матеріала въ воздушно-сухомъ состояніи помещаются въ экстракціонный аппаратъ Soxhlet'a (см. фиг. 80) или Graefe (фиг. 75; стр. 249), гдѣ и подвергаются совершенному выщелачиванію нефтянымъ эфиромъ или четыреххлористымъ углеродомъ, для чего обыкновенно бываетъ достаточно 6 часовъ времени. Цѣлесообразно передъ экстракціей смѣшивать очень богатые жиромъ вещества, или содержація много слизи, съ двойнымъ количествомъ по вѣсу прокаленнаго песка. Очень цѣлесообразно также для того, чтобы открыть послѣднія маслосодержація клѣточки, подвергать данный матеріалъ, послѣ удаленія изъ него большей части масла, еще разъ перамалыванію.

Если для экстракціи примѣняютъ этиловый эфиръ, то передъ вытяжкой требуется измельченный матеріалъ сперва высушить и употреблять эфиръ безводный, такъ какъ сырыя сѣмена или жмыхи легко отдають эфиру постороннія вещества. Матеріалы, содержація высыхающія масла, какъ напр. льняное сѣмя и льняные жмыхи, должны быть высушиваемы съ особой осторожностью, такъ какъ эти масла, при примѣненіи слишкомъ высокой температуры или продолжительномъ нагрѣвѣ, дѣлаются частью нерастворимыми. Экстракты неосторожно высушенныхъ пробъ бывають часто темно окрашены и содержатъ въ себѣ смолистыя вещества.

Послѣ экстракціи растворъ фильтруется и отгоняется, а остатокъ (сырой жиръ) высушивается и взвѣшивается. Въ таблицѣ 47 (см. стр. 296) приведены данныя относительно содержанія жировъ въ нѣкоторыхъ сѣменахъ.

IX. Испытаніе внѣшнихъ качествъ жировъ.

Внѣшнія качества жирныхъ маселъ дають возможность судить о ихъ чистотѣ еще въ большей степени, чѣмъ это имѣеть мѣсто при маслахъ минеральныхъ.

а) Цвѣтъ. прозрачность и флуоресценція. Неочищенные сырыя жирныя масла выглядятъ въ пробирномъ цилиндрикѣ желтыми, зелеными или буроватожелтыми до грязножелтобурыми, но почти всегда еще прозрачными. Сырое хлопчатниковоое масло бываетъ иногда сильно грязно—бурымъ до зеленоваточернаго. Очищенные масла, смотря по степени ихъ очистки и отбѣлки, бывають безцвѣтны какъ вода, или желтоваты, какъ вино. У отдѣльныхъ пробъ чистыхъ жирныхъ маселъ, напр. у желтобурого масла изъ земляного орѣха, можно наблюдать явственную голубоватую флуоресценцію по краямъ жидкости, которая можетъ дать поводъ подозрѣвать присутствіе минеральнаго масла. Вообще же говоря жирныя масла лишены флуоресценціи.

б) Консистенція жирів при комнатній температурі залежить від вмісту в них твердих і рідких жирних кислот або їх гліцеридів. Сало, шмалець, пальмове масло і т. д., що містять значительні кількості твердих жирних кислот (стеаринової і пальмитинової), мають при комнатній температурі полутвердую або твердую консистенцію. Оливкове, мигдальне, льняне, хлопчатникове, рицинове масла містять головним чином гліцериди рідких жирних кислот: олеїнової, льняної, лінолеїнової, рицинової і т. д., і тому залишаються рідкими при комнатній температурі. Ті рідкія масла, що містять в собі більші кількості твердих жирних кислот в вигляді високоплавлячихся складних ефірів гліцерина або в вільному стані, як напр. не пресовані масла земляних орехів або кістяні масла, затверджують уже при уміреному охолодженні. Наоборот, масло може залишатися рідким, не дивлячись на досить значительний вміст твердих кислот, в разі напр. пальмитинової, стеаринової і др. кислот, якщо в ньому, як напр. у оливкового масла, твердія жирні кислоти є в вигляді сумішаних ефірів гліцерина з умірено високими або низкими температурами плавлення.

в) Запах і смак можуть часто служити з успіхом ознаками для розпізнання жирних масел. Таким чином найбільш різко можуть бути розрізнені ворвани, навіть в сумісях з іншими маслами.

Запах і смак масел залежить не тільки від їх природи але також суттєво і від способу одержання масел і від їх старості.

Х. Фізическія испытанія.

а) Растворимость. Всі масла і жири легко розчинимі в етиловому ефірі, хлороформі, сірнистому вуглероді і, за виключенням рицинового масла, також і в нафтовому ефірі і мінеральних маслах. Більшість жирів мало розчиняються в абсолютному спирті; розчинимость збільшується з підвищенням вмісту жирних кислот, що, як відомо, легко розчинимі в спирті. Тому пальмове масло, часто повністю розщеплене на жирні кислоти,

тоже легко растворимо въ алкогольѣ. Кромѣ того въ алкогольѣ растворяются во всѣхъ пропорціяхъ рициновое масло и масло изъ зернышекъ винограда. Значительно растворимы въ алкогольѣ масла и жиры, содержащія глицериды низко-молекулярныхъ кислотъ, каковы ворвань изъ дельфиновъ и морскихъ свинокъ, кромѣ того кокосовое масло, коровье масло и подобные жиры. Вслѣдствіе этого для испытанія жировъ служить также и ихъ различная растворимость въ алкогольѣ и ледяномъ уксуѣ.

Самыми хорошими, но въ тоже время и самыми дорогими, растворителями для жировъ являются хлороформъ и четыреххлористый углеродъ; поэтому они и примѣняются въ химическихъ прачешныхъ для удаленія застарѣлыхъ жировыхъ пятенъ, пятенъ отъ масляныхъ красокъ и т. п. Въ послѣднее время начали стремиться къ тому, чтобы и при добываніи жировъ замѣнить огнеопасныя экстракціонныя вещества, какъ канадолъ, бензинъ и сѣрнистый углеродъ, невоспламеняющимся четыреххлористымъ углеродомъ. Этотъ послѣдній дѣйствуетъ однако разъѣдающимъ образомъ на примѣняемые въ производствѣ металлы, въ особенности на мѣдь; кромѣ того онъ значительно тяжелѣе и дороже, чѣмъ другія жидкости, служащія для экстракціи.

в) Удѣльный вѣсъ и коэффициентъ расширенія. Удѣльный вѣсъ жировъ колеблется между 0,913 и 0,996. Самый низкій удѣльный вѣсъ 0,913—0,916 имѣютъ невысыхающія масла, какъ оливковое и копытное, затѣмъ масла изъ сем. крестоцвѣтныхъ, какъ сурѣпное и горчичное. Уд. вѣсъ повышается довольно правильно съ увеличеніемъ іоднаго числа. Рициновое, изъ зѣренъ винограда и кротоновое масла имѣютъ, вслѣдствіе ихъ своеобразнаго состава, самый высокій уд. вѣсъ изъ всѣхъ жидкихъ маселъ, а именно 0,955—0,9736.

Твердые жиры имѣютъ уд. вѣсъ отъ 0,920 до 0,970.

Между тѣмъ какъ уд. вѣсъ жидкихъ восковъ колеблется отъ 0,876—0,883, у твердыхъ жировъ онъ варьируетъ отъ 0,960—0,999.

Опредѣленіе уд. вѣса при жидкихъ продуктахъ производится по стр. 90 и слѣд. Твердые жиры и воски испытываютъ по методу равновѣсія въ алкогольѣ (см. стр. 92) или же при возвышенной температурѣ, большей частью при 100°, посредствомъ вѣсовъ Мора—Вестфала; при этомъ примѣняютъ приспособленіе, изображенное на фиг. 29, понятное и безъ описанія. Съ этой же цѣлью примѣняется и пикнометръ Ширенгеля (см. фиг. 28).

Коэффициентъ расширения жирныхъ маселъ, знаніе котораго необходимо для вычисленія уд. вѣса, колеблется между 0,000729 и 0,000772 (см. нижеслѣдующую таблицу).

Таблица 50.

Коэффициентъ расширения растительныхъ маселъ
($\alpha \times 1.000.000$).

Температура °Ц	19,0 до 34,48	19,0 до 38,08	34,48 до 46,08	46,29 до 61,27	61,27 до 77,86
Средняя °Ц	26,7	28,5	40,3	53,8	69,6
Оливковое масло I . . .	729	751	(779)	755	759
Сурьбное масло очищ. .	736	737	740	744	(741)
Оливковое масло II . . .	763	—	749	745	754
Масло землян. орѣховъ .	772	—	746	751	756
Маковое масло	744	—	746	748	754
Подсолнечное масло . .	746	—	742	—	763

с) Точка затвердѣванія. 1. Жидкія масла. Точка затвердѣванія жирныхъ маселъ опредѣляется исключительно только въ пробирномъ цилиндрикѣ, а не въ U-образной трубчкѣ (ср. стр. 123). Въ противоположность минеральнымъ масламъ затвердѣваніе жирныхъ маселъ вообще ускоряется движеніемъ, такъ напр. оно ускоряется при помѣшиваніи масла палочкой. Такъ какъ безъ приведенія пробъ отъ времени до времени въ движеніе эти послѣднія могутъ въ теченіе многихъ часовъ оставаться жидкими даже при температурѣ ниже, чѣмъ точка ихъ затвердѣванія, то испытаніе жирныхъ маселъ на ихъ температуру затвердѣванія должно происходить при временномъ приведеніи въ движеніе, напр. посредствомъ стеклянной палочки, хотя бы одной пробы.

На таблицахъ 59—64 даны указанія относительно температуръ затвердѣванія жирныхъ маселъ.

2. Твердые жиры. Для аналитическаго различенія жировъ указываютъ часто точку затвердѣванія не самаго жира, а соотвѣтствующей ему кислоты.

Точка затвердѣванія или *titertest* опредѣляется въ Англіи по способу Norman'a и Tate'a, который нѣсколько отличается отъ способа Dalican'a, примѣняемаго во Франціи и Америкѣ.

α) Способъ Даликана. 100 гр. жира обмыливаются извѣстнымъ путемъ (стр. 349) посредствомъ алкогольной щелочи. Послѣ отгонки алкоголя жирныя кислоты выдѣляются минеральной кислотой, освобождаются отъ воды и фильтруются въ горячемъ состояніи въ фарфоровую чашку. Послѣ этого жирнымъ кислотамъ даютъ отвердѣть и оставляютъ ихъ въ покой на ночь въ эскинаторѣ. Затѣмъ кислоты плавятъ на водяной банѣ; отъ этой расплавленной массы берется столько, чтобы наполнить до половины пробирный цилиндръ длиною въ 16 см. и діаметромъ въ 2½ см. Этотъ цилиндръ помѣщаютъ въ горло большой склянки, емкостью примѣрно въ 2 литра; термометръ съ дѣленіями въ 1/5 градуса помѣщаютъ въ расплавленную массу такимъ образомъ, чтобы его шарикъ со ртутью находился приблизительно въ серединѣ массы жира. Лишь только на днѣ пробирки покажется нѣсколько затвердѣвшихъ частичекъ жира, какъ начинаютъ жиръ приводить въ движеніе посредствомъ термометра; при этомъ термометръ двигаютъ попеременно по три раза справа на лѣво и на оборотъ, въ тоже время тщательно и непрерывно наблюдаютъ показанія термометра. Температура, которую слѣдуетъ отмѣчать черезъ короткіе промежутки времени, вначалѣ падаетъ, затѣмъ вдругъ внезапно поднимается и достигаетъ максимума, на которомъ она остается стоять нѣкоторое время, чтобы затѣмъ опять начать падать. Послѣдній пунктъ есть *titertest* или пунктъ затвердѣванія.

Описаніе примѣняемаго въ Соедин. Штатахъ Сѣв. Америки официальнаго измѣненнаго способа Даликана помѣщено у Уббелоде, ч. I, стр. 327.

β) Способъ Вольфбауера (Wolfbauer). Этотъ способъ примѣняется главнымъ образомъ въ Австріи.

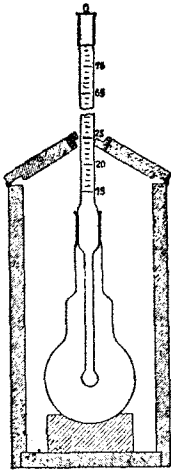
120 гр. жира обмыливаются 45 куб. см. 48 проц. водной калиевой щелочи; обычнымъ путемъ изолированныя жирныя кислоты высушиваются въ теченіе двухъ часовъ, чтобы удалить небольшія количества влажности, которыя могли бы понизить точку затвердѣванія. Послѣ этого выливаютъ горячую жировую массу въ пробирный цилиндръ длиною въ 15 см. и діаметромъ въ 3½ см., высота жировой массы должна быть на 1½ см. ниже края пробирки. Посредствомъ пробки укрѣпляютъ пробирку въ склянкѣ и приводятъ жировую массу въ движеніе термометромъ до тѣхъ поръ, пока вначалѣ прозрачная масса не сдѣлается непрозрачной. Съ этого момента начинаютъ наблюдать термометръ; наивысшая точка поднятія его, остающаяся постоянной въ теченіе многихъ минутъ, призывается за точку затвердѣванія.

γ) Способъ Жукова см. стр. 282.

δ) Способъ Финкенера. (Mitt. 1889, 27). Между тѣмъ какъ при вышеописанныхъ способахъ точка затвердѣванія опредѣляется послѣ предварительнаго приведенія массы въ движеніе, по способу Финкенера она опредѣляется въ массѣ съ са-

маго начала неподвижной. Этотъ способъ примѣняется въ Германіи въ таможенныхъ учрежденіяхъ для технического различенія сала, шмальца и свѣчныхъ жировъ.

Если точка отвердѣванія жировъ ниже 30° , то ихъ надо разсматривать какъ шмальцеобразные жиры; если этотъ пунктъ лежитъ между 30 и 45° , то къ нимъ надо относиться какъ къ салу, а если онъ лежитъ выше 45° , то эти жиры относятся къ веществамъ, изъ которыхъ выдѣлываютъ свѣчи. Однако, отпрессованное сало, объявленное какъ таковое, допускается къ оплатѣ пошлиной какъ сало даже съ точкой отвердѣванія въ 50° , если оно содержитъ не болѣе 5% свободной жирной кислоты.



Фиг. 81

Аппаратъ Финкелера (фиг. 81) состоитъ изъ четырехугольнаго деревяннаго ящика, снабженнаго захлопывающей крышкой; въ этомъ ящикѣ помещается на корковой подкладкѣ стеклянная колба съ діаметромъ шарообразной части въ 49—51 мм.; въ горло этой колбы пришлифованъ термометръ. Въ эту колбу наливаютъ 150 гр. испытуемаго жира или жирныхъ кислотъ до мѣтки; при наливаніи масса должна находиться въ прозрачно-жидкомъ состояніи, для чего послѣ плавленія она должна нагрѣваться покрайней мѣрѣ 10 минутъ въ открытой фарфоровой чашкѣ на кипящей водяной банѣ. Послѣ наполненія колбы ее ставятъ немедленно въ ящикъ, захлопываютъ крышку и по достиженіи ртутью 50° отмѣчаютъ температуру

черезъ каждыя двѣ минуты.

У твердыхъ жировъ ртуть термометра начинаетъ черезъ нѣкоторое время падать медленнѣе, остается нѣсколько минутъ въ одномъ положеніи, затѣмъ опять поднимается, достигаетъ наивысшаго положенія и падаетъ вторично. Это высшее стояніе ртути и есть точка затвердѣванія.

У мягкихъ жировъ температура остается въ теченіе многихъ минутъ постоянной и затѣмъ падаетъ, не достигая опять прежняго высшаго постояннаго положенія.

Наблюдаемое высшее стояніе ртути, сохранившееся нѣкоторое время неизмѣннымъ, и есть точка затвердѣванія.

Въ сомнительныхъ случаяхъ жиръ вторично расплавляютъ въ колбѣ и его точка отвердѣванія опредѣляется еще разъ.

Регулировка температуры нужна только тогда, когда она черезчуръ отличается отъ нормальной комнатной температуры. Охлажденіе въ колбѣ отъ 100° до 50° продолжается около $\frac{3}{4}$ часа.

Аппаратъ Финкенера имѣеть во 1-хъ то преимущество, что въ немъ жировая масса хорошо предохранена отъ вліянія температуры внѣшняго воздуха, во 2-хъ, что возможно наблюдать одновременно многіе аппараты, и въ 3-хъ, что положеніе термометра и другіе размѣры аппарата точно установлены.

Точки отвердѣванія, найденныя по способамъ Вольфбауера и Жукова, по опытамъ Жукова хорошо согласуются между собой, между тѣмъ какъ числа, опредѣленныя по способу Даликана, оказываются нѣсколько низкими (см. таблицы 51 и 52, и Жуковъ, Chem. Rev. 1899, S. 12--13).

Таблица 51.

	Титръ сала по	
	Даликану	Вольфбауеру
Стеаринъ	51,2	51,5
Баранье сало	45,0	45,5
Америк. костяной жиръ	43,4—5	44,1
” ” ”	43,1—2	43,8
” ” ”	41,5	42,0
Русскій костяной жиръ	41,1—2	41,7
” ” ”	40,8—9	41,6

Таблица 52.

Титръ сала по	
Вольфбауеру	Жукову
51,4	51,5
45,5	45,5
44,0	44,0
43,8	43,8
41,7	41,7
41,6	41,6

д) Удѣльная теплота. Опредѣленіе уд. теплоты см. на стр 10.

Удѣльную теплоту жирныхъ маселъ можно также вычислить по Грефе, если процентное содержаніе въ испытуемомъ маслѣ С, Н и О раздѣлить на соотвѣтствующіе атомные вѣса, т. е. 12, 1 и 16, а эти частныя умножить на атомную теплоту, 1,8 для С, на 2,3 для Н, на 4,0 для О*). Такимъ образомъ для маковаго масла, содержащаго по Слюэ'у 77,5% С, 11,4% Н и 11,1% О, удѣльная теплота вычисляется равной 0,406.

*) См. Graefe Petroleum 1907, стр, 521.

Таблица 53а.

Удельная теплота жирных кислот.
(Ср. Landolt-Börstein, стр. 399 и слѣд.).

	Температура	Удельн. теплота
Масляная кислота	24 до 97	0,526
Каприновая кислота, твердая	0 „ 16	0,697
жидкая	35 „ 103	0,524
Каприловая кислота, твердая	-11 „ 8	0,630
жидкая	16 „ 9	0,545
Церотиновая кислота, твердая	0 „ 30	0,387
жидкая	80 „ 124	0,607
Лауриновая кислота, твердая	-10 „ 25	0,432
жидкая	40 „ 100	0,572
Миристиновая кислота, твердая	-10 „ 25	0,405
жидкая	65 „ 142	0,532
Пальмитиновая кислота, твердая	-10 „ 25	0,484
жидкая	65 „ 104	0,635
Стеариновая кислота, твердая	0 „ 30	0,397
жидкая	75 „ 137	0,550
Валериановая кислота	23 „ 93	0,590

Таблица 53б.

Удельная теплота жировъ.
(Landolt-Börstein, стр. 405).

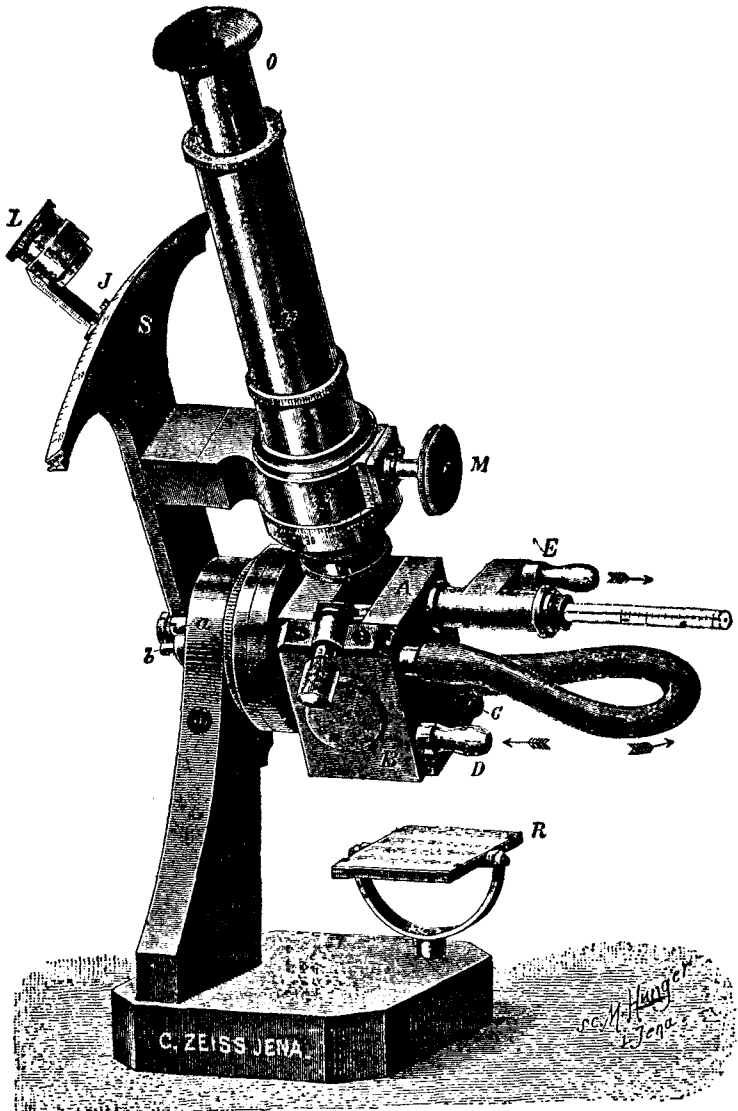
	Температура	Удельн. теплота
(Оливковое масло уд. вѣса 0,911)	6,6°	0,471
Рябиновое масло	—	0,434

е) Коэффициентъ преломленія. Во многихъ случаяхъ, напр. для различенія смолистыхъ и минеральныхъ маселъ, терпентинныхъ маселъ и бензина, бензоловъ и т. д. (см. эти послѣдніе), опредѣленіе коэффициента преломленія самаго по себѣ, или въ соединеніи въ другими изслѣдованіями, можетъ служить для характеристики маселъ. Опредѣленіе можетъ происходить быстро и для него требуются небольшія количества вещества.

Рефрактометръ Abbe (фиг. 82)*, у котораго призмы подо-

*) Можно выписывать отъ Zeiss'a, Jena.

грѣваются токомъ воды съ постоянной температурой, а также построенный специально для изслѣдованія масла рефрактометръ Цейсса (фиг. 83), оба годятся для изслѣдованія какъ жидкихъ

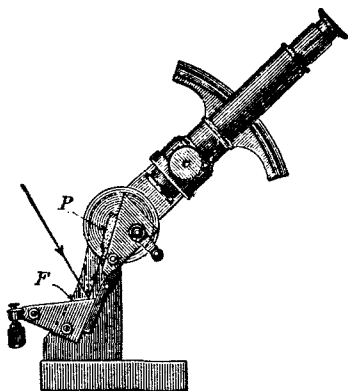


Фиг. 82.

такъ и твердыхъ жировъ. У обоихъ аппаратовъ измѣряется предѣльный уголъ полного отраженія при наклонномъ вхожденіи луча свѣта.

1. Способъ употребленія рефрактометра.

Рефрактометръ устанавливается передъ наблюдателемъ такимъ образомъ, чтобы двойная призма была обращена къ нему. Нижняя половина призмы, послѣ ослабленія трибки *r*, откидывается внизъ (см. положеніе, изображенное на фиг. 82а) послѣ чего обѣ призмы должны быть тщательно вычищены. 1—2 капли изслѣдуемаго вещества помещаются на горизонтальную



Фиг. 82а.

плоскость неподвижной призмы, вторая призма вдвигается до защелкиванія пружины; зрительная труба поднимается и устанавливается въ положеніе, указанное на фиг. 82. Указатель аппарата устанавливается на начало дѣлений, которыя расположены на сегментѣ круга, находящемся на лѣвой сторонѣ рефрактометра. Зеркало, служащее для освѣщенія, устанавливается въ надлежащее положеніе, а зрительная труба ставится на двойной нитяный крестъ. Послѣ этого вращаютъ медленно указатель вверхъ до тѣхъ поръ, пока нижняя половина поля зрѣнія до точекъ пересѣченія нитяного креста не сдѣлается темной. При помощи винта трибки съ правой стороны рефрактометра слѣдуетъ установить возможно рѣзко раз-

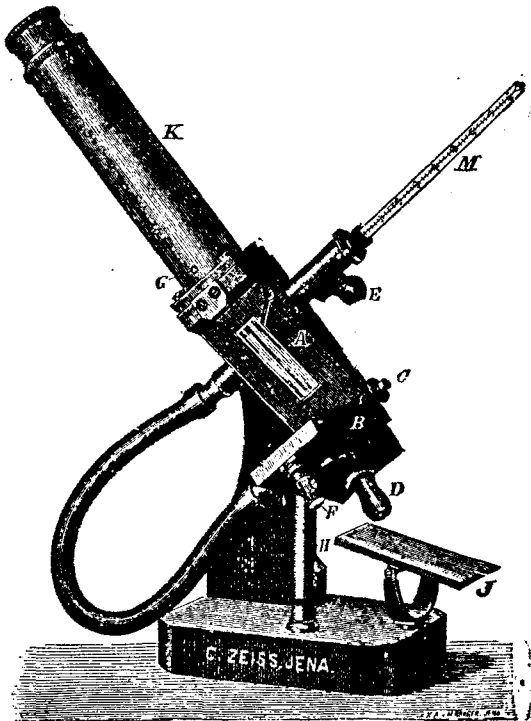
граничительную линію между свѣтлой и темной поверхностями.

Величина показателя преломленія отсчитывается по кругу съ дѣлениями съ лѣвой стороны инструмента при помощи душы; отсчетъ производится съ точностью до четвертаго десятичнаго знака. Производится также отсчетъ положенія барабана, находящагося на концѣ объективной трубки и приводимаго въ движеніе винтовой трибкой.

Эту установку и отсчетъ надо повторить, послѣ поворота барабана на 180° ; изъ двухъ отсчетовъ опредѣляютъ среднюю величину.

Отсчетъ на раздѣленной дугѣ круга даетъ непосредственно показатель преломленія n_D вещества для луча свѣта фраунгоферовой линіи D при температурѣ опыта, которая поэтому тоже должна быть отсчитана. Поправка на температуру для маселъ и жировъ, парафина и церезина и т. д. равна въ среднемъ—0,0004, т. е. на каждый 1° повышенія температуры величину n_D надо уменьшать на 0,0004. Отсчетъ на барабанѣ даетъ число Z, для котораго изъ прилагаемой къ инструменту таблицы дисперсіи находятъ множитель ζ . Для $Z > 30$ величина ζ вводится въ вычисленіе съ отрицательнымъ знакомъ. Кромѣ того по таблицѣ находятъ двѣ величины A и B, соответствующія найденному показателю преломленія, такъ что можетъ быть вычислена дисперсія $n_F - n_C = A + B \zeta$.

Очистка рефрактометра послѣ употребленія. Послѣ употребленія призмы должны немедленно очищены нѣкоторымъ количествомъ эфира и тщательно обтерты чистой тонкой полотняной тряпочкой. При этомъ надо быть очень осторожнымъ, такъ какъ призмы изготовлены изъ очень мягкаго стекла. Равнымъ образомъ хорошо, на то время какъ рефрактометръ не въ употребленіи, прокладывать между соприкасающимися поверхностями призмъ кусокъ фильтровальной бумаги.



Фиг. 83.

Испытаніе рефрактометра на правильную установку. Индексъ, находящійся на указателѣ, установленъ на раздѣленной дугѣ круга правильно въ томъ случаѣ, когда при испытаніи чистой воды съ температурой около 18° получается въ среднемъ изъ двухъ отсчетовъ $n_D = 1,3330$, или же, если приданная къ аппарату нормальная пластинка даетъ свой вѣрный показатель. Если регулировка была разъ нарушена, то для ея восстановленія надо, послѣ ослабленія обонхъ винтовъ на концахъ указателя, установить индексъ такъ, чтобы онъ показывалъ правильно. Если уголъ вращенія индекса не достаточенъ, то можно также прибѣгнуть къ поворачиванію неподвижной призмы, для чего надо освободить винты у ея основной пластины.

2. Масляный рефрактометръ (см. фиг. 83) въ устройствѣ нагрѣваемыхъ призмъ очень подобенъ рефрактометру

Аббе. Однако, преломление свѣта въ этомъ аппаратѣ не отсчитывается какъ показатель преломленія на раздѣленной дугѣ круга при помощи указателя, но опредѣляется только положеніе границы между свѣтлой и темной частями поля зрѣнія на помѣщенной въ зрительной трубѣ эмпирической окулярной шкалы, которая имѣетъ дѣленія отъ 0 до 100. Отсчетъ шкалы при изслѣдованіи масла, шмальца и т. п. обыкновенно прямо даетъ дѣленіе шкалы (Sk. T.) маслянаго рефрактометра. Соответствующія величины показателей преломленія n_D приведены на слѣдующей таблицѣ 54.

Таблица 54.

Таблица показателей преломленія.

Sk.-T.	n_D	$\Delta n^1)$	Sk.-T.	n_D	$\Delta n^1)$	Sk.-T.	n_D	$\Delta n^1)$
0	1,4220	8,0	35	1,4488	7,2	70	1,4723	
5	1,4260	8,0	40	1,4524	7,0	75	1,4754	6,2
10	1,4300	7,8	45	1,4559	6,8	80	1,4783	5,8
15	1,4339	7,6	50	1,4593	6,6	85	1,4812	5,8
20	1,4377	7,6	55	1,4626	6,6	90	1,4840	5,6
25	1,4415	7,4	60	1,4659	6,4	95	1,4868	5,6
30	1,4453	7,2	65	1,4691	6,4	100	1,4885	5,4

Вышеописанный аппаратъ очень удобенъ для изслѣдованія масла, но имѣетъ ограниченный предѣлъ измѣреній, приведенный въ таблицѣ, который недостаточенъ для многихъ веществъ. Въ виду этого, когда надо примѣнять рефрактометръ и для другихъ веществъ, рекомендуется пріобрѣтеніе рефрактометра Аббе съ нагреваемыми призмами и отсчетомъ по дугѣ круга, такъ какъ предѣлъ его измѣреній въ шесть разъ больше и достаточенъ для $n_D = 1,3 - 1,7$.

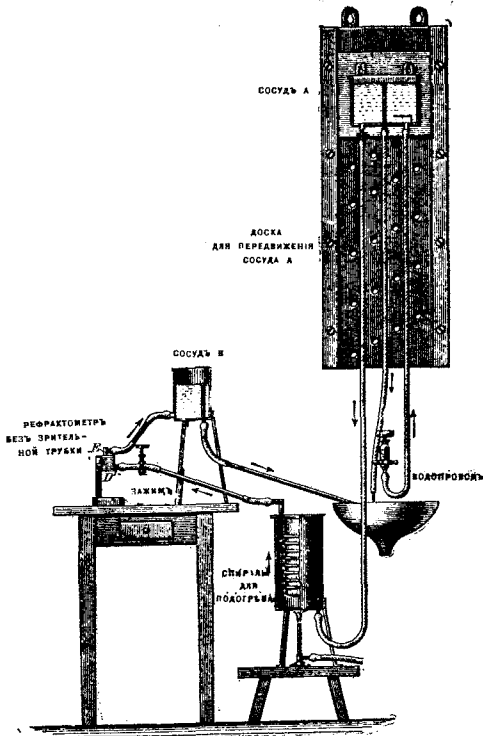
3. Приспособленія для нагреванія. Чтобы получать водяную струю съ постоянной температурой, которая нужна для нагреванія призмъ при испытаніяхъ при повышенной температурѣ, примѣняютъ приспособленіе, изображенное на фиг. 84 (Ubbelohde, Handbuch, Bd. I).

На стѣнѣ подвѣшенъ ящикъ для воды *A*, изъ него вода течетъ черезъ мѣдный змѣвикъ для нагрева, затѣмъ проходитъ черезъ рефрактометръ *K* и поступаетъ въ неподвижный ящикъ для воды *B*. Такъ какъ *A* и *B* снабжены

¹⁾ $\Delta n =$ измѣненію показателя преломленія въ единицахъ четвертаго десятичнаго знака на одно дѣленіе шкалы.

переливными трубами, то разница ихъ уровнейъ постоянна и потому струя воды и ея нагрѣваніе очень равномерны. Для нагрѣва до температуры въ 75° достаточенъ одинъ змѣвикъ; для высшихъ температуръ слѣдуетъ примѣнять два змѣвика, но ставить ихъ не одинъ послѣ другаго, а другъ возлѣ друга.

Путемъ регулированія пламени подѣ змѣвикомъ удается легко установить любую температуру. Если же надо въ теченіе продолжительнаго времени поддерживать одну опредѣленную температуру, то въ газопроводъ надо включить газовый регуляторъ.



Фиг. 84.

XI. Химическое испытаніе жировъ на ихъ составъ.

Для химическаго испытанія жировъ на ихъ чистоту ограничиваются нижеслѣдующими данными:

а) Загрязненія. Такія загрязненія какъ вода, случайныя суспендированныя вещества, качество и количество золы (напр. масла для освѣщенія не должны вовсе содержать золы или только ея слѣды), присутствіе азота (для доказательства присут-

ствія бѣлковыхъ веществъ), сѣры, хлора и т. д., опредѣляются обыкновенно по способамъ, описаннымъ подъ заголовкомъ „минеральныя смазочныя масла“ (см. стр. 178 и слѣд.). При опредѣленіи количества механическихъ загрязненій посредствомъ растворенія жира въ низко-кипящемъ нефтяномъ эфирѣ и ихъ отфильтрованія черезъ взвѣшенный фильтръ надо имѣть въ виду, что кромѣ загрязненій выдѣляются часто и мыла. Эти послѣднія узнаются при нагрѣваніи нерастворимаго съ нефтянымъ эфиромъ и соляной кислотой, при чемъ жирныя кислоты переходятъ въ растворъ нефтяного эфира.

Эфирныя масла, какъ розмариновое изъ оливковаго масла, или терпентинное изъ лаковъ, выдѣляются посредствомъ перегонки изслѣдуемыхъ пробъ съ водянымъ паромъ. Доказательства присутствія нитробензола и нитронафталина см. стр. 176.

б) Осадки въ растительныхъ и животныхъ жирахъ бываютъ часто характерны и обусловливаются составомъ или небрежнымъ храненіемъ.

1. Осадки, зависящіе отъ присутствія твердыхъ глицеридовъ. Жиры, богатые твердыми глицеридами (пальмитинъ, стеаринъ), какъ напр. неотпрессованные костяные жиры, хлопчатниковое масло и т. п. выдѣляютъ часть твердыхъ частей при пониженной температурѣ, часто уже близъ -15° . Такіе осадки легко плавятся при слабомъ нагрѣваніи.

2. Измельченныя части сѣмянъ растеній находятъ часто въ льняномъ, сурѣпномъ и другихъ маслахъ въ томъ случаѣ, когда не была произведена тщательная механическая очистка маселъ или они не были подвержены достаточно долгому отстаиванію. Эти загрязненія при нагрѣваніи масла до 250° выдѣляются въ видѣ студня. („Brechen“ des Oeles).

Осадки фильтруютъ черезъ взвѣшенный фильтръ въ теплое состояніи (при этомъ переходятъ въ растворъ выдѣлившіеся было твердые глицериды), отдѣляютъ ихъ отъ приставшаго къ нимъ масла промывкой нефтянымъ эфиромъ, взвѣшиваютъ ихъ послѣ просушки при 105° и затѣмъ изслѣдуютъ подъ микроскопомъ. При этомъ между раздробленными частями растеній обнаруживаются свойственныя извѣстнымъ сѣменамъ структуры клѣточекъ, такъ напр. слои пигмента, верхняя кожа, волосики и т. п. По Кёнигу эти слизистыя вещества даютъ съ соляной кислотой, если они состоятъ изъ углеводовъ, до примѣрно 60% винограднаго сахара, который можетъ быть опредѣленъ количественно кипяченіемъ съ жидкостью Фелинга.

Количество находящихся въ осадкѣ бѣлковыхъ веществъ можетъ быть опредѣлено по количеству азота, найденному по способу Къелдаля.

с) Смолы, мыла и т. д. открываются и определяются так же, какъ это указано для минеральныхъ маселъ на стр. 150 и слѣд.

д) Испытаніе на необмыливаемыя масла.

1. Качественное. Чистыя жирныя масла даютъ при кипяченіи съ $\frac{1}{2}$ N алкогольной калиевой щелочью мыльные растворы, которые остаются прозрачными при прибавленіи воды. Въ присутствіи высококипящихъ минеральныхъ маселъ, смоляныхъ и дегтярныхъ маселъ въ кипящей жидкости съ прибавкой алкогольнаго кали показываются немедленно необмыленные капельки масла, или же жидкость при прибавкѣ воды становится молочною.

Въ пробирномъ цилиндрѣ кипятятъ въ теченіе 2 минутъ 6—8 капель масла съ 5 куб. см. $\frac{1}{2}$ N алкогольной калиевой щелочи. Къ мыльному раствору прибавляютъ постепенно дистиллированную воду ($\frac{1}{2}$ до 15 куб. см.) и при этомъ наблюдаютъ остается ли растворъ прозрачнымъ, или появляется постоянная муть, или же такая, которая исчезаетъ отъ прибавленія большого количества воды.

При этой пробѣ обмыливанія можетъ быть почти всегда открыта прибавка даже 1% минеральнаго смазочнаго масла; лишь въ рѣдкихъ случаяхъ эта граница доказательности падаетъ до 1,25%. Присутствіе легкихъ минеральныхъ маселъ не можетъ быть доказано съ такой же точностью, такъ какъ они лучше растворяются въ водно-алкогольномъ мыльномъ растворѣ. Такъ напр. можно не замѣтить прибавки 10% керосина. Границей доказательности присутствія этихъ маселъ является 12%, а для буроугольного дегтярнаго масла—3%.

При прибавленіи воды къ вышеупомянутой пробѣ обмыливанія, встречающіеся въ жидкихъ воскахъ (спермацетовое масло, акуля ворвань) высшіе необмыливаемые алкоголи не выпадаютъ и потому они не нарушаютъ доказательства присутствія въ этихъ жирныхъ маслахъ минеральныхъ маселъ. (Lobry de Bruyn, Chem.-Ztg. 1893, 1453.)

2. Количественное опредѣленіе производится по стр. 167; опредѣленіе природы выдѣленныхъ по Spitz'у и Höpfig'у необмыленныхъ веществъ производится по стр. 168.

Необмыливаемые вещества, извлеченныя изъ мыльнаго раствора этиловымъ или нефтянымъ эфиромъ, слѣдуетъ, въ сомнительныхъ случаяхъ, для отщепленія незначительныхъ количествъ еще оставшихся необмыленныхъ частицъ жира, еще разъ прокипятить съ нѣсколькими куб. см. $\frac{1}{2}$ N алкоголи. щелочи и снова изолировать. Это не нужно въ томъ случаѣ, когда уже ихъ внѣшній видъ заставляетъ признать ихъ безъ дальнѣйшаго изслѣдованія за высшіе алкоголи (холестеринъ или фитостеринъ) (Fendler, Ber. d. Pharm. Ges. 1904, 163). У природныхъ необмыливаемыхъ составныхъ частей жирныхъ маселъ (высшіе алкоголи какъ холестеринъ и фитостеринъ) іодное число равно 70 и выше; уже присутствіе 1--2% минеральнаго масла, которое почти вовсе не поглощаетъ іода, ведетъ къ пониженію іоднаго числа на половину и даже болѣе. Если кромѣ того кипятить необмыливаемыя части въ теченіе

1 часа съ двойнымъ объемомъ ангидрида уксусной кислоты, то послѣ охлажденія присутствующее минеральное масло отлагается маслянымъ слоемъ поверхъ ангидрида уксусной кислоты. Высшіе алкоголи остаются или въ растворѣ, или же они выдѣляются изъ жидкости кристаллически въ видѣ ацетатовъ, такъ какъ холестеринъ и фитостеринъ имѣютъ высокія точки плавленія.

Природныя необмыливаемая части жировъ, въ противоположность минеральнымъ масламъ, легко растворимы въ тепломъ 90 проц. алкоголѣ. Часто примѣсь минеральнаго масла можетъ быть узнана по флуоресценціи необмыливаемого вещества.

е) Присутствіе высшихъ алкоголей или жидкихъ восковъ. При выдѣленіи необмыливаемыхъ частей по Spitz'y и Hönig'y надо имѣть въ виду, что вмѣстѣ съ минеральными и смоляными маслами въ вытяжку нефтянаго эфира переходятъ въ видѣ необмыливаемыхъ веществъ также и такъ называемые жидкіе воски или высшіе алкоголи, выдѣляющіеся въ большомъ количествѣ (40—50⁰/о) при обмыливаніи. (Относительно свойствъ необмыливаемыхъ веществъ изъ пчелинаго воска см. стр. 59). Если необмыливаемое вещество состоитъ изъ параффина и церезина, то точка плавленія вещества останется послѣ ацилированія неизмѣнной; если же напротивъ того имѣются на лицо высшіе алкоголи, то точка плавленія падаетъ, такъ какъ эфиры уксусной кислоты плавятся при значительно болѣе низкой температурѣ, чѣмъ сами алкоголи.)

Въ пробирный цилиндръ съ дѣлениями помѣщаютъ 1 объемъ необмыливаемого масла и кипятятъ его въ теченіе 1—2 часовъ, присоединивши къ дефлегматорной трубкѣ, съ 2 объемами ангидрида уксусной кислоты, при чемъ высшіе алкоголи переходятъ въ растворъ въ видѣ сложныхъ эфировъ уксусной кислоты. Послѣ охлажденія массы отсчитывается количество нерастворившагося минеральнаго масла, см. также стр. 60). Природу сложныхъ эфировъ, растворенныхъ въ ангидрѣ уксусной кислоты, опредѣляютъ такимъ образомъ: растворъ кипятятъ съ водой, выдѣлившіеся сложные эфиры высушиваютъ и опредѣляютъ ихъ число обмыливанія. Отдѣлившееся минеральное масло взбалтываютъ нѣсколько разъ съ жидкой щелочью, для удаленія бывшаго вмѣстѣ въ растворѣ ангидрида уксусной кислоты, затѣмъ промываютъ нефтянымъ эфиромъ, такъ что въ концѣ концовъ послѣ нагрѣва масло остается жидкимъ. (Lobry de Bruyn, Chem.-Ztg. 1893, S. 1453.)

ф) Испытаніе на масло земляныхъ орѣховъ. Присутствіе въ этомъ маслѣ характерныхъ для него арахеновой и лигноцереновой кислотъ даетъ возможность открывать примѣсь болѣе 10⁰/о этого масла.

1. Предварительная проба. Она основана на трудной растворимости въ алкоголѣ арахино или лигноцеренокислаго калия.

0,6 до 0,7 куб. см. масла кипятятъ въ теченіе 2 минутъ съ 5 куб. см. алкогольной калиевой щелочи (33 гр. КОН въ 1 литрѣ 90 проц. алкоголя); улетучивающійся алкоголь замѣняется новымъ. Получаемый при этомъ мыльный растворъ, въ присутствіи большаго содержанія масла земляныхъ орѣховъ, становится при комнатной температурѣ тѣсто или студнеобразнымъ. Примѣсь 10—15% масла земляныхъ орѣховъ открывается въ оливковомъ и маковомъ маслахъ, при комнатной температурѣ, а въ рициновомъ маслѣ при 0°, благодаря появленію въ алкогольныхъ мыльныхъ растворахъ хлопьевидныхъ осадковъ. Въ таблицахъ 59 и 61 описаны высшіе признаки мыльныхъ растворовъ другихъ маселъ.

Если при предварительной пробѣ растворъ остался прозрачнымъ, то вообще бываетъ достаточнымъ выдѣленіе арахидиновой кислоты, описанное ниже.

2. Выдѣленіе арахидиновой и лигноцеридиновой кислотъ. По Re n a r d'y (Zeitschr. f. anal. Chem. 1873, 231), въ зависимости отъ предполагаемаго количества арахидинового масла, берутъ отъ 10 до 40 гр. испытуемаго масла и выдѣляютъ изъ него, какъ это указано на стр. 311, твердые кислоты. Эти кислоты перекристаллизовываютъ изъ 50—100 куб. см. 90% алкоголя, въ которомъ кислоты арахидиновая и лигноцеридиновая гораздо труднѣе растворимы, чѣмъ кислоты пальмитиновая и стеариновая. При охлажденіи не слѣдуетъ давать температурѣ падать ниже +15°. При этомъ температура плавленія должна быть 70—71° (она нѣсколько понижается отъ присутствія небольшого количества кислотъ пальмитиновой и стеариновой). Въ противномъ случаѣ выкристаллизовываютъ многократно изъ измѣренныхъ количествъ алкоголя до тѣхъ поръ, пока не достигнутъ вышеуказанной точки плавленія. Такъ какъ 100 куб. см. 90 проц. алкоголя растворяютъ при 15° около 0,022 гр. арахидиновой или лигноцеридиновой кислотъ, то слѣдуетъ принять во вниманіе количество этихъ кислотъ, перешедшее въ растворъ, т. е. оно должно быть прибавлено къ количеству, найденному путемъ кристаллизаціи.

Содержаніе въ пробѣ количества арахидинового масла получается черезъ умноженіе вѣса кислоты на 21, такъ какъ это масло содержитъ въ среднемъ $\frac{1}{21}$ долю своего вѣса арахидиновой и лигноцеридиновой кислотъ.

Такъ какъ чистая стеариновая кислота, равно какъ и смѣсь арахидиновой и лигноцеридиновой кислотъ, плавятся при 69,5°, а кристаллизованная изъ бензина при 71°, то въ сомнительныхъ случаяхъ надо прибѣгать къ опредѣленію частичнаго вѣса выдѣленныхъ кислотъ (стеариновая 284, арахидиновая 312, лигноцеридиновая 368, смѣсь двухъ послѣднихъ около 340). Если не имѣется достаточно вещества для опредѣленія частичнаго вѣса, то кислоты подвергаются по Herz'y (Repert. d. anal. Chem. 1886, 6, 604) изслѣдованію посредствомъ микроскопа. Въ то время какъ стеариновая кислота выкристаллизовывается изъ алкогольнаго раствора въ кругло-дуговыхъ, снѣгоподобныхъ кристаллахъ, лигноцеридиновая же кислота является въ видѣ ко-

роткихъ игольчатыхъ кристалловъ, которые соединяются въ развѣтвляющіеся друзья.

г) **Цвѣтотвая реакціи.** Для распознаванія жировъ и маселъ было предложено много цвѣтотвыхъ реакціи, но изъ нихъ оправдались лишь слѣдующія.

1. Реакціа *Baudouin*'а, основанная на персико-красномъ окрашиваніи соляной кислоты, содержащей сахаръ, отъ воздѣйствія на нее кунжутнаго масла. Въ присутствіи этого масла появляется рѣзкое окрашиваніе, такъ что содержание въ другихъ маслахъ 1% кунжутнаго масла обнаруживается очень явственной красной окраской; 0,5% того же масла даютъ еще слабозеленую окраску, между тѣмъ какъ при чистомъ оливковомъ, сурѣпномъ, коноплянномъ и др. маслахъ кислота осѣдаетъ только съ желтоватой окраской.

0,1 гр. тонко истолченаго тростниковаго сахара растворяютъ въ 10 куб. см. соляной кислоты уд. в. 1,19, затѣмъ кислоту смѣшиваютъ въ пробирномъ цилиндрикѣ съ 20 куб. см. масла и сильно взбалтываютъ, послѣ чего смѣсь оставляютъ въ покоѣ. Окраска наблюдается немедленно послѣ раздѣленія слоевъ, такъ какъ подахаренная соляная кислота при долгомъ стояніи окрашивается сама по себѣ въ краснобурыи до темнобураго цвѣтъ, что можетъ дать поводъ къ ошибкамъ.

По *Merkling*'у (*Arch. d. Pharm.* 10, 440) носителемъ реакціи кунжутнаго масла является густое масло, растворяющееся въ алкогольѣ. Такъ какъ при воздѣйствіи соляной кислоты на сахаръ образуется фурфуроль, то *Villaveschia* и *Fabris* (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 17) поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Въ обыкновенный пробирный цилиндрикъ помѣщаютъ около 5 куб. см. масла и 5 куб. см. соляной кислоты уд. в. 1,19, къ этой смѣси прибавляютъ 6—8 капель 2% алкогольнаго раствора фурфуrolа, послѣ чего пробирку сильно взбалтываютъ въ теченіе около 1/2 минуты. Въ присутствіи кунжутнаго масла (до 1%) осѣдающая кислота окрашивается въ прекрасный кармоизиновокрасный цвѣтъ; въ отсутствіи кунжутнаго масла кислота принимаетъ самое большее желтую до желтобурую окраску. При этой реакціи также имѣетъ значеніе только та окраска, которая появляется немедленно послѣ раздѣленія слоевъ.

Такъ какъ нѣкоторыя чистыя оливковыя масла (Африка, Португалія, Бари) даютъ слабую розоватую окраску при ихъ взбалтываніи съ сахаромъ и соляной кислотой, то *Willaveschia* и *Fabris* предлагаютъ производить испытанія при помощи фурфуrolа и соляной кислоты. *Маркуссонъ* (*Ubbelohde, Handbuch, Bd. I, S. 279*) при изслѣдованіи имѣ двухъ

чистыхъ сортовъ оливковаго масла, съ іодными числами въ 78 и 79, получилъ слабую розовую окраску, какъ при примѣненіи сахара съ соляной кислотой, такъ и фурфурола съ той же кислотой. Тѣже сорта оливковаго масла не дали реакціи Soltsien'a, а выдѣленные изъ нихъ, по предложенію Millian'a, жирныя кислоты тоже не дали никакой окраски.

Такъ какъ имѣется возможность открывать въ разныхъ жирахъ уже очень небольшія примѣси кунжутнаго масла, то въ „правилахъ для производства испытаній къ закону отъ 15 іюня 1897 относительно продажи масла и сыра“ предписано, чтобы для различенія маргарина отъ масла къ первому изъ нихъ прибавлялось 10% кунжутнаго масла. Прибавляемое кунжутное масло должно, послѣ его смѣшенія въ отношеніи 0,5:99,5 съ хлопчатниковымъ или арахиновымъ маслами, давать еще явственную розовую окраску при взбалтываніи съ фурфуроломъ и соляной кислотой. По новѣйшимъ изслѣдованіямъ Utz'a (ср. Ubbelohde, Handbuch, Bd. I, S. 279) носитель реакціи Baudouin'a переходитъ при кормленіи коровъ кунжутными жмыхами въ отдѣльныхъ случаяхъ въ молоко и такимъ образомъ и въ масло; поэтому въ сомнительныхъ случаяхъ надо примѣнять фитостериновую пробу (стр. 345).

По P. Soltsien'y въ старыхъ жирахъ нельзя уже доказать присутствіе 10—20% кунжутнаго масла. По истеченіи 8 недѣль реакція едвали настолько сильна, какъ при 1% кунжутнаго масла (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, 15). Реакція не имѣетъ мѣста и въ томъ случаѣ, когда кунжутное масло было обработано костянымъ углемъ (Bömer, Zeitschr. f. Nahrungs-und Genussmittel 1899, 708).

При выполненіи реакціи Baudouin'a надо имѣть въ виду, что къ нѣкоторымъ жирамъ и масламъ прибавляютъ красящія вещества изъ дегтя, которыя уже одни даютъ розовую окраску съ соляной кислотой. Правительственное наставленіе къ химическому изслѣдованію жировъ и сыровъ отъ 1 апрѣля 1898 г. поэтому предписываетъ, передъ испытаніемъ на кунжутное масло, удалять красящія вещества, дающія съ соляной кислотой розовую окраску, посредствомъ взбалтыванія съ соляной кислотой уд. в. 1,125. Взбалтываніе слѣдуетъ продолжать до тѣхъ поръ, пока соляная кислота не перестанетъ окрашиватися.

По Soltsien'y (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1897, 494), Siegfeld'y (Milchzeitung, 1899, 243) и Fendler'y (Chem. Revue 1905, 10) это взбалтываніе съ соляной кислотой можетъ быть источникомъ ошибки, такъ какъ при этомъ извлекается изъ масла и носитель реакціи Baudouin'a

2. Реакція Soltsien'a на кунжутное масло. Эта реакція очень рекомендованная Beythien'омъ (Chem.-Ztg. 1900, 1019) и Utz'омъ (Chem.-Ztg. 1901, 412) можетъ быть по мнѣнію Fendler'a примѣнена и въ присутствіи красящихъ веществъ изъ дегтя, такъ какъ эти послѣднія возстановляются примѣняемымъ Soltsien'омъ двухлористымъ оловомъ въ безцвѣтные продукты расщепленія.

2—3 части по объему испытываемаго масла или жира (который, если надо, предварительно расплавляется на водяной банѣ) растворяютъ въ двойномъ объемѣ бензина, кипящаго около 70—80°, и смѣшиваютъ съ тремя объемами солянокислаго раствора двухлористаго олова (реактивъ Bettendorff'a, получаемый насыщеніемъ концентрированнаго раствора двухлористаго олова хлористоводороднымъ газомъ) Эта смѣсь взбалтывается до достиженія полной однородности и помѣщается въ водяную баню въ 40°. Послѣ осажденія раствора двухлористаго олова пробирку погружаютъ только на высоту слоя двухлористаго олова въ воду въ 80°, чтобы устранить по возможности кипѣніе бензина. Нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока красная окраска раствора двухлористаго олова (въ случаѣ присутствія кунжутнаго масла) не перестанетъ увеличиваться.

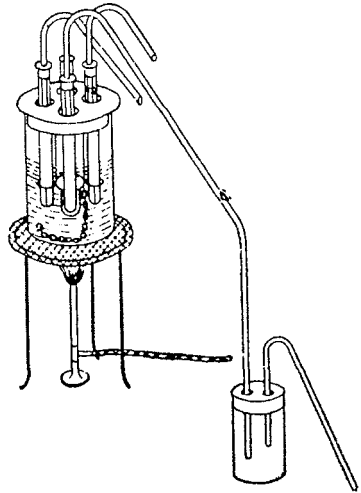
По Soltsien'у носителя этой реакціи нельзя удалить изъ масла взбалтываніемъ съ соляной кислотой, такъ какъ обработанное ею масло продолжаетъ давать реакцію съ двухлористымъ оловомъ съ неуменьшающейся силой (Chem. Revue 1906, 138).

3. Реакція Halphen'a на хлопчатниковое масло.

Въ пробирный цилиндрикъ помѣщаютъ 2 куб. см. масла, столько же амиловаго алкоголя и 1% раствора сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ; эту смѣсь нагрѣваютъ, погружая цилиндрикъ до половины въ кипящій растворъ поваренной соли (см. фиг. 85). Въ стаканчикъ, помѣщенный значительно ниже, собирается отгоняемый сѣрнистый углеродъ. Если послѣ 10 минутнаго нагрѣванія еще не появляется красная или оранжевая окраска, то возобновляютъ отогнанный сѣрнистый углеродъ и нагрѣваютъ вновь 5 или 10 минутъ. Реакція не появляется у маселъ: оливковаго, сурьпнаго, коноплянаго, арахинаго, миндальнаго, кунжутнаго и маковаго, а также у ворваней. Хотя ворвани и показываютъ при повторномъ нагрѣваніи слабое окрашиваніе, но при приведеніи въ движеніе пробирки такимъ образомъ, чтобы масляный растворъ стекалъ по стѣнкамъ цилиндрика, въ стекающемъ тонкомъ слое нельзя уже замѣтить вовлекающаго въ обманъ краснаго оттѣнка. Наоборотъ, масла, содержащія незначительныя количества хлопчатниковаго масла, даютъ еще явственнее красноватое окрашиваніе слоя, стекающаго по стѣнкѣ цилиндрика.

Реакція Halphen'a наступаетъ еще у хлопчатниковаго масла, которое было предварительно нагрѣто до 210°; однако, она болѣе не появляется въ томъ случаѣ, если масло было на-

грѣваемо въ теченіе 10 минутъ до 250°; равнымъ образомъ реакція не происходитъ, если масло было продуту или взболтано съ дымящейся сѣрной кислотой. Масло, взболтанное съ соляной кислотой, даетъ по В. Kühn'у и F. Benger'у (*Zeitschr. f. Nahr.-und Genussmittel*, 1906, 12, 145) меньшее іодное число, чѣмъ первоначальное (106,0 противъ 108,5), и даетъ хлорную реакцію съ мѣдными стружками; въ виду этого можно думать, что вещество, дающее реакцію Halphen'a, представляетъ этиленовый или ацетиленовый дериватъ. Въ соотвѣтствіи съ этимъ Raikow (*Chem.-Ztg.* 1900, 584) признавалъ уже раньше, что носителемъ реакціи Halphen'a является ненасыщенная кислота. Красная окраска возникаетъ, какъ слѣдствіе присоединенія сѣры на мѣсто двойной или тройной связи этой кислоты, при чемъ образуются хромоформныя группы сульфо-алдегидовъ или сульфо-кетонровъ.



Фиг. № 85.

Повидимому хромогенное вещество имѣется лишь въ очень незначительномъ количествѣ и отчасти задерживается въ жмыхахъ хлопчатниковаго сѣмени. Оно обладаетъ способностью переходить въ жиръ рогатаго скота и свиней, которыхъ кормятъ хлопчатниковыми жмыхами. Вслѣдствіе этого реакція Halphen'a получается иногда также и при испытаніи свиного жира, который абсолютно свободенъ отъ хлопчатниковаго масла. Въ этомъ случаѣ присутствіе хлопчатниковаго масла рѣшается посредствомъ фитостериновой пробы (стр. 345).

4) Въ случаѣ, если при испытаніи масла реакція Halphen'a даетъ отрицательный результатъ, а можно всетаки предполагать присутствіе подогрѣтаго хлопчатниковаго масла, тогда можно удостовѣриться въ его присутствіи обработкой азотной кислотой съ уд. в. въ 1,41.

При взбалтываніи хлопчатниковаго масла съ равнымъ объемомъ этой кислоты появляется краснобурое окрашиваніе, между тѣмъ какъ оливковое

масло, обработанное такимъ же образомъ, даетъ окрашивание грязножелтаго цвѣта, которое при продолжительномъ стояніи смѣси переходитъ въ буроватое. Посредствомъ этой пробы можно открыть присутствіе до 20% хлопчатникового масла въ оливковомъ. Но такъ какъ при взбалтываніи сурьбнаго масла съ вышеупомянутой кислотой наблюдаютъ подобное же бурое окрашивание, то эта реакція имѣетъ значеніе лишь какъ предварительное испытаніе на грубую прибавку хлопчатникового масла.

5. Реакція Millian'a (Comptes rendus, 1888, 550) основана на возстановленіи азотносеребряной соли хлопчатниковымъ масломъ.

Изъ масла выдѣляютъ жирныя кислоты, берутъ 5 куб. см. этихъ кислотъ и растворяютъ ихъ въ 15 куб. см. 90 проц. алкоголя, послѣ чего прибавляютъ къ этому раствору 2 куб. см. 3-хъ проц. воднаго раствора азотносеребряной соли и кипятятъ всю смѣсь въ теченіе 1—3 минутъ. Въ присутствіи хлопчатникового масла жидкость дѣлается темной, а жирныя кислоты поднимаются вверхъ на поверхность, окрашенные въ темный цвѣтъ отъ выдѣливагося металлическаго серебра.

При 5% содержанія хлопчатникового масла реакція бываетъ очень рѣзкая; при 1% того же масла реакція даетъ лишь очень слабое окрашивание шоколадобураго цвѣта. Сильно нагрѣтыя масла даютъ эту реакцію въ очень ослабленномъ видѣ или совсѣмъ ея не даютъ.

6. Изъ остальныхъ цвѣтовыхъ реакцій надо упомянуть еще слѣдующія:

Сырое сурьбное и горчичное масла по Гольде даютъ при взбалтываніи съ сѣрной кислотой уд. в. 1,53—1,62 интенсивное травянисто-зеленое до голубовато-зеленаго окрашивание какъ смѣси, такъ и осѣдающей при стояніи кислоты. Подобныя же, но не столь рѣзко выраженные, окрашивания замѣчаются и у сырого льняного и коноплянаго маселъ. Очищенное сурьбное масло даетъ съ сѣрной кислотой 1,62 только слабо желтую до буровой окраску. Поэтому сѣрнокислотная реакція можетъ быть пригодна для распознаванія сырого сурьбнаго масла отъ очищеннаго.

Ворвани даютъ съ различными реактивами, напр. съ алкоголемъ. $\frac{1}{2}$ N калиевой или натріевой щелочами, съ сиропообразной фосфорной кислотой и т. д., краснобурыя до грязнокрасныхъ окрашивания, которыя указываютъ на грубыя подмѣси ворвани къ другимъ масламъ, однако они не могутъ быть разсматриваемы какъ достовѣрныя аналитическія указанія для различенія при незначительныхъ количествахъ прибавленной ворвани.

По W. Ludwig'у и H. Haupt'у (Zeitschr. f. Nahr. u. Genussmittel 1907, 13, 605) кокосовое масло можетъ быть узнано по реакціи окрашивания, которая вызывается дѣйствіемъ фурфурамида на одну изъ главныхъ составныхъ частей кокосоваго масла—лауриновую кислоту, между тѣмъ какъ олеиновая кислота, одна изъ главныхъ составныхъ частей коровьяго

масла и свиного сала, связывает красный фуранилинъ, обуславливающей цвѣтовую реакцію, и препятствуетъ появленію краснаго окрашивания.

Реактивъ изготовляется слѣдующимъ образомъ:

0,5 гр. солинокислаго анилина растворяютъ въ 25 куб. см. 96 проц. алкоголя и смѣшиваютъ съ 5 куб. см. 1 проц. алкоголя. раствора фурфурола и 1 куб. см. фенола; къ слабокрасной смѣси прибавляютъ около 10 капель 5 проц. раствора амміака до исчезновенія красной окраски или до перехода въ красновато-желтую.

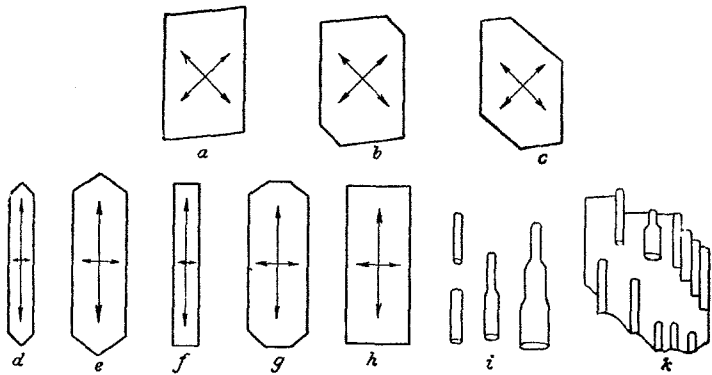
Послѣ двухчасового стоянія реактива прибавляютъ 0,5 куб. см. его къ раствору 20 капель изслѣдуемой кислоты въ 5 куб. см. 96 проц. алкоголя, при чемъ верхняя часть реактивнаго цилиндрика не должна быть смочена реактивомъ. Послѣ однократнаго взбалтыванія смѣсь отстаиваютъ въ сторону. Въ присутствіи лауриновой и другихъ низшихъ кислотъ смѣсь окрашивается въ красный цвѣтъ, а въ присутствіи олеиновой—въ желтый. Если къ красному раствору прибавить 10 капель олеиновой кислоты, то растворъ становится желтымъ.

h) Кристаллографическое доказательство присутствія растительныхъ маселъ въ жирныхъ маслахъ животнаго происхожденія. Способъ этотъ основанъ на выдѣленіи и характеристикѣ высшихъ алкоголей; онъ примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, когда опредѣленіе другихъ константъ согласно табл. 59 до 65 оставляетъ еще сомнѣнія и присутствіе растительныхъ маселъ не можетъ быть доказано опредѣленными цвѣтовыми реакціями.

1. Фитостериновая проба. (Salkowski, Analyt. Chem. 1887, 557; A. Bömer, Zetschr. f. Nahrungs-und Genussmittel 1898, S. 21, 81, 532). Всѣ животные жиры содержатъ отъ одного до нѣсколькихъ десятыхъ процента холестерина, одного изъ вторичныхъ ароматическихъ алкоголей, съ формулой $C_{27}H_{46}O$ (Windaus, Ber. 1906, 39, 2261); ворвань содержитъ его около 2%, а яичное масло около 4,5%; наоборотъ растительныя масла содержатъ изомерный холестеринъ—фитостеринъ, большей частью отъ 0,2 до 1,2%*). Холестеринъ плавится при 146° (корр.), по Б ö м е р у при 148,4—150,8°, и кристаллизуется въ тоненькихъ табличкахъ ромбической формы. Чаше всего наблюдается форма кристалловъ фиг. 86 а, рѣже б и с. Фитостеринъ показываетъ въ недостаточно-очищенномъ состояніи сильно измѣняющуюся точку плавленія отъ 132,0 до 138,0° (корр.), иногда даже до 140° (напр. у сурѣпнаго масла); эта разница точекъ плавленія зависитъ отъ того жира, изъ котораго

*) Отношенія количествъ соотвѣтствуютъ прямо выдѣленнымъ алкоголямъ, еще неочищеннымъ черезъ перекристаллизацию.

фитостеринъ былъ выдѣленъ. Windaus и Hauth (Ber. 1906, 39, 4378) показали, однако, что колебанія точекъ плавленія фитостерина изъ различныхъ растительныхъ жировъ зависятъ отъ присутствія въ немъ высокомолекулярнаго алкоголя съ двумя ненасыщенными связями—стигмастерина $C_{30}H_{48}O$ или $C_{30}H_{50}O$ съ точкой плавленія 170° . По Бёмеру у фитостерина чаще всего встрѣчаются иглочки съ двустороннимъ заостреніемъ, соотвѣтствующія фиг. *d* или *e*, рѣже встрѣчаются формы *f*, *g*, *h*.



Фиг. 86.

Смѣси фитостерина и холестерина имѣютъ точки плавленія, лежащія между 137° и 144° ; онѣ кристаллизуются въ формахъ фитостерина. Если преобладаетъ очень сильно холестеринъ, то получаютъ другъ возлѣ друга иглочки фитостерина и ромбическія формы холестерина или по Бёмеру формы, напоминающія подзорную трубу, соотвѣтствующія фиг. *i* и *k*. При частой перекристаллизациі распадѣнія не происходитъ. Уже незначительныя количества фитостерина понижаютъ замѣтно точку плавленія холестерина и измѣняютъ его кристаллическія формы. Поэтому изслѣдованіемъ высшихъ алкоголей необходимо точно установить имѣютъ ли дѣло съ чистымъ животнымъ масломъ или же смѣсью маселъ животнаго и растительнаго.

Обратное доказательство присутствія животнаго масла въ растительномъ требуется производить лишь при грубыхъ прибавкахъ животнаго масла. Такъ какъ случается сравнительно рѣдко, чтобы къ дешевымъ растительнымъ масламъ подмѣши-

вали болѣе дорогія животныя, то надобность въ доказательствѣ присутствія животнаго жира въ растительномъ почти не встрѣчается. Доказательство присутствія болѣе дешевыхъ жировъ морскихъ животныхъ, ворваней, доказательство даже небольшихъ ихъ количествъ, облегчается высокимъ содержаніемъ въ нихъ холестерина. Для доказательства же присутствія такъ называемыхъ жидкихъ восковъ, каковы спермацетовое масло и дельфиновый жиръ, достаточны ихъ низкій уд. вѣсъ, ихъ низкое число обмыливанія и т. д. (см. стр. 61).

По Windaus'y (Ber. 1906, 39, 518) холестеринъ образуетъ дибромидъ, трудно растворимый въ смѣси эфира съ ледянымъ уксуомъ, который долженъ служить для распознаванія холестерина возлѣ фитостерина. Однако, по Гольде и Вернеру нельзя съ точностью доказать присутствія дибромиды холестерина совмѣстно съ дибромидомъ фитостерина въ виду тѣхъ незначительныхъ количествъ, которые подвергаются испытанію на практикѣ. По мнѣнію Гольде и Шефера (Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 19, 1608) для доказательства присутствія холестерина одновременно съ фитостериномъ болѣе пригоденъ фитостерилловый эфиръ $(C_{27}H_{42})_2O$, получаемый при нагреваніи фитостерина съ $CuSO_4$ при 200° , съ точкой плавленія $184,5_0$, такъ какъ изготовленный соответствующимъ образомъ холестерилловый эфиръ, съ точкой плавленія 195° , при извѣстныхъ опредѣленныхъ условіяхъ кристаллизациі, напр. медленно изъ лигроина и алкоголя, выкристаллизовывается въ видѣ иголь, а фитостерилловый эфиръ—въ видѣ листочковъ.

Выдѣленіе высухихъ алкоголей. Въ довольно большой фарфоровой чашкѣ растворяютъ 40 гр. гидрата калия въ 20 куб. см. воды, прибавляютъ 50 гр. жира и 40 куб. см. 96 проц. алкоголя и нагреваютъ при постоянномъ помѣшиваніи на кипящей водяной банѣ. Обмыливаніе происходитъ при внезапныхъ вспѣшиваніяхъ массы. Полученный мыльный клей, послѣ совершеннаго удаленія алкоголя, растворяется при постепенномъ прибавленіи горячей воды (до 1 литра) и постоянномъ помѣшиваніи. При извѣстномъ количествѣ добавленной воды масса становится студнеобразной и просвѣчивающей, но при дальнѣйшемъ прибавленіи воды легко и скоро растворяется. Охлажденный растворъ, который долженъ быть прозраченъ, помѣщаютъ въ раздѣлительную воронку и въ ней его промываютъ три раза одинъ за другимъ этиловымъ эфиромъ, котораго берутъ каждый разъ по 600—700 куб. см.; промывка происходитъ при сильномъ взбалтываніи. Полученныя такимъ образомъ эфирныя вытяжки соединяютъ вмѣстѣ и эфиръ затѣмъ отгоняютъ. Для удаленія изъ остатка еще необмыленного жира нагреваютъ еще разъ остатокъ съ 10 куб. см. 20 проц. калиевой щелочи въ теченіе 5—10 минутъ съ примѣненіемъ обратнаго холодильника. Затѣмъ полученная масса смывается 20—30 куб. см. воды въ небольшую раздѣлительную воронку, въ которой она взбалтывается два раза со 100 куб. см. эфира. Эфирная вытяжка промывается 3 раза 10 куб. см. воды, послѣ чего эфиръ осторожно отгоняется. Полученный при этомъ остатокъ растворяютъ примѣрно въ 10 куб. см. абсолютнаго алкоголя и къ горячему раствору прибавляютъ на водяной банѣ постепенно дистиллированную воду до тѣхъ поръ, пока не появится легкая муть. Послѣ

того какъ растворъ остынетъ до комнатной температуры отфильтровываютъ выдѣлившіяся кристаллическія необмыленные части, зачастую еще сильно окрашенные въ желтый цвѣтъ. Остатокъ, находящійся на фильтрѣ, растворяютъ также въ небольшомъ количествѣ алкоголя и осаждаютъ водою. Это повторяютъ то тѣхъ поръ, пока выдѣлившіеся кристаллы не будутъ имѣть совершенно неизмѣнную точку плавленія, послѣ ихъ высушиванія на фильтрѣ или на пористой глиняной пластинкѣ. Эти кристаллы, въ качествѣ основной пробы, примѣняются для опредѣленія подъ микроскопомъ формы кристалловъ, хотя уже предыдущія кристаллизаціи даютъ въ большинствѣ случаевъ возможность вѣрно узнать эту форму. Кипяченіе раствора кристалловъ въ алкоголь съ костлянымъ углемъ часто настолько облегчаетъ очистку, что можно избѣгать многихъ кристаллизацій.

2. Проба съ ацетатомъ фитостерина (Bömer, Zeitschr. f. Nahrungs. und Genussm. 1901, 1070) даетъ болѣе рѣзкіе результаты, чѣмъ фитостериновая проба и позволяетъ опредѣлять присутствіе растительнаго масла въ животномъ жирѣ съ точностью до 1⁰/₀. Поэтому ее слѣдуетъ предпочесть во многихъ случаяхъ фитостериновой или по крайней мѣрѣ признать ее равной этой послѣдней.

Сырой холестеринъ, полученный изъ 100 гр. жира, кипятятъ съ 2 куб. см. ангидрида уксусной кислоты, избытокъ ангидрида затѣмъ отгоняютъ, а остатокъ подвергаютъ многократной кристаллизаціи изъ алкоголя. Ацетатъ холестерина плавится при 114,3—114,8° (корр.), ацетатъ фитостерина плавится при 125,6—137,0° (корр.). При многократной перекристаллизаціи смѣси продуктъ обогащается фитостериномъ и потому точка плавленія повышается. Если при многократной перекристаллизаціи одной и той же пробы точка плавленія остается постоянной напр. при 115°, то имѣютъ дѣло съ чистымъ животнымъ масломъ, иначе же — съ растительнымъ. Путемъ обмыливанія при помощи алкогольнаго раствора КОН изъ ацетатовъ могутъ быть выдѣлены вновь алкоголь и для подтвержденія ацетатной пробы изслѣдованы на ихъ кристаллическія формы (см. выше).

Проба съ ацетатомъ фитостерина можетъ быть, напримѣръ, примѣнена къ открытію маргарина въ коровьемъ маслѣ въ тѣхъ случаяхъ, когда обыкновенныя постоянныя (константы) не даютъ возможности сдѣлать вѣрный выводъ; эта проба въ такомъ случаѣ очень пригодна потому, что почти каждый сортъ маргарина изготовляется съ прибавкой растительнаго масла (Bömer, Zeitschr. f. Nahrungs- und Genussmittel, 1902, 1018).

3. Выдѣленіе высшихъ алкоголей изъ смѣси жирнаго и минеральнаго маселъ (Marcusson, Mitteilungen 1900, 261; 1901, 259). Высшіе алкогольы не могутъ быть выдѣлены изъ смѣси жирнаго масла съ минеральнымъ, по вышеприведеннымъ способамъ, такъ какъ при этомъ выдѣлилось бы одновременно и минеральное масло.

а) Въ такихъ случаяхъ берутъ пробу въ количествѣ, соответствующемъ 100 гр. жирнаго масла, обмыливаютъ по обыкновенію алкогольнымъ растворомъ калиевой щелочи и выдѣляютъ сперва минеральное масло по способу Spitz'a и Hö nig'a. Вышіе алкоголи извлекаются бензиномъ изъ раствора въ 50 проц. алкоголь весьма несовершенно; послѣ этого выпариваютъ алкогольный мыльный растворъ для удаленія алкоголя, растворяютъ въ водѣ и экстрагируютъ многократно этиловымъ эфиромъ. Такимъ образомъ полученные алкоголи цѣлесообразно многократно выкристаллизовывать изъ 70 процент. алкоголя.

Этотъ всегда примѣняемый способъ α можетъ быть въ слѣдующихъ случаяхъ замѣненъ способами β и γ .

б) Если имѣется для испытанія легкое минеральное масло, подобное керосину, какъ это бываетъ во многихъ освѣтительныхъ маслахъ, состоящихъ изъ смѣсей жирнаго масла, въ особенности сурфиннаго, съ такъ назыв. Mineralöl, то можно, послѣ удаленія взбалтываніемъ всей необмыливаемой части испытываемаго масла, изъ воднаго мыльнаго раствора перегонять съ перегрѣтымъ паромъ (темплота масла не выше 300°) до тѣхъ поръ, пока въ остаткѣ не останется около 2 куб. см. Въ остаткѣ находится въ обогащенномъ состояніи холестеринъ, который улетучивается труднѣе, чѣмъ легкое минеральное масло. Для очистки алкоголей остатокъ подвергается многократной перекристаллизациі изъ 70% алкоголя, въ которомъ оставшееся высококипящее минеральное масло растворяется мало.

Изъ смѣси жирнаго масла съ вязкимъ машиннымъ или цилиндрическимъ маслами высшіе алкоголи могутъ быть получены удобнѣе по способу γ , чѣмъ по способамъ α и β , слѣдующимъ образомъ.

γ) 1 ч. масла растворяютъ въ 2 ч. эфира и осаждаютъ большую часть раствореннаго масла такимъ же количествомъ 96 проц. алкоголя. Послѣ отстаиванія сливаютъ прозрачный растворъ, перегоняютъ его такъ, чтобы въ остаткѣ было около 50 куб. см. и послѣ охлажденія отдѣляютъ опять выдѣлившееся масло. Послѣ этого обмыливаютъ остатокъ кипяченіемъ со щелочью, выпариваютъ, растворяютъ въ водѣ и взбалтываютъ нѣсколько разъ съ эфиромъ. Въ эфирный растворъ переходятъ высшіе алкоголи и лишь очень немного минеральнаго масла. Очистка алкоголей производится по пункту 2 черезъ многократную кристаллизацию изъ 70 проц. алкоголя.

і) Число обмыливанія Köttstorfer'a. Это число называется также коротко „числомъ обмыливанія“; оно обозначаетъ то число миллиграммовъ КОН, которое необходимо для обмыливанія 1 гр. масла. Числа таблицъ 59—64 показываютъ, что сравнительно съ другими жирными маслами слѣдующія масла характеризуются низкими числами обмыливанія: сурфинное, горчичное, рициновое и спермацетовое. Кромѣ того жирныя масла, содержащія примѣсь минеральныхъ маселъ, соответственнно необмыливанію этихъ послѣднихъ, имѣютъ числа обмыливанія бо-

зультаты, то онъ предлагаетъ для титриметрическаго опредѣленія числа обмыливанія темныхъ жировъ и маселъ поступать слѣдующимъ образомъ. Послѣ обмыливанія алког. щелочью прибавляютъ $\frac{1}{2}$ N растворъ хлористаго барія, черезъ что происходитъ выдѣленіе въ осадокъ баритовыхъ мылъ вмѣстѣ съ дегтярными и красящими веществами, а это даетъ возможность къ обратному титрованію $\frac{1}{2}$ N.-HCl съ примѣненіемъ фенолфталеина. Подобный способъ примѣняетъ Stierel и для опредѣленія свободныхъ кислотъ въ темныхъ жирахъ и маслахъ; при этомъ онъ обмыливаетъ жирную кислоту сперва избыткомъ соды, затѣмъ нейтральный жиръ алког. щелочью, послѣ этого прибавляется $\frac{1}{2}$ N растворъ хлористаго барія, вслѣдствіе чего удаляются мыла и красяція вещества, наконецъ, избытокъ щелочи титруется обратно.

2. Холодное обмыливаніе по Henriques (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 721) основано на томъ, что обмыливаемые глицеридные жиры, въ родѣ пчелинаго воска, китайскаго воска и т. д., послѣ ихъ растворенія въ нефтяномъ эфирѣ или бензинѣ, могутъ быть вполне обмылены въ теченіе 18—20 час. при комнатной температурѣ ихъ обработкой $\frac{1}{1}$ N алког. растворомъ калиевой щелочи. Этотъ способъ часто примѣняется вслѣдствіе его удобства въ томъ случаѣ, когда имѣется достаточное время для изслѣдованія. Пока для смѣсей минеральныхъ маселъ съ жирными маслами, а также и для шерстянаго жира, примѣняютъ только горячее обмыливаніе.

Отъ 3 до 4 гр. масла растворяютъ въ эрленмейеровской колбочкѣ въ 25 куб. см. нефтянаго эфира (пчелиный и китайскій воскъ растворяютъ въ горячемъ бензинѣ, кипящемъ до 100°) и къ этому раствору приливаютъ 25 куб. см. алког. калиевой щелочи, которая должна содержать лишь небольшое (3%) количество воды. Одновременно съ изготовленіемъ масляной пробы въ другую эрленмейеровскую колбочку наливаютъ 25 куб. см. $\frac{1}{2}$ N щелочи и оставляютъ еѣ стоять въ покоѣ въ теченіе 18—20 час. Обѣ колбочки закрываютъ растяжимыми каучуковыми колпачками. Послѣ стоянія въ теченіе ночи въ первой колбочкѣ опредѣляютъ обратнымъ титрованіемъ $\frac{1}{2}$ N соляной кислотой избытокъ щелочи, а во второй—опредѣляютъ тѣмъ-же путемъ общій титръ щелочи. Впрочемъ рициновое масло можетъ быть обмылено и безъ растворенія въ бензинѣ, такъ какъ оно вполне растворяется въ алкогольѣ и вполне обмыливается на холоду алког. нормальной щелочью.

Тѣ масла, которыя обладаютъ высокимъ числомъ обмыливанія, напр. ворвань морскихъ свинокъ 216—272, ядропальмовое масло—248, кокосовое масло—246—268 и т. д., соотвѣтственно этому содержатъ значительныя количества летучихъ

кислотъ съ низкимъ частичнымъ вѣсомъ; эти кислоты узнаются легко по ихъ болѣе или менѣе значительнымъ (2,5—65,8) числамъ Reichert'а. (Смотри таблицы 60 и 64).

к) Средній частичный вѣсъ жирныхъ кислотъ. Чтобы выяснитьъ въ смѣси жирнаго и необмыливаемаго маселъ природу перваго изъ нихъ, опредѣляютъ, кромѣ іоднаго числа, также и средній частичный вѣсъ выдѣленныхъ изъ масляной пробы жирныхъ кислотъ.

До сихъ поръ это опредѣленіе производилось въ большинствѣ случаевъ такимъ образомъ, что 0,5—1 гр. жирной кислоты растворяли въ нейтральномъ алкогольѣ и титровали $\frac{1}{10}$ N натріевой щелочью до измѣненія цвѣта фенолфталеина. Изъ числа, найденнаго для нейтрализаціи, вычисляли частичный вѣсъ.

Между тѣмъ опредѣленные такимъ образомъ (см. также Tortelli и Pergami, Chem. Revue 1902, S. 182 и 204) частичные вѣса оказывались въ большинствѣ случаевъ слишкомъ высокими вслѣдствіе того, что выдѣленные кислоты содержали ангидридо—или лактонообразныя вещества, на которыя слабая холодная щелочь не дѣйствовала. При старѣніи маселъ содержаніе въ нихъ подобныхъ ангидридовъ увеличивается.

Для опредѣленія дѣйствительнаго частичнаго вѣса слѣдуетъ жирныя кислоты кипятить съ избыткомъ $\frac{1}{2}$ N алког. калиевой щелочи.

Средній частичный вѣсъ находятъ затѣмъ изъ слѣдующаго уравненія

$$m = \frac{56160}{v},$$

гдѣ v соотвѣтствуетъ найденному числу обмыливанія изслѣдуемыхъ жирныхъ кислотъ, а число 56160 есть умноженный на 1000 частичный вѣсъ ѣдкаго кали.

Разницы между частичными вѣсами, вычисленными по числамъ нейтрализаціи и обмыливанія, колеблются по Tortelli и Pergami отъ 0 до почти 20 (32?). Напримѣръ эти разницы были для сурѣпнаго масла, въ зависимости отъ его старости, отъ 5,7 до 9,1, для хлопчатниковаго масла 3—14,4, для льнянаго масла 10,3—19,6.

Средніе частичные вѣса нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ нѣкоторыхъ маселъ и жировъ сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ 55.

Таблица 55.

Средніе частичныя вѣса жирныхъ кислотъ.

Миндальное масло	277,5	} Tortelli и Pergami	} Учреждение для испытанія матеріаловъ.	
Хлопчатниковое масло	274,3			267,4
Арахисовое масло	280,5			262,6
Сурьѣнное масло	309,1			—
Рициновое масло	296,7			303,6
Льняное масло	273,2			275,3
Оливковое масло	279,1			—
Бычачій жиръ	270,8			—
Свиное сало	276,2			—
Малабарское масло (изъ Eateria indica)	262,1			—
Костяное масло	—	273,2		

Слѣдующая таблица 56 даетъ сопоставленіе частичныхъ вѣсовъ и чиселъ обмыливанія нѣкоторыхъ чистыхъ триглицеридовъ, изъ которыхъ въ смазочныхъ маслахъ встрѣчаются 6 глицеридовъ, поименованныхъ въ концѣ таблицы.

Таблица 56.

Триглицеридъ	Ф о р м у л а	Частичный вѣсъ	Число обмыливанія
Бутиринъ	$C_3H_5(O \cdot C_4H_7O)_3$	302	557,3
Валеринъ	$C_3H_5(O \cdot C_5H_9O)_3$	344	489,2
Капринъ	$C_3H_5(O \cdot C_6H_{11}O)_3$	386	436,1
Капринъ	$C_3H_5(O \cdot C_{10}H_{19}O)_3$	554	303,7
Лауринъ	$C_3H_5(O \cdot C_{12}H_{23}O)_3$	638	263,8
Миристинъ	$C_3H_5(O \cdot C_{14}H_{27}O)_3$	722	233,1
Пальмитинъ	$C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$	806	208,8
Стеаринъ	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	890	189,1
Олеинъ	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$	884	190,4
Линолеинъ	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{31}O)_3$	878	191,7
Ридиолеинъ	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O_2)_3$	932	180,6
Эрудинъ	$C_3H_5(O \cdot C_{22}H_{41}O)_3$	1052	160,0

1) Эфирное число. У жировъ, содержащихъ свободныя кислоты, число обмыливанія можетъ быть разсматриваемо какъ сумма „кислотнаго числа“ и „эфирнаго числа“. „Эфирное число“ даетъ количество миллиграммовъ гидрата калия, нужное для обмыливанія нейтральнаго жира въ 1 гр. пробы.

Эфирное число находятъ, вычитая изъ числа обмыливанія кислотное число, или опредѣляютъ его непосредственно. Для

этого пробу, нейтрализованную калиевой щелочью для опредѣленія кислотнаго числа, обрабатываютъ такъ, какъ это надо для опредѣленія числа обмыливанія, т. е. кипятятъ съ 25 куб. см. алког. калиевой щелочи и титруютъ обратно соляной кислотой.

При изслѣдованіи смазочныхъ веществъ опредѣленіе эфирнаго числа имѣетъ значеніе лишь въ особенныхъ случаяхъ (напр. для опредѣленія содержанія глицерина). Наоборотъ, оно имѣетъ значеніе при испытаніи пчелинаго воска, для котораго отношеніе кислотнаго числа къ эфирному числу является характернымъ (стр. 393).

т) Числа Рейхерта-Мейссля и Поленскаго. Обыкновенно процентное содержаніе въ жирѣ летучихъ жирныхъ кислотъ не опредѣляется. Напротивъ того находятъ сравнительныя числа содержанія летучихъ кислотъ путемъ опредѣленія по Рейхерту-Мейсслю способности насыщенія летучихъ жирныхъ кислотъ, содержащихся въ опредѣленномъ количествѣ жира.

Число Рейхерта-Мейссля даетъ число куб. см. $\frac{1}{10}$ N. щелочи, потребное для нейтрализаціи летучихъ жирныхъ кислотъ, растворимыхъ въ водѣ, полученныхъ изъ 5 гр. жира по нижеописанному способу.

Опредѣленіе числа Рейхерта-Мейссля производится у смазочныхъ маселъ лишь при полученіи необычайно высокаго числа обмыливанія, что обусловливается присутствіемъ ворвани морскихъ свинокъ, ядропальмоваго масла или продутыхъ маселъ; оно служитъ главнымъ образомъ для доказательства поддѣлки природнаго масла (маргаринъ, свиное сало и кокосовое масло). Маргаринъ и свиное сало содержатъ очень незначительное количество летучихъ кислотъ, которыхъ R.M.Z. (Рейхерта-Мейссля число) равно всего 0,1, а у кокосоваго жира R.M.Z. = 5—8. Вышеупомянутыя прибавки понижаютъ поэтому R.M.Z. природнаго масла, которое бываетъ обыкновенно=20—30.

Число Поленскаго („новое масляное число“) даетъ то число куб. см. $\frac{1}{10}$ N.-щелочи, которое необходимо для нейтрализаціи летучихъ жирныхъ кислотъ, нерастворимыхъ въ водѣ, получаемыхъ изъ 5 гр. жира.

Это число служитъ главнымъ образомъ для доказательства присутствія въ коровьемъ маслѣ кокосоваго масла вслѣдствіе того, что отношеніе летучихъ нерастворимыхъ кислотъ

къ летучимъ растворимымъ кислотамъ въ кокосовомъ жирѣ велико, а въ коровьемъ маслѣ оно мало (сравни Benedikt-Ulzer, 5 Aufl., s. 973 ff.).

Таблица 57.

	R.M.Z. (число Рейхерта-Мейссля)	P.Z. (число Поленскаго)	$\frac{P.Z.}{R.M.Z.} \cdot 100$
Масло (коровье)	23,3—30,1	1,5— 3,0	5,3— 18,8
Кокосовый жиръ	6,8— 7,7	16,8—17,8	250—314,7

Опредѣленіе обоихъ чиселъ производится по Поленскому (Zeitsehr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1904, 273) слѣдующимъ образомъ.

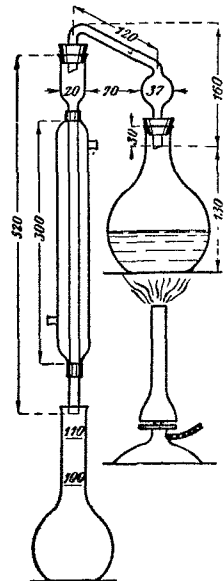
1. Число Рейхерта-Мейссля.

5 гр. фильтрованного молочнаго жира, съ 20 гр. глицерина и 2 куб. см. 50 проц. натріевой щелочи, помѣщаютъ въ колбу емкостью въ 300 куб. см. и обмываютъ по Leffmann'y и Beam'y (Analysis of milk and milk products, Philadelphia 1893, 65) на голомъ огнѣ при постоянномъ покачиваніи колбы, пока жидкость не сдѣлается прозрачной. Мыло растворяютъ въ 90 куб. см. прокипяченной воды. Растворъ долженъ быть прозраченъ и почти безцвѣтенъ; начавшіе разлагаться и прогорклые жиры не слѣдуетъ брать для изслѣдованія, такъ какъ они даютъ коричневый мыльный растворъ. Къ мыльному раствору, нагрѣтому до 50°, прибавляютъ сперва 50 куб. см. слабой сѣрной кислоты и затѣмъ полный кончикъ перочиннаго ножа грубаго порошка пемзы, послѣ чего сейчасъ же закрываютъ колбу и подвергаютъ перегонкѣ при помощи аппарата, изображеннаго на фиг. 87.

Дистиллатъ въ 110 куб. см. долженъ получаться въ 19—21 минуту и температура капель должна быть равна 20—23°.

Лишь только дистиллатъ наполнить приемную колбу до мѣтки 110 удаляютъ прежде всего горѣлку и затѣмъ немедленно замѣняютъ приемникъ мѣрительнымъ цилиндромъ емкостью въ 25 куб. см.

Колбу съ дистиллатомъ, не взбалтывая ея содержимаго, погружаютъ на 10 минутъ въ воду 15°, при чемъ мѣтка 110 должна находиться на 3 см. ниже уровня воды. По истеченіи первыхъ 5 минутъ приводятъ колбу въ дви-



Фиг. 87.

женіе лишь настолько сильно, чтобы кислоты, плавающія на поверхности дистиллата, пристали къ стѣнкамъ горлышка. По истеченіи 10 минутъ устанавливаются агрегатное состояніе кислотъ (при чистомъ коровьемъ маслѣ онѣ полутверды и непрозрачны, при кокосовомъ маслѣ—представляютъ маслянистую жидкость). Наконецъ, колбу затыкаютъ стекляной притертой пробкой, переворачиваютъ колбу 4—5 разъ для смѣшенія содержимаго, но избѣгая сильнаго взбалтыванія, и фильтруютъ черезъ гладкій фильтръ діаметромъ въ 8 см. Къ 100 куб. см. фильтрата прибавляютъ фенолфталина и титруютъ $\frac{1}{10}$ N.-растворомъ натріевой щелочи. Число израсходованныхъ куб. см. щелочи, умноженное на 1,1, такъ какъ для титрованія было взято 100 куб. см. вмѣсто 110 куб. см., и даетъ число Рейхерта-Мейссля.

Обмываніе по способу Leffmann-Beam'a, при помощи глицеринной натріевой щелочи, послѣ его испытанія въ Берлинскомъ Имперскомъ Учрежденіи по надзору за здоровьемъ (Gesundheitsamt), примѣняется для правительственныхъ изслѣдованій жировъ и сыровъ.

2. Число Поленскаго.

Для опредѣленія нерастворимыхъ въ водѣ летучихъ кислотъ необходимо полное удаленіе кислотъ растворимыхъ. Промываютъ фильтръ три раза, примѣняя для этого каждый разъ по 15 куб. см. воды, которой предварительно были обмыты трубка холодильника, поставленный подъ нее мѣрительный цилиндръ и колба въ 110 куб. см. Затѣмъ поступаютъ подобнымъ же образомъ каждый разъ съ 15 куб. см. алкоголя, при чемъ наполняютъ фильтръ съ изнова лишь послѣ того, какъ стекла вся жидкость предыдущаго налива. Алкогольные фильтраты соединяютъ въ одну мѣрительную колбочку и послѣ прибавки фенолфталина титруютъ $\frac{1}{10}$ N.-растворомъ натріевой щелочи. Число израсходованныхъ для нейтрализаціи куб. см. щелочи и составляетъ число Поленскаго.

Въ смѣсяхъ жирнаго масла съ минеральнымъ (напр. „Морскія масла“, смѣси минеральнаго масла съ продуктами сурфпнымъ или хлопчатниковымъ маслами) число Рейхерта-Мейссля опредѣляется по Маркуссону (Mitt. 1905, 45) слѣдующимъ образомъ.

Обмываютъ такое количество смѣси, какое соотвѣтствуетъ 5 гр. жирнаго масла, посредствомъ $\frac{1}{10}$ N.-алког. раствора калиевой щелочи съ добавлением равнаго объема бензола; отдѣляютъ необмыленное по способу Spitz'a и Höpfig'a (стр. 167), отгоняютъ изъ мыльной щелочи алкоголь и обрабатываютъ оставшееся мыльное тѣсто, какъ это было указано выше. При этомъ надо одновременно производить контрольный опытъ со смѣсью бензола и алког. калиевой щелочью. Число куб. см. щелочи, употребленной на титрованіе летучихъ кислотъ, относятъ къ количеству жирнаго масла, взятаго для пробы.

п) Число Генера (Hehner). Это число даетъ процентное содержаніе нерастворимыхъ въ водѣ жирныхъ кислотъ въ данномъ жирѣ. Знаніе этого содержанія имѣетъ важное значеніе

для опредѣленія цѣнности сырыхъ продуктовъ, примѣняемыхъ въ производствѣ стеариновыхъ свѣчей, а также для оцѣнки мыль.

Способъ опредѣленія:

3-4 гр. жира обмываются 15 куб. см. 2 N алког. раствора калиевой щелочи, образовавшееся мыло растворяютъ, послѣ отгонки алкоголя, въ горячей водѣ и нагреваютъ со слабой сѣрной кислотой до тѣхъ поръ, пока жирныя кислоты не выдѣлятся на поверхности жидкости въ видѣ прозрачнаго масла. Жирныя кислоты перемѣщаются въ воронку, въ которой находится мокрый фильтръ и на немъ онѣ промываются горячей водой до тѣхъ поръ, пока не будетъ отмыта вся сѣрная кислота, при чемъ надо наблюдать, чтобы фильтръ былъ постоянно наполненъ водой. Если жирныя кислоты недостаточно тверды, то къ нимъ прибавляютъ взвѣшенное количество парафина. Промытыя кислоты растворяютъ затѣмъ въ алкогольѣ, а послѣ его отгонки ихъ высушиваютъ при 100° и взвѣшиваютъ. При этомъ нельзя ожидать полной неизмѣнности въ вѣсѣ кислотъ, такъ какъ олеиновая кислота склонна къ окисленію, при чемъ она теряетъ при нагревѣ летучія составныя части. Разница въ вѣсѣ въ 1-2 милигр. послѣ перваго и втораго подогрѣва для высушиванія не имѣетъ значенія.

Большинство жировъ имѣютъ число Генера отъ 92—95, всего чаще около 95. Понятно, что число Генера гораздо меньше у тѣхъ жировъ, у которыхъ велико число Рейхга-Мейссля.

Такъ напр. число Генера равно у:

Кокосоваго масла	82,4—90,5
Коровьяго масла	86 —88
Ядропальмоваго масла	87,6—91,1
Ворвани дельфина (изъ головы)	66,3

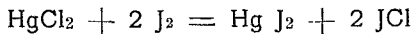
Сумму растворимыхъ и нерастворимыхъ въ водѣ жирныхъ кислотъ Браунъ (Seifenfabrikant, 1906, 127) опредѣляетъ такимъ образомъ, что переводитъ всѣ жирныя кислоты въ соли кальція, которыя онѣ взвѣшиваетъ и затѣмъ обращаетъ въ золу, а по ея вѣсу опредѣляетъ косвеннымъ путемъ содержаніе жирныхъ кислотъ.

Въ способѣ Брауна источникъ ошибокъ кроется въ замѣтной растворимости въ водѣ кальціевыхъ солей водорастворимыхъ кислотъ (Marcusson, Ubbelohde, Hdb. Vb. I, S. 224).

о) Іодное число. Подъ іоднымъ числомъ какого нибудь масла подразумѣваютъ то количество голлоида, вычисленное въ граммахъ іода, которое поглощается 100 гр. жира при извѣстныхъ условіяхъ (продолжительность воздѣйствія, родъ переносителя іода, избытокъ этого послѣдняго и т. д.).

При обыкновенной температурѣ іодъ дѣйствуетъ на жиры очень слабо, при подогрѣвѣ же его воздѣйствіе проявляется очень неравномѣрно и не даетъ гладкихъ реакцій. Наоборотъ, по Гюблю (v. Hübl) алкогольный растворъ іода реагируетъ количественно съ ненасыщенными жирными кислотами и ихъ глицеридами уже при обыкновенной температурѣ, если при этомъ присутствуетъ двухлористая ртуть.

Реакція въ существенномъ состоитъ въ присоединеніи хлористаго іода, ¹⁾ который по Erhgaim'у и Wijs'у образуется согласно слѣдующему уравненію:



Количество присоединившаго галлоида соотвѣтствуетъ у кислотъ съ двойной связью—2 атомамъ, у льняной кислоты—4 атомамъ, а у линоленовыхъ кислотъ—6 атомамъ іода.

Совершенное поглощеніе іода достигается при невысыхающихъ и высыхающихъ маслахъ, примѣняя іодный растворъ Гюбля или Валлера, при избыткѣ іода примѣрно въ 50⁰/₀, въ теченіе 18—24 часового воздѣйствія, а при избыткѣ іода, примѣрно въ 75⁰/₀, продолжительность воздѣйствія сокращается до 2 часовъ.

Если примѣняютъ слишкомъ незначительный избытокъ іода, то у многихъ высыхающихъ и полувсыхающихъ маселъ получаютъ низкіе результаты. Высыхающія масла, вслѣдствіе содержанія въ нихъ глицеридовъ съ двумя и тремя двойными связями, требуютъ гораздо большаго количества іоднаго раствора, чѣмъ масла невысыхающія, которыя главнымъ образомъ содержатъ въ себѣ лишь кислоты съ одной только двойной связью (олеиновая кислота, рапиновая кислота) и небольшія количества твердыхъ кислотъ съ одинарной связью.

¹⁾ Изъ большого числа работъ, посвященныхъ іодному числу Гюбля, надо назвать слѣдующія: v. Hübl, Dinglers polyt. Journ. Bd. 253, 281; C. Liebermann. Berichte 24, 4117; Schweissinger, Pharm. Zentrallh. 1887, Nr. 12, 147; Benedikt, Chem. Ind. 1887, Heft 8; Merkling, Chem.-Ztg. 1887, Nr. 22; v. Brüche, Apoth.-Ztd. 1890, 493; Holde, Mitteil. 1891, 81 und 1892, 163; Fahrion, Chem.-Ztg. 1891, 1792 und 1892, 863; Gautter, Anal. Chem. 1893, 303; Ephraim, Angew. Chem. 1895, 254; Schweitzer und Lungwitz, Journ. Soc. Chem. Ind., 28. Febr. u. 31. Dezbr. 1895; Waller, Chem.-Ztg. 1895, 1786 u. 1831; Wijs, Angew. Chem. 1898, 291; Chem. Revue 1899, I; Hanus, Zeitschr. f. Nahr.- u. Genussmittel 1901, 913; Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 587 und. 1904, 422.

1. Колебанія іоднаго числа. На іодное число имѣетъ большое вліяніе способъ полученія маселъ, въ особенности такихъ, которыя отъ природы богаты твердыми глицеридами, какъ напр. костяное масло, копытный жиръ, масло земляныхъ орѣховъ. Въ зависимости отъ ихъ примѣненія изъ маселъ удаляются прессованіемъ при самомъ изготовленіи болѣе или менѣе твердые глицериды; однако, чѣмъ больше удалено такихъ глицеридовъ, тѣмъ болѣе повышается іодное число маселъ. Костяныя и копытныя масла, примѣняемая для тонкихъ механизмовъ, должны сохранять свою прозрачность и жидкое состояніе при весьма низкихъ температурахъ и потому насколько возможно больше освобождаются отъ твердыхъ глицеридовъ. Поэтому такія масла состоятъ изъ почти чистаго олеина и обладаютъ наивысшимъ іоднымъ числомъ изъ всѣхъ находящихся въ торговлѣ костяныхъ маселъ (при комнатной температурѣ почти твердыя масла имѣютъ J.-Z. (іодное число) 44, а жидкіе продукты имѣютъ при -10° J.-Z. 82). G. de-Negri и G. Fabris показали, что различные способы изготовленія имѣютъ тоже вліяніе на способность маселъ къ присоединенію іода, такъ напр. оливковыя масла, полученныя путемъ ихъ экстракціи растворителями, вслѣдствіе содержанія въ нихъ большихъ количествъ твердыхъ глицеридовъ, имѣютъ болѣе низкія іодныя числа, чѣмъ прессованныя масла. Нѣкоторыя масла искусственно сгущаются путемъ продуванія черезъ нихъ воздуха, при чемъ они поглощаютъ столько кислорода, образуя оксикислоты, что получаютъ болѣе низкія іодныя числа (такъ называемыя Blown Oils изъ хлопчатниковаго масла имѣютъ іодныя числа спускающіяся до 60). Льняныя масла могутъ быть путемъ ихъ увариванія, при ограниченномъ доступѣ воздуха, превращены въ лаки черезъ полимеризацію и тогда присоединяютъ значительно меньше іода.

При храненіи маселъ могутъ тоже произойти значительныя измѣненія въ ихъ способности присоединять іодъ. Поэтому необходимо при опредѣленіи іоднаго числа, въ особенности у высыхающихъ маселъ, имѣя въ виду ихъ удѣльный вѣсъ и содержаніе въ нихъ оксикислотъ, которыхъ количество у старыхъ маселъ увеличивается, принимать въ соображеніе возможность этихъ вліяній для того, чтобы не сдѣлать ложныхъ выводовъ на основаніи полученныхъ іодныхъ чиселъ. Такъ напр. іодное число одного оливковаго масла было первоначально 85, а послѣ

19 мѣсячнаго его храненія въ закупоренной бутылкѣ упало до 81. У сурѣпнаго масла, съ первоначальнымъ іоднымъ числомъ въ 98,3, послѣ его храненія въ теченіе 7 мѣсяцевъ въ открытой чашкѣ, іодное число понизилось до 88,4; подобнымъ же образомъ іодное число смѣси сурѣпнаго масла съ деревяннымъ было 95, а послѣ 14 мѣсяцевъ храненія упало до 76, также и маковаго масла упало съ 141 до 94,2. Уд. вѣсъ перваго изъ вышеназванныхъ оливковаго масла измѣнился съ 0,914 при 15° до 0,916, уд. вѣсъ сурѣпнаго—съ 0,914 до 0,925, тоже смѣси сурѣпнаго съ деревяннымъ—0,915 до 0,933, тоже маковаго—съ 0,924 до 0,963; всѣ эти измѣненія произошли въ теченіе вышеуказаннаго времени храненія. Соотвѣтственно съ этими измѣненіями въ іодныхъ числахъ и уд. вѣсахъ, сами измѣняющіяся масла становятся болѣе густыми. Изъ работъ Mulder'a¹⁾, Hazur'a²⁾, Fährion'a³⁾, и др. видно, что причины этихъ измѣненій могутъ зависеть отъ уничтоженія двойныхъ связей путемъ окисленій, полимеризацій и образованія ангидридовъ.

Чтобы узнать первоначальное іодное число какогонибудь невысыхающаго или полувсыхающаго масла, которое измѣнилось отъ воздѣйствія кислорода воздуха, слѣдуетъ по Sherman'у и Falk'у (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 25, 711 und 1905, 27, 605—Chem. Ztg. 1903, 27, 217) къ найденному іодному числу прибавить по 0,8 на каждую 0,001 увеличенія уд. вѣса при $\left(\frac{15,5^0}{15,5^0}\right)$. Если первоначальный уд. вѣсъ масла не извѣстенъ, то берутъ за основаніе средней уд. вѣсъ даннаго сорта масла. Эти указанія во многихъ случаяхъ подтвердились, но въ отдѣльныхъ случаяхъ встрѣчались и значительныя отклоненія.

2. Опредѣленіе іоднаго числа Гюбля по Валлеру.

а) Растворъ іода. 25 гр. іода и 30 гр. двухлористой ртути растворяютъ каждое отдѣльно въ 500 куб. см. 95 проц. алкоголя; оба раствора фильтруютъ и соединяютъ вмѣстѣ; къ этой смѣси прибавляютъ затѣмъ 50 куб. см. конц. соляной кислоты съ уд. вѣс. 1,19. Такимъ образомъ приготовленный растворъ

¹⁾ Die Chemie der trocknenden Öle und ihre Anwendung in der Malerei, Berlin 1867.

²⁾ Monatshefte für Chemie 1888, 180 und 198.

³⁾ Chem.-Ztg. 1893, 684 und 1848.

іода сохраняется лучше, чѣмъ растворъ Гюбля*) безъ соляной кислоты, вслѣдствіе того, что соляная кислота связываетъ воду и тѣмъ устраняется, помимо главной реакціи раствора Гюбля (образование хлористаго іода), также и образование іодноватистой кислоты, протекающее по слѣдующему уравненію

$$\text{JCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HJO}$$

и обуславливающее дальнѣйшія побочныя реакціи.

β) Растворъ сѣрноватистонатріевой соли. Онъ изготовляется раствореніемъ 24,8 гр. упомянутой соли въ 1 литръ воды; титръ этого раствора устанавливается и затѣмъ отъ времени до времени контролируется по Volhard'у слѣдующимъ образомъ.

Въ склянку съ притертой пробкой наливаютъ къ 10 куб. см. 10 проц. раствора іодистаго калия и 5 куб. см. конц. соляной кислоты еще 20 куб. см. имѣющагося въ готовности раствора двуххромовокалиевой соли (3,8663 гр. въ 1 лит. воды). 20 куб. см. такимъ образомъ приготовленнаго раствора освобождаютъ изъ іоднаго раствора 0,2 гр. іода, которые затѣмъ титруются растворомъ гипосульфита натрія. Последняго раствора прибавляютъ столько, чтобы жидкость оставалась еще слабо окрашенной въ желтый цвѣтъ, затѣмъ къ ней прибавляютъ небольшое количество крахмального клейстера и при сильномъ взбалтываніи приливаютъ еще столько раствора гипосульфита, чтобы послѣдняя капля его произвела какъ разъ исчезновеніе голубой окраски.

γ) Хлороформъ. Примѣняемый для растворенія жировъ хлороформъ долженъ быть испытанъ на его чистоту. Для этого смѣшиваютъ 20 куб. см. хлороформа съ 20 куб. см. раствора іода и по истеченіи 2 часовъ опредѣляютъ титръ этой смѣски, а также и титръ чистаго іоднаго раствора безъ прибавки хлороформа, посредствомъ раствора гипосульфита натрія, послѣ прибавки къ обѣимъ жидкостямъ по 20 куб. см. раствора іодистаго калия. Если при этомъ не получаются согласныя числа, то при слѣдующимъ опредѣленіяхъ іоднаго числа надо производить опредѣленіе титра, какъ контрольный опытъ.

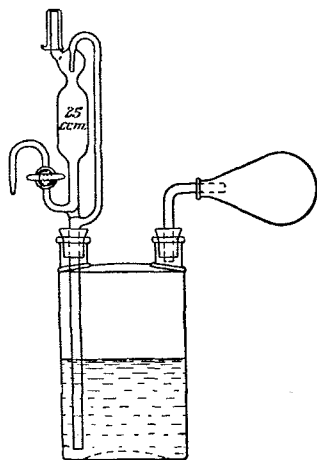
δ) Растворъ іодистаго калия долженъ содержать одну часть этой соли въ девяти частяхъ воды.

ε) Растворъ крахмала. 1 гр. крахмала растворяютъ въ 100 куб. см. горячей воды и растворъ фильтруютъ. Удобнѣе примѣнять такъ называемый растворимый крахмалъ.

Производство опыта. Тѣ пробы, которыя непрозрачны и содержатъ загрязняющія вещества, должны быть освобождены отъ этихъ послѣднихъ путемъ фильтрованія; костьяныя жиры и другія масла, содержація во взвѣшенномъ состояніи твердыя жировыя составныя части, каковыя стеаринъ и пальмитинъ, а также и твердые жиры, какъ сало, шмалець и т. д., освобождаются отъ нихъ фильтраціей черезъ воронку Плантамура (съ горячей водой).

*) По соглашенію относительно однообразнаго изслѣдованія въ Германской Имперіи пищевыхъ и вкусовыхъ продуктовъ (Zentralblatt f. d. Deutsche Reich 1898, 213) для опредѣленія іоднаго числа примѣняется растворъ Гюбля (по 30 куб. см.). Для испытанія невысыхающихъ маселъ отвѣшиваютъ 0,3—0,4 гр., а время воздѣйствія устанавливаютъ въ 2 часа. Для испытанія высыхающихъ маселъ отвѣшиваютъ отъ 0,15 до 0,18 гр. и даютъ іодному раствору воздѣйствовать въ теченіи 18 часовъ. Въ послѣднемъ случаѣ, какъ въ началѣ рядъ опытовъ, надо произвести по одному контрольному опыту.

Пробы отвѣшиваются въ маленькихъ стаканчикахъ, имѣющихъ 3 см. высоты и $1\frac{1}{2}$ см. діам., снабженныхъ носикомъ и стекляной палочкой; при маслахъ легко измѣняющихся на воздухѣ слѣдуетъ производить взвѣшивание въ сосудахъ для взвѣшивания по Гольде (см. стр. 15); жидкіе жиры отвѣшиваются въ количествѣ 0,18—0,22 гр., а твердые жиры въ количествѣ 0,5 гр. Отвѣшенное масло помѣщаютъ въ колбочку съ пришлифованной пробкой, емкостью въ 300 куб. см., растворяютъ въ 20 куб. см. хлороформа и приливаютъ къ раствору 25 куб. см., а къ высыхающимъ масламъ 30 куб. см., іоднаго раствора, приготовленнаго по α . Для приливанія этого раствора цѣлесообразно вмѣсто пипетки примѣнять аппаратъ съ автоматическимъ отмѣриваніемъ объема жидкости (см. фиг. 88).



Фиг. 88.

Послѣ этого сильно взбалтываютъ колбу и оставляютъ ее стоять въ покой въ теченіи 24 часовъ въ помѣщеніи съ нормальной температурой и въ мѣстѣ, защищенномъ отъ непосредственнаго дѣйствія солнечнаго свѣта. Если растворъ замутится, то прибавляютъ столько хлороформа, чтобы растворъ сдѣлался вполнѣ прозрачнымъ. Одновременно устанавливаютъ подобнымъ же образомъ контрольную пробу и сохраняютъ ее съ первой. По истеченіи 24 часовъ въ обѣихъ пробахъ опредѣляютъ количество дѣйствующаго іода; для этого приливаютъ къ каждой изъ нихъ по 20 куб. см. раствора іодистаго калия и по 150 куб. см. воды, послѣ чего и титруютъ растворомъ гипосульфита натрія. Вазница въ опредѣленномъ такимъ образомъ количествѣ іода въ томъ и

другомъ растворѣ дастъ количество іода, поглощенное отвѣшеннымъ количествомъ масла. По истеченіи короткаго времени послѣ титрованія растворъ приобретаетъ опять голубоватую окраску, вслѣдствіе выдѣленія іода изъ продуктовъ присоединенія, но это окрашивание не принимается въ соображеніе.

Примѣръ: 0,1945 гр. льнянаго масла смѣшаны съ 30 куб. см. іоднаго раствора. 1 куб. см. раствора гипосульфита натрія соотвѣтствуетъ по установкѣ титра 0,011572 гр. іода.

Послѣ 24-хъ часоваго воздѣйствія іода опредѣленіе свободнаго іода дало: на 30 куб. см. раствора іода безъ масла потребовалось 62,19 куб. см. раствора гипосульфита,

на 30 куб. см. смѣси раствора іода съ масломъ понадобилось 33,39 куб. см. того же раствора.

Отсюда слѣдуетъ, что 0,1945 гр. льнянаго масла поглотили $28,8 \times 0,011572 = 0,3333$ гр. іода. Такимъ образомъ іодное число = 171,3.

При недостаткѣ времени даютъ іодному раствору воздѣйствовать на растворъ масла въ теченіи двухъ часовъ; за то примѣняютъ для полученія въ это время приблизительно такихъ же результатовъ, какъ и въ 24 часа, для

невывсыхающихъ маселъ 30 куб. см., для полувывсыхающихъ маселъ 40 куб. см., а для вывсыхающихъ маселъ 60 куб. см. іоднаго раствора.

3. Опредѣленіе іоднаго числа по Wijs'y.

Недостатокъ, присущій способу Гюбля-Валлера опредѣленія іоднаго числа, т. е. слишкомъ большая продолжительность опыта, устраняется Wijs'омъ (s. a. Ver. 1898, 750; Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 277; Chem. Revue 1898, 137 und 1899, 5) тѣмъ, что онъ примѣняетъ растворъ однохлористаго іода въ ледяномъ уксуcѣ. 9,3573 гр. треххлористаго іода и 7,1374 гр. іода растворяютъ въ тепломъ ледяномъ уксуcѣ; соединенные растворы дополняютъ до 1 литра. Или же растворяютъ 13 гр. іода въ 1 литрѣ ледяного уксуcа и пропускаютъ черезъ этотъ растворъ хлоръ до тѣхъ поръ, пока титръ раствора не удвоится. Для растворенія жировъ примѣняютъ четыреххлористый углеродъ, такъ какъ продажный хлороформъ зачастую содержитъ алкоголь. Передъ опытомъ надо изслѣдовать четыреххлористый углеродъ на отсутствіе въ немъ окисляющихся соединеній; это испытаніе производится прибавкой двухромовокалиевой соли и конц. сѣрной кислоты, при чемъ не должно появляться зеленое окрашиваніе. Производство опыта совершается также, какъ и по способу Гюбля. Для окончанія реакціи съ маслами и жирами, имѣющими іодное число меньше 100, достаточно получаса. Для того же самого при испытаніи полувывсыхающихъ маслахъ надо отъ 1 до 2 часовъ.

Способъ Wijs'a нашолъ уже примѣненіе въ техникѣ; по сообщенію Wijs'a его способъ даетъ хорошо согласующіеся между собою числа при испытаніи чистыхъ жирныхъ кислотъ.

По Левковичу (Analyst 1899, 259), Крейсу (Schweiz. Wochenschrift für Chem. und Pharm. 1901, 215) и А. Маршаллю (Chem.-Ztg. 1900, 267) іодныя числа, опредѣленные по способу Wijs'a, согласуются съ найденными по Гюблю. Маркуссону (сравни Ubbelohde Handbuch Bd. I, S. 215) произвелъ сравнительные опыты съ растворами Валлера и Wijs'a и при этомъ получалъ всегда высшія числа съ растворомъ Wijs'a. При невывсыхающихъ и полувывсыхающихъ маслахъ разница достигала лишь немногихъ единицъ, но за то большія разницы были получены при испытаніи льяного масла, шерстяного жира и необмыливающихся частей олеина изъ шерстяного жира.

р) Ацетильное число. Это число показываетъ сколько надо употребить миллиграммовъ гидрата калия для нейтрализаціи укуcной кислоты, отщепленной при обмыливаніи 1 гр. ацетилированной жирной кислоты или ацетилированнаго жира и воска.

Ацетильное число служитъ для количественнаго опредѣленія содержанія въ какомъ нибудь веществѣ гидроксильныхъ группъ и даетъ такимъ образомъ возможность опредѣлить содержаніе оксигирныхъ кислотъ или жировыхъ алкогелей.

При испытаніи смазочныхъ маселъ ацетильное число надо опредѣлять въ тѣхъ случаяхъ, когда желательнo установить степень окисленія маселъ или содержаніе въ нихъ рициноваго масла, которое состоитъ главнымъ образомъ изъ глицеридовъ оксикислотъ (см. на стр. 378, оксикислоты, нерастворимыя въ нефтяномъ эфирѣ).

1. Ацетильное число по Бенедиктъ-Ульцеру (Monatshefte f. Chemie VIII, 40), 10–20 гр. полученныхъ по стр. 357 изъ жира нелетучихъ жирныхъ кислотъ кипятятъ въ колбѣ въ теченіи двухъ часовъ съ равнымъ объемомъ ангидрида уксусной кислоты, примѣняя при этомъ обратный холодильникъ. Смѣсь обливаема 500—600 куб. см. воды въ стаканѣ емкостью въ 1 литръ и кипятится по крайней мѣрѣ три раза по получасу для удаленія указанной кислоты. Чтобы избѣжать при кипяченіи толчковъ жидкости, черезъ нее пропускаютъ медленный токъ углекислоты, проходящій по капиллярной трубкѣ, отверстие которой расположено близъ дна стакана. Послѣ каждого кипяченія удаляютъ большую часть воды сифономъ. Ацетилированныя кислоты фильтруютъ въ воздушной банѣ черезъ сухой фильтръ. Отъ 3—5 гр. этихъ кислотъ растворяютъ въ алкогольѣ, свободномъ отъ кислотъ и сивушнаго масла, прибавляютъ фенолфталеинъ и титруютъ $\frac{1}{2}$ N растворомъ щелочи до появленія розовой окраски, послѣ чего прибавляютъ избытокъ той же щелочи, нагрѣваютъ на водяной банѣ до слабаго кипѣнія и титруютъ обратно соляной кислотой.

Сумма изъ числа ацетильной кислотности и ацетильнаго числа называется „ацетильнымъ числомъ обмыливанія“. Поэтому можно для опредѣленія ацетильнаго числа опредѣлить числа обмыливанія и кислотности ацетилированныхъ жирныхъ кислотъ и изъ разницы найти ацетильное число. Это послѣднее равно нулю въ томъ случаѣ, когда въ пробѣ не содержится оксигирныхъ кислотъ.

Примѣръ: 3,379 гр. ацетилированныхъ жирныхъ кислотъ изъ рициноваго масла потребовали для ихъ насыщенія 17,2 куб. см. $\frac{1}{2}$ N раствора калиевой щелочи или $17,2 \times 0,02805 = 0,4825$ гр. гидрата калия, изъ чего число ацетильной кислоты вычисляется $482,5 : 3,379 = 142,8$. Къ нейтрализованной жидкости было прибавлено еще 32,8 куб. см., такимъ образомъ всего 50 куб. см. калиевой щелочи. Послѣ кипяченія было при обратномъ титрованіи потрачено 14,3 куб. см. $\frac{1}{2}$ N раствора соляной кислоты. Такимъ образомъ для насыщенія отщепленной уксусной кислоты осталось $32,8 - 14,3 = 18,5$ куб. см. $\frac{1}{2}$ N раствора калиевой щелочи или $18,5 \times 0,02805 = 0,5189$ гр. гидрата калия, откуда ацетильное число опредѣляется такъ: $518,9 : 3,379 = 153,6$.

При повторныхъ опредѣленіяхъ ацетильнаго числа получаются не всегда достаточно согласующіеся результаты. То допущеніе, что ацетилированіе жирныхъ кислотъ по способу Бенедикта протекаетъ при различныхъ опытахъ неравномѣрно, недостаточно для объясненія найденныхъ отклоненій. Возможно, что тѣ измѣненія, которыя проявляются при высушиваніи ацетилированныхъ кислотъ въ незначительномъ размѣрѣ, а при

высушиваніи оксикислотъ—въ значительномъ размѣрѣ, и которыя по опытамъ Henriques'a колеблются въ зависимости отъ продолжительности времени высушиванія, являются причиной упомянутыхъ отклоненій.

2. Ацетильное число по Левковичу и Henriques'у. Чтобы освободиться отъ мѣшающихъ побочныхъ реакцій, Левковичъ (Analysis I, 293) и Henriques (Chem. Ztg. 1893, 637) отщепляютъ сперва отъ ацетилованныхъ кислотъ уксусную кислоту посредствомъ обмыливанія щелочью, затѣмъ освобождаютъ уксусную кислоту прибавкой сѣрной кислоты и титруютъ первую въ дистиллатѣ, какъ при способѣ Рейхерта-Мейссля. По этому способу также, хотя и дающему значительно болѣе низкія числа, чѣмъ получаютъ по способу Бенедикта, результаты даютъ тоже довольно значительныя отклоненія, какъ при пробахъ различнаго ацетилованія, такъ и при пробахъ одинаковаго ацетилованія, но которыя до взвѣшиванія были короткое время высушиваемы при 100°. (См. табл. 58).

Таблица 58.
Ацетильныя числа.

Родъ масла	Конопляное		Хлопчатниковое		Рициновое	
	по Бенедикту	по Henriques'у	по Бенедикту	по Henriques'у	по Бенедикту	по Henriques'у
Ацетильныя числа, опредѣленные въ учрежденіи для испытанія матеріаловъ.	47	24	34	16	154	129
	33	21	31	18	155	122
	33	16	29	15	155	(99)
	34	17	26	14	154	
	47		37	14	156	
			37		154	
					154	
Числа найденныя	Бенедиктовъ	7,5		17		153
	Henriques'омъ	—		—		133

3. Истинное (?) ацетильное число по Левковичу. По поводу предложенія Левковича (Journ. soc. chem. ind. 1897, 503) надо опредѣлять не ацетильное число нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ, но ацетильное число самихъ жировъ. Испытуемый жиръ кипятятъ прямо съ ангидридомъ уксусной кислоты и опредѣляютъ въ ацетильномъ продуктѣ, послѣ обмыливанія и подкисленія сѣрной кислотой, уксусную кислоту перегонкой, какъ это было указано выше. Такимъ образомъ по (Продолженіе смотри на стр. 378).

Растительные невысыхающие

NB. Рядки величины заключены в скобку.

Родъ масла	fc. 20°	n. 20°	Удѣльн. вѣсъ при 15°	ер. °Ц	V.-Z.	J.-Z.		R.-M. Z.
						масла	жирныхъ кислотъ	
Оливковое масло или деревянное изъ мякоти маслинъ (Барн-, Провансь, Галипольское, масла) Huile d'Olive Olive Oil Olivenöl	11—13	1,467 до 1,471	0,9140 до 0,9190 ухудшихъ сортовъ отъ 0,9200 до 0,9250 ¹⁾	нѣкоторые текучи еще при - 5°, дру- гя затвердѣ- ваютъ при - 9°, а быва- ютъ и засты- ваютъ при 0°	189—196 (185) большин- ство близъ 190	79—85 (88,7) 76,6 японское масло	80—88 (90)	0,3 (0,6)
Масло изъ косто- чекъ оливокъ. (Huile de noyau d'olive. Olive Kernel Oil Olivenkernöl)	—	25° 1,4682 до 1,4688	0,9190	—	188,5	87—88	—	—
Масло земляныхъ орѣховъ Huile d'Arachide Arachis Oil ²⁾ Erdnussöl	10—12	1,4642	0,9163 до 0,9200	обыкновенно застываетъ при 0°	189—197	86—105	96—103	0,4
Рициновое масло Huile de ricine Castor Oil Ricinusöl	139—140	15° 1,4795 до 1,4803	0,9613 до 0,9736	-10 до -18	176—183 (186,6)	82—85	87—88	1,1
Масло изъ косто- чекъ винограда Huile de raisins Grape seed Oil Traubenkernöl	—	—	0,9202 до 0,9561	-11 до -17	178—179	94—96 143 ³⁾	99	0,46
Куркасовое масло Huile de Pignon d'Inde Curcas Oil Kurkasöl	—	25° 1,4681 до 1,4870	0,9192 до 0,9210	-8	193,2 до 203,4	98,3 до 110	105	0,55

¹⁾ Benedikt-Ulzer 1903, 686. — Hagers Kommentar zum Arzneibuch 1892, II, 360.

²⁾ The Analyst 1896, 328. Авторы выделяютъ стеариновую кислоту при 0° посредствомъ насыщеннаго при 0° раствора стеариновой кислоты въ алкогольъ, въ которомъ стеариновая кислота нерастворима (см. стр. 313). По изслѣдованіямъ автора надъ кислотами оливковаго масла это обстоятельство можетъ быть оспариваемо (стр. 298).

³⁾ Подобное отношеніе показываетъ и масло бразильскихъ орѣховъ (Paranussöl) (Bertholothia excelsa) уд. вѣсъ 0,918; ер. 0°; V.-Z. 193,4; J.-Z. 106,2, жирныхъ кислотъ 106,0; точка плавленія жирныхъ кислотъ 28—30°.

⁴⁾ По Генеру и Митчелю 7% стеариновой кислоты; по Хацур (Wiener Monatshefte, 10,242) въ ненасыщенныхъ кислотахъ находится и гипогеевая кислота C₁₆H₃₀O₂.

Аде- тль- ное число	Число Гене- ра	Точка плавления жирных кислотъ ^{°Ц}	ер. жирных кислотъ ^{°Ц}	Особенности мыль- ныхъ растворовъ, изготовленныхъ по стр. 338	Главные составныя части масла	Реакціи и другія особенности
4,7	94—96	22—28,5 19—23 (кали- форскія масла)	17—24,6	При 18—20° въ боль- шинствѣ случаевъ прозрачны. Масла съ небольшимъ количе- ствомъ арахисовой кислоты отличаются тѣмъ, что послѣ стоя- нія въ теченіе 1/4— 1/2 часа, въ жидко- сти при 18° появля- ются хлопьевидные осадки	Олеинъ, немного линолеина и много смѣшанныхъ глице- ридовъ, содержа- щихъ пальмитино- вую кислоту. По Hehner'y и Mit- chell'ю стеарино- вая кислота отсут- ствуетъ въ этихъ маслахъ ²⁾	Присутствуетъ въ не- большомъ количествѣ арахисовая кислота и до 1,4% необмылива- емыхъ составныхъ ве- ществъ. Элаидиновая проба: желтоватоблѣвая и твердая
22,5	—	—	—	—	Олеинъ, немного пальмитина и сте- арина, однако нѣтъ арахисовой кислоты (?)	Растворяется въ алко- голѣ и ледяномъ уксу- сѣ легче, чѣмъ оливковое масло, вѣроятно вслѣд- ствіе большого содер- жанія въ немъ жирныхъ кислотъ
3,4	95,9	27,7—33	22—29,5	При 18—20° засты- ваетъ желатинооб- разно	Олеинъ, пальми- тинъ, стеаринъ ⁴⁾ , арахинъ въ количе- ствѣ, соответствую- ющемъ 5% арахисо- вой кислоты, точ- ка плавленія—75°	Присутствіе этого ма- сла узнается по Re- nag'd'y ⁵⁾ черезъ изо- лированіе „сырой арахисо- вой кислоты“ (смѣсь арахисовой и лигно- цериновой кислоты)
150	—	13	3	При 0° прозрачно. Содержаніе въ маслѣ 10% сурьпнаго, арахинового и хлоп- чатниковаго вызы- ваетъ хлопьевидные осадки	Глицериды ридино- вой кислоты (окси- кислоты) и ея изо- меровъ а также немного стеарина	Смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ 95 проц. алкоголемъ. Нераство- римо въ нефтяномъ эфирѣ и бензинѣ. Со- держитъ 0,3—0,37% необмыливаемого ве- щества
144,5 (?) 44° жирн. кис- лоты)	92	23—25	18—20	—	Въ большомъ коли- чествѣ оксикислоты; по Fitz'a эруко- вая кислота	Цвѣтъ масла золотисто- желтый до зеленоватого
17,6 до 34,7	95,5	24—26	28,6	—	80% пальмитина 20% стеарина (O. Klein). До 0,6% необмыли- ваемого вещества	Неприятный запахъ

⁵⁾ Compt. rend. 73, 1330. Затѣмъ Tortelli und Ruggeri, Chem.-Ztg. 1898, 600; Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 1124.

⁶⁾ F. Ulzer и K. Zumpfe находятъ, что масло изъ косточекъ винограда легко растворимо въ нефтяномъ эфирѣ, что нерастворимыя въ эфирѣ свинцовыя соли жирныхъ кислотъ даютъ 7—8% кислотъ съ точкой плавл. 56, іоднымъ числомъ 0,4 и представляютъ смѣсь пальмитиновой и стеариновой кислотъ; что кислоты, получаемыя изъ эфирной свинцовой соли, при ихъ окисленіи KMnO₄, оказываются состоящими главнымъ образомъ изъ льняной кислоты, съ примѣсью олеиновой и рециновой кислотъ. Свинцовыя соли, нерастворимыя въ холодномъ эфирѣ, и растворимыя въ горячемъ эфирѣ, находятся въ крайне незначительномъ количествѣ. Выдѣленные изъ нихъ кислоты даютъ при ихъ окисленіи кислоту съ точкой плавл. 115° (диоксигененная и эруковая кисл. плавятся при 127°). Такъ какъ кислота эта имѣетъ іодное число—0,4, то допущеніе Fitz'a, что здѣсь присутствуетъ эруковая кислота не можетъ быть признано правильнымъ.

Р а с т и т е л ь н ы я н е в ы с ы х а ю щ и я м а с л а

НВ. Рѣдкія величины заключены въ скобку.

Родъ масла	fe. 20°	п.	Удѣльн. вѣсъ при 15°	ер. °Ц.	V.-Z.	J.-Z.		R.-M.- Z.
						Масла	Жирныхъ кислотъ	
Миндальное масло. Huile d'amandes Almond oil ¹⁾ Mandelöl.	--	15,50 1,4728	0,9170 до 0,9200	— 10 до -- 21,5	190—196 (183) въ боль- шинствѣ случаевъ близко къ 191	93—102	93—96	—
Кокосовое масло. Beure de coco Cocoa Nut oil Kokosnussöl.	Твердо	60° 1,441	0,9250 до 0,9383	Застываетъ при 14—23,1 плавится при 20,3—28°	246—268	8,6—9,4	8,3—10 жидкія жирныя кислоты 54	5,6—7,4 (8,4)
Пальмовое масло (изъ мякоти пло- довъ). Huile de palme Palm Oil Palmöl.	Тоже	60° 1,451	0,9210 до 0,948	Плавится въ зависимости отъ проис- хождения и продолженія хранен. меж- ду 27 и 42,5°.	196—207	53—56	53,3 жидкія жирныя кислоты 95—99	0,5
Ядропальмовое масло. Huile de palmiste Palm Nut Oil Palmkernöl.	Тоже	60° 1,4431	0,9420 до 0,9520	Плавится между 23 и 28°	242—250	10—18	12,1	5—6
Китайское сало изъ сѣмянъ. Stillingia sebifera. Suif végétale de la Chine, Vege- table Tallow. Chines. Talg.	Тоже	Въ масля- номъ ре- фрактом. дѣленіе шкалы при 50°—38.	0,9182 до 0,9217	Торговья пробы затвер- дѣв. при 24—29° Экстрагир. раств. веще- ствами при 34°	199—200 179?	32—38 19?	34—40 54,8	0,7
Масло Какао. Beurre de Casao Kakaobutter.	Тоже	60° 1,4220	0,9450 до 0,995	23—26 плавится между 30—33	192—202	30—37 жиръ Бахія 38—41,7	32,6—39,1	0,3—1,6
Жиръ Дика изъ сѣмянъ Irvingia gabonens. Dika Oil. Dikafett.	Тоже	—	0,820 (Schädler)	34,8 плавится 29—31	173 (?)	30,9 до 31,3	—	—
Мускатное масло Musc-Butter Muskatbutter.	Тоже	40° 1,4704	0,945 до 0,996	41—42 пла- вится между 38,5—51	153,5 до 161 (191,4)	40,1—59	—	1,0—4,2
Лавровое масло. Laurel Oil Lorbeerfett.	Масло образ- но.	—	0,9322	24—25 плавится 32—36	197—198	68—80	81,6—82,0	1,6
Японскій воскъ Japanwachs.	Твер- дый.	—	0,9700 до 0,9800	48,5—53	217—237,5 (206,6 до 212)	4,9—8,5 (11,9 до 12,8)	42,1	1,2

¹⁾ Относительно постоянныхъ величинъ съ миндальнымъ масломъ сходны абрикосовое и ядроверсиковое масла.

²⁾ Реагентъ Vieberga (дымящаяся азотная кислота, концентр. сѣрная кислота и вода въ равныхъ объемахъ) въ количествѣ 1 ч. + 5 ч. масла даетъ съ миндальнымъ масломъ желтовато-

и твердые жиры (продолжение).

Ацетильное число	Число Генера	Точка плавления жирных кислот °Ц	ер. жирных кислот	Главные составные части масла	Реакции и другие особенности
5,8	96	12—14	9,5—10,1 (сладкий миндаль) 11,3—11,8 (горький миндаль)	Богато олеином; По Генеру, Митчелю и Гуссерову содержит стеарина 0%.	Дает с азотной кислотой уд. в. 1,4 только слабую желтую окраску, между тем ядро-абрикосовое и ядроперсиковое масла дают оранжевую окраску.
0,9 до 12,3	82,4—90,5	24—27	15,7—20,4 Titertest 21,2—25,2	Подобно ядропальмовому маслу содержит много миристина и лаурина, меньшие количества пальмитина, олеина, каприна, каприлина и капроина.	Весьма легко растворяется в спирте: 1 об. масла раствор. в 2 об. спирта в 90%.
1,8	94,2—97,0	47,8—50	35,8—45,6	Состоит из пальмитина, олеина, очень немного льняной кислоты, 1% стеарина и высокомолекулярных кислот.	Цвет между оранжево-желтым и грязно-темнокрасным. Содержит большое количество свободных жирных кислот, почти до 100%.
1,9—4,8	87,6—91,1	25—28,5	20—25,5	Содержит 26,6% олеина, 33% стеарина, пальмитина и миристина, 44,4% лаурина, каприна, каприлина и капроина.	Цвет белый, вкус и запах приятные (орехообразные).
—	93,45	Торговые пробы 45—57 42—52 Экстрагир. раствор. веществами пробы 39—40 34—35	—	Содержит пальмитин и олеин, по Генеру и Митчелю 40,3% стеарина.	Жиры плавление у торговых пробы 44—46; у пробы, полученной экстракцией 37—38.
—	94,6	48—52	45—47	Содержит стеариновую, олеиновую, арахиновую кислоты и смешанные глицериды.	Эфирная проба Björklund'a 3).
—	—	—	—	По Oudemann'у содержит лаурин и миристин.	Относится к эфирной пробе Björklund'a подобно кокосовому маслу.
—	—	42,5	40,0	Содержит тримирстин и 10% эфирного масла.	Цвет беловатый.
—	—	—	14,3—15,1	Содержит трилаурин и олеин.	Цвет зеленый, запах и вкус характерны.
27—31,2	95,65	56—62	53,0—56,5	Содержит глицериды пальмитиновой и японской кислот, а также одну летучую жирную кислоту и свободн. пальмитин. кисл.	—

белую окраску, а с абрикосовым и ядроперсиковым маслами дает немедленно персико-красную до оранжевой окраску; подобные же окраски появляются при воздействии флороглюцинового эфира и азотной кислоты 1,42; сравня Schwolles, Pharm. Ztg. 1903, 109.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie, 3, 233.

NB. Рѣдкія величины заключены въ скобку.

Родъ масла	fe. 20°	п. 20°	Удѣльный вѣсъ при 15°	ер. °Ц	V.-Z.	J.-Z.		R.-M. Z.
						масла	жирныхъ кислотъ	
Хлопчатниковое масло. Huile de Coton Cotton Seed Oil Baumwollsaatöl. Kottonöl	9—10	1,474 до 1,475	0,9220 до 0,9300	Большой частью при 0°	191—198 большой частью близко 195	102 до 111 (117)	111—116 жидкія жирныя кислоты 147—148	0,4 до 1,0
Калокоевое масло ¹⁾ Huile de Karok Karok Oil. Karoköl	—	Въ олеоре- фрактом. Sk.-T. 51,3	0,9164 до 0,9237	29,6 ?	191—197 (205)	118 до 119	108 (122,5 ?)	3,3
Кунжутное масло. Huile de sésame Sesame Oil. Sesamöl	10—10,5	1,475 до 1,476	0,9220 до 0,9237 (0,9210)	между —3 и —5	188—195	103 до 112 (117)	109—112	1,2
Кукурузное масло Huile de maïs Maize Oil Maisöl	—	15,5° 1,4768	0,9215 до 0,9239 (0,9262)	—10 до —20	188—193	119 до 123 (117)	125 жидкія жирныя кислоты 141—144 ¹⁾	0,33 до 2,5 ³⁾
Камелиновое масло Huile de Cameline Camelina Oil Leindotteröl	—	Въ олеоре- фракто- метрѣ Sk.-T.—32	0,9228 до 0,9270 (0,9329)	—18	188	133 до 135	137	—
Тыквенное масло Huile de pepins huile de citrouille Pumpkin Seed Oil Kurbiskernöl	—	Въ масл. олеореф- рактомет- рѣ при 25° Sk.-T. 70 - 72,5(Poda)	0,9197 до 0,9250	—15	188—195	121 (Гюбль)	—	—
Буковое масло Huile de faines. Beech Nut Oil. Bucheckernöl	—	Въ олеоре- фракт. Sk.-T. 16,5 до 18	0,9205 до 0,9225	—17	191—196	104 до 120	114	—
Сурьбиное масло Huile de colza Rape Oil (Colza Oil) Rüböl	11—15 большой частью близко 13	1,472 до 1,476	0,9132 до 0,9175	При 0° боль- шей частью самообразо- зно, тре- буется отъ 5 до 10 часовъ охлажденія и движенія.	171—179 (180) большой частью близко 175	97—105 (108)	96—106 жидкія жирныя кислоты 121—126 ²⁾	0,2 ³⁾ до 0
Масло черной гор- чицы. Huile de mou- tarde noire. Black mustard Oil Schwarzsenfsaatöl	—	15,5° 1,4672	0,9160 до 0,9200	—5	174—175	96—107	110	—
Масло бѣлой гор- чицы. Huile de mou- tarde blanche White mustard Oil Weissenfsaatöl	—	15,5° 1,4750	0,9125 до 0,9160	—8 до —16 (Schädler).	170—171	92—98	95—96	—

¹⁾ Henriques, Chem.-Ztg. 1894. — Philippe, Moniteur Scientif. 1902, 728.²⁾ Wallenstein u. Fink, Chem.-Ztg. 1894, 1191.³⁾ Высокими R.-M.-Z. (4,2—4,4) обладаютъ масла, полученныя въ бродильныхъ чанахъ, Winfield'у доходятъ даже до 9,9.

Аде- тиль- ное число	Число Генера	Точка плавления жирных кислот ⁰ Ц	ер. жирных кислот ⁰	Особенности ммыльных раство- ровъ, изготов- ленныхъ по стр. 338 при 20°	Главные составныя части масла	Реакціи и другія особенности
16,6	95,9—96,2	34—38,5	Titer-Test 32,2—37,6	Обильныя, хлопьевидныя выдѣленія	Линолеинъ, олеинъ, стеаринъ ⁴), пальми- тинъ.	Реакціи Veschi-, Mil- lian'a и Halphen'a. Присутствуетъ 1,64% зо- лотисто-желтаго необмы- ваемого масла. Сырое мас- ло имѣетъ цвѣтъ рубино- красный до чернаго.
—	95	29 (36)	23—24	—	Тоже.	Цвѣтъ зеленоватый; даетъ реакцію Halphen'a
11,5	95,6—95,9	21—31,5	21—24 Titer-Test 21—23,8	Обильныя, хлопьевидныя выдѣленія	Тоже.	Реакція Vaudouin'a
7,8 до 8,75	88,2—95,7	18—20	14—16	—	По Hopkins'y и др. 4,5—7,5 твердыхъ жирныхъ кислотъ; по Генеру и Митчелю 0% стеарина. Необмы- ливаемыхъ веществъ 1,35—1,55.	Масло первого прессованія слабо-желтаго до золоти- сто-желтаго цвѣта. Масло второго прессованія крас- но-бурое. Последнее въ большинствѣ случаевъ мо- жетъ быть богаче содер- жаніемъ свободныхъ жир- ныхъ кислотъ.
—	—	18—20	13—14	—	Эруковая кислота.	Цвѣтъ золотисто-желтый. Масло, прессованное безъ подогрѣва, не содержитъ сѣры, подобно всѣмъ мас- ламъ изъ крестоцв., изгото- вл. подобнымъ же путемъ
—	96,2	26,5 до 29,8	24,5 (Schädler)	—	Еще мало изслѣдо- вано.	Цвѣтъ зеленый до крас- наго, въ зависимости отъ прессованія.
—	95,2	23—24	17	—	Тоже.	Цвѣтъ свѣтло-желтый.
6,3	95	16—21	Titer-Test 11,7—13,6	Твердая, лу- чеобразная, бѣлая до жел- товатобѣлой масса	Глицериды эруковой и рапиновой кис- лотъ, стеариновая кислота, 0,4—1,43% арахиновой кислоты	Сырое масло отличается своеобразнымъ запахомъ; даетъ съ сѣрной кислотой уд. вѣсъ 1,53 зеленое ок- рашиваніе.
—	95	16—17	15—17	—	По составу сходно съ сурьшимъ мас- ломъ. По Archbutt'y содержитъ 1,18% арахиновой и лигно- цериновой кислотъ	Сырое масло содержитъ въ большинствѣ случаевъ сѣру.
—	96,7	15—16	17	—	По своему составу сходно съ масломъ изъ черной горчицы	Въ холоднопрессованномъ маслѣ содержаніе сѣры не доказано.

⁴) Въ стеаринѣ изъ хлопчатниковаго масла (отпрессованномъ изъ масла) содержится по Генеру и Митчелю 3,3% стеариновой кислоты.

Т а б л и
Р а с т и т е л ь н ы е в ы

NB. Рѣдкія величины заключены въ скобки.

Родъ масла.	fe. 20°	n.	Уд. вѣсъ при 15°	ер. °Ц.	V. Z.	J. Z.	
						Масла.	Жирныхъ кислотъ
Маковое масло. Huile d'oeillette Poppy seed Oil Mohnöl.	8,0 до 8,1	15° 1,478	0,9240 до 0,9270	При—15° большей ча- стью еще жидко при —18° твердо.	190—198	134—143 (157,5)	139 жидкія жирныя кислоты 150
Подсолнечное масло. Huile de soleil. Sun- flower Oil. Sonnen- blumenöl.	8,2	60° 1,4611	0,9240 до 0,9260 (0,9325)	При—12° еще жидко при—17° частью за- твердѣваетъ.	188—194	122—135	133—134 (124)
Орѣховое масло. Huile de noix Walnut Oil. Nussöl.	—	22° 1,4804	0,9250 до 0,9265	—15° жидко —27,5° твердо.	189—197	143—148 (152)	151 жидкія жирныя кислоты 167
Конопляное масло. Huile de chenevis Hemp seed Oil Hanföl.	8,3	Олеоре- фрак- тометръ Skal.-T. 22° 34—37	0,9250 до 0,9280 (0,9310)	—15° жидко —27,5° твердо	190—194	157—166	122—125,2.
Льняное масло. Huile de lin. Lin- seed Oil. Leinöl.	6,8—7,4	15° 1,484	0,9305 до 0,9352 (0,9370)	—15° жидко —16° до—21° твердо.	190—195 (187,6) (200—221)	171—190 большей частью близко 182 ¹⁾	179—182
Гурьюновое масло ²⁾ Huile de bois. Wood. Oil. Holzöl. Tungöl.	39	1,503	0,9413 до 0,9440 (0,9360)	Свѣжее масло отвердѣваетъ при+2 до+3; старое масло густо при —18, затвер- дѣваетъ при —21.	190—196 155,6 (?) 211 (?) жирныхъ кислотъ 188,8	159—163 171 ?	159,4

¹⁾ Наибольше цѣнное балтійское льняное масло, употребляемое для изготовления лаковъ и линолеума, обладаетъ наибольшими iodными числами, превышающими 180, между тѣмъ какъ масло, получаемое изъ индійскихъ сѣмянъ и т. д., менѣе цѣнное вслѣдствіе меньшей способности къ высыханію, имѣть iodныя числа не столь высокія, лежація между 170 и 180.

²⁾ David und Holmes, Pharm. Journ. 1885, 634, 636; Cloez Bullet. Société Chimique

ца 62.

сыхаюція масла.

Ацетильное число	Точка плавленія жирныхъ кислотъ	ер. жирныхъ кислотъ °Ц.	Главныя составныя части масла.	Реакціи и другія особенности.
13,1	20,2—21	15,4—16,5	Стеаринъ и пальмитинъ. Въ жидкихъ жирныхъ кислотахъ 65% льняной, 30% олеиновой и 5% линоленовой и изолиноленовой кислотъ.	Находитъ большое примѣненіе для изготовленія масляныхъ красокъ въ тубахъ.
—	22—23 (17)	17—18	Жидкія жирныя кислоты состоятъ главнымъ образомъ изъ льняной и небольшого количества олеиновой кислотъ.	Обмыливаемое 0,3—0,7%.
4,6	16—20	16	Миристины и глицеридъ лауриновой кислоты. Жидкія кислоты главнымъ образомъ льняная и небольшія количества олеиновой, линоленовой и изолиноленовой кислотъ.	Очень цѣнится художниками какъ масло для красокъ, такъ какъ при высыханіи даетъ хорошій лакъ, между тѣмъ какъ лакъ изъ льняного масла склоненъ на картин. давать трещины.
7,5—20	17—19	15,6—16,6	Стеаринъ и пальмитинъ. Глицериды льняной кислоты, немного олеиновой, линоленовой и изолиноленовой кислотъ.	5 частей неочищен. масла, смѣшан. съ 1 ч. реактива Viebers'a, и взболтанныя даютъ сначала зеленое, а потомъ черное, окрашивание.
8,5	17—21	19—20,6	10—15% твердыхъ глицеридовъ (пальмитинъ, стеаринъ, миристины) 85—90% глицеридовъ жидкихъ жирныхъ кислотъ (около 5% олеиновой, 15% льняной, 15% линоленовой и 65% изолиноленовой кислотъ).	Холодно-отжатое масло (1 проба) содержитъ неомылив. масла 0,42%, горячо отжатое 0,32—0,92%, экстрагированное 0,61—0,92%; вареный лакъ 0,43—0,74%, холодно изготовленный лакъ 0,95—1,71%, Standöl—1%. ³⁾
—	43,8	31,2	Состоитъ повидимому изъ олеина и 75% элаео-маргарина (глицерида кислоты C ₁₇ H ₃₀ O ₂). Отъ дѣйствія свѣта элаео-маргариновая кислота, плавящаяся при 48°, переходитъ въ элаео-стеариновую, которая плавится при 72°. (Kronstein).	Реакціи Millian'a и Bechi даютъ положительныя результаты. При выпариваніи раствора въ сѣрнистомъ углеродѣ получается кристаллическая масса, плавящаяся при 34°. При кипяченіи становится студнеобразной. Запахъ.

26, 286 und G. De Negri und G. Sburлатi, Società Ligustica di Scienze Naturali e Geografiche, Vol. VII, Fasc. III, 1896.—Analyst 1898, 113.

³⁾ В а с h, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, 168. Ferner H. Thoms und G. Fendler Chem.-Ztg. 1904, 28, Nr. 72.

Родъ масла	Консист. при комнатной температур.	п.	Уд. вѣсъ при 15°	ер. °Ц.	V.-Z.	J.-Z.	
						масла	жирныхъ кислотъ
Копытный жиръ и костяное масло Huile de pieds de boeuf, suif d' os Neat's Foot Oil Bone Fat. Klaufenfette und Knochenöle	Масла, богатая стеариномъ, отчасти твердыя. fe. при 20° = 12,0	Около 18° 1,4672 до 1,4707	0,914 до 0,916	Въ зависимости отъ способа изготовления и содержания стеарина гораздо выше или ниже 0°	191 до 203	Колеблется въ зависимости отъ содержания стеарина отъ 44 до 75 (82)	Сырой костяной жиръ 44—75
Лошадин. жиръ ¹⁾ Graisse de cheval Horse-Fat. Pferdefett	Значительныя отложения стеарина или совершенно твердыя	Рефрактометръ Цейсса для масла, при 40° 53,7 Skal.-T.	0,9189 до 0,9320	Очень различно, по Амтору и Ципку между 20 и 30, плав. 30—33	195 до 197	71—86	74—87
Бычачий жиръ Suif de boeuf Beef Tallow Rindstalg	Твердый	60° 1,4510	0,943 до 0,952 100° 0,860 до 0,861	Плав. 42,5—46	193 до 200	35—44 Австрал. сало 45	41,3 жидкия жирныя кислоты 92
Баранье сало Suif de mouton Mutton Tallow Hammeltalg	Тоже	60° 1,4510	0,937 до 0,940 100° 0,858 до 0,860	Плав. 46,5—51 ер. 32,9—41,0	192 до 195	33—46	34,8 жидкия жирныя кислоты 92,7
Масло изъ сала Tallow Oil Talgöl	Жидкое до полутвер.	—	100° 0,794	34,5—37,5	—	54,6—57	—
Свиное сало Sain-doux Lard Schweineschmalz	Мазеобразно	Рефрактометръ Цейсса для масла; при 40° 49,0—51,2 (45) Skal.-T.	0,931 до 0,938 100° 0,8610 до 0,8614	ер. 27,1—29,9 плав. 33—48 большей частью 36—40	195 до 197	53—64 изъ ногъ 77,3 изъ головъ 85,0 американск. 60,4—68,4	64 жидкия жирныя кислоты, европейскіе жиры 93—96 американск. 103—105
Масло изъ свиного сала Lard Oil Schmalzöl	Жидкое до полутвердаго	Рефрактометръ Цейсса для масла, при 40° 41 Skal.-T.	0,915	10	191 до 196	67—82 (88)	Жидкия жирныя кислоты 94,0—95,8
Коровье масло ³⁾ Beurre de vache Butter Fat Butterfett	Мазеобразно	По Цейсу Вольни при 40° 41,6—44,2 (46) Маргаринъ 58,6—66,4 Skal.-T.	0,936 до 0,946 100° 0,865 до 0,868	19—20 плавится при 29,5—34,7	222 до 232	26—38,9	28—31

¹⁾ Amthor u. Zink, Frühling, Ztschr. f. angew. Chem. 1896, 352. Nussberger, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1897, 269. Данные таблицы касаются жира со спины, сердца, почек и пошеда.

²⁾ Жиръ грудной и бедражной не содержитъ стеариновой кислоты.

³⁾ Буйволиное масло изъ Македонии по Jurissen'у (Chem.-Ztg. 896, 162) сходится по составу съ коровинымъ масломъ, 0,866 при 100°, Рефрактом. Ц. 45, R.-M.-Z. 29,6.

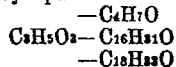
⁴⁾ 22,7—24,2, Farnsteiner и Karsch (въ исключит. случаяхъ). Масло ниже 26 по „Соглашенію“ I, S, 96 — подозрительно. Прибавленіе кокосоваго масла узнается по опредѣленію

НЫХЪ ЖИВОТНЫХЪ.

R.-M.-Z.	Аце- тиль- ное число	Число Генера	Точка плав- ления жир- ныхъ кислотъ °C.	ер. жирныхъ кислотъ °C.	Главные составныя части масла или жира	Реакции и другія особенности
0 (D u y k)	11,3	92—96	Колеблется въ зависимости отъ способа изготовленія и содержанія стеарина, америк. масло 29,8—30,8	Колеблется въ зависимости отъ содержа- нія стеарина отъ 26,1 - 26,5	Олеинъ, стеаринъ. Свободная олеиновая и стеариновая кислоты	Большей частью у- знаются по ихъ све- еобразному запаху.
1,6—2,1 (Kalmann 0,4—0,08 (Amthor и Zink)	1,8-2,4 (6 - 14)	96— 97,8	36—42	30—38,6 33,6—33,7 Titertest	Олеинъ, стеаринъ. Свободная олеиновая и стеариновая кислоты	Имѣеть желтый цвѣтъ. Kammfett при 15° полужидк.
0,25 до 0,5	2,7-8,6	95—96	43—47	Titertest 37,9—46,3	Пальмитинъ, стеаринъ и олеинъ, смѣшанные глице- риды какъ пальмитоди- стеаринъ, по Генеру и Митчелю 50,6% сте- ариновой кислоты	Путемъ прессованія (также изъ баранья- го сала) получаютъ олеомаргаринъ. Pre- mier jus сало изъ молодыхъ бычковъ. Примѣняется для из- готовлен. маргарина
—	—	95,5	46—54	Titertest жирныхъ кис- лотъ 43—46	Олеинъ, стеаринъ, паль- митинъ, смѣшанные глице- риды, напр. пальмитоди- стеаринъ; по Генеру и Митчелю 16,4 - 27,7 стеариновой кислоты 2)	Горкнетъ легче, чѣмъ бычачій жиръ
--	—	—	—	—	Олеиновая кислота	Получается путемъ прессованія сала
0,3—0,9	2,6	93—98	35—47	34—42	Пальмитинъ, стеаринъ. 62% (?) олеина, затѣмъ смѣшанные глицериды	Затвердѣваетъ мел- кими кристаллами съ складчатой поверх- ностью. По микроско- пическому можно от- личить и отъ сала
0	—	—	—	—	Олеиновая кислота	Получается прессо- ваніемъ изъ свиного сала. Относится къ азотной кислотѣ и къ элаидиновой пробѣ подобно оливковому маслу
26—33 ⁴⁾	1,9-8,6	86—88	38—45	35,8—38	Бутиринъ, капринъ, кап- рилинъ, лауринъ, пальми- тинъ, стеаринъ и т. д. ⁵⁾ Прогорклое масло и въ осо- бенности кислое сливочное масло содержитъ по A m- thor'у сложный эфиръ масляной кислоты и другіе летучіе сложные эфиры	Установленныя от- ношенія для сужденія о масляномъ жирѣ справедливы и для сырнго жира

нерастворимыхъ летучихъ жирныхъ кислотъ по Поленскому, см. стр. 356. Juckenack и Pasternack, Ztschr. f. Unt. d. Nahr.-und. Genussm. 1904, S. 193.

⁵⁾ J. Bell (The Chemistry of Foods, 44), что подтверждено A. W. Blyth u. Robertson, допускаетъ существованіе въ коровьемъ маслѣ олеопальмитинового бутирата:



Родъ масла.	Уд. вѣсь при 15°	ер. ц.	V. Z.	J. Z.		R.-M.-Z.	
				Масла.	Жирныхъ кислотъ.		
Тюленья ворвань. Huile de phoque. Seal Oil. Robbentrane.	0,9249 до 0,9263	—2 до —3	189—196 (178—179)	127—152 (162,6) ¹⁾	Жидкая жирная кислота, изолированная Виллемъ 307	0,07 до 0,22	
Китовая ворвань. Huile de baleine. Whale Oil. Walfischtran.	0,9170 до 0,9272	По Шедлеру кристаллообразование начинается при +10	Масло южныхъ китовъ 188—193 масло северныхъ китовъ 188—224	110—128 136 ворвань южныхъ китовъ	130—132 жидкія жирныя кислоты 145	0,7—2,4	
Ворвань дельфина. Huile de Dauphin Dolphin Oil Delphintran.	Со всего тѣла черного дельфина.	0,9266 (0,9180)	Выдѣляетъ кристаллы спермацета отъ +5 до —3	197,3—203,4	99,5 —126,9	—	5,6
	Изъ мягкаго жира головы и челюстей.	—	—	290	32,8	—	65,9
Ворвань морской свиньи. Huile de Marsouin. Porpoise Oil. Meerschweintran	Обыкновенная со всего тѣла морской свиньи.	0,9258 до 0,9370	— 16 (Шедлеръ)	216—218,8 (195)	119,4	—	11—23 ²⁾
	Масло изъ головы и челюстей.	0,9258	Освобожденное	253—272	40—50	—	48—66
	—	—	144	77	—	—	2,08
Неггадиновая ворвань. Huile de Menhaden. Menhaden Oil. Menhadentran.	0,9311	— 4 (Jean)	189—192	148—160	—	—	1,2
Масло изъ сардинокъ. Huile de Sardine Sardine Oil Sardinénöl.	0,9330	—	—	193	—	—	—
	0,916 до 0,934	—	189—192	100—164	—	—	—
Рыбій жиръ изъ печени трески. Huile de foie de morue Cod liver Oil Dorschlebertran.	0,9220 до 0,9410	Въ зависимости отъ происхождения очень различно, частью отвердѣваетъ при 0, частью при —10 остается еще жидкимъ.	171—193	135—168 (181)	164,9—170 (130)	0,2—0,5 1,1—2,1 Allen	

¹⁾ Thomson u. Dunlop (Oil and Colourm. Journ. Bd. 29, Nr. 392).

²⁾ Steenbuch. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 64.

³⁾ Въ особенномъ образѣ приготовленномъ японскомъ маслѣ Fahrion не могъ найти азелиновой кислоты, напротивъ того онъ нашолъ въ качествѣ жидкой ненасыщенной кислоты азелиновую кислоту. Вопросъ о составѣ этихъ ворваней Левковичъ считаетъ открытымъ (см. также Weiss'a, Der Gerber 1893, 137).

ца 64.

СКИХЪ ЖИВОТНЫХЪ.

Число Генера.	Точка плавления жирныхъ кислотъ °Ц.	ер. жирныхъ кислотъ °Ц.	Главныя составныя части масла.	Реакціи и другія особенности.
92,8—95,5	22—23	15,5 до 15,9	Содержитъ по двумъ опредѣленіямъ 83 до 89% жидкихъ и 9,8 до 17% твердыхъ жирныхъ кислотъ, главнымъ образомъ глицеридовъ. По Любарскому у кислоты: олеиновую и физетолениновую кислоты.	Цвѣтъ желтоватый до темнубураго. По Douzardу тюленья ворвань даетъ въ рефрактометрѣ Jean Amagat коэффиц. преломленія отъ 32—32,5, а рыбій жиръ 43,5—45.
93,5	14—27	22,9 до 23,9	Главнымъ образомъ глицериды жидкихъ жирныхъ кислотъ. Твердые кристаллы состоятъ изъ пальмитина и вѣроятнo изъ небольшого количества спермацета.	Цвѣтъ большей частью бурый; необмылив. составн. частей 0,7—1,4%, въ свѣтломъ очищенномъ маслѣ 0,9—3,7%.
93,1	—	—	Глицериды жидкихъ и твердыхъ жирныхъ кислотъ и валериановая кислота; замѣтнаго количества спермацета.	Цвѣтъ свѣтло-желтый. Выдѣлеть при стояннн цетилпальмитатъ.
66,3	—	—	Какъ выше, но содержаніе валериановой кислоты значительно больше.	Цвѣтъ соломенножелтый.
—	—	—	Глицериды олеиновой, стеариновой, пальмитиновой, валериановой и физетолениновой кислотъ.	Цвѣтъ слабжежелтый до бураго. Алкоголь извлекаетъ легко растворимое масло.
емъ и прессованіемъ. 68—72	—	—	Тоже, только еще больше валериановой кислоты.	При + 70° легко растворимо въ алкогольѣ.
освѣтленное 96,5	—	—	—	—
—	—	—	Главнымъ образомъ глицериды жидкихъ жирныхъ кислотъ.	Цвѣтъ бурый. Масло легко поглощаетъ кислородъ. Необмыливаемые вещества 0,6—1,6%.
сардинокъ. 94,5	—	—	Твердые триглицериды, по Fahrionу главнымъ образомъ пальмитинъ, мало стеарина, жидкая кислота. Икоринная кислота ³⁾ , 85,7% трикорина, 14,3% трипальмитина.	Въ торговлю поступаетъ изъ Японіи. Необмылива. вещ. въ обыкновенн. 0,6%, въ японск. маслѣ особаго приготовления 0,5 до 1,4%.
приготовленія. 95,5—97	—	27,6 до 28,2	—	—
95,3—96,5	Твердыхъ жирныхъ кислотъ 21—25	13,3 до 24,3	87—92,7% жидкихъ и 5,3 до 12,8% твердыхъ жирныхъ кислотъ, сложная смѣсь. Малаго количества пальмитина, стеарина. Жидкая кислота недостаточно изслѣдована ⁴⁾ . По Neyerdahлью 20% леколеновой кислоты и 20% терапевтической кислоты. Bull (Chem. Ztg. 1899, 996 предлагаетъ дрoбное раздѣленіе щелочныхъ солей жидкихъ кислотъ.	Буроватый различныхъ оттѣнковъ. 0,02—0,03 іода и 0,3—1,3% холестерина. До 2,7% необмылив. вещества, (обыкновенно не болѣе 1,5%). Свободн. жирныхъ кислотъ 3,8—28%, съ азотной кислотой уд. в. 1,5 даетъ въ мѣстѣ соприкоснов. красную окраску, которая при перемѣшив. перех. въ огненно-розоватокрас. окраску, а но истеч. коротк. времени перех. въ лимонножелтую ⁵⁾ .

⁴⁾ Fahrion (Chem.-Ztd. 1893) допускаетъ, что въ жидкой кислотѣ содержится азелининовая кислота $C_{17}H_{32}O_2$; іодное число жидкой кислоты равно 175,5.

⁵⁾ Съ той же кислотой ворвань мерлана и японское рыбное масло окрашиваются въ мѣстѣ соприкосновенія въ интенсивно голубой цвѣтъ; при перемѣшиванн окраска измѣняется въ бурую; послѣ 2—3 часов. стояннн смѣси она дѣлается желтой; у тюленьей ворвани цвѣтъ сперва не измѣняется, а за то позднѣе становится бурнымъ.

(Продолж. со стр. 365).

лучаютъ „кажущееся ацетильное число жира“. „Истинное ацетильное число“ можетъ быть найдено, если опредѣлить подобнымъ же образомъ то количество калиевой щелочи, которое нужно для насыщенія летучихъ жирныхъ кислотъ первоначальнаго неацетилизованнаго жира, и полученное число вычесть изъ кажущагося.

Левковичъ самъ признаетъ, что это ацетильное число жировъ, кромѣ окисжирныхъ кислотъ и жирныхъ алкогелей, указываетъ цѣлый рядъ другихъ веществъ, напр. моноглицериды, диглицериды и глицеринъ. Количество послѣднихъ веществъ можетъ въ какомъ нибудь маслѣ измѣняться, въ зависимости отъ большаго или меньшаго развитія самопроизвольнаго гидролиза триглицеридовъ. (Смотри, однако, стр. 307, главу о „Теоріи обмыливанія“). Поэтому ацетильное число не представляетъ собою константы, но перемѣнную, какъ и число кислотности.

в) Вѣсовое аналитическое опредѣленіе окисикислотъ. Содержаніе окисикислотъ въ какомъ нибудь маслѣ, помимо ихъ опредѣленія посредствомъ ацетильнаго числа, можетъ быть по Фаріону (Chem-Ztg. Rep. 1891, 273) найдено приблизительно количественно по опредѣленію кислотъ, не растворимыхъ въ нефтяномъ эфирѣ. Этотъ способъ употребляется именно для сравненія степени окисленія лаковъ, изготовленныхъ съ помощью льнянаго масла, а также и для опредѣленія такъ называемаго образователя жира дегра; испытаніе производится слѣдующимъ образомъ:

Отъ 3 до 5 гр. жира обмыливаются алкогемъ щелочью, послѣ отгонки алкогеля остатокъ растворяютъ въ 50—70 куб. см. горячей воды и подкисляютъ въ раздѣлительной воронкѣ слабой соляной кислотой. Послѣ охлажденія взбалтываютъ со 100 куб. см. нефтянаго эфира. Послѣ примѣрно часового отстаиванія получается совершенно прозрачный слой нефтянаго эфира, окисикислоты отлагаются на стѣнкахъ раздѣлительной воронки и могутъ быть легко отдѣлены отъ слоя какъ водянаго, такъ и слоя нефтянаго эфира. Окисикислоты промываютъ тщательно нефтянымъ эфиромъ, растворяютъ въ тепломъ алкогелѣ, высушиваютъ послѣ отгонки алкогеля при 100—105° и взвѣшиваютъ.

ХІІ. Краткій обзоръ хода изслѣдованія жирныхъ маселъ, не содержащихъ въ себѣ минеральныхъ маселъ.

У всѣхъ жирныхъ маселъ прежде всего опредѣляютъ числа іодное и обмыливанія. Найденныя числа іодное и обмыливанія даютъ наблюдателю возможность, сообразно съ группировкой маселъ въ таблицахъ 59—64, а также и при помощи развитыхъ выше взглядовъ, къ приблизительному включенію масла на подходящее для него мѣсто. Выходящія изъ ряда вонъ величины іодныхъ чиселъ оливкового масла, копытнаго жира и сурьбннаго масла, если только они не находятся какъ разъ вблизи іодныхъ чиселъ высыхающихъ маселъ, должны возбуждать подозрѣніе о поддѣлкѣ.

Іодное число большее 85 (см. табл. 65) и одновременно съ этимъ число обмыливанія меньшее 188 указываютъ на присутствіе сурьбннаго масла. Низкое число обмыливанія характерно не только для сурьбннаго масла, но вообще для маселъ, получаемыхъ изъ растений семейства крестоцвѣтныхъ, а также и для рициноваго масла и такъ называемыхъ жидкихъ восковъ. Чтобы рѣшить вопросъ о присутствіи сурьбннаго масла или только что перечисленныхъ маселъ надо принять въ соображеніе вытяжку изъ мыльнаго раствора посредствомъ нефтянаго эфира (жидкіе воски содержатъ значительныя количества вазелинообразныхъ высшихъ алкогелей), залахъ (жидкіе воски имѣютъ особенный ворванеподобный запахъ), растворимость въ 90 проц. алкоголѣ, а также и въ нефтяномъ эфирѣ, густоту жидкости и т. д. (последнія три изъ названныхъ особенностей характерны для рициноваго масла). Если при испытаніи оливкового масла найдены: нормальное число обмыливанія, іодное число большее 80, то надо производить дальнѣйшее испытаніе на присутствіе кунжутнаго и хлопчатниковаго маселъ посредствомъ реакцій Baudouin'a и Halphen'a. Если эти масла отсутствуютъ, то изслѣдуется по указаніямъ таблицы 59 растворимость калиеваго мыла въ алкоголѣ; если растворъ при 18° Ц., послѣ 1/2 часового стоянія при помѣшиваніи отъ времени до времени стекляной палочкой не обнаруживаетъ осадка, то можно заключить объ отсутствіи масла земляныхъ орѣховъ (болѣе 15%). Незначительное помутнѣніе безъ явственнаго осадка можетъ появиться и при чистомъ оливковомъ маслѣ. При появленіи осадка содержаніе въ маслѣ арахидиновой кислоты опредѣляется по способу Renard'a; если будетъ найдено болѣе 0,2% арахидиновой кислоты, то можно предполагать присутствіе масла земляныхъ орѣховъ.

Подобно тому, какъ это дѣлаютъ при испытаніи оливкового масла, опредѣляютъ при испытаніи и другихъ жирныхъ маселъ, напр. сурьбннаго масла, копытнаго жира и т. д., прежде всего содержаніе кислотъ и затѣмъ—числа іодное и обмыливанія, послѣ чего производятъ дальнѣйшія изслѣдованія. Для доказательства въ сомнительныхъ случаяхъ присутствія растительнаго масла въ маслѣ животнаго происхожденія примѣняютъ фитостеринацетатную пробу Вѣтгера (стр. 348).

При маслахъ, содержащихъ большое количество кислотъ, опредѣляютъ числа іодное и обмыливанія только выдѣленныхъ жирныхъ кислотъ. Относительно послѣднихъ испытываютъ ихъ отношеніе къ реакціямъ Baudouin'a и Halphen'a. Если

при испытаніи оливковаго, костяного или копытнаго маселъ, будетъ найдено число обмыливанія ниже нормальнаго, при одновременномъ низкомъ уд. вѣсъ (ниже 0,910), то это указываетъ на возможность присутствія жидкихъ восковъ, которые характеризуются изслѣдованіемъ необмыливаемыхъ высокихъ алко-голей. Нахождение низкаго іоднаго числа у оливковаго, сурьпнаго и копытнаго маселъ возбуждаетъ, при одновременномъ превышающемъ норму уд. вѣсъ, подозрѣніе о сгущеніи маселъ. Въ подобныхъ случаяхъ вопросъ разъясняется опредѣленіемъ степени текучести маселъ и содержанія въ нихъ окисислотъ. Увеличеніе содержанія послѣднихъ можетъ и не быть параллельно уменьшенію іоднаго числа, такъ какъ при сгущеніи маселъ, кромѣ окисленія можетъ происходить и полимеризація.

ХІІІ. Примѣры поддѣлокъ.

Въ таблицѣ 66 сопоставлены результаты испытанія различныхъ маселъ; при этихъ испытаніяхъ съ достовѣрностью обнаружались способы разныхъ поддѣлокъ, что выяснялось изъ характерныхъ отклоненій нѣкоторыхъ особенностей сравнительно съ тѣми, которыя приведены въ таблицахъ 59—64 для чистыхъ маселъ. Изъ жирныхъ смазочныхъ маселъ чаще всего поддѣлываются наиболѣе дорогія: костяное и копытное масла, менѣе часто поддѣлывается оливковое и всего рѣже сурьпное масло.

В. Воски.

І. Составъ твердыхъ и жидкихъ восковъ.

Въ противоположность собственно жирамъ и масламъ, которые являются главнымъ образомъ сложными эфирами глицерина высокомолекулярныхъ жирныхъ кислотъ, воски не содержатъ вовсе глицерина. Они состоятъ изъ сложныхъ эфировъ высшихъ жирныхъ кислотъ и одновалентныхъ, частью алифатическихъ, частью ароматическихъ алкоголей. Кромѣ того въ воскахъ находятъ свободныя жирныя кислоты, свободныя алкоголи и углеводороды. Напримѣръ: пчелиный воскъ содержитъ значительныя количества свободной церотиновой кислоты $C_{26}H_{52}O_2$, какъ главную составную часть—мирицилпальмитатъ $C_{16}H_{31}O_2$. $C_{31}H_{63}$ и кромѣ того высокоплавящіеся углеводороды. Главной составной частью китайскаго воска является церил-

Т а б л и ц а 65.

Вліяніє посторонних примісей на іодное число оливкового масла.

Числа, заключенныя въ скобки, указываютъ на еще открываемую предѣльную величину приміси.

Родъ прибавляемаго масла	Іодное число прибав- ляемаго масла	Количество прибавлен- наго масла въ процен- тахъ	Вычисленное іодное число сміси для оливкового масла съ іоднымъ числомъ:		
			80	84	88
Льняное масло со среднимъ іод- нымъ числомъ	180	20	100.0	—	—
	180	10	90.0	—	—
	180	(8)	88,0	—	—
	180	6	86	89.8	—
	180	4	84	87.8	—
	180	1	81	—	88.7
Льняное масло съ низкимъ іод- нымъ числомъ	170	20	98.0	—	—
	170	10	89.0	—	—
	170	(9)	88,1	—	—
	170	6	85.4	89.2	—
	170	5	84.5	88.3	—
Маковое масло	140	20	92.0	—	—
	140	(15)	89,0	—	—
	140	13	87.8	—	—
	140	10	86.0	89.6	—
	140	8	84.8	88.5	—
Хлопчатниковое масло съ высо- кимъ іоднымъ числомъ	115	30	90.5	—	—
	115	25	88.8	—	—
	115	24	88.4	—	—
	115	(23)	88,1	—	—
	115	20	87	90.2	—
	115	15	85.3	88.7	—
Хлопчатниковое масло съ низкимъ іоднымъ числомъ	110	30	89.0	—	—
	110	28	88.4	—	—
	110	(27)	88,1	—	—
	110	20	86	89.2	—
	110	16	84.8	88.2	—
Сурьпное масло съ высокимъ іоднымъ числомъ	108	30	88.4	—	—
	108	(29)	88,1	—	—
	108	25	85.2	88.2	—
Сурьпное масло съ низкимъ іод- нымъ числомъ	100	50	90	—	—
	100	(40)	88	—	—
	100	30	—	88.8	—
	100	27	—	88	—

Т а б л и

Обмыливающиеся масла, которые при
НВ. Тъ численныя величины, которые указываютъ

	Теку- щій №	Названіе масла.	гс. при 20°	ер. °Ц.	Уд. вѣсъ при 15°.	п. примѣрно при 18°.	Содержаніе кислоты въ % олеинов. кислоты.	J.-Z.	V.-Z
Животныя масла.	1	Костяное масло.	—	При—5 слабое по- мутнѣніе, текуче;—10 частью затвердѣло.	0,9109	—	0,86	95	182
	2	Костяное масло.	13,1	При—10 текуче и очень слабое по- мутнѣніе	0,9125	—	0,85	74,6	190
	3	Жиръ добы- ваемый изъ бычачиныхъ, лошадиныхъ и т. п. ногъ. (Копытное масло)	7,7	—	0,8914	—	0,12	75	158
	4	Китовая ворвань.	—	При 0 мутное, легко текуче. —12 сильное по- мутнѣніе, трудно текуче.	0,9484	Первоначаль- наго масла 1,511; извлеченнаго алкоголемъ 1,532	—	78	94
	5	Спермаце- товое масло.	7,6	—15 мутное, текуче.	0,9281	—	1,41	55,2	255
	6	Масло, отжа- тое изъ сви- ного сала.	—	—	0,9187	—	21,2	67,8	189,9
Растительныя масла.	7	Деревянное масло.	—	—3 слабое помут- нѣніе, текуче; —5 застываетъ маслообразно.	0,9193	1,4732	0,29	106	193
	8	Деревянное масло.	—	—9 слабое помут- нѣніе, текуче.	0,9111	1,4720	1,72	94	182
	9	Сурѣнное масло.	10,8	—	—	—	1,72	120	182
	10	Сурѣнное масло.	—	—	0,9021	—	2,43	—	119
	11	Сурѣнное масло.	—	—	0,9152	—	0,94	103,1	176
	12	Льняное масло.	—	—	0,9282	—	0,44	жирн. кисл. 166,2	178,2

тани оказались поддѣланными.
Блку, напечатаны косымъ шрифтомъ.

Другія наблюденія.	Результатъ испытанія.
обмыливается съ алкогольнымъ растворомъ калиевой Растворимость калиеваго мыла въ абсолютномъ алкогольѣ указываетъ на присутствіе сурѣннаго масла.	Содержитъ больше, чѣмъ на половину, хорошо очищеннаго сурѣннаго масла.
иные вышіе алкоголи кристаллизовались въ формѣ фирина. Точка плавл. 135°; точка плавл. ацетатовъ 124°.	Смѣшано съ растительнымъ масломъ.
тому обмыливается съ алког. кали. Прибавка воды не даетъ Минеральнаго масла нѣтъ. Изъ алког. мыльнаго растворагируется нефт. эфиромъ 11,4% мягкаго, легко плавяща, которое надо признать смѣсью вышихъ алкоголей, къ оно легко растворимо въ ангидридъ уксусной кислоты, проц. алкоголь и въ концентр. сѣрной кислотѣ. При на и съ натристой известью выдѣляетъ водородъ, плавится -22°. Уксусный эфиръ имѣетъ число обмыливанія (V.-Z) въ масла нельзя отогнать посредствомъ водниого пара никакого эфирнаго масла.	Надо допустить присутствіе въ въ жирѣ значительнаго количества одного изъ такъ называемыхъ жидкихъ восковъ, напр. спермацетоваго масла, акульей ворвани и т. п., которые содержатъ большія количества вышихъ алкоголей.
нѣтъ обмылив. съ алког. кали. При взбалтываніи съ сѣрлзотой уд. в. 1,62 окрашивается въ бурокрасный цвѣтъ. мыливаніи алког. кали появляется красный цвѣтъ. Нигалинъ доказывается восстановленіемъ въ нафтаминамъ. ленное масло отличается большой густотой, 1 часть его яется въ смѣси изъ 10. част. 95 проц. алкоголя съ 1 ч. орма; необмыливаемого около 48%; изъ необмыливаемого ничто не растворяется въ ангидридъ уксусной кислоты.	Состоитъ изъ ворвани и смоляного масла.
тому вполне обмылив. съ алког. кали. Минеральнаго гѣтъ. К.-М.-Z. 99,4. Содержитъ 6,8% вышихъ алкоголей.	Главнымъ образомъ состоитъ изъ ворвани морской свиньи.
оф. кали обмыливаніе не вполне. Смоляное и дегтярное масла отсутствуютъ.	Консистенція подобна маслу изъ сала съ 4% минеральнаго масла.
ия Millian'a темнубурая. Реакція Hauchescorne'a бурокрасная.	Состоитъ изъ бѣднаго стеариномъ хлопчатниковаго масла.
і кунжутнаго масла отрицательная, вполне обмыливается.	Значительныя количества очищеннаго сурѣннаго масла.
я кунжутнаго и Millian'a отрицательныя, вполне обмыливается.	Значительныя количества высухающаго масла.
поднѣ обмыливается, флуорисцируетъ съ голубоватымъ отгѣнкомъ.	Около 1/2 минеральнаго масла.
я кунжутнаго масла отрицательная, реакція Baudoiu'a сильная - красное окрашиваніе. Вполнѣ обмыливается.	Сурѣнное масло, смѣшанное съ хлопчатниковымъ масломъ.
4,5% необмыливаемого, не вполне растворимо въ 90% тепломъ алкогольѣ J. Z. 22,4.	Около 4% минеральнаго масла.

ТАБЛИЦА 67.

Условия поставки сурьпного и льняного маселъ¹⁾.

Материалъ	Государство	Уд. вѣсъ при 15° Ц × 1000	Отношеніе къ холоду	Содерж. кисл. въ % SO ₃	ДРУГІЯ ОСОБЕННОСТИ
Сурьпное масло (малинное масло)	Пруссія 1903	—	—	Ниже 0,3	Хорошо отстоенное, свободное отъ минер. кислотъ, слизи и постороннихъ примѣсей, не высыхающее, не дающее при храненіи осадка на днѣ сосуда.
	Баварія 1900	913—915	При 0° даже спутя продвр. нѣтъ твер. отлож. (?)	Ниже 0,32	Чистое сурьпное масло, хорошо отстоенное, свободное отъ воды, слизи, не дающее при храненіи осадка на днѣ сосуда, большаѣ смазывающаѣ способность, не содержащее постороннихъ маселъ или жировъ, которыя могли-бы дѣйствовать разрушающимъ образомъ на желѣзо, сырой металлъ или композиціи.
	Саксонія 1903	—	—	Ниже 3 гд. по кислотомѣру для маселъ Burstyn'a	Должно быть изготовлено изъ чистаго рапсоваго или сурьпнаго сѣмени, свободно отъ примѣсей, по возможности освобождено отъ смолы, отстоенное въ теченіе по крайней мѣрѣ 3-хъ мѣсяцевъ, не должно сохнуть или дѣлаться липкимъ; послѣ продолжительнаго храненія не давать на днѣ отстоя.
	Вюртембергъ 1904	—	—	—	Не должно дѣйствовать разрушающимъ образомъ на смазываемыя части, не густѣть, не осмаливаться; остальные качества какъ у ламповаго масла.
	Баденъ 1904	—	—	—	Очищенное рапсовое масло, которое должно соответствовать всѣмъ условіямъ, поставленнымъ для ламповаго масла.
	Имп. земли 1903	—	—	—	Смотри условія для ламповаго масла.
Сурьпное масло (ламповое масло)	Пруссія 1903	—	—	Ниже 0,3	Наилучше очищенное рапсовое или сурьпное масло, не содержащее слизи, смолы и воды. Слѣды неорганич. кислоты, отсутствіе постороннихъ примѣсей, при храненіи не должно выдѣлять осадка, горѣть свѣтлымъ бѣлымъ пламенемъ, не производя копоти и безъ запаха.
	Баварія 1900	—	—	Ниже 0,26	Суррогатъ ламповаго масла долженъ состоять изъ чистыхъ веществъ, у которыхъ точка вспышки не ниже 120° (Пенскій); должно горѣть почти бѣлымъ яркосвѣтящимъ пламенемъ, не дающимъ копоти; послѣ 6 час. горѣнія на свѣтильнѣ не должно быть корки. Расходъ въ часъ не больше 7 гр. Послѣ 10 час. горѣнія сила свѣта въ среднемъ должна быть еще 1,5 норм. св.; до 200° не должно давать погона.

Сурьбное масло (ламповое масло)	Саксонія 1903	—	—	Ниже 5 гр. по кислот. для маселъ Бурстина	Должно горѣть свѣтлымъ пламенемъ безъ запаха и не коптя, затѣмъ другія условия, какъ у машиннаго масла.
	Вюртем- бергъ 1904	До 913	При 0° Ц даже по прошеств. продолж. вр. безъ тв. выдѣл. (?)	Никакъ не выше 0,32	Очищенное и отстоенное рапсовое масло, безъ воды, слизи, загрязненій и примѣси другихъ маселъ, безъ отстоя; должно горѣть свѣтлымъ бѣлымъ пла- менемъ, безъ запаха и копоти. Съ сѣрной кислотой уд. в. 1,53 масло должно давать безцвѣтную эмульсію, которая при взбалтываніи съ алког. должно остав- лять его безцвѣтнымъ. Капля масла, помѣщенная на чистую мѣдную пластинку при испареніи не должна осмаливаться и оставлять черезъ 24 часа зеленого пятна.
	Баденъ 1904		Послѣ за- мерзанія обращ. въ проз. жидк. безъ выд. хлопьевъ	До 2% по вѣсу вычисл. на олеинов. кислоту	Очищенное и отстоенное сурьбное масло, не содержащее неорганич. кислотъ, смолы и минеральныхъ маселъ, не давать отстоя при храненіи; въ ламбѣ безъ цилиндра горѣть въ теченіи по крайней мѣрѣ 5 час. свѣтлымъ бѣ- лымъ пламенемъ, не образуя корки и не коптя. Должно быть пригодно въ ка- чествѣ машиннаго масла, не разрушая смазываемыхъ частей, не густѣя и не осмаливаясь.
Имп. земли 1903	—	—	—	—	Очищенное, безъ слизи и постороннихъ примѣсей, при храненіи не должно давать осадка на днѣ сосуда; помѣщенное тонкимъ слоемъ на стекл. или фарфор. пластинку при 20° не позже 5 дней должно образовывать высох- шую неклеякую оболочку.
Льянное масло	Пруссія 1901	930—940 (20°)	—	—	Отстоенное, безъ слизи и постороннихъ примѣсей, при храненіи не должно давать осадка на днѣ сосуда; помѣщенное тонкимъ слоемъ на стекл. или фарфор. пластинку при 20° не позже 5 дней должно образовывать высох- шую неклеякую оболочку.
	Вюртем- бергъ 1904	—	—	—	Чистое, хорошо отстоенное, безъ слизи и осадка на днѣ, легковысыхающее.
	Баденъ 1904	Между 28 и 29 по маслян. вѣсамъ Фишера	— 15 текуче	—	Хорошо очищенное, освѣтленное, отстоенное, при храненіи не мутящееся и не дающее осадка на днѣ; не содержащее смолы, смоляного масла, невысы- хающихъ и животныхъ маселъ. Лакъ, приготовленный изъ 1 ч. сажи и 3 частей варенаго льяннаго масла, нанесенный на стоймя поставленную стеклянную пла- стинку, по прошествіи 2 сутокъ при 17—22° долженъ засыхать въ твердую рогообразную кожу.
Условия Баваріи, Саксоніи и Имперскихъ земель не содержатъ постановленій относительно льяннаго масла.					

1) Большинство управленій предписываетъ, чтобы сдаваемые сурьбныя и льяныя масла были чисты (прозрачны) и свѣтло-желтыя. Баденъ, Баварія и Вюртембергъ опредѣляютъ, чтобы вязкость сурьбнаго масла была не меньше 12 при 20° (Энглеръ).

Т а б л и
П о с т о я н н ы я ж и д

Родъ воска	Уд. вѣсъ при 15° Ц.	ер. °Ц.	V.-Z.	J.-Z.		Число Блей- херта	Число Генера
				масла	жирн. кис- лотъ		
Спермацетовое масло (ворвань кашалота). Huile de spermaceti Sperm Oil Spermacetiöl Pottwaltran	0,8799-0,8835	близко ниже 0°	120—137 (150)	81—87 (90)	83—88	1,3	60—64
Ворвань дögлингга Huile de l'hypero- don. Arctic Sperm Oil Döglingtran	0,8764-0,8808	—	126—130 (136)	67,1 до 84,5	80—82	1,4	61,7

церотать $C_{26}H_{51}O_2$. $C_{26}H_{53}$, который представляетъ изъ себя сложный эфиръ церотиновой кислоты и цериловаго алкоголя $C_{26}H_{54}O$.

Кислоты, встрѣчающіяся въ воскахъ, состоятъ изъ кислотъ съ четнымъ числомъ атомовъ углерода. Если Marie и др. считали прежде, что церотиновая кислота имѣеть формулу $C_{25}H_{50}O_2$ или $C_{27}H_{54}O_2$, то Henriques доказалъ (Angew. Chem. 1898, 368), что она имѣеть формулу $C_{26}H_{52}O_2$. Спермацетъ состоитъ главнымъ образомъ изъ цетилпальмитата $C_{16}H_{31}O_2$. $C_{16}H_{33}$, т. е. изъ сложнаго эфира пальмитиновой кислоты и цетилеваго алкоголя (эталя) $C_{16}H_{34}O$.

За исключеніемъ жирныхъ восковъ (спермацетоваго масла и китовой ворвани, добываемой изъ *Balaenoptera rostrata*) всѣ воски при ихъ кипяченіи съ алког. кали и послѣ прибавки затѣмъ воды выдѣляютъ муть или осадки, такъ какъ высшіе алкоголи трудно растворимы въ образовавшемся мыльномъ растворѣ.

При нагрѣваніи восковъ не появляется запаха акролеина, такъ какъ нѣтъ глицерина (см., однако, спермацетовое масло). Вслѣдствіе высокаго содержанія въ воскахъ необмыливаемыхъ алкоголей ихъ числа обмыливанія гораздо ниже, чѣмъ у глицеридовъ (см. табл. 68 и 69). Для обмыливанія жировъ въ количествѣ 2 гр. надо обыкноуенно $\frac{1}{4}$ часа времени, но для обмыливанія восковъ требуется нагрѣваніе по крайней мѣрѣ въ теченіе одного часа.

ца 68.

КИХЪ ВОСКОВЪ.

Точка плавлен. жирн. кислотъ	ер. жирныхъ кислотъ	Главныя составныя части	Другія особенности
13,3 до 21,4	16,1 Titerrest 11,1—11,9	Сложныхъ эфировъ жирныхъ кислотъ отъ 60—64 ⁰ / ₀ , (ряда оленнов. кислотъ) и 36 до 41,5 ⁰ / ₀ высшихъ одновалентныхъ алкоголей, если масло не было подвергнуто сильному прес-сованію.	Пахнетъ слабо ворванью. fe. при 20°=5,6—7,05. Точка плавлен. высш. алкоголей по Левковичу 25,5—27,5 по Фендлеру 32,5 Иодное число 64,6—65,8. Высшіе алкоголи въ водѣ нерастворимы, но растворимы въ алкоголѣ.
10,3 до 10,8 (16,1)	10,1 Titerrest 8,3 - 8,8	Сложные эфиры жирныхъ кислотъ (ряда оленновой кислоты) и 35—40 ⁰ / ₀ высшихъ одновалентныхъ алкоголей.	Пахнетъ подобно ворвани, склонна къ осмаливанію. Точка плавл. высш. алкоголей: 23,5—26,5. Иодное число = 64,8—65,2. Высшіе алкоголи растворяются также, какъ и таковыя же спермацетоваго масла.

II. Особенности свойства жидкихъ восковъ.

Запахъ, вкусъ и нѣкоторыя цвѣтныя реакціи жидкихъ восковъ сходны съ таковыми же ворваней, которыя при томъ имѣютъ и родственное происхожденіе, такъ что иногда жидкіе воски смѣшиваются съ ворванью. Отличіемъ служить у восковъ высокое содержаніе необмыливаемаго вещества, доходящее до 35—40⁰/₀ и кромѣ того ихъ низкій уд. вѣсъ отъ 0,875 до 0,883 сравнительно съ уд. вѣсомъ ворваней отъ 0,915 до 0,937.

Въ то то время какъ твердые жиры, за исключеніемъ шерстяного жира, состоятъ главнымъ образомъ изъ насыщенныхъ соединеній, жидкіе воски являются соединеніями ненасыщенныхъ алкоголей ряда $C_nH_{2n}O$ съ ненасыщенными жирными кислотами. Не смотря на это Fendler нашелъ въ новѣйшее время въ спермацетовомъ маслѣ 1,32⁰/₀ глицерина, что соотвѣтствуетъ 13,2⁰/₀ глицерида (Chem. Ztg. 1905, 555). Спермацетовое масло и ворвань Dögling'a являются до сихъ поръ единственными изъ извѣстныхъ жидкихъ восковъ. Первое получается изъ впадинъ въ головѣ спермацетоваго кита или кашелота Spermwales, Physeter macrocephalus, а вторая изъ дögлинга (высоколобый клюворылъ), Hyperoodon rostratus. Съ химической точки зрѣнія оба масла едва могутъ быть отличены другъ отъ

друга. Въ торговлѣ ворвань дѳглинга узнается легко по ея характерному вкусу.

Спермацетовое масло является драгоценнымъ смазочнымъ масломъ для веретенъ и тонкихъ машинъ, такъ какъ оно не горкнетъ, не осмоляется въ подшипникахъ и его вязкость уменьшается лишь медленно при повышеніи температуры. Ворвань дѳглинга легче осмоляется и потому цѳнится меньше.

Открытие поддѳлокъ. Сравнительно высокая цѳна спермацетоваго масла соблазняетъ людей къ его поддѳлкѣ жирными и минеральными маслами. Первые могутъ быть узнаны по повышенію уд. вѳса и числа обмыливанія. Минеральныя масла узнаются качественно по пробѣ обмыливанія (стр. 337), а количественно (см. стр. 392) опредѣляется по необмыливаемому остатку при обработкѣ ангидридомъ уксусной кислоты.

Примѣсь ворвани дѳглинга къ спермацетовому маслу едва ли можетъ быть открыта.

Особенное значеніе имѣютъ изслѣдованія шерстяного жира (ланолина) и пчелинаго воска.

III. Обзорніе свойствъ растительныхъ твердыхъ восковъ.

Т а б л и ц а 69.

Родъ воска	Уд. вѳсъ при 15°	ер. °Ц.	V.-Z.	Южное число жира	Главныя составныя части	Другія особенности
Воскъ карнауба Cire de carnaube Carnaube Wax Carnaubawachs	0,990 до 0,999	свѣжій 80 - 81 ста- рый 86-87 плавится въ зависи- мости отъ старости между 83 - 91	79— 86,5	10,1 до 13,5	Мирициловый алкоголь, Мирицилицеротатъ, мало церотиновой кислоты	Въ сыромъ видѣ зеленый, очищен- ный—бѣлый. Характерный за- пахъ пригорѣнія. Слабо обмыли- вается съ алког. калн.
Льняной воскъ	0,907	—	102	9,6	Стеариновая, паль- митиновая, олеино- вая, льняная, лино- ден. и изолинодено- вая кислоты; пере- левый алкоголь и фитостеринъ; 55—65% углеводо- родовъ, 81% необ- мыливаемого и одно- тѣло, подобное алдегиду.	—

IV. Обзорніе свойствъ животныхъ твердыхъ восковъ.

Т а б л и ц а 69 а.

Родъ воска	Уд. вѣсъ при 15°	ер. °Ц.	V.-Z.	Иодное число жира	Главные составныя части	Другія особенности.
Спермацетъ Spermacet Cetine Walrat	0,960 до 0,945	42—47 Плавл. 42—45 (49)	123 до 135	3,8	Пальмитиновая кислота, цетиловый эфиръ, кроме того небольшія количества глицеридовъ лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислоты. Содержитъ 53,45% жирной кислоты.	Легко растворяется въ горячемъ алкогольѣ. Легко обмыливается алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Кристаллическая структура.
Шерстяной жиръ Suint Wool Fat Wollfett	0,941 до 0,970	Жирныхъ кислотъ 40 плавится между 31 и 42	82—130	15—29 иодное число жирныхъ кислотъ 17	Свободныя жирныя кислоты, сложные эфиры жирныхъ кислотъ и высшихъ одновалентныхъ алкогелей. Необмыливаемая (цериловый алкоголь, холестеринъ и т. д.)	Бурожелтый до грязно-бураго цвѣта жиръ съ козлинымъ запахомъ; путемъ подходящей обработки получается свѣтложелтымъ и почти безъ запаха (ланолинъ, алапуринъ и т. д.). Съ любимыи количествами воды перерабатывается на мази. Для открытія присутствія шерстяного жира въ другихъ жирахъ характерно высокое содержаніе въ необмыливаемыхъ алкогольяхъ, холестерина и изохолестерина.
Пчелиный воскъ. Cires des abailles Bees Wax Bienenwachs	0,958 до 0,967 (0,975)	Плавится между 63—64 (70)	91—95 (103)	10—11	Смѣсь церотиновой кислоты, мирицилового палмитата и твердыхъ углеводовъ.	Кислотное число 19—21 Эфирное число 72—76(81) Относительное число 3,6—3,8 (von Hübl) Высшіе алкоголи и углеводороды составляютъ 52—55%. Углеводородовъ съ иоднымъ числомъ 22 по Ahrens'y и H e t t'y 12,7—17,5% ¹⁾ .
Китайскій воскъ. Cire d'insectes Insecte Wax Chinesisches Wachs, Insektenwachs	0,926 до 0,970	80,5 до 81,0 т. плавл. 80—83	78—93	1,4	Цериловые перотаты и другіе сложные эфиры. Содержитъ 51,5% жирной кислоты.	Мало растворимъ въ алкогольѣ, эфирѣ, нефтян. эфирѣ. Цвѣтъ желтовато-бѣлый, структура кристаллическая.

¹⁾ Точка плавленія всей необмыливаемой части 72—78°, послѣ ацетилованія точка плавленія 52—64°. Въ горячемъ уксусномъ ангидридѣ вполне растворимъ, а въ холодномъ почти совершенно не растворимъ. Парафинъ и церезинъ послѣ ихъ ацетилованія не изменяютъ своей точки плавленія.

V. Изслѣдованіе шерстяного жира.

а) **Технологія.** Шерстяной жиръ получается путемъ его извлеченія изъ сырой овечьей шерсти посредствомъ летучихъ растворителей, каковы: бензинъ, бензолъ, сѣроуглеродъ и т. п., или же путемъ обработки сырой шерсти мыльными растворами, слабыми растворами угленатріевой или углеамміачной солей, съ послѣдующимъ затѣмъ подкисленіемъ сѣрной кислотой. Въ сыромъ состояніи шерстяной жиръ имѣетъ видъ желтой или бурой вязкой мажущейся массы, обладающей непріятнымъ козлинымъ запахомъ.

Очищенный шерстяной жиръ, называемый также ланолиномъ или алапуриномъ, получается, послѣ удаленія свободныхъ кислотъ и мылъ сырого жира, посредствомъ различныхъ, частью привиллегированныхъ, способовъ. Шерстяной жиръ имѣетъ бѣлый или свѣтложелтый цвѣтъ, просвѣчивается, мажеобразной консистенціи, почти безъ запаха. Можетъ быть смѣшанъ съ болѣе чѣмъ 100⁰/₀ воды, образуя при этомъ прочную эмульсію (ланолинъ).

б) **Составъ шерстяного жира.** Онъ состоитъ изъ сложной смѣси сложныхъ эфировъ и высшихъ алкоголей. Жирныя кислоты состоятъ по G. de Sanctis (Gazz. chim. ital. 1894, 24, 14) главнымъ образомъ изъ пальмитиновой и церотиновой кислотъ, въ меньшемъ количествѣ изъ олеиновой, стеариновой и летучихъ жирныхъ кислотъ. По Darmstädter'у и Lifschütz'у (Ber. 1896, 618, 1474, 2890) въ немъ встрѣчаются также миристиновая и карнаубовая кислоты, ланоцериновая $C_{30}H_{60}O_4$ и ланопальмитиновая $C_{16}H_{32}O_3$ кислоты. Присутствіе послѣднихъ кислотъ подвергнуто въ послѣднее время сомнѣнію. Алкоголи состоятъ главнымъ образомъ изъ холестерина и изо-холестерина.

в) **Изслѣдованіе.** Цвѣтотворныя реакціи 1 и 2, примѣняемыя для открытія шерстяного жира, обусловлены содержаніемъ въ немъ холестерина и изохолестарина.

1. Реакція Либермана.

$\frac{1}{4}$ гр. шерстяного жира смѣшивается съ 3 куб. см. уксуснаго ангидрида, фильтруется, къ фильтрату прибавляется 1 капля концентрированной сѣрной кислоты; при этомъ получается сначала розовая до коричневой окраска, которая быстро переходитъ въ темнозеленую.

2. Реакція Хагера-Залковскаго:

$\frac{1}{4}$ гр. шерстяного жира растворяютъ въ 10 куб. см. хлороформа и взбалтываютъ съ 10 куб. см. конц. сѣрной кислоты. Кислота окрашивается въ кроваво-красный цвѣтъ и показываетъ сильную зеленую флуоресценцію. Окраска сохраняется днями.

3. Содержаніе воды опредѣляется по стр. 15.

4. Кислотное число опредѣляется по стр. 144, для чего берутъ отъ 4 до 5 гр. жира.

5. Число обмыливанія.

По Herbig'у (Dinglers Journal 292, 42 bis 66) шерстяной жиръ содержитъ въ себѣ небольшія количества сложныхъ эфировъ, которые разлагаются кипяченіемъ съ двуормальнымъ растворомъ щелочи при 105° подъ давленіемъ. Главное же количество обмыливается, однако, подъ обыкновеннымъ давленіемъ. Число обмыливанія опредѣляется послѣ двухчасоваго кипяченія съ $\frac{1}{2}$ N раст. калиевой щелочи на водяной банѣ. Титрованіе надо производить въ горячемъ состояніи, такъ какъ при охлажденіи выпадаютъ труднорастворимыя калиевыя соли и вредно вліяютъ на рѣзкость перемѣны окраски.

6. Иодное число опредѣляется по стр. 357, для чего берутъ 0,5 гр. жира.

7. Необмыливаемые алкоголи:

2 гр. шерстяного жира нагрѣваютъ съ 25 куб. см. $\frac{1}{1}$ N алког. раств. калиевой щелочи въ запаянной стеклянной трубкѣ въ теченіе 3 часовъ при 105° въ соляной банѣ. Споласкиваютъ растворъ изъ этой трубки въ фарфоровую чашку посредствомъ алкоголя, нейтрализуютъ съ добавкой фенолфталеина и послѣ отгонки алкоголя доводятъ до кипѣнія съ 30 куб. см. воды. Если появится муть, то она удаляется осторожнымъ прибавленіемъ алкоголя. Послѣ охлажденія до $70-75^{\circ}$ прибавляютъ къ мыльному раствору постепенно въ видѣ тонкой струи такое количество раствора хлористаго кальция, которое вычислено по числу обмыливанія съ избыткомъ въ 100%; температура этого раствора должна быть около 50° и прибавлять его надо при энергичномъ помѣшиваніи. Разбавляютъ двойнымъ по объему количествомъ воды съ прибавкой нѣсколькихъ куб. см. алкогольной щелочи. Послѣ охлажденія отсасываютъ выдѣлившіяся известковыя соли и промываютъ ихъ холоднымъ алкоголемъ (1:20) до тѣхъ поръ, пока промывная вода будетъ съ растворомъ азотносеребряной соли только опалесцировать. Фильтръ съ содержимымъ высушивается до полного удаленія воды въ вакуумъ-эксикаторѣ по меньшей мѣрѣ въ теченіе 48 часовъ, затѣмъ экстрагируется въ аппаратѣ Soxhlet'a безводнымъ свѣжелерегнанымъ ацетономъ. Экстрактъ высушивается въ теченіе 1 часа и взвѣшивается; онъ долженъ имѣть нейтральную реакцію и сгорать, не оставляя золы.

Что полученныя такимъ образомъ вещества слѣдуетъ признать за алкоголи видно изъ того, что: во 1-хъ—они растворяются въ двойномъ объемѣ горячаго уксуснаго адгидрида, при чемъ послѣ охлажденія сначала прозрачная жидкость при дальнѣйшемъ стояніи выдѣляетъ кристаллическія, не масляныя, отложенія; во вторыхъ—вполнѣ растворяются въ двойномъ объе-

мѣ совершенно слабо подогрѣтаго абсолютнаго алкоголя; въ 3-хъ—отличаются іоднымъ числомъ (около 30), точкой плавленія (около 33°), цвѣтовыми реакціями (Liebermann'a и Hager-Salkowski), а также и ацетильнымъ числомъ послѣ обработки ангидридомъ уксусной кислоты.

Вышіе алкоголи не могутъ быть отдѣлены отъ жирныхъ кислотъ путемъ вытяжки по Spitz'у и Hönig'у, такъ какъ мыла шерстянаго жира значительно растворимы въ бензинѣ.

8. Постороннія необмыливаемые прибавки, въ родѣ параффина, минеральнаго и смолянаго масла, получаютъ одновременно съ высшими алкоголями путемъ, описаннымъ въ пунктѣ 7. Они выдѣляются сверху жидкости послѣ кипяченія съ уксуснымъ ангидридомъ при ея охлажденіи.

Количественно эти вещества опредѣляются послѣ многократнаго ихъ кипяченія съ уксуснымъ ангидридомъ, а затѣмъ этотъ ангидридъ вполне отмывается и высушенныя вещества взвѣшиваются. Это опредѣленіе не вполне точно, такъ какъ небольшія количества минеральнаго масла, параффина или смолянаго масла, остаются растворенными въ уксусномъ ангидридѣ (напр. минер. масла остается до 80%, твердаго параффина—почти ничего, мягкаго параффина—небольшія количества).

9. Присутствіе постороннихъ обмыливаемыхъ жировъ узнается по содержанію глицерина. Опредѣленіе глицерина можетъ быть произведено по способу Benedikt'a и Zsigmondi, см. стр. 400. Предварительно надо удалить отгонкой водянымъ паромъ ацетонъ, который могъ остаться отъ производства, или же опредѣленіе глицерина слѣдуетъ произвести по одному изъ другихъ способовъ, указанныхъ на стр. 401, напр. по способу Жукова.

10. Присутствіе смоль не можетъ быть доказано посредствомъ реакціи Моравскаго, такъ какъ шерстяной жиръ самъ даетъ сильную цвѣтовую реакцію съ уксуснымъ ангидридомъ и сѣрной кислотой вслѣдствіе содержанія въ немъ холестерина. Если вслѣдствіе большаго содержанія кислотъ и клейкаго качества экстракта, полученнаго посредствомъ 70 проц. алкоголя, имѣется поводъ предполагать присутствіе смолы, то эфирный растворъ жира экстрагируютъ сильной натріевой щелочью, подкисляютъ вытяжку и испытываютъ выдѣленныя жирныя кислоты реакціей Моравскаго.

VI. Изслѣдованіе пчелинаго воска.

а) Технологія. Сырой воскъ, полученный путемъ сплавленія медовыхъ сотовъ, бываетъ обыкновенно желтымъ, рѣже сѣрымъ или красноватобурымъ, хрупокъ съ мелкозернистымъ изломомъ, почти безвкусенъ и пахнетъ медомъ.

Для полученія бѣлаго воска сырой воскъ неоднократно переплавляется съ водой, затѣмъ, по прибавленіи къ нему отъ 3 до 5% сала или небольшихъ количествъ скипидара, онъ отливается въ видѣ зеренъ, нитей или полосокъ и подвергается отбѣлкѣ на солнцѣ. По мнѣнію Энглера прибавки должны дѣйствовать въ качествѣ переносителей кислорода. Бѣлый воскъ запаха не имѣетъ, по краямъ просвѣчивается и тяжелѣе желтаго воска.

б) Изслѣдованіе. Пчелиный воскъ зачастую поддѣлывается, какъ измельченными минеральными веществами, такъ и саломъ, стеариновой кислотой, японскимъ воскомъ, карнаубскимъ воскомъ, смолой, парафиномъ и церезиномъ.

До изслѣдованія проба воска должна быть для удаленія меда прокипячена съ водой и затѣмъ профильтрована черезъ воронку Плантамура. Минеральныя подмѣси остаются въ этой воронкѣ на фильтрѣ.

Важнѣйшее испытаніе пчелинаго воска состоитъ въ опредѣленіи по *v. Hübl*'ю относительнаго числа кислотности къ числу эфирности, остающемуся въ извѣстныхъ предѣлахъ величинаю постоянною (3,6—3,8), см. табл. 69а на стр. 389.

3—4 гр. воска нагрѣваютъ съ приблизительно 20 куб. см. 96% алко-голя до плавленія воска, затѣмъ при взбалтываніи обрабатываютъ въ нагрѣтомъ состояніи $\frac{1}{2}$ N раств. алког. щелочью (алког. 96 проц.) и послѣ добавленія фенолфталина титруютъ. Такимъ образомъ получается кислотное число воска. Послѣ нейтрализаціи прибавляютъ еще 25 куб. см. щелочи, кипятятъ въ теченіе одного часа для опредѣленія эфирнаго числа непосредственно надъ сѣткой съ примѣненіемъ обратнаго холодильника, прибавляютъ 25 куб. см. 96 проц. алког. (для устраненія диссоціаціи) и титруютъ обратно. При соблюденіи этихъ условій достигается совершенное обмыливаніе. Дальнѣйшее кипяченіе бесполезно. Числа кислотности, эфирности и относительное для тѣхъ веществъ, которыми главнымъ образомъ поддѣлывается пчелиный воскъ, приведены въ таблицѣ 70.

Т а б л и ц а 70.

	Кислотное число	Эфирное число	Относитель- ное число
Пчелиный воск	19—21	72—76	3,6—3,8
Карнаубскій воск	4—8	76	9,5—15,5
Парафинъ, церезинъ	0	0	0
Японскій воск	20	195	9,75
Сало	10	185	18,5
Смола	130—164	16—36	0,13—0,26
Стеариновая кислота	200	0	0

Изъ относительныхъ чиселъ *v. Hübl* извлекаетъ слѣдующіе выводы:

1. Если число обмыливанія какогонибудь воска лежитъ ниже 92, а относительное число между 3,6 и 3,8, то въ воскѣ долженъ быть парафинъ или церезинъ.

2. Если относительное число больше 3,8, то можно предположить присутствіе въ воскѣ японскаго воска, карнаубскаго воска или сала. При кислотномъ числѣ далеко ниже 20 не можетъ присутствовать японскій воскъ; при относительномъ числѣ ниже 3,8 возможно присутствіе стеариновой кислоты или канифоли.

Для восковъ, выѣлленныхъ искусственно, вышеприведенныя нормальныя числа не имѣютъ уже значенія,

Ragnar Berg (Chem. Ztg. 1907, № 42) нашелъ у одного восточно-азиатскаго пчелинаго воска совершенно аномальныя числа: J.-Z.=6,3—9,0; Ä.-Z.=85,5—99,5, относительное число 9,9—14,9; при этомъ надо принимать въ соображеніе, что эти воски получаютъ отъ совершенно другого рода пчелъ, а именно *Apis indica*. Южно-азиатскій пчелиный воскъ имѣлъ слѣдующія числа: J.-Z.=17,5—23,7, Ä.-Z.=69,6—84,9, относительное число=2,9—4,5. Равнымъ образомъ совершенно аномальныя числа показываетъ анамскій пчелиный воскъ (J. Bellier, Ann. d. Chim. 1906, S. 366) J.-Z.=7,8, Ä.-Z.=86,8, относительное число 11.

Съ нѣкотораго времени въ Германію ввозится въ большомъ количествѣ тунисскій воскъ, который, хотя и не поддѣланъ, обладаетъ относительнымъ числомъ=3,9—4,5 (Chem. Ztg. Rep. 1898, 235). Кромѣ того надо принять въ соображеніе и то, что можно легко приготовить воскообразныя смѣси, которыя, хотя и не содержатъ въ себѣ пчелинаго воска, но имѣютъ

нормальное относительное число. Подобная смѣсь, напримѣръ, получается, если сплавить вмѣстѣ 37,5 частей японскаго воска съ 6,5 ч. стеариновой кислоты и 65 ч. параффина или церезина. Вслѣдствіе этого въ сомнительныхъ случаяхъ опредѣленіе одного относительнаго числа бываетъ недостаточно; оно должно быть поэтому дополнено однимъ или нѣсколькими изъ слѣдующихъ испытаній.

1. Глицериды, въ родѣ напр. сала, узнаются по опредѣленію глицерина по стр. 400.

2. Стеариновая кислота узнается такъ: 3 гр. воска кипятятъ съ 10 куб. см. 80 проц. алкоголя, охлаждають при помѣшиваніи, фильтруютъ просвѣтленную вытяжку и выдѣляютъ растворенное водою. При этихъ условіяхъ выдѣляется только стеариновая кислота; содержащаяся въ пчелиномъ воскѣ свободная церотиновая кислота выдѣляется уже почти wholly при охлажденіи алкогольнаго раствора. Эта проба даётъ возможность доказать въ воскѣ присутствіе стеариновой кислоты до 10%.

Можно также полученную, какъ только что описано, алког. вытяжку нейтрализовать алког. раств. натріевой щелочи, затѣмъ изъ 50 проц. алког. раствора, выдѣлить необмыливаемое вещество взбалтываемъ съ бензиномъ, а изъ мыльнаго раствора выдѣлить жирныя кислоты и удостовѣриться въ присутствіи стеариновой кислоты опредѣленіемъ точки плавленія и частичнаго вѣса.

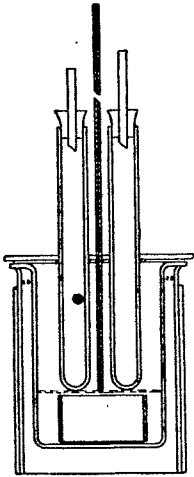
При этомъ надо имѣть въ виду, что въ данномъ случаѣ имѣють дѣло съ торговой стеариновой кислотой, у которой ер. равно приблизительно 53—57°, а вѣсъ частицы равенъ примѣрно 276. Въ отличіе отъ этого у церотиновой кислоты вѣсъ частицы больше 396, а т. плавл. 78—82.

3. Прибавки до 30% и ниже параффина и церезина опредѣляются качественно по Weinwurm'у (Chem. Ztg. 1897, 519) путемъ растворенія въ глицеринѣ необмыливаемыхъ веществъ чистыхъ восковъ.

Обмыливають 5 гр. воска 25 куб. см. $\frac{1}{2}$ N. раств. алког. калиевой щелочи, выпариваютъ алкоголь, нагрѣвають остатокъ на водяной банѣ съ 20 куб. см. глицерина до растворенія и прибавляютъ 100 куб. см. кипящей воды. Чистый пчелиный воскъ даётъ болѣе или менѣе прозрачную или просвѣчивающую массу, черезъ которую можно свободно читать обыкновенный шрифтъ. Въ присутствіи 50% параффина или церезина растворъ мутенъ и шрифтъ уже не читается. При 80% содержанія параффина или церезина получается уже осадокъ.

Приблизительно количественно можно опредѣлить содержаніе параффина или церезина въ воскѣ по способу A. & P. Buisine bzw. Ahrens und Hett переводеніемъ жирныхъ алкоголей въ жирныя кислоты при нагрѣваніи съ натристой

известью. При этом углеводороды остаются безъ измененія. Пчелиный воскъ содержитъ по Ahrens'у и Hett'у отъ 12,7 до 17,5% углеводородовъ. Поэтому прибавка 5% церезина или парафина въ большинствѣ случаевъ еще не можетъ быть опредѣлена.



Фиг. 98.

1 гр. воска расплавляется въ цилиндрической тугоплавкой стекл. трубкѣ съ круглымъ дномъ; къ нему добавляется постепенно при поворачиваніи трубки отъ 3,5 до 4 гр. зернистаго ѣдкаго кали, предварительно обезвоженнаго прокаливаніемъ въ серебряной чашкѣ. Жидкій воскъ моментально всасывается ѣдкимъ кали. Сверхъ него насыпаютъ еще 2 гр. зернистой калиевой извести; отверстие трубки цилиндрика затыкается каучуковой пробкой съ газоотводной трубкой. Цилиндръ устанавливается въ печь изъ мѣдной жести съ двойными стѣнками (см. фиг. 89) и нагревается до 360° до тѣхъ поръ, пока изъ газоотводной трубки, которой отверстие погружено въ воду, не перестанутъ выдѣляться пузырьки газа (на что надо 3--4 часа). Послѣ охлажденія цилиндрика къ пористой сплавленной массѣ прибавляютъ 3 куб. см. воды и нагреваютъ еще для размяченія массы въ теченіе 2 часовъ до 100°, при чемъ цилиндрикъ сверху прикрываютъ пробкой. Послѣ этого перемѣщаютъ массу въ фарфоровую чашку, при чемъ протираютъ трубку нѣкоторымъ количествомъ жженаго гипса, измельчаютъ въ порошокъ, сушатъ въ теченіе 1--2 часовъ, опять растираютъ въ порошокъ и экстрагируютъ до конца этиловымъ эфиромъ. Послѣ фильтраціи раствора, отгоняютъ эфиръ, сушатъ и взвѣшиваютъ остатокъ.

4. Смолa опредѣляется качественно реакціей Моравскаго, а количественно по стр. 150.

Шестая глава.

Техническіе продукты, изготовляемые изъ обмыливаемыхъ жировъ и восковъ.

А. Стеариновыя свѣчи.

І. Технологія.

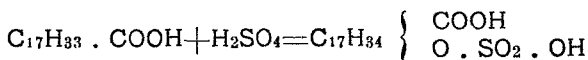
Для изготовленія стеариновыхъ свѣчей примѣняютъ главнымъ образомъ говяжье и баранье сало (въ особенности пресованное сало, получаемое при фабрикаціи маргарина), а также пальмовый и костяной жиры. Въ новѣйшее время стали примѣнять малабарское масло и китайскій жиръ, а также иллипиевое масло.

Сырое сало, очищенное переплавкой, разлагается на свѣчныхъ заводахъ на твердыя кислоты, стеаринъ, жидкія жирныя кислоты (олеинъ) и глицеринъ; изъ нихъ стеаринъ состоитъ почти исключительно изъ пальмитиновой и стеариновой кислотъ и представляетъ собственно матеріаль для изготовленія свѣчей.

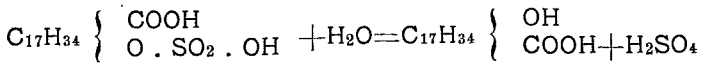
Распаденіе жировъ происходитъ:

а) При нагрѣваніи съ водой подъ давленіемъ въ присутствіи 1—3% ѣдкой извести или магнезіи (способъ обмыливанія).

б) Обработкой при 120° отъ 4 до 12 проц. концентр. сѣрной кислотой. При этомъ происходитъ не только обмыливаніе жировъ, но и образованіе твердой кислоты изъ жидкой олеиновой. Черезъ присоединеніе къ олеиновой кислотѣ сѣрной кислоты образуется сперва сложный эфиръ сульфооксистеариновой кислоты, сульфо-олеиновая кислота, по слѣдующей формулѣ.



Это соединеніе при дальнѣйшемъ кипяченіи массы съ водой распадается на оксистериновую и сѣрную кислоты:

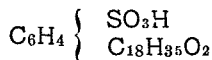


При слѣдующей затѣмъ перегонкѣ съ водянымъ паромъ оксистеариновая кислота переходитъ съ отщепленіемъ воды въ изомѣрную олеиновой кислотѣ твердую изоолеиновую кислоту съ точкой плавленія 44—45°. Увеличеніе выхода твердыхъ кислотъ доходить въ среднемъ для пальмоваго масла 18⁰/₀, для сала 14—15⁰/₀ и для костяного жира около 15⁰/₀.

Часто бываетъ, что способъ обмыливанія и обработки сѣрной кислотой комбинируютъ вмѣстѣ такимъ образомъ, что жирныя кислоты, полученныя расщепленіемъ въ автоклавѣ, подвергаютъ еще обработкѣ сѣрной кислотой.

с) Нагрѣваніемъ съ водой при высокомъ давленіи (отъ 15 до 18 атм.). Этотъ способъ врядъ ли теперь еще примѣняется.

д) Обработкой реагентомъ Twitchell'я, который получается черезъ воздѣйствіе сѣрной кислоты на растворъ олеиновой кислоты въ ароматическихъ углеводородахъ и можетъ быть разсматриваемъ какъ соединеніе, соотвѣтствующее формулѣ:



Сапонификатный стеаринъ и олеинъ. Часто бываетъ, что изготовленныя по а) жирныя кислоты оказываются настолько чистыми, что они путемъ прессованія, сперва при низкой, а затѣмъ при высокой температурѣ, съ цѣлью удаленія жидкихъ кислотъ, даютъ чистый бѣлый матеріалъ для свѣчей такъ назв. „сапонификатный стеаринъ“. Стекающая изъ прессовъ жидкая кислота называется „сапонификатный олеинъ“.

Дистиллатный стеаринъ и олеинъ (способъ б). Если сырыя жирныя кислоты темны, то ихъ слѣдуетъ до прессованія для очистки перегнать съ перегрѣтымъ паромъ. Перегонка всегда нужна для жирныхъ кислотъ, обработанныхъ концентр. сѣрной кислотой. Дистиллатный стеаринъ имѣетъ, вслѣдствіе содержанія въ немъ изоолеиновой кислоты (точка плавл. 44—45°), болѣе низкія точки плавленія и застыванія, напротивъ того іодное число у него больше, чѣмъ у сапонификатнаго стеарина.

По Левковичу (Analysis II, 627 и 654) у дистиллатнаго стеарина точка застыванія=54⁰, іодное число =15—30; у сапонификатнаго стеарина точка застыванія равна 55,6—56,7⁰ а іодное число равно только немногимъ единицамъ.

II. Опредѣленіе доброкачественности переработанныхъ жировъ.

При этомъ существенно опредѣлить содержаніе воды и нежировъ (производится по стр. 161 и 335), а также точку застыванія жирныхъ кислотъ. Рѣже опредѣляютъ еще свободныя кислоты, число Генера и содержаніе глицерина.

а) Точна застыванія жирныхъ кислотъ, такъ назыв. титръ сала, опредѣляется точно по одному изъ способовъ, описанныхъ на стр. 326 и слѣд., такъ какъ отъ нея зависитъ выходъ матеріала для свѣчей.

Жирныя кислоты, содержащіяся въ важнѣйшихъ для производства свѣчей жирахъ, имѣютъ слѣдующія температуры застыванія (Titer test'ы):

Жирныя кислоты изъ	Titer test °C
Говяжьего сала	38—46
Бараньяго сала	41—48
Костяного масла	36—42
Пальмоваго масла	36—45
Китайскаго жира	45—53

б) Содержаніе свободной и связанной кислотъ опредѣляется по стр. 143. Отъ этого опредѣленія зависитъ не только выходъ жирныхъ кислотъ и глицерина, но также и количество извести или магнезій, сѣрной кислоты или реагента Twitchell'я, которые должны быть взяты въ дѣло. Такъ напримѣръ пальмовое масло содержитъ часто до 100% свободныхъ жирныхъ кислотъ.

в) Содержаніе въ салѣ олеиновой кислоты вычисляется изъ іоднаго числа жира. (Чистая олеиновая кислота имѣтъ іодное число 90,1). Чѣмъ ниже іодное число, тѣмъ болѣе матеріальъ подходитъ для изготовленія свѣчей.

д) Опредѣленіе глицерина. Для этого опредѣленія выработаны цѣлый рядъ способовъ.

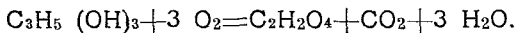
1. Приблизительное опредѣленіе. Такъ какъ обмыливаніе глицерина ѣдкимъ кали происходитъ по уравненію:



гдѣ $R =$ радикалу жирной кислоты, то $56,16 \times 3 = 168,48$ гр. гидрата калия 92 гр. глицерина или 1 гр. гидрата калия равно 0,54664 гр. глицерина.

Такимъ образомъ, если эфирное число, т. е. то число миллиграммовъ КОН, которое нужно для обмыливанія 1 гр. нейтральнаго жира, равно a , то содержаніе глицерина G въ 100 гр. этого жира равно $a \times 0,054664$ гр. Понятно, что этотъ способъ можетъ быть примѣненъ тоько тогда, когда эфирное число зависитъ отъ присутствія триглицеридовъ, но не пригоденъ при воскахъ.

2. Опредѣленіе глицерина по Benedikt'y и Zsigmondi. Оно основано на окисленіи глицерина въ щавелевую кислоту воздѣйствіемъ на него перманганата калия въ щелочномъ растворѣ по слѣдующему уравненію;



2—3 гр. жира обмыливаются гидратомъ калия и чистымъ метиловымъ алкоголемъ. Изъ образовавшагося мыла жирныя кислоты выдѣляются по стр. 356 и хорошо промываются. Соединенные фильтраты пропускаютъ для полнаго освѣтленія черезъ двойной фильтръ, промываютъ фильтръ, нейтрализуютъ калиевой щелочью и прибавляютъ еще 10 гр. ѣдкаго кали въ 300 куб. см. воды. Затѣмъ послѣ охлажденія при взбалтываніи приливаютъ столько 5 проц. раствора перманганата, что жидкость становится синеватой или черноватой. Послѣ $\frac{1}{2}$ часоваго отстоя приливаютъ для разложенія избытка перманганата растворъ перекиси водорода, избѣгая его большого избытка, до тѣхъ поръ, пока стоящая надъ осадкомъ жидкость сдѣлается безцвѣтной. Перемѣщаютъ жидкость въ литровую колбу, которую наполняютъ до мѣтки, отфильтровываютъ 500 куб. см., нагреваютъ ихъ въ теченіе $\frac{1}{2}$ часа до кипѣнія для разложенія перекиси водорода, даютъ остыть до 60° и титруютъ щавелевую кислоту, послѣ прибавки сѣрной кислоты, $\frac{1}{10}$ N. раствора перманганата калия.

2 частицы перманганата соотвѣтствуютъ 5 частицамъ глицерина.

Этотъ способъ даетъ точные результаты только въ томъ случаѣ, когда въ щелочномъ растворѣ, помимо глицерина, не имѣется другихъ веществъ, которыя могли бы быть окислены въ щавелевую кислоту.

3. Ацетиновый способъ Бенедикта и Кантора (Angew. Chem. 1888, 460). Этотъ способъ оправдалъ себя въ примѣненіи какъ къ чистому глицерину, такъ и къ сырому. Онъ основанъ на превращеніи глицерина въ триацетинъ черезъ кипяченіе съ ангидридомъ уксусной кислоты и на опредѣленіи образовавшагося триацетина при помощи числа обмыливанія.

Глицеринъ, подлежащій изслѣдованію, нагревается въ теченіе около $1\frac{1}{2}$ часовъ съ примѣрно 5 ч. уксуснаго ангидрида и 2 ч. безводнаго ацетата

натрія съ примѣненіемъ обратнаго холодильника. По охлажденіи разжижаютъ 30 ч. воды и слабо нагрѣваютъ съ обратнымъ холодильникомъ до полного растворенія. Хлопьевидные осадки, которые могутъ появиться отъ содержащихся въ глицеринѣ загрязненій, отфильтровываются. Въ фильтратѣ прежде всего точно нейтрализуютъ свободную уксусную кислоту посредствомъ $\frac{1}{10}$ N раствора натріевой щелочи, при чемъ надо тщательно избѣгать избытка щелочи, такъ какъ обратное титрованіе недопустимо. Затѣмъ послѣ прибавленія 25 куб. см. 10 проц. натріевой щелочи опредѣляется число обмыливанія.

Жиры переводятъ въ мыла, разлагаютъ ихъ минеральной кислотой, фильтруютъ и нейтрализуютъ фильтратъ избыткомъ углекислаго барія, послѣ чего нагрѣваютъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока почти вся вода не испарится. Остатокъ подвергается вытяжкѣ смѣсью эфира съ алкоголемъ, экстрактъ высушивается въ эксикаторѣ (не требуется высушиванія до постоянства вѣса) и взвѣшивается. Такимъ образомъ полученный глицеринъ обрабатывается дальше какъ указано выше.

Примѣръ: взято для анализа 1,324 гр. сырого глицерина	
25 куб. см. щелочи нейтрализуютъ	60,5 куб. см. норм. солян. кисл.
для обратнаго титрованія употреблено	21,5 " " " "
на разложеніе триацетина ушло	39,0 куб. см. норм. солян. кисл.
1 куб. см. норм. солян. кисл. соотвѣтствуетъ	0,092 : 3 = 0,03067 гр. глицерина.

Такимъ образомъ сырой глицеринъ содержалъ

$$0,03067 \times 39 = 1,1960 \text{ гр. глицерина или } 90,3\%$$

поэтому въ жирѣ содержится

$$1,196 \cdot 5 = 5,980\% \text{ глицерина.}$$

4. Способъ А. А. Жукова и П. И. Шестакова (Angew. Chem. 1905, 294) по сообщеніямъ изъ промышленныхъ круговъ тоже оправдалъ себя. По сообщенію W. Landsberger'a (Chem. Revue 1905, 150) согласованіе результатовъ по способу экстракціонному и ацетиновому удовлетворительно, хотя въ нѣкоторыхъ случаяхъ по экстракціонному способу числа получаются нѣсколько высокія.

Авторы опредѣляютъ глицеринъ непосредственно какъ таковой; съ этой цѣлью они смѣшиваютъ матеріалъ для анализа съ обезвоженной сѣрионатріевой солью и упариваютъ при температурѣ ниже 80° до консистенціи сиропа, послѣ чего обрабатываютъ его въ аппаратѣ Соклета ацетономъ и послѣ удаленія растворителя (при чемъ температура не должна подниматься выше 80°) оставшійся глицеринъ взвѣшивается.

По изслѣдованіямъ Левковича (Analysis I, 311—314) опредѣленія глицерина, основанныя на его окисленіи перманганатомъ калия въ кислотомъ растворѣ, а также опредѣленіе глицерина по Zeisel-Fantzsche'у въ видѣ изопропилодида (Zeitschr. f. d. Landwirtsch. Versuchswesen in Österreich 1902) нельзя признать надежными. Съ послѣднимъ способомъ лучшіе результаты получены F. Schulze (Chem. Ztg. 1905, 976). Способъ

Legler'a и Nehner'a, основанный на окисленіи глицерина двуххромовоокислымъ калиемъ въ углекислоту, тоже не точенъ (Lewkowitsch, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 13), онъ даль числа большія, чѣмъ слѣдуетъ на 6⁰/₁₀.

е) Поддѣлка сырыхъ матеріаловъ узнается на основаніи данныхъ, сообщенныхъ на стр. 379—385. Какъ матеріалы для поддѣлки сала и костяного масла могутъ главнымъ образомъ служить: кокосовое, ядропальмовое масло, такъ наз. стеаринъ изъ хлопчатниковаго масла и стеаринъ изъ шерстяного жира, смола и парафинъ. Первые повышаютъ V. Z. и R. M. Z., а понижаютъ іодное число

	Число обмылив.	іодное число	число Рейх. Мейсля
Сало	192—200	35—46	—
Костяное масло	191—203	45—56	—
Кокосовое масло	246—268	8—10	7—8,4
Ядропальмовое масло	242—255	10—17,5	5—6,8

Стеаринъ изъ хлопч. масла узнается по реакціи Halphen'a и съ азотной кислотой (см. стр. 342), а второй—стеаринъ шерстян. жира—по реакціямъ Либермана и Хагеръ-Залковского, смола—по реакціи Моравскаго. Кромѣ того растительные жиры могутъ быть открыты по фитостериновой пробѣ (стр. 345). Пальмовое масло врядъ ли когда поддѣлывается; прибавка ядропальмоваго масла понизило бы іодное число, а V. Z. и R. M. Z.—повысило бы.

III. Изслѣдованіе свѣчной массы.

Готовыя массы для свѣчей, смотря по надобности, могутъ быть испытаны на точку плавленія въ капиллярной трубкѣ, точку застыванія (стр. 326), содержаніе нейтральнаго жира, при неизвѣстномъ происхожденіи—на карнаубскій воскъ, парафинъ, церезинъ и т. д.

Нейтральный жиръ можетъ присутствовать или вслѣдствіе неполнаго обмыливанія или какъ преднамѣренная поддѣлка; точнѣе всего онъ опредѣляется нейтрализаціей и вытяжкой по способу Spitz'a и Hönig'a.

Карнаубскій воскъ повышаетъ точку плавленія стеарина. Присутствіе этого или какого либо другаго воска легко узнается черезъ выдѣленіе и распознаваніе высихъ алкоголей.

Парафинъ и церезинъ легко узнаются по пробѣ обмыливанія.

Относительно столь важнаго для структуры свѣчи отношенія между пальмитиновой и стеариновой кислотами даютъ понятіе: точка плавленія (см. стр. 300) и опредѣленіе частичнаго вѣса (стеариновая кислота 284, пальмитиновая 256).

IV. Испытаніе торговыхъ олеиновъ изъ жировъ.

Олеины, получаемые изъ жировъ, представляютъ желтыя до темнобурыхъ, прозрачныя или частью мутныя масла, состоящія главнымъ образомъ изъ олеиновой кислоты, въ меньшемъ количествѣ изъ сильно ненасыщенныхъ кислотъ, и изъ перемѣнныхъ количествъ твердыхъ жирныхъ кислотъ и нейтральнаго жира или лактона. Дистиллатъ-олеинъ (отличіе отъ сапонификатъ-олеина см. стр. 398) содержитъ кромѣ того часто изоолеиновую кислоту и отъ 3—10% при перегонкѣ образовавшихся углеводовъ.

Олеины примѣняются въ качествѣ сырого матеріала для фабрикаціи мыла, для промасливанія шерсти до пряденія и для изготовленія растворимыхъ въ водѣ маселъ.

Исслѣдованіе олеина производится въ смыслѣ опредѣленія содержанія нейтральнаго жира и углеводовъ, а въ особенныхъ случаяхъ на содержаніе свободныхъ кислотъ.

Углеводороды. Качественная проба (стр. 337) часто при маломъ содержаніи необмыливаемого вещества не удается, такъ какъ природныя необмыливаемые вещества бываютъ сильно ненасыщены и потому замѣтно растворяются въ слабомъ алкогольномъ мыльномъ растворѣ.

Навѣрное можно открыть присутствіе даже небольшихъ количествъ такихъ углеводовъ путемъ обмыливанія 20 гр. олеина и вытяжкой нефтянымъ эфиромъ. Такимъ путемъ получаютъ продукты, имѣющее по наружности видъ совершенно минеральныхъ маселъ, иногда вслѣдствіе выдѣленія парафина отчасти отвердѣвающіе. Эти продукты отличаются отъ преднамѣренно прибавленнаго минеральнаго масла сильнымъ поглощеніемъ іода (іодное число 62—69), вращеніемъ плоскости поляризаціи ($\alpha_D = +4,8$ до $+9,6^\circ$) и цвѣтовыми реакціями при обработкѣ укуснымъ ангидридомъ и сѣрной кислотой (Magnusson, Chem. Revue 1905,2).

Нейтральный жиръ можетъ быть вычисленъ изъ эфирнаго числа олеина.

Т а б л и
Условія поставки

Матеріаль	Государство	Внѣшніе признаки	Уд. вѣсь при 15°	Точка плавления °Ц.	ер. °Ц.
Сало (Говяжье сало)	Пруссія 1903	желтовато-бѣлое, свѣжій не прогорклый запахъ.	—	—	33—40
	Баварія 1900	довольно твердое, желтовато-бѣлое, почти безъ запаха.	0,930—0,940	больше 45	больше 38
	Саксонія 1902	—	—	—	—
	Вюртембергъ 1904	твердое, свѣтлое, возможно бѣлое, почти безвкусное и безъ запаха.	0,943—0,953	больше 42	больше 37
	Баденъ 1904		—		больше 37 жирн. кислоты больше 43,5
	Имперскія земли 1903	бѣлое, свѣжій запахъ, не прогорклое.	—	40	—
Свѣчи	Пруссія 1903	чисто бѣлыя, гладкія и блестящія, не кривыя или жирныя.	—	больше 52	—
	Саксонія 1902	чисто бѣлыя, гладкія, блестящія, не хлопьевидныя или чешуйчатыя	—	—	—
	Вюртембергъ 1904	бѣлыя, блестящія, твердыя	1,000 при 11° (?)	больше 53	—
	Баденъ 1904	бѣлыя, блестящія, при обыкновенной температурѣ твердыя	—	—	—
Условія поставокъ для Баваріи и Импер					

ца 71.

сала и свѣчей.

Содержаніе кислоты въ % SO ₃	Другія особенности.
не больше 1	Не содержитъ минеральн. кислотъ, свободно отъ постороннихъ примѣсей, частицъ кожи и мяса, въ эфирѣ растворяется прозрачно и безъ остатка.
не больше 0,35	Изъ чистаго говяжьяго сала, безъ постороннихъ веществъ, механическихъ загрязненій не больше 0,5%. —
безъ кислоты	(Русское сало) чистое, безъ постороннихъ примѣсей, въ расплавленномъ состояніи прозрачно. —
не больше 0,43	Чистое говяжье сало, безъ другихъ жировъ и постороннихъ веществъ Загрязненій не больше 1%, при подогревѣ не выдѣляетъ пѣны, дурного запаха и осадка. Вполнѣ растворяется въ кипящемъ алкогольѣ 0,822 или эфирѣ. —
не больше 1,5 вычисл. на чистую олеин. кислоту.	Чистое говяжье сало, безъ другихъ жировъ и постороннихъ веществъ и минеральн. сала, загрязненій не больше 1%. Вполнѣ растворимо въ кипящемъ алкогольѣ или эфирѣ. —
не больше 1,5 вычисл. на чистую олеин. кислоту.	Говяжье сало, безъ минеральн. кислотъ, щелочей, частицъ кожи и шкварокъ, неподдѣлано и не зернисто, раствор. прозрачно въ смѣси алкоголя съ эфиромъ. —
свободн. отъ олеиновой кислоты.	Стеариновые свѣчи опредѣлен. размѣровъ, при ударѣ другъ о друга издають чистый твердый звукъ; безъ нейтральныхъ жировъ (кокосовое масло, сало и т. д.) и парафина; горять свѣтлымъ не коптящимъ пламенемъ, не капають. Свѣтильня равномерная и твердая. —
свободн. отъ олеиновой кислоты.	Чистый стеаринъ, безъ сала, парафина и т. д., при ударѣ другъ о друга издають чистый, твердый звукъ, не легко ломаются, свѣтильня равномерно тверда и крѣпка. Горять свѣтлымъ не коптящимъ спокойнымъ пламенемъ, при чемъ свѣтильня должна загигаться. Накаленное остріе свѣтильни не должно давать золь или угля, не должно капать, свѣтильня при тушеніи свѣчи должна тлѣть не болѣе нѣсколькихъ секундъ. Длина 120 мм., толщина 26 мм. —
—	Изъ стеаринов. кислоты, безъ постороннихъ примѣсей, парафина или сала, — не больше 1%. Свѣтильня должна помѣщаться центрально, быть равномерно крѣпкой и не нуждаться въ чисткѣ. Если поверхность свѣчи потереть бумагой, то бумага не должна становиться жирной. —

скихъ земель не содержатъ постановленій о свѣчахъ.

Твердыя жирныя кислоты опредѣляются по Варрентрапу (стр. 311).

Сильно ненасыщенныя жидкія кислоты, которыя дѣлають олеинъ непригоднымъ въ шерстяномъ производствѣ, узнаются по іодному числу и по стр. 315.

Олеины изъ шерстяного жира см. стр. 408.

В. Шерстяныя масла.

I. Опредѣленіе понятія.

Подъ названіями „шерстяныя масла“, понимаютъ тѣ масла, которыя примѣняются на шерстепрядильныхъ фабрикахъ для сдобриванія шерсти жиромъ до ея пряденія и тканья, а также для смачиванія клубковъ шерсти до ея расчески для предупрежденія разрыванія. Для этихъ цѣлей примѣняются жирныя масла, олеиновая кислота, а также эмульсии маселъ и олеиновой кислоты съ небольшими количествами амміака, соды и воды, кромѣ того для этого же примѣняютъ ализариновыя масла и мыла. При производствѣ дешевыхъ продуктовъ жирныя масла замѣняются отчасти минеральными маслами. Къ числу дешевыхъ шерстяныхъ маселъ надо причислить олеины шерстяного жира и такъ называемыя растворимыя въ водѣ минеральныя масла.

II. Требованія.

Отъ хорошихъ шерстяныхъ маселъ требуется:

а) чтобы они легко удалялись при валяніи;

в) чтобы они развивали возможно меньше теплоты, какъ при храненіи, такъ и при переработкѣ пропитаннаго ими матеріала.

Лучшими шерстяными маслами признаются невысыхающія жирныя масла, какъ то: оливковое, масло отжатое изъ свиного сала и костяное масло. Хотя олеиновая кислота (олеинъ) легко удаляется при валяніи и безопасна отъ возгоранія, но она дѣйствуетъ на крюечки чесальныхъ машинъ, черезъ что въ ткани легко появляются пятна.

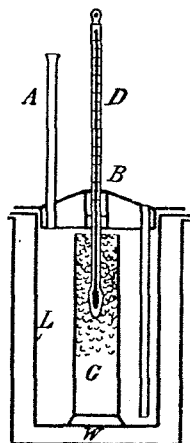
Минеральныя масла, смолы и смоляныя масла съ трудомъ удаляются при валяніи и потому способствуютъ образованію полосъ и пятенъ. Тоже самое слѣдуетъ сказать и про полувы-

сыхающія и высыхающія жирныя масла, которыя кромѣ того легко самовозгораются или же при переработкѣ на чесальныхъ и кардовыхъ машинахъ портятъ матеріалъ вслѣдствіе развиваемой ими теплоты.

III. Огнеопасность.

На основаніи предыдущаго видно, что при испытаніи шерстяныхъ маселъ главное вниманіе должно быть обращено на составъ и огнеопасность. Составъ опредѣляется по стр. 336 и стр. 337 (олеины). Для опредѣленія огнеопасности опредѣляютъ съ одной стороны по стр. 129 точку вспышки, а съ другой стороны испытываютъ, какъ напр. въ Англій, повышеніе температуры, вызываемое самопроизвольнымъ окисленіемъ масла, распредѣленнаго на поверхности хлопчатой бумаги. Для этого испытанія примѣняютъ аппаратъ Маскеу'я, изображенный на фиг. 90 (Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 99)*).

Аппаратъ состоитъ изъ металлической воздушной бани *L*, которая прикрыта крышкой *B*, съ проходящимъ черезъ нее термометромъ *D*; кромѣ того черезъ крышку проходятъ двѣ трубки, служащія для притока и выхода воздуха. Аппаратъ снабженъ двойными стѣнками и дномъ, въ промежутокъ между которыми наливается вода, кипѣніе которой и служитъ для нагрѣванія аппарата. Въ воздушной банѣ *L* помѣщенъ цилиндръ *C* изъ проволочной сѣтки; въ этотъ цилиндръ помѣщаютъ 7 гр. ваты, которая была предварительно расщипана на мелкія хлопья и хорошо пропитана въ плоской фарфоровой чашкѣ 14 гр. испытуемаго масла. Сосудъ съ ртутью термометра долженъ быть хорошо окруженъ со всѣхъ сторонъ хлопьями ваты. Послѣ загрузки внутренняго цилиндра *C* ватой и помѣщенія на мѣсто крышки *B*, нагрѣваютъ воду во внѣшнемъ сосудѣ до кипѣнія. Термометръ устанавливаютъ такъ, чтобы красная черта его была видна снаружи.



Фиг. 90,

Воду сильно кипятятъ въ теченіе одного часа, затѣмъ наблюдаютъ температуру. Надо тщательно заботиться о томъ, чтобы влажность не попала во внутренній сосудъ *L*.

Если по истеченіи часа термометръ показываетъ больше 160°, то испытуемое масло надо признать огнеопаснымъ. При очень опасныхъ маслахъ температура поднимается въ теченіе 45 минутъ быстро до 260°. Если темпера-

*) Поставщикъ: Reynolds и Braison, Leeds въ Англій.

тура поднимается до 150°, то можно посоветовать вынуть термометръ, такъ какъ пропитанная масломъ вата легко воспламеняется.

Въ табл. 72 приведены повышенія температуръ, опредѣленные Маскеу'емъ.

Таблица 72.

Вещество.	Температура черезъ		
	1 часть °Ц.	1 ч. 15 м. °Ц.	1 ч. 30 м. °Ц.
9 Хлопчатниковыхъ маселъ	112—139	177—242	194—282
8 Оливковыхъ маселъ	97— 99	100—102	101—104
4 Олеина	98—103	99—115	100—102 (191)
Смѣсь 50 ^o /о хлопчатниковаго и 50 ^o /о оливковаго маселъ . .	102	117	—
Смѣсь 25 ^o /о хлопчатниковаго и 75 ^o /о оливковаго маселъ . .	99	105	112
Смѣсь 10 ^o /о хлопчатниковаго и 90 ^o /о оливковаго маселъ . .	99	102	105

Такъ какъ описанный методъ даетъ только сравнительные результаты, то указанная предписанія слѣдуетъ соблюдать въ точности. До испытанія разныхъ маселъ, надо испытать чистыя оливковое и хлопчатниковое масла, какъ образцы безопаснаго и огнеопаснаго маселъ.

IV. Олеины шерстяного жира.

а) **Опредѣленіе понятія и свойства:** олеины шерстяного жира получаютъ перегонкой сырого шерстяного жира съ перегрѣтымъ паромъ и отдѣленіемъ отъ перегона твердыхъ частей холодной прессовкой.

Такимъ образомъ получаютъ желтыя до краснобурыхъ масла, обладающія частью зеленой, частью голубой флуоресценціей съ запахомъ шерстяного жира. Удѣл. вѣсъ большей частью между 0,90 и 0,91. Для олеиновъ шерстяныхъ жировъ характерны реакція Хагера-Залковскаго (стр. 392) и реакція Либермана (стр. 392).

Естественныя составныя части олеиновъ шерстяного жира состоятъ изъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, ненасыщенныхъ углеводовъ (10—53%), небольшого количества неразложенныхъ сложныхъ эфировъ и свободныхъ высшихъ алкоholes.

Олеины жирныхъ кислотъ примѣняются въ качествѣ дешеваго матеріала для смазыванія шерсти до ея обработки въ

пряжу; кроме того они применяются для изготовления твердых машинных жировъ.

в) Испытаніе. Достоинство олеина шерстяного жира въ значительной степени понижается присутствіемъ въ немъ необмыливаемыхъ веществъ, которыя трудно вымываются изъ шерсти и черезъ это легко образуются полосы и пятна.

1. Опредѣленіе необмыливаемыхъ частей: 3 гр. олеина съ 25 куб. см. $\frac{2}{1}$ N раств. КОН помѣщаются въ запаиваемую трубку и нагрѣваются въ ней въ теченіе около 3 часовъ до 105° (баня изъ раствора морской соли). Необмыленное вещество экстрагируется по Spitz'u и Hönig'u (стр. 167); экстрактъ кипятится 2 часа съ двойнымъ объемомъ уксуснаго ангидрида, применяя обратный холодильникъ, что дѣлается для отдѣленія высшихъ алкогелей. Тѣ части, которыя остались нерастворенными въ уксусномъ ангидридѣ, вполне промываются горячей водой; они выглядятъ совершенно какъ минеральныя смазочныя масла, но отличаются отъ нихъ какъ указано ниже.

2. Реакціи необмыливаемыхъ углеводовъ олеиновъ шерстяного жира.

а) Они даютъ съ полной рѣзкостью реакціи Либермана и Хагера-Залковскаго.

б) Они показываютъ сильное вращеніе плоскости поляризаціи $\alpha_D + 18$ до $+ 28^{\circ}$ (минеральныя масла обыкновенно меньше 6, рѣдко больше $2,2^{\circ}$).

γ) Они поглощаютъ значительныя количества іода. Іодное число W a l l e r'a 60—80. (Минеральныя масла обыкновенно меньше 6, рѣдко больше 14).

Большое содержаніе минеральныхъ маселъ, въ виду только что сказаннаго, отразится пониженіемъ способности вращенія и уменьшеніемъ іоднаго числа необмыливаемыхъ углеводовъ олеиновъ шерстяного жира. Очень простое испытаніе чистоты этихъ олеиновъ представляетъ ихъ раствореніе въ алкогелѣ. Всѣ чистыя олеины шерстяного жира, за исключеніемъ только одного англійскаго и нѣмецкаго олеина съ большимъ содержаніемъ парафина, растворяются въ равномъ объемѣ 96 проц. алкогеля при 20° . Если же олеинъ содержитъ не меньше 20% тяжелаго минеральнаго масла, то всегда наступитъ помутнѣніе. При появленіи мути слѣдуетъ собрать нерастворимое испытать какъ было указано выше.

По S. Winterfeld'u и W. Mecklenburg'u алкогелная проба можетъ быть сдѣлана болѣе рѣзкой, если взять вмѣсто этиловаго алкогеля смѣсь этиловаго и метиловаго алкогелей. Растворимость углеводовъ, полученныхъ изъ олеиновъ шерстяного жира въ этой смѣси соотвѣтствуетъ примѣрно растворимости минеральныхъ маселъ. Коэффициентъ преломленія этихъ веществъ какъ растворимой, такъ и нерастворимой ихъ части въ алкогелѣ, лежитъ въ предѣлахъ, указанныхъ для минеральныхъ смазочныхъ маселъ. Присутствіе смолянаго масла можетъ быть легко доказано въ части, растворимой въ алкогелѣ, повышеніемъ растворимости въ алкогелѣ и увеличеніемъ коэффициента преломленія (съ $< 1,480$ на $> 1,480$).

Смола, которая иногда прибавляется для поддѣлки, опредѣляется по Моравскому качественно (чистыя олеиновыя жирныя кислоты, освобожденныя отъ необмыливаемого, не реагируютъ съ уксуснымъ ангидридомъ и сѣрной кислотой), а количественно опредѣляется по стр. 150.

С. Мыла.

I. Технологія.

Мягкія мыла, такъ назыв. смазочныя мыла, принадлежатъ къ калиевымъ мыламъ. Они содержатъ въ себѣ еще весь отщепленный глицеринъ, избыточную щелочь или жиръ, соли и всѣ загрязненія исходныхъ матеріаловъ. Часто предпочитаемый зернистый видъ смазочныхъ мылъ зависитъ отъ выкристаллизовыванія стеаринокислаго и пальмитинокислаго кали.

Твердыя или натровыя мыла получаютъ кипяченіемъ жировъ съ натровой щелочью или же въ послѣднее время ихъ стали изготовлять варкой жирныхъ кислотъ съ содой; обыкновенно они отсаливаются поваренной солью (такъ назыв. ядровыя мыла) и такимъ образомъ отдѣляются отъ богатаго глицериномъ стекающаго щелока. Отсаливаніе не примѣняется у такъ назыв. клеевыхъ мылъ, т. е. затвердѣвшихъ въ видѣ клея, кромѣ того у наполненныхъ мылъ (получаемыхъ большей частью изъ кокосоваго масла), вслѣдствіе чего эти мыла содержатъ больше воды, чѣмъ ядровыя, у которыхъ содержаніе воды обыкновенно бываетъ равно 10—30%.

II. Испытаніе.

Для испытанія необходимо взять хорошую среднюю пробу изъ внутренней части мыла, такъ какъ мыло при храненіи снаружи высыхаетъ.

а) Опредѣленіе воды. 5 гр. мыла смѣшиваютъ съ 15 гр. прокаленаго песка (для предупрежденія сплавленія) и подогреваютъ въ теченіе 1 часа при 60—70°, а затѣмъ высушиваютъ до постоянства въ вѣсѣ при 100—105°. Потеря въ вѣсѣ мыла составляетъ содержаніе воды, если только въ мылѣ не было другихъ летучихъ веществъ въ родѣ скипидара или бензина. Въ послѣднемъ случаѣ вода опредѣляется по Маркуссону (стр. 15) или изъ разности анализовъ.

б) Общее количество жира. Жирныя кислоты, выдѣленныя изъ мыла минеральной кислотой при нагреваніи, послѣ ея отмывки, взвѣшиваются.

На кислоты, растворимыя въ водѣ, обращается вниманіе только въ присутствіи кокосоваго масла или мыль, изготовленныхъ изъ пальмоваго масла. Въ такихъ случаяхъ послѣ прибавленія сѣрной кислоты отсаливаютъ поваренной солью и получаютъ такимъ образомъ растворимыя кислоты вмѣстѣ съ нерастворимыми. По Braun'y (Seifenfabrikant 1906, Nr. 6) растворимыя въ водѣ кислоты получаютъ навѣрняка выдѣленіемъ ихъ въ видѣ известковыхъ мыль. Этотъ испытанный способъ можетъ быть изложенъ вкратцѣ слѣдующимъ образомъ:

Жирныя кислоты выдѣляются изъ воднаго раствора хлористымъ кальціемъ; отфильтровываются на взвѣшенномъ фильтрѣ, промываются, высушиваются при температурѣ не выше 100° и взвѣшиваются. Известковыя мыла сожигаются и затѣмъ прокаливается, при чемъ они переводятся въ окись кальція. Эта послѣдняя перечисляется на Са и выраженная въ процентахъ известковаго мыла, вычитается изъ 100. Такимъ образомъ получаютъ количество жирныхъ кислотъ за исключеніемъ обонихъ атомовъ водорода, которые тоже могутъ быть опредѣлены вычисленіемъ изъ СаО или ея титрованіемъ соляной кислотой. Въ заключеніе все перечисляется на первоначальное вещество.

с) **Общее количество щелочи.** 5—10 гр. мыла растворяютъ въ H_2O и растворъ титруютъ въ присутствіи метилоранжа $\frac{1}{2}$ N. раств. H_2SO_4 . Изъ количества израсходованныхъ куб. см. H_2SO_4 вычисляется общее содержаніе щелочи, которое для твердыхъ мыль пересчитывается на Na_2O , а для мягкихъ мыль на K_2O . Предполагается отсутствіе NaCl , Na_2SO_4 и т. д. Если присутствуютъ послѣднія вещества, то вѣрнѣе всего приводить къ цѣли опредѣленіе золы. 1 куб. см. $\frac{1}{2}$ N раств. сѣрной кислоты соотвѣтствуетъ 31 мил. гр. Na_2O или 47 мил. гр. K_2O .

д) **Свободная щелочь.** Избытка щелочи слѣдуетъ избѣгать не только для туалетнаго и домашняго мыла, но даже и для мыль, употребляемыхъ для мытья шерсти или шелка, такъ какъ свободная щелочь разрушаетъ поверхность волоконъ, въ особенности уничтожаетъ глянецъ.

1. **Простой способъ опредѣленія щелочи.** 5 гр. мыла растворяютъ въ 100 куб. см. горячаго абсолютнаго алкоголя и фильтруютъ въ случаѣ присутствія нерастворимыхъ веществъ. Если въ охлажденномъ фильтратѣ появляется при прибавленіи фенолфталеина розовая окраска, то титруютъ фильтратъ $\frac{1}{2}$ N раств. соляной кислоты до ея исчезновенія. Не слѣдуетъ заключать о присутствіи свободной щелочи при розовой окраскѣ горячаго мыльнаго алкогольнаго раствора, въ виду того, что на стр. 310 было сообщено, что нейтральныя мыла диссоціируютъ въ кипящемъ спиртѣ.

2. **Точное опредѣленіе свободной щелочи.** По мнѣнію Heermann'a (Ghem. Ztg. 1904, 53) способъ 1 даетъ недостаточно точные результаты при маломъ количествѣ свободной щелочи вслѣдствіе того, что фенолфталеинъ недостаточно

чувствителенъ какъ индикаторъ въ алкогольномъ мыльномъ растворѣ, а между тѣмъ точное опредѣленіе свободной щелочи имѣетъ большое значеніе при окраскѣ шелка. Въ виду этого Heermann поступаетъ слѣдующимъ образомъ:

Въ зависимости отъ степени щелочности растворяютъ 5—10 гр. мыла въ примѣрно 250 куб. см. свѣжепрокипяченой дистиллированной водѣ и прибавляютъ къ этому раствору 10—15 куб. см. 30 проц. раствора хлористаго барія (если надо—предварительно нейтрализованнаго!). Выдѣленное баритовое мыло, а также и углекислый барій отъ случайнаго присутствія углекислой щелочи, отфильтровываютъ и хорошо промываютъ. Фильтратъ послѣ прибавки фенолфталина титруютъ $\frac{1}{10}$ N раств. соляной кислоты. Избытокъ хлористаго барія не имѣетъ значенія.

е) Углекислая щелочь. Обыкновенно бываетъ достаточно полученный по d) I остатокъ отъ фильтрованія растворить въ водѣ, протитровать $\frac{1}{2}$ N раств. соляной кислоты и на основаніи количества израсходованной соляной кислоты вычислить содержаніе карбоната. Если кромѣ углекислой щелочи имѣются на лицо другія основныя вещества, то содержаніе углекислой щелочи опредѣляется по количеству углекислоты, поглощенной въ приемникѣ аппарата Finkener'a, фиг. 91, (см. Mitteilungen 1889, 156).

ф) Щелочь, связанная съ жирной кислотой. Нѣкоторую опредѣленную часть жирныхъ кислотъ, выдѣленныхъ по b) нейтрализуютъ $\frac{1}{10}$ N раств. натріевой щелочи. Изъ количества израсходованной натріевой щелочи вычисляютъ то количество щелочи, которое необходимо для связыванія всей массы жирной кислоты. Это титрованіе можетъ служить также и для опредѣленія частичнаго вѣса жирныхъ кислотъ по стр. 352.

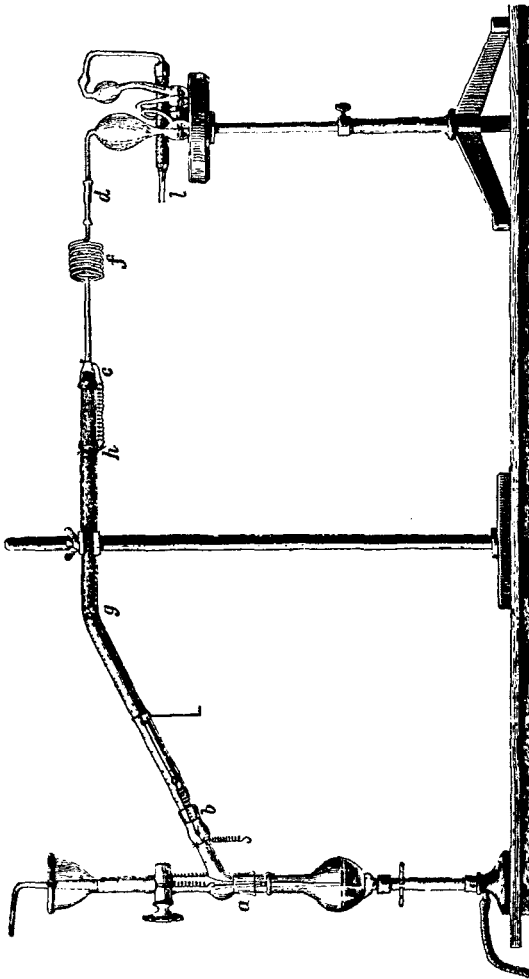
г) Свободная жирная кислота. Присутствіе свободной жирной кислоты опредѣляется, если свободная щелочь отсутствуетъ, титрованіемъ полученнаго по d) I мыльнаго раствора посредствомъ $\frac{1}{10}$ N раств. натріевой щелочи.

h) Природа жировъ, входящихъ въ составъ мыла. Общая масса жировъ, полученная по пункту b), подвергается испытанію по стр. 335 и слѣд. Если имѣется нейтральный жиръ, а также необмыливаемая вещества, то они выдѣляются изъ мыльнаго раствора взбалтываніемъ съ этиловымъ эфиромъ. Для установленія животнаго ли или растительнаго происхожденія жиры, подлежащія испытанію, необходимо произвести выдѣленіе высшихъ алкогелей (холестерина или фитостерина) въ случаѣ, когда постоянныя жирныхъ кислотъ не даютъ возможности сдѣлать точный выводъ. Съ этой цѣлью (въ зависимости отъ содержанія воды) берутъ отъ 50 до 100 гр. мыла и растворяютъ въ 1 литрѣ воды, послѣ чего растворъ взбалтывается три раза съ 400 куб. см. этиловаго эфира. Полученный такимъ образомъ сырой холестеринъ изслѣдуется дальше по стр. 348.

Содержаніе смоль узнается качественно по реакціи Моравскаго, а количественно по стр. 150.

и) Неорганическія прибавочныя вещества. Чтобы открыть эти вещества, высушенное мыло растворяютъ въ абсолютномъ алкоголѣ при чемъ остаются нерастворенными: бура, жидкое стекло,

глина, мѣль и т. п. вещества, которыя изслѣдуются и опредѣляются обычнымъ путемъ.



Фиг. 91.

к) Органическія прибавочныя вещества. Сахаръ узнается послѣ прибавки къ водному раствору мыла уксусносвинцовой соли и раствора углекислаго натрія поляриметрически, или послѣ инверсіи кислотой опредѣляется жидкостью Фелинга.

Крахмалъ узнается по реакціи съ іодомъ.

Желатина узнается по осажденію ея таниномъ.

Глицеринъ опредѣляютъ по стр. 399.

Т А Б Л И Ц А 73.

Условия правительственных железных дорог для поставки мыла.

Материалъ	Государство	Внѣшніе признаки	Содерж. жирныхъ кислотъ въ %	ДРУГІЯ ОСОБЕННОСТИ
	Пруссія 1903	Свѣтлое и просвѣчивающее, безъ запаха.	По меньшей мѣрѣ 40%	(Коричневое или зеленое мыло), не должно содержать кремнекислоты, кремнекислыхъ солей, глинь, крахмала и другихъ веществъ, служащихъ для наполненія и вообще постороннихъ примѣсей; должно быть настолько твердымъ, чтобы при 25° не тяпуться. Ворвань и дуринопахучія жиры не должны входить въ составъ мыла. Допускается примѣсь къ употребленнымъ жирамъ до 5% смолы.
Смазочныя мыла	Баварія 1900	Свѣтлоричневое, по краямъ просвѣчиваетъ, даже лѣгкомъ имѣть видъ густой мази, вязко.	По меньшей мѣрѣ 35%	Должно быть чистѣйшее масляное мыло безъ смолы; не должно содержать постороннихъ, въ особенности ѣдкихъ составныхъ частей, а также частей, способствующихъ отяжеленію мыла; должно соответствовать цѣлямъ очистки и смазки. Количество воды должно быть не больше 45%, зола (калі) 10%, загрязнения 3,85%. Не должно быть необмыленного жира, а также и свободной щелочи. При храненіи не должны выдѣляться какія либо жидкія вещества.
	Саксонія 1902	Густомажущееся.	--	Должно быть изготовлено изъ льняного масла, свободно отъ вредныхъ веществъ и содержать по меньшей мѣрѣ 45% жира.
	Вюртембергъ 1904	Имѣть видъ густой мази, вязко, свѣтлоричневое, по краямъ просвѣчиваетъ.	По меньшей мѣрѣ 35%	Чистѣйшее масляное мыло безъ смолы, не должно содержать постороннихъ, особенно ѣдкихъ, составныхъ частей, крахмала, окисей щелочныхъ земель. Должно быть пригодно для чистки и по растворенію въ водѣ быть пригодно для смазки; въ тепловатой водѣ должно расходоваться равномерно. Красокъ въ мылѣ не должно быть. Въ составъ мыла не должны входить минеральныя масла и необмыливаемый жиръ. Содержаніе золы (за исключеніемъ связанной щелочи) не должно превышать 5%. Слѣды свободной щелочи.

Бадень 1904	Имѣть видъ густой мази, вязко, свѣтло-коричневое, по краямъ просвѣчива- еть.	По мень- шей мѣрѣ 35%	Чистѣйшее масляное мыло безъ смолы, безъ постороннихъ примѣсей и средствъ для увеличенія вѣса; свободно отъ минеральнаго масла, минеральныхъ жировъ и необмыливаемаго жира, содержать лишь небольшое количество свободной щелочи. При храненіи не должны образовываться жидкія выдѣленія. Содержаніе золы не больше 5%, ₀ .	
Имп.земли 1903	Свѣтлое и просвѣчива- еть, не должно дурно пахнуть.	По мень- шей мѣрѣ 40%	(Зеленая) изъ льнянаго масла безъ примѣси ворвани, смолы и т. п. Безъ загрязненій, постороннихъ примѣсей, красящихъ веществъ. При храненіи не должно распадаться, выдѣлять воду, становиться жидкимъ и не быть изготовленнымъ изъ стараго прогорклаго масла. Содержать 8% кали.	
Пруссія 1903	Не должно обладать осо- беннымъ запахомъ, т. е. ни противнымъ, ни ис- кусственно приятнымъ.	По мень- шей мѣрѣ 60%	Должно быть нейтральнымъ ядровымъ мыломъ. Не содержать кремнезема, кремнекислыхъ солей, глины, крахмала, и прочихъ постороннихъ примѣсей. При мытьѣ давать достаточное количество пѣны. Должно быть сухо; при храненіи на воздухѣ при 20° въ теченіе 5 дней терять не болѣе 5% своего первоначальнаго вѣса.	
Вюртем- бергъ 1904	—	60%	(Ядровое мыло) должно быть чисто, безъ смолы, кремнезема и загрязненій. Должно быть сухо. Содержаніе воды не болѣе 25%, ₀ .	
Бѣлое мыло (яд- ровое мы- ло)	Бадень 1904	Должно быть твердо, не мажущимся, не слыш- комъ темнаго цвѣта.	По мень- шей мѣрѣ 69%	Не должно быть наполнено, безъ постороннихъ примѣсей, не со- держать необмыливаемаго жира, допускаются не больше какъ слѣды свободной щелочи. Содержаніе воды не болѣе 30%. Оленийыя и смо- ляныя мыла не допустимы.
Имп.земли 1903	Не мажущееся, бѣлое, твердое.	По мень- шей мѣрѣ 65%	Должно быть нейтральное ядровое мыло; безъ загрязненій, хорошо отсолоно, 7,5% ₀ натра, не больше 25% ₀ воды; безъ свободнаго натра или свободной жирной кислоты.	
Условия для Баваріи и Саксоніи не содержатъ никакихъ постановленій о бѣломъ мылѣ.				

Алкоголь опредѣляется послѣ подкисленія раствора фосфорной кислотой и отгонки реакціей съ іодоформомъ качественно, а количественно—путемъ опредѣленія удѣльнаго вѣса дистиллата.

Для опредѣленія карболовой кислоты и гомологичныхъ ей феноловъ растворяютъ 100 гр. мыла въ теплой водѣ и прибавляютъ для нейтрализаціи 10 проц. натріевой щелочи. Могущіе присутствовать дегтярные углеводороды удаляются этиловымъ эфиромъ. Щелочную жидкость обрабатываютъ крѣпкимъ растворомъ поваренной соли, выпадающее мыло прсмываютъ соленой водой, упариваютъ фильтратъ до небольшого объема, споласкиваютъ въ мѣрительный цилиндръ и прибавляютъ столько твердой соли, чтобы часть ея осталась нерастворенной. Затѣмъ подкисляютъ сѣрной кислотой и производятъ отсчетъ объема выдѣлившейся карболовой кислоты или феноловъ (ср. также E. Schmidt, Pharm. Chem. 1896, 913).

Д. Мыльный порошокъ.

Мыльные порошки представляютъ для нѣкоторыхъ цѣлей весьма удобную форму мыла; однако они содержатъ обыкновенно въ большомъ количествѣ извѣстные суррогаты мыла или наполняющія вещества, какъ-то жидкое стекло, соду и т. д. вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ мыла. Изъ нижеслѣдующаго описанія метода изслѣдованія одного изъ обычно встрѣчаемыхъ въ торговлѣ мыльныхъ порошковъ можно составить понятіе о способахъ изслѣдованія, примѣняемыхъ въ подобныхъ случаяхъ.

1. Качественныя испытанія. Растворимъ въ водѣ до небольшихъ количествъ тонкаго песка, волоконъ и т. п. Въ растворѣ была главнымъ образомъ сода, кремнекислая щелочь и немного мыла, о чемъ можно было заключить по выдѣленію кремнезема и небольшого количества жирныхъ кислотъ послѣ прибавленія къ мыльному раствору минеральной кислоты. Присутствіе тяжелыхъ металловъ и металловъ щелочныхъ земель не было открыто. Реакція на калий съ помощью PtCl_4 была отрицательная. Изъ кислотъ найдены только углекислота, кремневая кислота и жирная кислота.

2. Содержаніе воды: взвѣшенная порошкообразная масса, высушенная при 100° , дала потерю въ 21,72%

3. Въ водѣ нерастворимыя вещества (тонкій песокъ и т. п.) 1,5%

4. Въ фильтратѣ кремнезема послѣ выпариванія съ соляной кислотой и высушиванія при 130° найдено 11,0%

5. Определеіе мыла: высушенный мыльный порошок взвѣшенъ и растворенъ въ абсол. горячемъ алкогольѣ, растворъ профильтрованъ и выпаренъ, остатокъ взвѣшенъ 8,0^o/о.

6. Определеіе соды произведено по углекислотѣ, поглощенной въ аппаратѣ Гейслера, перечисленной на Na_2CO_3 42,0^o/о.

7. Для определенія количества кремнезема, связаннаго съ окисью натрія, въ фильтратѣ отъ определенія кремнекислоты вся окись натрія была определена въ видѣ Na_2SO_4 выпариваніемъ съ сѣрной кислотой, сѣрнатровая соль была перечислена на Na_2O , изъ этого количества была вычтена сумма Na_2O —приходящейся на 8^o/о мыла и на 42^o/о соды, а оставшійся послѣ этого остатокъ Na_2O былъ признанъ связаннымъ съ SiO_2 и далъ по вычисленію кремнекислаго натрія 26,0^o/о.

Хотя изъ найденныхъ 11^o/о кремнезема, если ихъ перечислить на Na_2SiO_3 , получается нѣсколько меньшее количество кремнекислаго натрія, но при этомъ надо принять въ соображеніе, что отношеніе SiO_2 къ Na_2O въ жидкомъ стеклѣ не есть величина постоянная, а колеблющаяся.

Е. Ализариновое масло.

Литература: Benedikt-Ulzer S. 359.

І. Технология.

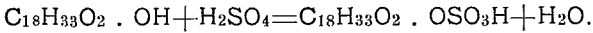
Для изготовленія ализариноваго масла рициновое масло обрабатываютъ концентрированной сѣрной кислотой при температурѣ ниже 35^o. Послѣ этого полученный продуктъ освобождаютъ отъ избытка сѣрной кислоты промывкой водой и растворомъ глауберовой соли; затѣмъ обрабатываютъ продуктъ воднымъ амміакомъ или растворомъ соды до тѣхъ поръ, пока взятая проба не дастъ съ водой совершенной эмульсіи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ нейтрализуютъ вполнѣ. Такимъ образомъ получаютъ желтое до желтоватобураго цвѣта густое масло, которое въ зависимости отъ присутствія большаго или меньшаго количества щелочи растворяется въ водѣ прозрачно или образуя эмульсію. Это масло примѣняется при окраскѣ или печатаніи хлопчатобумажныхъ издѣлій ализариновыми и др. краскамъ.

ІІ. Составъ.

Главными составными частями являются щелочныя соли рицинолевой и сульфо-рицинолевой кислотъ, обыкновенно къ

нимъ еще присоединяются нѣкоторое количество нейтральнаго жира и быть можетъ ангидриды рицинолевой кислоты.

Сульфорицинолевая кислота образуется черезъ соединеніе отщепленной изъ рициноваго масла рицинолевой кислоты съ сѣрной кислотой согласно слѣдующаго уравненія:



Она смѣшивается съ водой во всѣхъ пропорціяхъ; водный растворъ ея пѣнится какъ мыльные растворы. Поваренная соль, слабая соляная или сѣрная кислоты выдѣляютъ сульфорицинолевую кислоту изъ ея водныхъ растворовъ въ видѣ тяжелаго масла, съ уд. вѣсомъ болѣе 1. Кипяченіе съ водой или щелочью на сульфорицинолевую кислоту дѣйствуетъ мало или совсѣмъ не дѣйствуетъ. При нагрѣваніи ея со слабыми минеральными кислотами она легко распадается на составныя части. Рицинолевая кислота въ водѣ не растворяется и ея уд. вѣсъ меньше 1.

Кислоты, выдѣляемыя изъ ализариноваго масла, поэтому тѣмъ тяжелѣе, чѣмъ сильнѣе было сульфировано взятое для его изготовленія рициновое масло. Эти кислоты при ихъ взбалтываніи съ водой образуютъ, подобно такъ называемымъ растворимымъ минеральнымъ масламъ, прочныя эмульсіи. Изъ этихъ эмульсій взбалтываніемъ съ этиловымъ эфиромъ можно выдѣлить рицинолевую кислоту, которая и производитъ помутнѣніе жидкости.

Ализариновыя масла, получаемыя сульфированіемъ оливковаго, хлопчатниковаго и масла земляныхъ орѣховъ, а также и олеиновой кислоты, признаются вообще менѣе цѣнными.

III. Испытаніе.

а) Растворимость. Проба должна прозрачно растворяться въ небольшомъ количествѣ теплой воды; при прибавленіи 10 объемовъ воды должна образовывать прочную не слишкомъ густую эмульсію. Для сравненія надо взять продуктъ, признанный въ торговлѣ за образцовый, напр. Javolöl. Обѣ пробы должны съ лакмусомъ давать слабокислую реакцію, иначе надо слегка подкислить уксусной кислотой.

Хорошія масла вполне растворимы въ амміакѣ; при прибавленіи большого количества воды растворы остаются прозрачными.

б) Пробная окраска: важное испытаніе, дающее пригодные результаты только въ умѣлыхъ опытныхъ рукахъ. Пропитываютъ нѣкоторое количество ваты нейтральнымъ очень слабо амміачнымъ растворомъ 1 ч. масла въ 10—20 ч. воды, высушиваютъ, легко протравляютъ уксусно-кислымъ глиноземомъ

и окрашиваютъ въ ализаринѣ голубоватаго оттѣнка или отпечатываютъ Дамфрону и укрѣпляютъ краску извѣстнымъ образомъ: обмыливаніемъ, оживленіемъ и т. д. Для сравненія употребляютъ масло извѣстнаго хорошаго качества.

с) Общее содержаніе жира обусловливаетъ въ высокой степени достоинство ализариноваго масла. Подъ общимъ содержаніемъ жира подразумѣваютъ жирныя кислоты, первоначально находившіяся въ маслѣ и тѣ окисленные кислоты, которыя выдѣляются изъ сульфо-жирныхъ кислотъ путемъ нагрѣванія съ минеральными кислотами, а также нейтральный жиръ.

1. Опредѣленіе по Бенедикту. 4 гр. масла растворяютъ въ 20 куб. см. воды, въ присутствіи мути это раствореніе производятъ съ прибавкой амміака до появленія слабо щелочной реакціи; затѣмъ прибавляютъ 15 куб. см. сѣрной кислоты (1 : 1 об. ч.) и отъ 6 до 8 гр. стеариновой кислоты; все это нагрѣваютъ до слабого кипѣнія, до выдѣленія прозрачнаго жира. Послѣ охлажденія отвердѣвшій сплавъ жировъ отмываютъ отъ минеральныхъ кислотъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ. Изъ вѣса этого сплава вычитаютъ вѣсъ прибавленной стеариновой кислоты и получаютъ общій вѣсъ жировъ.

2. Опредѣленіе по Финслеру. Растворъ 30 куб. см. масла въ 50 куб. см. воды наливаютъ въ колбочку емкостью около 200 куб. см., у которой удлиненная шейка подраздѣлена на $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{10}$ куб. см. Приливаютъ въ колбочку воды до общаго объема въ 100 куб. см. и послѣ прибавки 25 куб. см. 65 проц. сѣрной кислоты кипятятъ нѣкоторое время. Если выдѣлившійся жиръ вполне прозраченъ и просвѣчиваетъ, то къ жидкости въ колбѣ прибавляютъ постепенно насыщенный растворъ поваренной или глауберовой соли до тѣхъ поръ, пока слой жира поднимется въ шейку колбочки и тогда черезъ $\frac{1}{2}$ часа отсчитываютъ его объемъ. По числу отсчитанныхъ куб. см. получаютъ процентное содержаніе всего жира, принимая въ соображеніе средней уд. вѣсъ жирового слоя (0,945) и умножая на 3,33 ($0,945 \times 3,33$). Недостатокъ этого способа состоитъ въ томъ, что слой жира послѣ охлажденія отдѣляется недостаточно рѣзко отъ водяной жидкости, черезъ что отклоненія могутъ доходить до 1%.

По Гербигу (Chem. Revue, 1906, 13, 243) слѣдующій способъ найденъ хорошимъ.

10 гр. масла смѣшиваются съ 50 куб. см. воды и 25 куб. см. слабой соляной кислоты, затѣмъ эту смѣсь кипятятъ въ теченіе 3—5 минутъ для разложенія масла. Затѣмъ взбалтываютъ въ раздѣлительной воронкѣ съ слоемъ эфира въ 200 куб. см. и промываютъ три раза по 15 куб. см. воды. Въ соединенныхъ промывныхъ водахъ опредѣляютъ растворимыя жирныя кислоты и, если есть, глицеринъ. Въ эфирномъ растворѣ опредѣляютъ нерастворимое количество жира.

d) Родъ масла. Для общаго содержанія жира, полученнаго по с), опредѣляютъ іодное и ацетильное числа. Если первое изъ нихъ немногимъ меньше 70, а послѣднее 140 или выше (Левковичъ указываетъ какъ низшую границу 125), то имѣютъ дѣло съ чистымъ ализированнымъ масломъ.

Только при очень точных изслѣдованіяхъ производятъ еще слѣдующія испытанія:

е) **Нейтральный жиръ.** 30 гр. масла растворяютъ въ 50 куб. см. воды, смѣшиваютъ съ 20 куб. см. амміака и 30 куб. см. глицерина и взбалтываютъ два раза со 100 куб. см. эфира. Эфирный растворъ до отгонки два раза промываютъ водой. Остатокъ перегонки послѣ высушиванія при 100° взвѣшиваютъ.

ф) **Сульфожирныя кислоты.** По Гербигу 4 гр. пробы съ 30 куб. см. соляной кислоты (1 : 5) кипятятъ съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе 35—40 мин., часто встряхивая, до полного просвѣтленія жирнаго и водяного слоевъ. Послѣ охлажденія жировой слой растворяютъ въ эфирѣ и отмываютъ отъ минеральной кислоты. Въ водяномъ слой, соединенномъ съ промывными водами, опредѣляютъ сѣрную кислоту осажденіемъ хлористымъ баріемъ. Изъ найденнаго такимъ образомъ количества сѣрной кислоты вычитаютъ то ея количество, которое было опредѣлено по пункту h); остатокъ пересчитывается на сульфо-рицинолеву кислоту. 87 частей сѣрной кислоты соотвѣтствуютъ 387 частямъ сульфо-рицинолевой кислоты.

г) **Амміакъ и ѣдкій натръ.** Для опредѣленія этихъ веществъ 10 гр. масла растворяютъ въ эфирѣ и обрабатываютъ растворомъ разбавленной сѣрной кислотой; въ этой вытяжкѣ производятъ опредѣленія по извѣстнымъ способамъ (см. стр. 212).

h) **Сѣрная кислота, связанная со щелочью.** 10 гр. масла растворяютъ въ эфирѣ и нѣсколько разъ взбалтываютъ съ небольшимъ количествомъ куб. см. чистаго концентрированного раствора поваренной соли. Въ соединенныхъ вытяжкахъ, послѣ надлежащаго разбавленія, опредѣляется сѣрная кислота.

Приводимъ примѣръ состава ализариноваго масла, признаннаго отличнымъ;

Въ водѣ растворимая часть жировой массы	9,5 ⁰ / ₀
Нерастворимая часть	} нейтральный жиръ 1,3 ⁰ / ₀ жирныя кислоты 47,2 ⁰ / ₀
Общее количество жира	58,0 ⁰ / ₀
Амміакъ	1,8 ⁰ / ₀
Общее количество сѣрной кислоты	4,6 ⁰ / ₀

Г. Олифы и лаки.

1. Приготовленіе льняныхъ олифъ.

а) Олифа изготовляется нагрѣваніемъ въ теченіе многихъ часовъ—,варкой"—льняного масла при 200—260° съ прибавкой неорганическихъ свинцовыхъ или марганцовыхъ соединений (свинцоваго глѣта, сурика, водной окиси марганца, борнокислаго марганца).

б) „Холоднымъ путемъ“ олифа готовится растворомъ органическихъ соединеній свинца или марганца, напр. смоляно или льнянокислаго свинца или свинцово-марганцовыхъ солей тѣхъ же кислотъ, въ льняномъ маслѣ при 120—150° при одновременной продувкѣ воздухомъ. Вышеупомянутыя смоляно и льнянокислыя соли растворяютъ также въ терпентинномъ маслѣ и прибавляютъ къ льняному маслу на холоду.

с) Олифа получается также воздѣйствіемъ электролитически добытаго кислорода на нагрѣтое льняное масло; при этомъ получается олифа, свободная отъ сиккатива, такъ назыв. „озонированная олифа“.

II. Изслѣдованіе льняныхъ олифъ.

Льняную олифу поддѣлываютъ смолами, смолянымъ масломъ, ворванью и другими маслами. Важнѣйшіе пункты испытанія слѣдующіе:

а) **Проба на высыханіе.** 1 капля олифы растирается на стекляной пластинкѣ 5 × 10 см. Хорошая олифа высыхаетъ въ теченіе 12 часовъ, но часто бываетъ еще нѣсколько клейка, по истеченіи же 24 часовъ она вполнѣ высыхаетъ. Плохая способность къ высыханію указываетъ на вѣроятность поддѣлки или присутствіе свѣжаго неваренаго льняного масла.

б) **Уд. вѣсъ олифы** равенъ обыкновенно 0,935—0,948. Прибавленіе минеральнаго масла, ворвани и другихъ жирныхъ маселъ понижаетъ, а смоляныхъ маселъ вообще повышаетъ уд. вѣсъ олифы. Густоуваренныя олифы, такъ назыв. крѣпкія, имѣютъ уд. вѣсъ до 0,989 и даже больше.

с) **Іодное число.** Наиболѣе часто встрѣчающіеся числа суть 150—172. Іодное число тѣмъ ниже, чѣмъ продолжительнѣе и выше нагрѣвалось масло и чѣмъ больше на него подѣйствовалъ кислородъ. Низкому іодному числу соотвѣтствуетъ обыкновенно и болѣе темный цвѣтъ. Высшія іодныя числа имѣютъ обыкновенно тѣ свѣтлыя олифы, которыя приготовлены холоднымъ путемъ. У густо уваренныхъ олифъ іодное число падаетъ до 70.

д) **Число обмыливанія**—такое же какъ у самаго льняного масла, т. е. 190—195.

е) **Необмыливаемое вещество.** Обыкновенное содержаніе въ льняномъ маслѣ необмыливаемаго вещества въ количествѣ около 10% не повышается при его варкѣ на олифу. Присутствіе необмыливаемыхъ маселъ качественно узнается по стр. 337, а количественно по стр. 166. Въ сомнительныхъ случаяхъ рѣшается вопросъ опредѣленіе іоднаго числа необмыливаемой ча-

сти. Природныя необмыливаемые составныя части (фитостеринъ и т. п.) имѣютъ іодное число 60—70. Качественная проба на присутствіе смоляного масла посредствомъ реакціи Моравскаго или взбалтываніемъ масла съ сѣрной кислотой 1,62 для олифъ непригодно, такъ какъ чистыя олифы даютъ подобныя же цвѣтovyя реакціи.

Къ олифамъ прибавляютъ кромѣ смоляного масла и тяжелого минеральнаго масла также и скипидаръ или патентованное терпентинное масло (смѣсь бензина или керосина съ небольшимъ количествомъ скипидара). Въ этомъ случаѣ при испытаніи по Шпитцу и Хѳнигу нашли бы вслѣдствіе улетучиванія слишкомъ мало необмыливаемого вещества. Настоящая величина этого послѣдняго можетъ быть вычислена изъ числа обмыливанія. Кромѣ того летучее масло можетъ быть опредѣлено прямо перегонкой на голомъ огнѣ или съ помощью водяного пара. Въ дистиллатѣ скипидаръ узнается въ присутствіи бензина по запаху, способностью вращать плоскость поляризаціи и поглощеніемъ брома, а также и образованіемъ пиненнитрозохлорида при обработкѣ амилнитритомъ и соляной кислотой.

ѳ) **Содержаніе сиккатива.** Основаніе мыла опредѣляютъ взбалтываніемъ эфирнаго раствора масла со слабой азотной кислотой и изслѣдованіемъ кислотой вытяжки или же сожиганіемъ пробы масла до полученія зола и ея изслѣдованіемъ. Въ золѣ марганецъ открывається вѣрнѣе всего сплавленіемъ части ея съ содой и селитрой (зеленый славъ). Въ большинствѣ случаевъ обходятся безъ количественнаго опредѣленія.

Въ случаѣ, если требуется опредѣлить количество сиккатива, то растворяютъ 20 гр. масла въ 50 куб. см. бензина, прибавляютъ метилоранжа и 30 куб. см. воды, подогреваютъ и приливаютъ каплями при взбалтываніи $\frac{1}{2}$ N раств. соляной кислоты до тѣхъ поръ, пока послѣ продолжительнаго подогрева и встряхиванія водный слой не слѣдается розовымъ. Изъ числа израсходованныхъ куб. см. соляной кислоты можно, зная основаніе мыла, вычислить количество сиккатива. Частичный вѣсъ смоляныхъ кислотъ принимается равнымъ 346 (одноосновная кислота).

г) Въ дополненіе къ опредѣленію сиккатива цѣлесообразно произвести также и опредѣленіе свободной кислоты.

Растворъ масла въ бензинѣ, разложенный соляной кислотой, отдѣляютъ отъ кислоты и отмываютъ отъ нея; послѣ прибавленія абсолютнаго алкоголя —титруютъ. Отъ израсходованнаго количества куб. см. натріевой щелочи отнимаютъ столько, чтобы оно соотвѣтствовало бы соляной кислотѣ, употребленной для опредѣленія сиккатива. Остатокъ натріевой щелочи соотвѣтствуетъ свободной органической кислотѣ, находившейся въ олифѣ. При непосредственномъ титрованіи олифы могла бы произойти ошибка оттого, что натріевая

щелочь не только связывает свободную кислоту, но также разлагает и сиккативъ.

h) **Смола.** Небольшія количества смолы въ олифахъ, изготовленныхъ съ примѣсью смолянокислыхъ солей, опредѣляются посредствомъ экстракціи 70 проц. алкоголемъ (стр. 150). Только въ томъ случаѣ, если при этой пробѣ получаютъ слишкомъ значительныя количества смолистаго экстракта можно предположить поддѣлку олифы смолою. Большое содержаніе смолы дѣлается замѣтнымъ и при опредѣленіи кислотности. Олифы, свободныя отъ примѣси смолы, обладаютъ кислотнымъ числомъ рѣдко превышающимъ 12, а въ большинствѣ случаевъ оно бываетъ ниже семи. Свободная смола значительно повышаетъ кислотное число. Для количественнаго опредѣленія смотри стр. 150.

Примѣръ:

Олифа, купленная въ качествѣ „вареной льняной олифы“, должна была быть испытана дѣйствительно ли она представляетъ вареную или невареную льняную олифу и свободна ли она отъ постороннихъ примѣсей.

Испытаніе дало слѣдующее:

Внѣшніе признаки: жидкая, мутная, желтоватобурая, по запаху чистая льняная олифа.

Удѣльный вѣсъ при $+ 15^{\circ}$: 0,9376.

Необмыливаемыхъ маселъ нѣтъ.

Вода присутствуетъ и обуславливаетъ мутноватость олифы; эта мутноватость при нагрѣваніи на водяной банѣ исчезаетъ и при охлажденіи вновь не появляется.

Лодное число (по Waller'y) : 166; число обмыливанія 197.

Прибавка сиккатива: около 2⁰/₁₀ смолянокислой соли свинца и марганца.

Испытаніе на высыханіе: засыхаетъ черезъ 15 часовъ при комнатной температурѣ (какъ хорошая льняная олифа), и черезъ 2 часа при 50⁰ въ твердую неклеюкую кожу.

Общій выводъ: эта олифа изготовлена при помощи прибавки 2⁰/₁₀ смолянокислой соли свинца и марганца при умѣренномъ подогрѣвѣ (такъ назыв. невареная олифа) Постороннихъ примѣсей нѣтъ. Способность высыханія см. выше.

Таблица 74.
Условія поставки для олифы и сиккатива.

Материаль	Государство	Внѣшніе признаки	Уд. вѣсъ при 15°	Другія особенности
Олифа	Пруссія 1901	—	—	Должна быть изготовлена изъ чистаго льнянаго масла съ прибавкой марганцовыхъ или свинцовыхъ соединеній, безъ постороннихъ примѣсей; при продолжительномъ храненіи не давать осадка. Нанесенная тонкимъ слоемъ на стеклянную пластинку должна по истеченіи 18 час. при 20° представлять сухую, не клейкую и не потемнѣвшую покрывку.
	Саксонія 1901	Должна быть прозрачна и оставаться прозрачною	по меньшей мѣрѣ 0,940	Изготовлена двойной варкой изъ чистаго, хорошаго, жирнаго льнянаго масла безъ примѣсей и смоляныхъ маселъ и другихъ растительныхъ маселъ; англійскія марки не должны быть примѣнены, вполне отстоена, не давать осадка. Главное условіе быстрое высыханіе.
	Вюртембергъ 1904	Свѣтлая, запахъ и вкусъ подобны льняному маслу, не пригорѣлый или неприятный.	0,935 до 0,943	Изъ чистаго лучшаго качества льнянаго масла, хорошо отстоена, должна при высыханіи сохранять глянецъ. При храненіи не давать осадка. Послѣ употребленія окисляющихъ средствъ (свинцовыхъ или марганцевыхъ соединеній) цвѣтъ долженъ быть желтоватокрасный до красноватокоричневаго; темнокоричневый или черный не допускается, прозрачная, просвѣчивающая. Послѣ 24 час. липнетъ, послѣ 48 час. засыхаетъ. Не содержать смолы, смоляныхъ маселъ, коноплянаго масла, сурьиннаго масла и рыбной ворвани.
Условія для Баваріи, Бадена и Имперскихъ земель не содержатъ постановленій относительно олифы.				
Сиккативъ.	Пруссія 1901	—	—	Прозрачный растворъ, безъ постороннихъ примѣсей, при храненіи отсутствіе осадка. Нанесенный на стеклянную пластинку при 20° долженъ застывать въ 10 минутъ до отсутствія клейкости, а черезъ 2 часа дѣлаться совершенно твердымъ.
	Саксонія 1901	Долженъ имѣть свѣтлый видъ и сохранять его.	—	Изготавливается изъ чистаго жирнаго льнянаго масла и скипидара, безъ примѣсей смоляныхъ маселъ или другихъ растительныхъ маселъ, отстоенный, безъ отстоя и постороннихъ примѣсей. Въ смѣси съ красками, изготовленными на олифахъ, долженъ быстро засыхать и крѣпко соединяться съ окрашенной поверхностью.
Условія для Баваріи, Бадена, Вюртемберга и Имперскихъ земель не содержатъ постановленій относительно сиккатива.				

Въ Королевскомъ Учрежденіи для испытанія матеріаловъ у 10 образцовъ льняной олифы нормального состава содержаніе кислоты было найдено между 1,2 и 3,6 (вычисленное какъ олеиновая кислота) или между 2,4 и 7,3 (вычисленное какъ кислотное число).

Двѣ олифы, содержащія свободную смолу, содержали кислоту въ размѣрѣ 7,3—7,4 (вычисленную какъ олеиновая кислота), или 9,4—9,50/о, вычисленную какъ канифоль.

III. Испытаніе лаковъ и ихъ составныхъ частей.

Въ техникахъ различаютъ 1. летучіе или тощіе лаки, т. е. растворы различныхъ смоль, какъ-то: шеллака, копала, янтаря, канифоли и смолянокислыхъ солей въ летучихъ растворителяхъ каковы: алкоголь, скипидаръ, амиловый алкоголь, амилацетатъ, ацетонъ, бензинъ и масло каменноугольнаго дегтя; и 2. лаки или масляные лаки, которые кромѣ вышеперечисленныхъ веществъ содержатъ еще льняное масло или олифу.

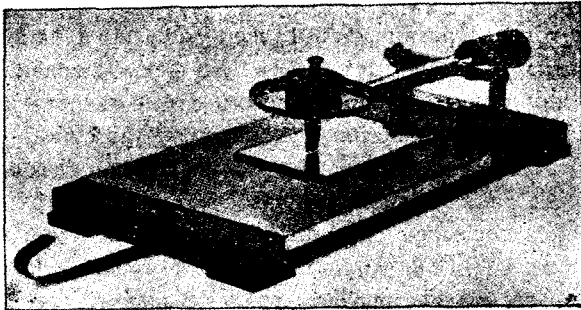
Химическое изслѣдованіе такихъ лаковъ представляетъ весьма часто очень трудную задачу, такъ какъ нѣтъ методовъ для открытія совмѣстнаго присутствія тѣхъ или другихъ веществъ, входящихъ въ составъ лаковъ, а также и потому, что смолы примѣняются для нихъ часто не въ ихъ первоначальномъ видѣ, а въ измѣненномъ, напр. послѣ продолжительнаго нагрѣванія. Въ виду этого нѣтъ возможности установить общаго пригоднаго для всѣхъ лаковъ хода изслѣдованія. Во всякомъ случаѣ надо прежде всего отдистиллировать имѣющийся растворитель и подвергнуть его изслѣдованію по стр. 426; затѣмъ надо перейти, послѣ нѣкоторыхъ предварительныхъ опытовъ, къ опредѣленію нелетучихъ составныхъ частей остатка.

Механическое испытаніе лаковъ относительно ихъ способности высыханія или твердости тонкаго слоя лака производится посредствомъ изображеннаго на фиг. 92 прибора для испытанія лаковъ Clemen'a.

Посредствомъ этого аппарата опредѣляются тѣ склерометрическія явленія, которыя вызываются рѣзцомъ ножа при протягиваніи подъ нимъ вдоль поверхности лаковаго слоя, при чемъ этотъ рѣзецъ бываетъ нагруженъ большимъ или меньшимъ грузомъ. О степени твердости лака судятъ по виду и

глубинѣ царапинъ и по величинѣ того груза, который необходимъ для появленія того или другого явленія.

а) Изслѣдованіе летучихъ растворителей. Важнѣйшій для лаковъ растворитель—терпентиное масло, получается обыкновенно перегонкой съ водянымъ паромъ бальзама деревьевъ изъ породы сосны. Въ послѣднее время, однако, въ особенности въ Финляндіи начали путемъ сухой перегонки елового дерева получать не только деготь, но и терпентиное масло. (Для краткости будемъ дальше употреблять слово терпентинъ).



Фиг. 92.

Главными типами терпентина являются американскій и французскій. Оба состоятъ почти исключительно изъ пинена $C_{10}H_{16}$. Французскій терпентинъ состоитъ главнымъ образомъ изъ пинена и вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво ($[\alpha]_D$ 20 — 40°). Американскій терпентинъ большей частью вращаетъ вправо, рѣдко бываетъ слабое вращеніе влѣво, въ зависимости отъ преобладанія того или другого вида сосны, изъ котораго терпентинъ добытъ; вообще же его вращеніе ($[\alpha]_D + 9$ до $+ 14^\circ$ *).

Сосновое масло,**) употребляемое для подмѣсей или вза-мѣнъ терпентина, ему подобное, но менѣе пріятно пахнущее, содержитъ вмѣстѣ съ пиненомъ праваго вращенія и дипентеномъ еще главнымъ образомъ сильвестренъ $C_{10}H_{16}$, который кипитъ выше пинена (между 170 и 180°) и вращаетъ вправо

*) *Gildemeister-Hofmann, Die ätherischen Öle, 1899, 320, 331.*

***) Подъ именемъ „Сосновое масло“ (нѣм. *Kiepenöl*) понимаются масла, получаемыя при сухой перегонкѣ богатыхъ смолою корней и древесины сосны.
Ред.

($[\alpha]_D = +14$ до $+24$). Сосновое масло получается при сухой перегонкѣ богатыхъ смолами корневищъ сосенъ въ восточной Германіи, Польшѣ, Финляндіи и Швеціи. Сосновое масло очищается посредствомъ извести и угля.

Прежде допускали, что терпентинъ, который—какъ извѣстно—легко поглощаетъ кислородъ, содержитъ въ себѣ озонъ, но это не оправдалось. Доказано присутствіе въ терпентинѣ перекиси водорода и органическихъ перекисей (Kingzett, Journ. Chem. Soc. 1874, 27, 511 usw. nach Gilde meister-Hofmann).

Органическія перекиси, напр. перекись камфоры, распадается съ водою на камфорную кислоту и перекись водорода H_2O_2 . Окисленный терпентинъ выдѣляетъ іодъ изъ іодистаго каля, чего одна перекись водорода не дѣлаетъ. Мы обязаны С. Engler'y и I. Weissberger'y (Ber. 1898, 31, 3046) объясненіемъ этихъ процессовъ, которые крайне важны для сужденія о терпентинѣ, какъ о растворителѣ, способствующемъ высыханію лаковъ и т. д.

Для испытанія терпентина на его чистоту пользуются нижеописанными свойствами его и его суррогатовъ, которыя даютъ вполне достаточныя указанія на ихъ составъ. Къ суррогатамъ терпентина надо отнести: сосновое масло, смоляную эссенцію, высоко кипящіе нефтяные бензины, бензолъные углеводороды (сольвентнафта, тяжелый бензолъ), четыреххлористый углеродъ и другіе охлоренные углеводороды, наприм. перхлорэтиленъ (см. въ особенности Маркуссонъ, Mitteilungen, 1908, 157 und Chem. Ztg. 1909, S. 966, а также Герцфельдъ, Zeitzchr. f. öffentl. Chem. 1903, 454).

1. Удѣльный вѣсъ чистаго терпентина при 15° равенъ 0,865—0,875; уд. в бензиновъ съ границей точекъ кипѣнія отъ 100 до 180 = 0,734—0,803; а именно: американскаго—0,734, русскаго—0,770—0,789, галиційскаго—0,760—0,766, индійскаго—0,781—0,803 и нефтяные дистиллаты съ точк. кип. 160 — 200° , такъ назыв. патентованный скипидаръ, не выше 0,820, бензолъ = 0,885, толуолъ—0,870, ксилолъ—0,868, сольвентъ—нафта 0,869—0,882, тяжелый бензолъ 0,920—0,945, возстановленный скипидаръ 0,856—0,874, четыреххлористый углеродъ—1,4, сосновое масло—0,865—0,874.

2. Границы кипѣнія: чистый терпентинъ начинаетъ кипѣть при 155° . До 162° кипитъ наибольшая часть 75—80%, остальное кипитъ до 175° . Сильно осмолившійся терпентинъ

кипитъ при высшей температурѣ. Смоляная эссенція кипитъ ниже 150°. Бензолъ кипитъ при 80°, толуоль при 111°, ксилолъ при 130°, сольвентъ-нафта отъ 125 до 200°, четыреххлористый углеродъ при 78°; возстановленный скипидаръ*) начинаетъ кипѣть при 164—170°, до 165 кипятъ отъ 0—100/0, при 175° 75—100/0, Смоляное масло начинаетъ кипѣть при 160°, наибольшая часть кипитъ между 165 и 175°.

3. Коэффициентъ преломленія (B_r) у чистыхъ терпентиновъ равенъ 1,471—1,4735 при 15°, что соотвѣтствуетъ числамъ 68—72 рефрактометра. У бензиновъ съ границами кипѣнія 100—180° величина $B_r = 1,419$ до 1,450, у бензола—1,502, толуола—1,498, ксилола—1,496, сольвентъ-нафта—1,498 до 1,501, тяжелого бензола—1,525. Большія количества этихъ углеводородовъ бензольнаго ряда узнаются по преломленію ихъ смѣси, а меньшія количества по преломленію отгоновъ, полученныхъ при перегонкѣ черезъ каждые 10°.

Коэффициентъ преломленія можетъ быть опредѣленъ при любой комнатной температурѣ, а посредствомъ множителя 0,00035 на каждый 1° можетъ быть перечисленъ на 15°. Возстановленный скипидаръ имѣетъ $B_r = 1,4762—1,4788$.

4. Оптическая способность вращенія. Для терпентина и сосноваго масла числа приведены выше. У двухъ возстановленныхъ скипидаровъ $[\alpha]_D$ было найдено равнымъ $+0,08$ и $+6,7^\circ$. Другіе суррогаты терпентина, какъ напр. нефтяные бензины, углеводороды бензольнаго ряда и охлоренные углеводороды, не обладаютъ вовсе (высококипящіе нефтяные бензины) или крайне незначительными способностями вращенія.

5. Способность присоединять бромъ. Терпентины и сосновыя масла поглощаютъ по 4 частицы брома, такъ какъ обладаютъ двумя ненасыщенными связями. Въ тоже время ихъ суррогаты, т. е. бензины, бензола-углеводороды, охлоренные углеводороды вовсе не поглощаютъ брома или только минимальныя количества. Количество поглощеннаго брома обозначается условно-бромнымъ числомъ**), въ особенности при опредѣленіи

*) Получается какъ побочный продуктъ при синтетическомъ полученіи камфоры изъ американскаго скипидара и содержитъ въ себѣ кромѣ пинена и лимонена еще терпиноленъ, терпиненъ, цимоль, которые всѣ закипаютъ около 175°, см. также Semmler: Die ätherischen Öle 1906, Bd. 3, S. 353.

**) Chem. Ztg. 1899, 686.

степени чистоты скипидара при технических испытаніяхъ съ цѣлью установленія пошрины.

Бромное число указываетъ сколько граммовъ брома поглощаетъ 1 куб. см. терпентина при 20°; бромное число опредѣляется слѣдующимъ образомъ.

Растворяютъ 0,5 куб. см. терпентина въ смѣси изъ 50 куб. см. абсолютнаго алкоголя и 5 куб. см. 25 проц. соляной кислоты. Къ этому раствору приливаютъ по каплямъ изъ бюретки растворъ въ 1 литрѣ воды 13,926 гр. бромноватаго калия (KBrO₃) и 49,633 гр. бромистаго калия (KBr). Это приливаніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока бромъ не перестанетъ поглощаться, такъ что терпентинный растворъ останется по крайней мѣрѣ въ теченіе 1 минуты окрашеннымъ въ слабо желтый цвѣтъ *).

Такъ какъ изъ 1 куб. см. вышеуказаннаго раствора бромистыхъ солей освобождается 40 милгр. брома, то не трудно подсчитать сколько поглощается брома $\frac{1}{2}$ или 1 куб. см. терпентина. Бромное число чистаго скипидара больше 2, большей частью 2,15—2,3. Постороннія прибавки уменьшаютъ больше или меньше это число. У старыхъ сильноосмолившихся терпентиновъ это число находятъ сильно пониженнымъ, если производятъ опредѣленіе по старому способу безъ примѣненія пробы съ крахмальнымъ растворомъ іодистаго цинка. Остается еще установить происходитъ ли это пониженіе и при новомъ способѣ. Если же такой терпентинъ перегнать, то дистиллатъ и по старому способу даетъ нормальное бромное число**).

По изслѣдованіямъ Schneider'a и Zetsche, которыя нашли всеобщее подтвержденіе, 0,5 куб. см. чистаго скипидара требуетъ не меньше 25 куб. см. вышеописаннаго раствора бромистыхъ солей. Такимъ образомъ, если будетъ израсходовано меньше 25 куб. см. раствора, то надо произвести испытанія, описанныя въ пунктахъ 1—4 и 6—7 ***).

*) У основныхъ маселъ и также у окрашенныхъ въ желтоватый цвѣтъ старыхъ терпентиновъ этотъ критерій желтизны, по которой судятъ о достаточности прибавки раствора бромистыхъ солей, не точенъ, такъ какъ не смотря на остающуюся желтизну бромъ еще продолжаетъ поглощаться. Въ виду этого надо, слѣдуя новому предложенію Меске прибавлять растворъ брома до тѣхъ поръ, пока капля терпентиннаго раствора не окраситъ въ синий цвѣтъ капли раствора іодистаго цинка съ крахмаломъ.

**) Въ послѣднее время (Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 306) Worstall очень рекомендуетъ вмѣсто бромнаго числа опредѣлять іодное число. У чистаго скипидара іодное число найдено равнымъ 384.

***) Для доказательства обратнаго, т. е. присутствія терпентина въ минеральномъ маслѣ, примѣняютъ испытаніе на поглощеніе брома, способность вращенія, запахъ масла, образованіе пиненнитрозохлорида, при обработкѣ испытуемой смѣси амилнитритомъ и концентрированной соляной кислотой. Испытаніе качественное на поглощеніе брома производится легко; для этого воздѣйствуютъ на масло парами брома или смѣшиваютъ масло съ бромной водой и наблюдаютъ происходитъ ли обезцвѣчиваніе паровъ или бромной воды.

6. Растворимость въ алкогольѣ. Чистые скипидары растворяются при комнатной температурѣ въ 5—12 частяхъ 90 проц. алкоголя. Дистиллаты минеральныхъ маселъ въ немъ почти нерастворимы.

7. Растворимость въ дымящей азотной кислотѣ (уд. вѣса 1,52). Въ этой кислотѣ чистые скипидары вполне растворимы при -10° . Нефтяные бензины растворимы въ ней лишь по столько, по сколько они содержать въ себѣ ароматическіе или олефиновые углеводороды; части этихъ высококипящихъ бензиновъ, растворенныя азотной кислотой, принадлежатъ главнымъ образомъ къ ароматическимъ углеводородамъ.

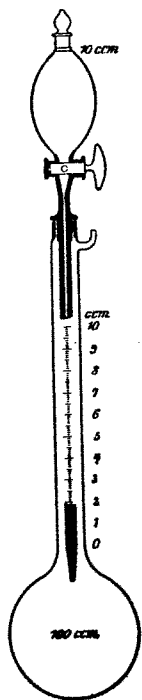
Испытаніе на прибавки къ терпентину бензиновъ производится азотной кислотой по способу, выработанному Burtop'омъ и улучшенному Маркуссономъ. Для этого примѣняется аппаратъ послѣдняго, видоизмѣненный Winterfeld'омъ, изображенный на фиг. 93. Опытъ производится слѣдующимъ образомъ:

Въ измѣрительную колбу наливаютъ 30 куб. см. дымящей азотной кислоты. Температура колбы поддерживается при -10° ; это достигается тѣмъ, что шарообразная часть колбы погружается въ 15 проц. растворъ поваренной соли, который охлаждается смѣсью со льдомъ до -10° . Изъ воронки, находящейся въ верхней части прибора, емкостью въ 10 куб. см., наполненной 10 куб. см. испытуемаго терпентина, начинаютъ приливать его по каплямъ на поверхность охлажденной кислоты. При этомъ самое тѣло колбы должно быть постоянно встряхиваемо (цѣлесообразно производить это какимъ либо механическимъ приспособленіемъ). Время притія терпентина къ кислотѣ можетъ продолжаться отъ $\frac{1}{2}$ —1 часа; оно тѣмъ меньше, чѣмъ больше

въ терпентинѣ бензина.

По окончаніи реакціи въ колбу, остающуюся въ охладительной смѣси, приливаютъ столько концентрированной (не дымящей) азотной кислоты,

Послѣднее испытаніе съ пиненомъ производятъ слѣдующимъ образомъ: 1,5 куб. см. сырой HCl крѣпостью въ 33% прибавляютъ каплями въ сильно охлажденную смѣсь изъ 5 гр. испытуемаго масла, 5 гр. уксуснаго ангидрида и 5 гр. амилнитрата. Выдѣлившіеся кристаллы растворяютъ въ хлороформѣ и осаждаютъ метиловымъ алкоголемъ. Точка плавленія $102-103^{\circ}$. Если эти кристаллы привести въ присутствіи алкоголя въ соприкосновеніе съ бензиламиномъ, то получаютъ характерный пиненнитролбензиламинъ, плавящійся при $122-123$.



Фиг. 93.

охлажденной тоже до -10° , чтобы можно было определить объем того масла, которое осталось неизменным и поднялось вверх по градуированной шейке колбы.

(Неизменное масло может быть затем отобрано пипеткой для производства дальнейших испытаний на уд. вѣс, показатель преломления и т. д.).

Вся совокупность азотнокислого раствора вливается в 150 куб. см. воды, при чем происходит довольно значительное нагревание смеси. В зависимости от количества растворившихся составных частей бензина выделяется больший или меньший слой масла; вся смесь нагревается 14 часа на кипящей водяной бане, чтобы вполне растворить смолы, образовавшиеся от воздействия дымящей азотной кислоты на терпентинъ.

Охлажденная жидкость обрабатывается в разделительной воронке 100 куб. см. эфира, водная часть удаляется, а эфирная промывается несколько разъ водою, затемъ слабой калиевой щелочью (50 гр. ѣдкого кали на 500 куб. см. воды и 50 куб. см. алкоголя) и под конецъ промывается опять водою.

Эфирный растворъ высушивается хлористымъ кальциемъ, эфиръ отгоняется и остатокъ взвѣшивается. Этотъ остатокъ имѣетъ видъ красно-бурого масла (ароматическія нитросоединения) и долженъ быть пересчитанъ на куб. см., такъ какъ съ самаго начала определение бензина производилось объемнымъ путемъ.

Такъ какъ средній удѣльный вѣс могущихъ в данномъ случаѣ образоваться нитросоединений, какъ то: нитробензола, — толуола, — ксилола, — цимола, равенъ 1,15, то для получения числа куб. см. изъ найденнаго вѣса надо этотъ послѣдній разделить на 1,15. Полученное такимъ образомъ число куб. см. присоединяется къ тому числу куб. см. бензина, которые съ самаго начала остались нерастворенными в азотной кислотѣ. Такимъ образомъ получается все количество бензина, бывшее в испытываемомъ маслѣ в куб. см.

Бензинъ съ остр. Суматры, съ точкой кипѣнія $100-180^{\circ}$, содержитъ, при уд. вѣсѣ отъ 0,782—0,803, растворимыхъ в азотной кислотѣ частей отъ 22 до 40%, американскій бензинъ, в тѣхъ же границахъ кипѣнія и съ уд. вѣсомъ 0,734, содержитъ такихъ же частей до 10%; русскій бензинъ уд. вѣса 0,789—0,790—отъ 8—10% и, наконецъ, галиційскій бензинъ уд. вѣса 0,760 до 17%.

Не растворимые в азотной кислотѣ части высококипящихъ бензиновъ имѣютъ в бензинѣ о. Суматры уд. вѣс $=0,76-0,77$, в американскомъ бензинѣ уд. вѣс $=0,73-0,735$, в галиційскомъ бензинѣ уд. вѣс 0,74—0,75, в русскомъ бензинѣ уд. вѣс 0,78. Такимъ образомъ по уд. вѣсу нерастворимыхъ в азотной кислотѣ частей можно дѣлать заключенія о происхожденіи бензиновъ.

Если в бензиноскипидарной смѣси имѣется только сравнительно небольшое количество бензина, то определение рода бензина по вышеописанному способу становится недостовернымъ, такъ какъ в этомъ случаѣ на бензинъ азотная кислота дѣйствуетъ энергичнѣе, чѣмъ когда онъ преобладаетъ.

8. Испытаніе на смолистыя эссенціи. В большинствѣ случаевъ для прибавки къ терпентину употребляютъ

легкія смолистыя эссенціи, кипящія ниже 150° , которыя уже этимъ самымъ выдають себя. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ указаніемъ на поддѣлку служитъ пониженіе бромнаго числа или же особенности при перегонкѣ. *Zine* перегоняетъ для доказательства присутствія смоляного масла $\frac{3}{4}$ всего испытываемаго масла и опредѣляетъ показатель преломленія какъ первой четверти дистиллата, такъ и показатель оставшейся непереганной четверти. У чистаго скипидара разница между обоими показателями преломленія должна быть не больше 0,0035 до 0,004; у такихъ маселъ, которыя содержатъ смоляныя масла эта разница гораздо больше и даже отъ присутствія 1% смоляного масла повышается уже до 0,006. По *Grimaldi* (*Chem. Ztg.* 1907, 1145) смоляныя эссенціи при нагрѣваніи съ оловомъ и соляной кислотой и послѣдующемъ охлажденіи даютъ смарагдозеленое окрашиваніе жидкости. Это окрашиваніе даетъ возможность узнавать въ смѣсяхъ съ терпентиномъ присутствіе уже 5% смоляныхъ эссенцій, а въ смѣсяхъ съ сосновымъ масломъ до 10%.

9. Доказательство присутствія сосноваго масла. Уд. вѣсъ сосноваго масла равенъ уд. вѣсу терпентиннаго масла. Бромное число 1,6—1,9. Начало кипѣнія обыкновенно близко къ 160° . Наибольшая часть кипитъ между 165 и 175° . Сосновое масло даетъ при обработкѣ уксуснымъ ангидридомъ и 1 каплей концентр. сѣрной кислоты сильную цвѣтовую реакцію (частью краснокоричневую, частью синеватофіолетовую окраску); чистые скипидары даютъ въ тѣхъ же условіяхъ слабожелтую или красноватую окраску. Цвѣтовая окраска, обусловленная сосновымъ масломъ, выступаетъ рѣзко собственно при реакціи сивьестрена (около 175°).

Сосновое масло узнается въ смѣсяхъ со скипидаромъ по его непріятному запаху, по реакціи сивьестрена и по его отношенію при перегонкѣ.

Если въ смѣси маселъ содержаніе сосноваго масла не слишкомъ мало, то по наблюденію *H. Herzfeld'a* кусочекъ ѣдкаго кали очень скоро покрывается желтоватобурымъ слоемъ, между тѣмъ какъ въ чистомъ терпентинномъ маслѣ до появленія этой окраски проходитъ довольно продолжительное время. Всѣ старыя осмолившіяся терпентинныя масла образуютъ весьма скоро этотъ желтоватобурый слой; путемъ перегонки можно

удержать смолы, а въ дистиллатѣ узнать присутствіе соснового масла черезъ окраску. (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1903, 456).

Слѣдуя тому же автору сосновое масло, въ противоположность съ терпентиннымъ масломъ, при взбалтываніи съ сѣрнистой кислотой даетъ желтовато-зеленое окрашиваніе. Очень хорошо очищенные сосновыя масла, напр. по способу Kaass'a, уже не даютъ рѣзкой реакціи Herzfeld'a съ сѣрнистой кислотой.

По Urz'y (Chem. Revue 1905, 12, 100) всѣ сосновыя масла, даже въ смѣси съ терпентинными маслами, отъ прибавки двухлористаго олова (реактива Bettendorf'a) вызываютъ малиновую окраску самого реактива или масла, между тѣмъ какъ чистыя терпентинныя масла окрашиваютъ ихъ только въ желтооранжевый или желтый цвѣтъ.

VI. Доказательства присутствія терпентиннаго и сосноваго масель*).

Если черезъ пробирный цилиндръ, наполненный чистымъ нефтянымъ эфиромъ (а также и такимъ, который содержитъ примѣсь бензола или его гомологовъ), пропускать пары брома, то этотъ эфиръ при взбалтываніи немедленно окрашивается въ желто-красный цвѣтъ, если только онъ не содержитъ въ себѣ необычайно большого количества ненасыщенныхъ углеводородовъ. Эта окраска не наступаетъ въ присутствіи терпентиннаго или сосноваго масель, такъ какъ они содержатъ ненасыщенные терпены, поглощающіе немедленно бромъ, не вызывая окраски. Эта реакція можетъ быть легко примѣнена для открытія вышеназванныхъ масель въ бензинѣ.

Терпентинное и сосновое масла и т. п. могутъ быть открыты въ очень небольшихъ количествахъ также и при помощи прилитія къ нѣсколькимъ куб. см. пробнаго масла одной капли іоднаго раствора Waller-Hübl'я. Чистый бензинъ окрашивается этимъ растворомъ іода въ розовый цвѣтъ и эта окраска остается неизмѣнной покрайней мѣрѣ съ $1/2$ часа, между тѣмъ какъ въ присутствіи терпентиннаго или сосноваго масель быстро исчезаетъ или же становится гораздо болѣе слабой. Въ присутствіи вышеназванныхъ масель эта реакція совершенно исчезаетъ послѣ 5-минутнаго взбалтыванія. (Кромѣ того эта проба даетъ возможность очень удобно опредѣлять качественно

*) Настоящая глава въ оригиналѣ помѣщена на стр. 35. Ред.

присутствіе даже очень небольшихъ количествъ ненасыщенныхъ жирныхъ кислотъ, какъ напр. олеиновая, линолевая и т. д. въ насыщенныхъ кислотахъ, каковы пальмитиновая, стеариновая и т. п.).

Количественное опредѣленіе терпентиннаго и соснового масель производится по указаніямъ, сообщаемымъ ниже (см. стр. 430 подъ заголовкомъ: испытаніе терпентиннаго масла).

Впрочемъ, изслѣдованіе бензина на присутствіе въ немъ дорогихъ терпентинныхъ масель имѣетъ интересъ лишь въ особенныхъ случаяхъ; обыкновенно же наоборотъ встрѣчаются случаи ближе разсмотрѣнные въ отдѣлѣ „терпентинное масло“.

в) Испытаніе смоль (основаній лаковъ).

При испытаніи лаковъ на ихъ составъ надо дѣлать различіе между испытаніемъ основаній лаковъ, т. е. тѣхъ смоль, которыя растворены въ растворителяхъ, и изслѣдованіемъ состава этихъ послѣднихъ.

Такимъ образомъ придется изслѣдовать либо нерастворенныя смолы, либо ихъ растворы въ скипидарѣ, алкогольѣ и т. д. и въ высыхающихъ маслахъ. Въ первомъ случаѣ испытаніе упрощается и производится по сопоставленнымъ въ таблицѣ 76 указаніямъ и величинамъ. Во второмъ случаѣ сперва надо отогнать растворитель (если напр. для испытанія имѣется только спиртовой или бензолный растворъ) или же, если это не допустимо, то слѣдуетъ по крайней мѣрѣ удалить летучій растворитель (терпентинное или сосновое масло) посредствомъ водяного пара, или же подходящимъ средствомъ для осажденія раздѣлить смолы отъ жирныхъ масель.

Въ качествѣ основаній для лаковъ служатъ, кромѣ малоцѣнной канифоли, тѣ смолы, которыя поименованы въ табл. 76 подъ №№ 2, 3, 4 и 5; для сравненія съ ними поименованы еще мастика и сандаракъ и приведены ихъ особенности. Распознаваніе отдѣльныхъ смоль производится при помощи уже раньше упомянутой великолѣпной монографіи Schmidt'a и Erban'a и указаніямъ К. Dieterich'a, къ которымъ надо еще присоединить новѣйшія изслѣдованія J. Marcusson'a и G. Winterfeld'a о кислотномъ числѣ смоль. По наблюденіямъ автора (см. также табл. 76) легкая растворимость канифоли въ холодномъ уксусномъ ангидридѣ представляетъ хорошую возможность отличить канифоль отъ другихъ смоль. Это тѣмъ болѣе, что

въ холодно приготовленномъ растворѣ канифоли въ уксусномъ ангидридѣ немедленно появляется отъ прибавленія одной капли сѣрной кислоты уд. в. 1,530 прекрасная фіолетовая окраска—эта характерная реакція на канифоль—въ противоположность всѣмъ другимъ смоламъ.

Таблица 75.

Условія желѣзнодорожныхъ управленій относительно поставки терпентиннаго масла.

Государство.	Вышшіе признаки	Уд. вѣсъ при 15°	Перегонка	Другія особенности.
Пруссія 1901.	Прозрачное и безцвѣтное	0,860 до 0,880 при 20°	—	Безъ постороннихъ примѣсей и вполнѣ очищенное. При улетучиваніи французскаго или американскаго маселъ должно оставаться менѣе 0,3% смолистаго остатка; германское или польское сосновое масло должны оставлять такого же остатка не больше 0,6%.
Баварія 1900.	Свѣтлое какъ вода, нѣжно и ароматично пахнущее.	0,860 до 0,890	Неперегоняющійся остатокъ меньше 1°.	Отлично очищенное, безъ прибавки смолъ, постороннихъ углеводородовъ и т. д.
Саксонія 1902.	Прозрачное, свѣтлое какъ вода.	—	—	Французскаго происхожденія, чистое, совершенно свободное отъ жирныхъ составныхъ частей и другихъ загрязненій, при улетучиваніи не должно давать остатка.
Вюртембергъ 1904.	Свѣтлое какъ вода, пахнетъ нѣжно, не неприятно.	0,860 до 0,890	Точка кипѣнія отъ 150 до 170°; не должно давать замѣтнаго смолистаго остатка при перегонкѣ.	Служитъ для лакировки, не должно содержать смолъ и постороннихъ углеводородовъ, вполнѣ улетучиваться. I капля, опущенная на бумагу не должна при улетучиваніи оставлять краевъ. При взбалтываніи съ равнымъ объемомъ амміака оба слоя должны при отстоѣ отдѣляться прозрачными и безцвѣтными.
Баденъ 1904.				
Имперскія земли 1904.	Жидкое и безцвѣтное.	0,860	—	Хорошо очищенное, должно улетучиваться безъ остатка и быть хорошо пригоднымъ для разбавленія красокъ.

1. Опредѣленіе кислотнаго числа смолъ
Кислотное число, служащее для опредѣленія чистоты смолъ и характерное для многихъ изъ нихъ, прежде опредѣлялось раствореніемъ смолы въ подходящемъ растворителѣ и титрованіемъ

Текущій №	Родъ смолы	Реакція Либера- мана-Моравскаго	Кислотное число смолы (прямо)	Эстеровое число смолы	Число обмыливания смолы	Иодное число*	
1	Канифоль. Главная составная часть абетиновая кислота $C_{20}H_{30}O_2$	Немедленно интен- сивно голубая или краснофиолетовая	140-180 D. 146 S. u. E. 151 Kr.	8-36 22 S. u. E.	167-194 146,6 S. u. E.	115 до 117 S. u. E.	
2	Шеллакъ. Главная составная часть резинотанно- ловый сложный эфиръ алауритино- вой кислоты	Никакой характер- ной окраски ни въ холодномъ ни въ го- рячемъ растворахъ. Нд. u. M.	65,5 Kr. 63 S. u. E.	136-163 Williams 50,2 Kr. 150 S. u. E.	194-212 Williams 208 S. u. E.	0-6 S. u. E. (8)	
3	Янтарь. Главная составная часть янтарная кис- лота, сукцинорезин- оловый сложный эфиръ	Въ холодномъ ра- створѣ безвѣтенъ, едва красноватъ; въ горячемъ растворѣ краснофиолетовый. Нагрѣтый янтарь при медленномъ ох- лажденіи рововая окраска. Нд. u. M.	15-35 D. 33-34 Kr. 15,5-33 M. u. W.	71-91 74,5-91,1 Kr. 106-112 M. u. W.	86-145 145 S. u. E. 127-137 M. u. W.	--	
4	Занзибарскій ко- паль (главн. со- ставн. часть тра- хилоловая кисл.)	Коричневая . Нд.	39-95 D. 80-85 Kr. 71 M. u. W.	12 M. u. W.	91 S. u. E. 83 M. u. W.	—	
	Копаль каури		Красноватая	66 M. u. W.	8 M. u. W.	74 M. u. W.	—
	Копаль манила		Коричневая	136 142 M. u. W.	42 M. u. W. 52	188 Williams 184 M. u. W.	—
5	Даммара. Главн. состав. часть даммароловая кисло- та и даммерезень	Красная	Нд. u. M.	31-34 Kr. 20-35 D. 32 S. u. E. 25 M. u. W.	15 S. u. E. 9 M. u. W.	42 M. u. W.	—
6	Сандаракъ. Главн. состав. часть сандараколовая кислота	Коричневая		95-155 D. 140 S. u. E. 144 Kr. 138 M. u. W.	32 S. u. E. 40 M. u. W.	167,5 S. u. E. 178 M. u. W.	64-67 S. u. E.
7	Мастика. Главн. состав. часть мастицинъ	Краснокорич- невая		50-70 D. 64 S. u. E. 60 M. u. W.	55 M. u. W. 23-29 29 S. u. E.	106 M. u. W. 73-93 93 S. u. E.	—
				62 (71) Kr.			

*) Числа, включенныя въ скобки, получены тогда, когда іодное число опредѣлялось вмѣстѣ изъ растворимыхъ и нерастворимыхъ въ алкоголь частей смолы. Остальныя же числа получены только при испытаніи однихъ растворимыхъ въ алкоголь частей.

ца 76.

разных смолъ.

und Winterfeld. Числа, найденныя послѣдними наблюдателями, опредѣлены ими въ бензолѣоалко гольномъ растворѣ. Hd. = Holde.

Растворимость въ							Другія наблюденія
алкоголѣ		80% растворъ хлористаго луга	ангидридъ уксусной кислоты (Hd.)	Каяпутовомъ маслѣ	Дихлоридриновъ	Бензиновъ	
70%	абсол.						
раств.	раствор.	раств.	на холодѣ легко растворяется	—	—	отчасти раствор.	—
—	тоже	—	на холодѣ очень мало, нагрѣт. отчасти раствор.	—	—	немного раствор.	Въ противоположн. къ №№ 1, а также 3-7, обращается въ сложный эфиръ при воздѣйствіи соляной кислоты въ алкогольѣ
не раствор.	почти не раствор.	—	на холодѣ едва раствор., въ теплѣ мало раствор.	мало раствор. ¹⁾	отчасти раствор.	почти не раствор.	Кислотное число выдѣленныхъ кислотъ = 93. М. u. W.
тоже	природный перастор., очищенный почти раствор.	—	холодн. едва, нагрѣтый отчасти растворимъ	въ нагрѣт. состояніи почти совершенно растворимъ ²⁾	горяч. раствор.	не раствор.	—
—	—	—	на холодѣ мало, при нагрѣвѣ почти совершенно раствор., а при охлажденіи часть выдѣляется опять.	тоже ²⁾	—	—	—
—	—	—	на холодѣ мало, а при нагрѣвѣ почти совершенно раствор.	тоже ²⁾	—	—	—
—	отчасти раствор.	—	на холодѣ мало, нагр. отчасти раствор.	—	—	почти вполне раствор.	—
—	раствор.	—	на холодѣ мало, нагр. почти вполне раствор.	—	—	не раствор.	—
—	отчасти раствор.	—	на холодѣ едва, нагр. раствор. большая часть	—	—	тоже	—

¹⁾ Если отъ лянтаря отогнать 40—45%, то остальная часть легко раствор. въ тепломъ каяпутов. маслѣ и не выдѣлется изъ раствора бензиномъ, кипящимъ ниже 50°.

²⁾ Не выдѣляется изъ раствора бензиномъ, кипящимъ ниже 50°.

$1/10$ N раств. щелочи, подобно тому, какъ это дѣлалось при опредѣленіи кислотнаго числа жировъ. Затѣмъ позже К. Dietrich предложилъ примѣнять для этого способъ обратнаго титрованія, при чемъ отвѣшенное количество смолы обрабатывалось избыткомъ алкогольной щелочи и этотъ избытокъ опредѣлялся обратнымъ титрованіемъ. Это предложеніе было сдѣлано потому, что съ одной стороны нѣкоторыя смолы не растворяются въ обыкновенно примѣняемыхъ растворителяхъ, а съ другой стороны, свободныя смоляныя кислоты связываются слабыми кислотами не сейчасъ, а лишь постепенно. Кромѣ того, еще потому нельзя было остановиться на правильномъ теоретическомъ основаніи, что по Henriques'y (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 106) въ смолахъ (напр. въ канифоли) встрѣчаются ангидриды, а по Fahrion'y (ebenda 1901, 1197 und 1221) также фенолы и лактоны, на которые слабая алкогольная щелочь воздѣйствуетъ лишь постепенно.

Въ виду этого способъ обратнаго титрованія даетъ совершенно различные результаты, въ зависимости отъ продолжительности времени воздѣйствія и степени крѣпости алкогольной щелочи.

На основаніи вышеизложеннаго недавно И. Маркуссоны и Г. Винтерфельдъ (Chem. Revue 1909, 104) предложили для прямого титрованія свободной кислоты видоизмѣненный способъ. При этомъ способѣ авторы растворяютъ 3—4 гр. измельченной въ порошокъ смолы въ 200 куб. см. смѣси изъ бензола и абсолютнаго алкоголя при нагрѣвѣ и съ обратнымъ холодильникомъ; послѣ охлажденія этого раствора, не отфильтровывая оставшееся нераствореннымъ, титруютъ $1/10$ N раств. щелочи. Въ качествѣ индикатора лучше примѣнять Alkaliblaufarb., такъ какъ при испытаніи одного шеллака фенолфталеинъ не далъ рѣзкаго перехода окраски.

Вышеописанный способъ былъ провѣренъ посредствомъ опредѣленія кислотности занзибарскаго копала и смолы даммара. Свободная кислота этихъ смоль была въ то же время опредѣлена еще и другимъ способомъ, а именно: исчерпывающей вываркой смоль абсолютнымъ алкоголемъ и затѣмъ титрованіемъ вытяжки $1/10$ N раств. щелочи при индикаторѣ фенолфталеинѣ. Оба способа дали совпадающіе результаты.

Такъ напр. кислотное число занзибарскаго копала, опредѣленное путемъ алкогольной вытяжки, было найдено равнымъ

72,8, а смолы даммара—24,8; определение того же числа путем растворения бензолалкоголемъ дало для копала 72,4, а для смолы—24,8.

Въ таблицѣ 76 кислотныя числа, определенныя Маркуссономъ и Винтерфельдомъ вполне хорошо согласуются съ таковыми же числами другихъ наблюдателей.

а) Если въ смолахъ, въ водорастворимыхъ смоляныхъ маслахъ и въ минеральныхъ маслахъ встрѣчается амміачное мыло, то амміакъ опредѣляютъ послѣ его отдѣленія по стр. 212. Изъ этого опредѣляютъ смоляную кислоту, связанную съ амміакомъ, а изъ титрованія всей совокупности масла находятъ сумму связанной и свободной смоляныхъ кислотъ; вычитая изъ этой величины кислоту связанную, получаютъ количество кислоты свободной.

б) Смоляноизвестковое мыло прибавляется къ канифоли для увеличенія ея твердости. При титрованіи такой массы, растворенной въ бензолалкоголѣ, посредствомъ щелочи изъ известковаго мыла, сперва образуется основное известковое мыло, которое не диссоціируется въ бензолалкоголѣ и потому не реагируетъ съ фенолѣ-фталеиномъ. Поэтому къ раствору прибавляютъ столько воды, чтобы алкоголь обратился въ 50 проц. и растворъ началъ реагировать съ фенолфталеиномъ или же съ самага начала работаютъ такъ, какъ это указано на стр. 205 при описаніи испытаній плотныхъ жировъ.

с) Въ присутствіи глиноземныхъ, желѣзныхъ, марганцовыхъ, свинцовыхъ и др. мылъ или мылъ тяжелыхъ металловъ, при прибавкѣ алкогольной щелочи образуются и такія основныя мыла, которыя въ присутствіи воды не диссоціируютъ и не реагируютъ на фенолфталеинъ. Эти мыла опредѣляются по Гольде такимъ образомъ: берутъ взвѣшенное количество вещества (10—20 гр.) и растворяютъ въ 50 куб. см. бензола; отфильтровываютъ нерастворившееся, къ фильтрату прибавляютъ 30 куб. см. воды съ метиль-оранжемъ, нагрѣваютъ и титруютъ $\frac{1}{2}$ N раств. HCl оставшееся раствореннымъ въ бензолѣ количество мыла и опредѣляютъ приходящееся на него количество жирной кислоты. Переменная окраска наблюдается рѣзче, если послѣ разложенія наибольшаго количества мыла прибавить еще метиль-оранжа. Послѣ отдѣленія воднаго слоя, освобождаютъ масляный растворъ промывкой отъ минеральной кислоты, прибавляютъ нейтральнаго абсол. алкоголя и титруютъ $\frac{1}{10}$ N раств. натріевой щелочи съ прибавкой фенолфталеина до

появленія краснаго окрашиванія. Изъ разницы между израсходованнымъ теперь количествомъ куб. см. натріевой щелочи и употребленныхъ на титрованіе бывшаго въ растворѣ мыла, или что тоже на соотвѣтствующее ему количество жирной кислоты, имѣется возможность вычислить содержаніе свободной жирной кислоты.

Г. Продукты воздухомъ масла.

І. Общій обзоръ.

Если черезъ подогрѣтыя до 70—120° сурѣнное или хлопчатниковое масла продувать воздухъ, то при этомъ получаютъ очень густые продукты, похожіе по консистенціи на рициновое масло. Тѣмъ не менѣе эти продукты значительно отличаются отъ послѣдняго не только своей растворимостью въ бензинѣ и въ минеральныхъ смазочныхъ маслахъ, но также и своей растворимостью въ алкогольѣ. Эти продукты воздухомъ масла поступаютъ въ торговлю подъ названіями: „растворимое касторовое масло“ (Lösliches Ricinusöl), „продутое масло“ (geblasenes Öl), „сгущенное масло“ (verdicktes Öl) и т. д. Обыкновенно они смѣшиваются съ минеральными маслами и примѣняются для смазки (такъ назыв. морскія масла). Цвѣтъ этихъ маселъ тѣмъ свѣтлѣе, чѣмъ ниже была температура, при которой они продувались воздухомъ. Подъ вліяніемъ воздѣйствія кислорода воздуха одна часть ненасыщенныхъ кислотъ превращается въ оксикислоты низшаго молекулярнаго строенія; при этомъ въ значительной степени проявляется полимеризація и образованіе лактоновъ. Соотвѣтственно этому, кромѣ вязкости, увеличиваются также уд. вѣсъ, число Рейхерта-Мейсля, числа обмыливанія и ацетильное; увеличеніе это происходитъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ дольше продолжалась продувка масла и чѣмъ выше была при этомъ его температура. Наоборотъ, въ той же мѣрѣ понижается йодное число.

Общій обзоръ свойствъ различныхъ продутыхъ маселъ приведенъ въ таблицѣ 77. Для сравненія въ ней помѣщены также и свойства нормальныхъ сурѣннаго и хлопчатниковаго маселъ.

Таблица 77.

Свойства продуктыхъ и непродуктыхъ сурьпныхъ и хлопчатниковыхъ масель.

Родъ масла.	Уд. вѣсъ при 15°Ц.	J.-Z.	V.-Z.	R.-M.-Z.	Оксиислотъ раствор. въ нефт. эфирѣ прим. %
Чистыя сурьпныя масла.	0,913 до 0,917	94—106	170—179	0,3	—
Обыкновен. сгущенное сурьпное масло (исслѣдов. въ учрежденіи для испытанія матеріаловъ).	0,968 до 0,975	46,9—52,3	209,5 до 217,6	3,8—4,4	24—27,6
Обыкновен. сгущенное сурьпное масло (по Левковичу, Analysis und Laboratoriumsbuch).	0,967 до 0,977	47,2—65,3	197,7 до 267,5 (175,1)	до 8,8	20,74 до 24,95.
Чистыя хлопчатниковыя масла.	0,922 до 0,925	108—110	191—198	—	—
Обыкновен. торгов. сгущен. хлопчатниковыя масла (по Левковичу, Analysis und Laboratoriumsbuch).	0,972 до 0,979	56,4—65,7	213,7 до 224,6	—	26,5—29,4

II. Исслѣдованіе.

а) Различеніе продуктыхъ масель одно отъ другого. Продуктыя масла различаются другъ отъ друга гораздо труднѣе, чѣмъ не продукты, вслѣдствіе того, что ихъ константы колеблются въ очень большихъ предѣлахъ. Кромѣ того также и потому, какъ это видно изъ таблицы 77, эти константы могутъ быть и одинаковы: напр. у сурьпнаго и хлопчатниковаго масель. Къ этому надо присоединить и то, что на извѣстныя реакціи почти совсѣмъ нельзя положиться. Такъ, напр., хлопчатниковыя продукты масла не даютъ реакцій ни Halphen'a, ни Millian'a. Хотя реакція съ азотной кислотой и наступаетъ (кофейно-коричневая окраска), но она проявляется также и у продукта сурьпнаго масла. Для различенія двухъ наиболѣе часто примѣняемыхъ продуктыхъ или сгущенныхъ сурьпнаго и хлопчатниковаго масель служить:

1. Запахъ, который мало отличается отъ запаха непродутаго масла.

2. Консистенція жирныхъ кислотъ. Въ то время какъ кислоты продутаго сурѣпнаго масла, вслѣдствіе своего преобладающаго ненасыщеннаго характера (эруковая, олеиновая, рапиновая кислоты, съ незначительными количествами пальмитиновой, стеариновой и арахидиновой кислотъ) остаются жидкими и даютъ лишь незначительное количество твердыхъ отложений, выдѣленные изъ продутаго хлопчатниковаго масла кислоты, вслѣдствіе присутствія значительнаго количества насыщенныхъ кислотъ (пальмитиновой и стеариновой кислотъ), имѣютъ твердость сала (точка плавл. 54—59).

3. Отношеніе къ этиловому эфиру свинцовыхъ мылъ, получаемыхъ изъ жирныхъ кислотъ. Въ соотвѣтствіи съ тѣмъ различіемъ въ составѣ, которое указано въ предыдущемъ пунктѣ 2, свинцовыя мыла сурѣпнаго масла растворяются въ этиловомъ эфирѣ въ гораздо большей степени, чѣмъ таковыя же мыла хлопчатниковаго масла, значительная часть которыхъ остается не растворенной.

Прежде для различенія между сурѣпнымъ или хлопчатниковымъ маслами примѣняли предложенный Маркуссономъ способъ (*Chem. Revue*, 1905, 290), состоявшій въ томъ, что изъ общаго количества жирныхъ кислотъ приготавливали свинцовыя мыла и затѣмъ изъ свинцовыхъ мылъ, нерастворимыхъ въ эфирѣ, опять выдѣляли жирныя кислоты; у сурѣпнаго масла выходъ этихъ послѣднихъ былъ отъ 1,2—20,6%, а у хлопчатниковаго отъ 32,9—45,8%. Разница между этими обоими маслами выступала еще рѣзче тогда, когда изъ жирныхъ кислотъ, полученныхъ изъ нерастворимыхъ свинцовыхъ мылъ, изолировали кислоты, нерастворимыя въ нефтяномъ эфирѣ. Продутое сурѣпное давало 0—8,7%, а продутое хлопчатниковое 23,3—32,5%.

Присутствіе насыщенныхъ кислотъ въ свинцовыхъ мылахъ сурѣпнаго масла, нерастворимыхъ въ эфирѣ, объясняется по вышеназванному автору тѣмъ, что при вышеприведенномъ составѣ образуются смѣшанныя свинцовыя мыла, которыя содержатъ въ одной частицѣ кислоты растворимыя и нерастворимыя въ нефтяномъ эфирѣ и отчасти нерастворимыя и въ этиловомъ эфирѣ.

Новый способъ, предложенный Маркуссономъ (Chem. Revue 1809, 45 ff), проще стараго и имѣетъ еще и то преимущество, что можно рѣшить вопросъ о томъ имѣютъ ли дѣло съ сурѣпнымъ или хлопчатниковымъ маслами путемъ одного качественного изслѣдованія, не прибѣгая къ количественному.

Изъ изслѣдуемаго масла выдѣляютъ жирныя кислоты и раздѣляютъ ихъ на растворимыя и нерастворимыя въ нефтяномъ эфирѣ. Изъ кислотъ, растворимыхъ въ нефтяномъ эфирѣ, изготовляютъ свинцовыя мыла (см. стр. 311) и испытываютъ ихъ на растворимость въ этиловомъ эфирѣ. Въ присутствіи сурѣпнаго масла свинцовыя масла растворяются вполнѣ въ тепломъ эфирѣ (при охлажденіи выдѣляются лишь слѣды). Если же испытуемое масло было хлопчатниковое, то значительная доля (14—18% или болѣе) остается нерастворенной.

б) Смѣси минеральнаго и продутаго масель. Чтобы удостовѣриться, что въ смѣси жирнаго масла съ минеральнымъ имѣется продутое жирное масло, испытаніе производятъ такъ:

1. Опредѣляютъ растворимость выдѣленныхъ кислотъ въ нефтяномъ эфирѣ. Жирныя кислоты, выдѣленные изъ неизмѣненныхъ масель, за исключеніемъ кислотъ изъ легко распознаваемаго рициноваго масла, растворяются вполнѣ или почти вполнѣ въ нефтяномъ эфирѣ. Кислоты же, выдѣленные изъ сгущенныхъ масель, даютъ соотвѣтственно своему высокому содержанію оксикислотъ (см. табл. 78) болѣе или менѣе значительный осадокъ*), въ зависимости отъ температуры при которой производилась продувка испытуемаго масла и отъ ея продолжительности.

2. Опредѣляютъ число Рейхерта—Мейсля. Это число указываетъ летучія кислоты, которыя образовались при продувкѣ масель вслѣдствіе расщепленія при окисленіи. Относительно опредѣленія этихъ кислотъ въ смѣсяхъ минеральнаго и жирнаго масель см. стр. 355.

Извѣстно, что высокія числа Рейхерта—Мейсля, помимо продутыхъ масель, имѣютъ лишь немногія жиры, какъ напр. кокосовое масло, ядропальмовое и коровье масло, а также и нѣкоторыя ворвани, которыя врядъ ли когда либо встрѣчаются въ смазочныхъ маслахъ.

*) Подобныя же осадки получаютъ и при жирныхъ кислотахъ самопроизвольно окисляющихся высыхающихъ масель, какъ, напр., льняное и ворвань, но присутствіе этихъ масель въ большинствѣ случаевъ установить бываетъ не трудно.

Т а б л и
И з с л ѣ д о в а н і е д в у х ъ

Теку- щий №	fe. при		Уд. вѣсъ при 15°	Поднятіе въ U-трубкѣ.		fr. (Пен- скій).	зр.	Кис- лотное число.	Обмыли- ваемого жира около %о
	20°	50°		оц.	м. м.				
1.	28,2	5,7	0,9177	-3 -5 Масло прозр.	19 0	164	255	2,24	26
2.	49,0	7,6	0,9710	-15° -20° Масло прозр.	20 10	177	252	1,30	15

3. Въ отдѣльныхъ случаяхъ о присутствіи сгущеннаго жираго масла можно судить также и по степени вязкости смѣси маселъ, а также и по выдѣленному по Spitz'у и Нöpig'у чистому минеральному маслу. Непродутыя жирныя масла, за исключеніемъ рициноваго масла, имѣютъ вязкость по Энгле-ру не болѣе 15 до 20° (хлопчатниковое 9—10, суръпное 11—15, большей частью около 13). Такимъ образомъ, если напр. степень вязкости какой либо смѣси равна 30°, а выдѣленнаго изъ нея чистаго минеральнаго масла—равна 20°, то повышеніе вязкости на 10 единицъ можетъ быть обусловлено не нормальнымъ жирнымъ масломъ, а только жирнымъ продуктымъ масломъ. При этомъ предполагается, конечно, что въ смѣси не имѣется постороннихъ сгущающихъ средствъ въ родѣ мыла, желатины и т. п.

Количество продуктаго масла, содержащагося въ масляной смѣси, можетъ быть косвенно найдено путемъ опредѣленія минеральнаго масла по Spitz'у и Нöpig'у. Вычисленіе на основаніи числа обмыливанія не всегда возможно произвести съ достаточной точностью, такъ какъ константа колеблется въ большихъ предѣлахъ.

Въ вышеприведенной таблицѣ 78-й сопоставлены свойства двухъ смѣсей минеральнаго масла съ продуктымъ суръпнымъ масломъ.

ца 78.

морскихъ маселъ.

Минеральнаго масла около %	Свойства выдѣленныхъ жирныхъ кислотъ.				Свинцовыя соли жирныхъ кислотъ, растворимыхъ въ бензинѣ, въ холодномъ этиловомъ эфирѣ.	Составъ.
	J.-Z.	Частицн. вѣсь.	R.-M. Z.	Содержаніе окислительной кислоты въ нефтян. эфирѣ %.		
74	80,7	272,7	8,05	15,3	Вполнѣ растворимы.	Около $\frac{3}{4}$ бурожелтаго тяжелаго машиннаго масла и $\frac{1}{4}$ продутаго сурьиннаго масла.
85	75,9	272,4	5,04	15,6	т о ж е.	Около 85% бурожелтаго тяжелаго минеральнаго машиннаго масла и 15% продутаго сурьиннаго масла.

Способъ Н. С. Sherman'a и М. J. Falk'a вычисленія первоначальнаго іоднаго числа масла, сгущеннаго продувкой черезъ него воздуха, (Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, Mai), былъ провѣренъ Маркуссономъ на смѣсяхъ минеральныхъ маселъ съ продуктами маслами (такъ назыв. морскія масла). По Scherman'у и Falk'у слѣдуетъ къ найденному для продутаго масла іодному числу, которое понятно оказывается очень уменьшеннымъ сравнительно съ такимъ же числомъ первоначальнаго масла, на каждую 0,001 увеличенія уд. вѣса пробы (при 15,5° и отнесен. къ водѣ 15,5) прибавлять по 0,8. Если уд. вѣсъ первоначальной пробы неизвѣстенъ, то надо взять средній уд. вѣсъ того рода масла, съ которымъ имѣютъ дѣло.

При вышеупомянутыхъ смѣсяхъ минеральныхъ маселъ съ продуктами маслами способъ Scherman'a и Falk'a примѣняется слѣдующимъ образомъ:

Изъ іоднаго числа нерастворимыхъ въ водѣ жирныхъ кислотъ, выдѣленныхъ изъ данной смѣси, было вычислено іодное число продутаго масла, содержавшагося въ данной пробѣ, на томъ основаніи, что содержаніе нерастворимыхъ въ водѣ жирныхъ кислотъ въ продutomъ маслѣ равно примѣрно 90%. Такимъ образомъ надо найденное іодное число нерастворимыхъ въ водѣ жирныхъ кислотъ умножить на $\frac{9}{10}$, чтобы получить съ приближительной точностью іодное число даннаго жира.

Неизвѣстный удѣльный вѣсъ x находящагося въ смѣси продутаго масла вычисляется изъ извѣстнаго уд. вѣса a смѣси и уд. вѣса b выдѣленнаго изъ смѣси минеральнаго масла, а также изъ содержанія въ смѣси въ вѣсовыхъ процентахъ какъ минеральнаго масла c , такъ и продутаго масла d , слѣдующимъ образомъ:

$$\frac{100}{a} = \frac{c}{b} + \frac{d}{x}$$

откуда

$$x = \frac{d}{\frac{100}{a} - \frac{c}{b}}$$

Маркуссонъ нашель, что вычисленныя для морскихъ маселъ по способу Sherman'a и Falk'a iodныя числа оказываются на 8—10 единицъ меньше самаго низкаго iodнаго числа (96) для сурѣпнаго масла. Такъ какъ кромѣ того низшее iodное число для хлопчатниковаго масла (102) и высшее такое же число для сурѣпнаго масла (105) очень близки другъ къ другу, то нельзя придти къ опредѣленному выводу, когда вычисленное iodное число нѣсколько больше ста, въ особенности и тогда, когда имѣется смѣсь обоихъ маселъ. Въ виду этого можно сказать, что способъ Sherman'a и Falk'a годится лишь для подтвержденія пробы со свинцовыми мылами для морскихъ маселъ, или же только для подтвержденія того, что въ испытуемой смѣси отсутствуютъ другія масла.

Н. Дегра (Degras).

I. Технологическое.

Подъ словомъ „дегра“ (Degras или Mœllon) понимаютъ тѣ жиры, которые употребляются для жированія кожъ, дубленыхъ обыкновеннымъ способомъ или хромовыми солями. Эти жиры получались сперва съ замшевыхъ заводовъ какъ отбросы отъ той ворвани и рыбьяго жира, которые примѣнялись для дубленія кожъ. Кожы, лишенныя волосъ, и подвергнутыя бученію въ отварѣ изъ отрубей, пропитываются затѣмъ рыбьимъ жиромъ или китовой или ментадиновой ворванью, послѣ чего ихъ подвергаютъ въ теченіе 2—3 часовъ валянію и, наконецъ, ихъ

оставляют лежать на воздухѣ въ теченіе примѣрно такого же промежутка времени. Эта операція повторяется столько разъ, сколько необходимо для совершеннаго пропитыванія кожъ жиромъ и полнаго удаленія изъ нихъ воды. Воздѣйствіемъ воздуха ворвань отчасти окисляется. Чтобы достигнуть болѣе совершеннаго преобразованія кожи подвергаютъ дальнѣйшему броженію. Если процессъ окисленія продолжается слишкомъ долгое время (методъ германскій и англійскій), то изъ кожъ нельзя больше получить масло или жиръ путемъ прессованія. Для полученія дегра кожи обмываются растворами щелочей. При этомъ получается эмульсія, изъ которой сѣрная кислота выдѣляетъ жировую массу, такъ назыв. въ торговлѣ дегра сыромятной кожи, которая содержитъ въ себѣ всегда еще значительныя количества воды, мыль и загрязненій, въ родѣ частицъ кожи и т. п.

По французскому способу кожи, пропитанныя ворванью, подвергаются не такъ долго валянію, лежанію на воздухѣ и броженію, какъ при вышеописанномъ способѣ. Вслѣдствіе этого можно, послѣ погруженія кожъ въ тепловатую воду, путемъ прессованія получить изъ нихъ еще большія количества масла. Такимъ образомъ полученный „moëllon“ содержитъ менѣе золы и частичекъ кожи, а также и воды, чѣмъ вышеупомянутый „дегра“ сыромятной кожи.

Оба эти вида дегра образуютъ однородную эмульсію изъ масла и воды. Вещество, образующее эмульсію, такъ называемый „деграобразователь“ (Degrasbildner) или „деграгенъ“, представляетъ смолообразную, бурюю кислоту, растворимую въ алкогольѣ и эфирѣ, но нерастворимую въ нефтяномъ эфирѣ. Fahgion показалъ, что деграгенъ есть смѣсь окисленныхъ кислотъ и ихъ ангидридовъ. По Jeap'у точка плавленія этихъ кислотъ колеблется между 65—67°.

Измѣненія, которымъ подвергаются ворвани при образованіи дегра, состоятъ въ повышеніи уд. вѣса (первоначальныя ворвани 0,916—0,938, обезвоженный дегра 0,921—0,984), въ увеличеніи количества деграгена, т. е. въ увеличеніи содержанія нерастворимыхъ въ нефтяномъ эфирѣ оксикислотъ (первоначальныя ворвани 0,9—3,4%, окисленные ворвани 1,7—19,4%), въ повышеніи кислотнаго числа напр. до 28 и въ пониженіи юднаго числа. Такимъ образомъ измѣненія соотвѣтствуютъ качественно такимъ же измѣненіямъ, которымъ подверглись продукты масла (см. стр. 440). Соотвѣтственно этому въ настоящее

время дегра изготовляются искусственно, продувая воздух через подогрѣтую ворвань; искусственное дегра вытѣсняетъ все болѣе естественное.

По Wallenstein'у специальное воздѣйствіе дегра и моëллон при жированіи кожъ состоитъ въ томъ, что эти жировыя вещества проникаютъ въ полусырыя кожи безъ особеннаго затрудненія и въ большомъ количествѣ. Кромѣ того полусырое состояніе кожъ способствуетъ тому, что жировыя вещества распределяются при этомъ очень равномерно въ порахъ кожъ.

Помимо этого дегра и моëллон обуславливаютъ повидимому извѣстную полную обработанность кожи. Оба эти вещества являются лучшими консервирующими средствами для мягкой кожи и кромѣ того устраняютъ тѣ ошибки жированія кожъ, которыя легко появляются при простомъ жированіи кожъ ворванью и саломъ. Наконецъ они предохраняютъ кожу отъ высыханія, появленія пятенъ и плѣсени и т. п.

II. Испытаніе.

По мнѣнію Wallenstein'a хороший торговый дегра долженъ содержать болѣе 5⁰/₀ деграгена и не больше 20⁰/₀ воды, хороший моëллон болѣе 10⁰/₀ деграгена и тоже никакъ не больше 20⁰/₀ воды. При испытаніи надо имѣть въ виду, что по указанію Procter'a, чистый моëллон никогда не продается, а всегда бываетъ смѣшанъ съ саломъ и необработанными маслами. Вслѣдствіе этого, эти прибавочныя вещества, если они находятся въ небольшомъ количествѣ, не могутъ быть разсматриваемы какъ поддѣлка.

Наоборотъ, въ торговлѣ встрѣчаются многочисленныя искусственные дегра, т. е. болѣе или менѣе искусно приготовленныя смѣси необработанныхъ ворваней, съ ворванями, окисленными воздѣйствіемъ воздуха при возвышенной температурѣ, съ саломъ, смолой, олеиновой кислотой, шерстянымъ жиромъ, минеральнымъ масломъ и т. д.

а) Содержаніе воды: опредѣляется по стр. 15. При опредѣленіи воды изъ потери вѣса при подогрѣвѣ до 105—110⁰ могутъ происходить иногда весьма значительныя ошибки вслѣдствіе окисленія, а также и улетучиванія отдѣльныхъ составныхъ частей. Содержаніе воды въ моëллон'ѣ колеблется отъ 15 до 25⁰/₀, а въ дегра сыромятной кожи оно бываетъ отъ

20 до 40%. Искусственный дегра по Allen'у (Chem. Revue 1906, 25) содержитъ отъ 10—12% воды.

б) Содержаніе жира. Оно опредѣляется выщелачиваніемъ пробы нефтянымъ эфиромъ, отгонкой растворителя отъ фильтра, освобожденнаго отъ воды и нерастворимыхъ веществъ, высушиваніемъ и взвѣшиваніемъ остатка.

в) На необмыливаемые вещества испытаніе производится въ жировой массѣ, полученной по пункту б) по стр. 167. Если количество необмыливаемыхъ веществъ превосходить 2%, то можно предположить подмѣсъ постороннихъ необмыливаемыхъ веществъ. Различеніе этихъ веществъ производится по стр. 169 и слѣд.

г) Смолообразное вещество (деграгенъ) опредѣляется по стр. 378 (способъ Fahrion). Деграгенъ отличается отъ канифоли болѣе низкой точкой плавленія и нерастворимостью въ нефтяномъ эфирѣ, кромѣ того еще тѣмъ, что онъ даетъ реакцію Моравскаго.

е) Посторонніе жиры въ родѣ шерстяного жира, олеиновой кислоты, сала и т. п. могутъ присутствовать въ томъ случаѣ, когда уд. вѣсъ жировой массы, полученной по пункту б), меньше 0,92, такъ какъ жировая масса естественнаго дегра имѣетъ уд. вѣсъ 0,945—0,955.

Кромѣ того въ присутствіи большихъ количествъ сала повышается точка плавленія жирныхъ кислотъ (жирныя кислоты изъ сала плавятся выше 40°, а жирныя кислоты изъ чистаго дегра при 18—30°).

Шерстяной жиръ характеризуется высшими алкоголями по стр. 390, а присутствіе канифоли доказывается по стр. 150.

д) Зола опредѣляется сжиганіемъ пробы съ фитилемъ изъ фильтровальной бумаги (стр. 164). Въ moëllon'ѣ золы содержится всего только нѣсколько сотыхъ процента, а въ дегра золы бываетъ до 3%. Тѣ сорта дегра, которые содержатъ окись желѣза, придаютъ кожѣ сѣрую окраску, въ виду чего надо всегда испытывать на присутствіе желѣза. По Maschke и Wallenstein'у хорошій дегра не долженъ содержать желѣза больше 0,05%.

Ж. Линолеумъ.

I. Приготовление.

Линолеумъ есть эластичная масса, укрѣпленная путемъ сильнаго прессованія на джутовой ткани. Эта масса изготовляется изъ смѣси сильно окисленнаго твердаго льнянаго масла съ молотой пробковой массой, сосновой смолой, копаломъ каури и т. п. Окисленіе льнянаго масла достигается продуваніемъ черезъ нагрѣтое масло воздуха; кипяченіе масла съ азотной кислотой приводитъ повидимому къ той же цѣли.

II. Химическое испытаніе.

Содержаніе золы линолеума указываетъ на большія прибавки неорганической наполняющей массы; части, растворимыя въ эфирѣ, указываютъ на присутствіе не вполне окисленнаго льнянаго масла; достаточно окисленное „твердое“ льняное масло почти совершенно нерастворимо въ этиловомъ эфирѣ.

Для испытанія на изнашиваемость изслѣдуютъ дѣйствіе воды, слабыхъ кислотъ, щелочей, мыльныхъ растворовъ и маселъ въ родѣ керосина, скипидара и т. п.

По Pinette (Chem. Ztg. 1892, 281) три массы линолеума, освобожденныя отъ джутовыхъ волоконъ и лаковой покрывки, имѣли слѣдующій составъ:

Содержаніе влаги	3,0—3,4 ⁰ / ₀
Часть, растворимая въ эфирѣ	10,6—19,58 „
Органич. вещества, нераствор. въ эфирѣ (пробка, окисл. льнян. масло и т. п.	54,16—73,63 „
Кремневая кислота	3,99—4,3 „
Известь и щелочи	2,04—9,07 „
Окись желѣза	1,79—8,86 „
Глиноземъ	0,6—4,94 „

III. Механическое испытаніе.

Химическое испытаніе линолеума еще мало разработано; важнѣе его является механическое испытаніе на гибкость, сопротивленіе разрыву, растяжимость и водонепроницаемость (Burchartz, Mitteilungen 1899, 285).

Для сужденія о достоинствахъ или недостаткахъ линолеума еще не выработано никакихъ нормъ.

К. Иодированные жиры.

Иодированные жиры изготовляются по способамъ, патентованнымъ фирмами Е. Меркъ въ Дармштадѣ и Акціонернымъ обществомъ для производства анилина въ Берлинѣ. Они фабрикуются обработкой полувысыхающихъ маселъ такими количествами хлористаго іода, іодистаго водорода и т. п., которыя недостаточны для полного насыщенія. Они находятъ примѣненіе какъ замѣна рыбьяго жира, котораго терапевтическое дѣйствіе приписывается небольшому содержанию въ немъ іода; примѣняются при люесѣ, астмѣ, золотухѣ и т. п.

Понятно, что испытаніе этихъ жировъ должно быть прежде всего физиологическимъ. Химическое испытаніе должно касаться опредѣленія содержанія галоида (стр. 181) и самопроизвольнаго отщепленія свободнаго іода. Цѣнность жира повышается съ увеличеніемъ содержанія въ немъ іода и выдѣленіемъ и поглощеніемъ іода человѣческимъ организмомъ.

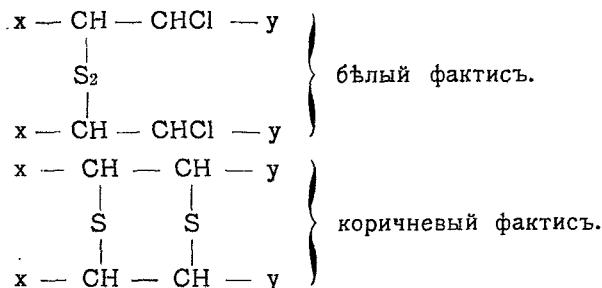
Опредѣленіе содержанія хлора возлѣ іода производится по извѣстнымъ способамъ, напр. пропусканіемъ хлора надъ взвѣшенной смѣсью хлористаго и іодистаго серебра и взвѣшиваніемъ образовавшагося такимъ образомъ хлористаго серебра.

Л. Фактисъ (Faktis).

І. Приготовленіе и свойства.

Подъ названіемъ „фактисъ“ понимаютъ суррогаты каучука, которые изготовляются изъ жирныхъ маселъ, въ особенности изъ льняного, сурѣпнаго, хлопчатниковаго и рициноваго маселъ, нагрѣваніемъ этихъ маселъ съ сѣрой (коричневые фактисъ) или же воздѣйствіемъ на нихъ хлористой сѣры (бѣлые фактисъ). Бѣлые фактисъ представляютъ слабо желтую, неровную, эластичную, твердую массу съ нѣсколько маслянистымъ запахомъ; коричневые фактисъ имѣютъ темнокоричневый цвѣтъ, похожи на каучукъ, но растираются легче, чѣмъ этотъ послѣдній.

Образование бѣлаго фактисъ происходитъ съ присоединеніемъ хлористой сѣры, а коричневаго съ присоединеніемъ просто сѣры. Структуру присоединяющихся продуктовъ представляютъ себѣ слѣдующимъ образомъ (Henriques. *Angew. Chem.* 1895, 691):



Бѣлый фактисъ содержитъ отъ 6—8% сѣры и эквивалентное количество хлора, коричневый содержитъ отъ 15—18% сѣры, а иногда только 4—6%.

Оба вида фактисъ вполне обмыливаются и при этомъ образуютъ жирныя кислоты, соединенныя съ сѣрой. При обмыливаніи бѣлаго фактисъ хлоръ отщепляется въ видѣ хлористаго водорода съ образованіемъ новой двойной связи.

II. Испѣдованіе.

Многіе встрѣчающіеся въ торговлѣ фактисъ содержатъ, помимо сѣры и продуктовъ присоединенія хлористой сѣры, еще и неорганическія составныя части, минеральныя масла и въ большинствѣ случаевъ жирныя масла, не обработанныя сѣрой. По Frank'у и Marckwald'у (Lunge-Böckmann 1905, Band III) хорошіе фактисъ содержатъ не больше 3% зола, не больше 1% свободной сѣры и не выше 5% минеральнаго масла. Внѣшній видъ долженъ быть неровный и не долженъ мазаться (жирнымъ на ощупь). Испѣдованіе производится подобно, какъ при каучукѣ. По Allen'у хорошіе фактисъ, помимо минеральнаго масла, содержатъ часто еще и парафинъ.

Въ аппаратѣ Soxhlet опредѣляютъ вытяжкой ацетономъ содержаніе свободной сѣры, жирнаго и минеральнаго маселъ. Собственно фактисъ въ главныхъ своихъ составныхъ частяхъ въ ацетонѣ нерастворимы. Въ вытяжкѣ жирное и минеральное масла опредѣляются количественно по стр. 167, содержаніе сѣры можетъ быть опредѣлено по Carius'у.

Въ части, нерастворимой въ ацетонѣ, опредѣляютъ сѣру по Henriques'у. При этомъ 1 гр. вещества обливаютъ 15—20 куб. см. азотной кислоты уд. в. 1,4; послѣ стоянія массы въ теченіе нѣкотораго времени при комнатной температурѣ, ставятъ ее сперва на холодную водяную баню и затѣмъ начинаютъ ее постепенно подогревать до наступленія реакціи. По окон-

чаніи реакціи удаляютъ азотную кислоту и остатокъ сплавляютъ со смѣсью соды съ селитрой (5 : 3) при совершенно постепенномъ повышеніи температуры. Дальнѣйшая обработка сплава совершается обычнымъ путемъ.

Если въ присутствіи сѣры надо опредѣлить еще и хлоръ, то при разложеніи азотной кислотой прибавляютъ немного азотносеребряной соли, черезъ что задерживается освобождающаяся соляная кислота.

Опредѣленія золы производится извѣстнымъ способомъ осторожнымъ прямымъ сжиганіемъ.

Дополненія.

Минеральныя масла.

Реакція Настюкова (Журн. Русск. Физ. Хим. О-ва, 1904, 3, 1881, тамъ же 1903, 35, 824). Берутъ 30 куб. см. сырой нефти или нефтяного дистиллата и приливаютъ равный объемъ сѣрной кислоты, а затѣмъ при охлажденіи прибавляютъ къ этой смѣси 30 куб. см. 40 проц. раствора формалина и взбалтываютъ. При этомъ получаютъ объемистый осадокъ, который, послѣ нейтрализаціи амміакомъ, промывается бензиномъ и водой и затѣмъ высушивается и взвѣшивается.

Число граммовъ продуктовъ конденсаціи, полученное изъ 30 куб. см. нефти или дистиллата, перечисляется на 100 куб. см. и даетъ мѣру содержанія ненасыщенныхъ циклическихъ углеводородовъ. Это число называется „формолитовымъ“.

Формолитовое число	Сураханской нефти	=	2,5
„	„ Балаханской „	=	21,3
„	„ Биби-Эйбатской „	=	28,3
„	„ Бинагадинской „	=	63,3

(ср. В. Ф. Герръ, Petroleum IV, 1397).

Смѣси жирнаго масла съ минеральнымъ.

Опредѣленіе частичнаго вѣса и іоднаго числа жирныхъ кислотъ, выдѣленныхъ изъ жирныхъ маселъ.

(Къ стр. 169 и 443).

Продукты жирныя масла, подобно нѣкоторымъ другимъ жирамъ, богатымъ летучими кислотами, содержатъ въ себѣ растворимыя въ водѣ жирныя кислоты, насыщеннаго характера, которыя при ихъ выдѣленіи изъ щелочныхъ мылъ повидимому

легко растворяются въ водѣ. Если для опредѣленія частичнаго вѣса или іоднаго числа хотятъ употребить всю совокупность жирныхъ кислотъ, получающихся при разложеніи мыльнаго раствора, то надо сгущенное мыльное тѣсто при умѣренномъ нагрѣвѣ разложить непосредственно соляной кислотой безъ значительнаго прибавленія воды, а затѣмъ промывать эфирный растворъ жирныхъ кислотъ небольшимъ количествомъ воды для удаленія минеральной кислоты, пока не исчезнетъ реакція на хлоръ. Для іодныхъ чиселъ выдѣленныхъ жирныхъ кислотъ получаются меньшія величины въ томъ случаѣ, когда для промывки берутъ не воду, а насыщенный растворъ глауберовой соли, такъ какъ этотъ растворъ уменьшаетъ степень растворимости летучихъ кислотъ въ водѣ.

Если хотятъ опредѣлить іодное число и т. п. кислотъ, нерастворимыхъ въ водѣ, то обрабатываютъ мыльное тѣсто сперва большимъ количествомъ воды, а затѣмъ уже разлагаютъ соляной кислотой.

Такимъ образомъ напр. іодное число продутаго сурѣпнаго масла, при обработкѣ мыльнаго тѣста большимъ количествомъ воды и промывкѣ выдѣленныхъ кислотъ водою, было опредѣлено въ 60,9, а при обработкѣ мыльнаго тѣста разбавленной соляной кислотой и промывкѣ водой было найдено равнымъ 57,4 и, наконецъ, при обработкѣ разбавленной соляной кислотой и промывкѣ концентрированнымъ растворомъ глауберовой соли оказалось равнымъ 56,2.

Исправление показаний термометровъ,

зависящее отъ пониженія температуры выдающихся частей
ртутнаго столба.

На основаніи прямыхъ опытовъ. Rimbach, Zeitschr. f. Instrumentenkunde
10, S. 153, 1890.

Величины поправокъ, приведенныя въ таблицѣ, относятся къ инструментамъ, изготовленнымъ изъ Іенскаго или Weber-Friedrich'a стекла. Въ таблицѣ n —обозначаетъ длину выдающейся части ртутнаго столба, выраженную въ градусахъ термометра, $t-t'$ —обозначаетъ разность между наблюденной температурой t и температурой t' вѣшняго воздуха $^{\circ}$.

Послѣдняя температура опредѣляется по вспомогательному инструменту, защищенному отъ лучеиспусканія источника теплоты; шарикъ этого термометра долженъ находиться на половинѣ длины выдающагося столба ртути и въ горизонтальномъ направленіи быть на разстояніи 1 дециметра отъ главнаго термометра.

Величины поправокъ, приведенныя въ таблицѣ, слѣдуетъ прибавлять къ показаніямъ главнаго термометра.

Т а б л и ц а 79.

Термометры съ дѣлениями на внутренней шкалѣ ($0-360^{\circ}$) (Einschlussthermometer).
Длина градуса 0,9—1,1 мм.

$t-t'$ =	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	$=t-t'$
$n=10$	0	0	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	10
20	0,1	0,1	0,15	0,2	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,5	0,55	20
30	0,25	0,3	0,3	0,35	0,4	0,4	0,45	0,5	0,5	0,55	0,6	0,65	0,75	0,8	0,8	0,85	30
40	0,3	0,35	0,4	0,5	0,55	0,6	0,65	0,65	0,7	0,75	0,85	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	40
50	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	50
60	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	60
70	0,65	0,75	0,85	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,2	70
80	0,75	0,85	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,3	2,4	2,5	80
90	0,85	1,0	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	1,9	2,1	2,2	2,4	2,6	2,7	2,9	90
100	1,0	1,1	1,3	1,5	1,6	1,8	2,0	2,0	2,1	2,2	2,4	2,5	2,7	2,9	3,1	3,2	100
110				1,7	1,9	2,0	2,2	2,3	2,3	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	110
120				1,9	2,1	2,3	2,4	2,5	2,5	2,7	2,9	3,1	3,4	3,6	3,8	4,0	120
130					2,1	2,3	2,7	2,7	2,8	2,9	3,2	3,4	3,7	3,9	4,1	4,3	130
140					2,3	2,5	2,9	3,0	3,0	3,2	3,5	3,7	4,0	4,2	4,5	4,7	140
150					2,5	2,7	2,9	3,2	3,3	3,5	3,8	4,1	4,3	4,6	4,8	5,1	150
160								3,2	3,3	3,6	3,8	4,1	4,3	4,6	4,9	5,2	160
170								3,3	3,6	3,8	4,1	4,3	4,6	5,0	5,3	5,5	170
180									3,8	4,1	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,9	180
190									4,1	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,9	6,2	190
200												5,3	5,7	6,0	6,3	6,6	200
210													5,7	6,0	6,3	6,7	210
220														6,3	6,7	7,0	220
														6,6	7,0	7,4	
															7,4	7,8	

Поправки термометра,

зависяція отъ пониженія температуры выдающейся части ртутнаго столба.

Термометры съ дѣлениями снаружн (0—360°) (Stabthermometer). Длина градуса 1—1,6 мм.

$t-t^0=$	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	$=t-t^0$
$n=10$	0	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,15	0,2	0,2	0,2	0,25	0,3	0,35	0,35	0,4	10= n
20	0,15	0,15	0,2	0,2	0,25	0,3	0,3	0,4	0,45	0,45	0,5	0,55	0,55	0,6	0,65	0,65	20
30	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	0,95	30
40	0,35	0,4	0,5	0,55	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9	0,95	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	40
50	0,45	0,55	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	50
60	0,55	0,65	0,75	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8	1,9	60
70	0,7	0,8	0,9	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	1,9	2,0	2,1	2,2	70
80	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	80
90	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	90
100	1,0	1,2	1,3	1,6	1,8	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	100
110				1,8	2,0	2,2	2,3	2,4	2,5	2,7	2,8	3,0	3,1	3,3	3,4	3,6	110
120				2,0	2,2	2,4	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,3	3,4	3,6	3,7	3,9	120
130					2,4	2,7	2,8	2,9	3,0	3,2	3,4	3,6	3,7	3,9	4,1	4,3	130
140					2,7	2,9	3,1	3,2	3,3	3,5	3,7	3,9	4,0	4,2	4,4	4,6	140
150									3,5	3,7	4,0	4,1	4,3	4,6	4,8	5,0	150
160									3,7	4,0	4,2	4,5	4,7	4,9	5,1	5,4	160
170									4,0	4,3	4,5	4,8	5,0	5,2	5,5	5,8	170
180									4,3	4,5	4,8	5,1	5,3	5,6	5,9	6,1	180
200												5,4	5,6	5,9	6,2	6,5	190
210												5,7	6,0	6,3	6,6	6,9	200
220													6,3	6,7	7,0	7,3	210
													6,7	7,0	7,4	7,7	220

Такъ называемый нормальный термометръ (съ дѣлениями снаружн и внутри) 0—100°,
съ дѣлениями въ $\frac{1}{10}^\circ$. Длина градуса около 4 мм.

$t-t^0=$	80	85	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	$=t-t^0$
$n=10$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	10= n
20	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	20
30	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,35	0,35	0,35	30
40	0,3	0,2	0,3	0,35	0,35	0,35	0,4	0,4	0,5	0,45	0,5	0,5	40
50	0,35	0,3	0,4	0,4	0,45	0,45	0,5	0,5	0,5	0,55	0,6	0,65	50
60	0,45	0,5	0,5	0,55	0,55	0,55	0,6	0,65	0,5	0,7	0,75	0,8	60
70							0,65	0,7	0,7	0,5	0,8	0,85	70
80							0,75	0,8	0,85	0,95	1,0	1,1	80
90								0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	90
100									1,1	1,2	1,3	1,3	100

Перечень предметовъ.

(Цифры означаютъ страницы).

- Аббе—рефрактометръ 330.
 Абея—аппар. для опред. вешышки керосина 50.
 Абетиновая кислота 150.
 Абрикосовое масло 368.
 Автоклавъ 161.
 Автомобильн. бензинъ 29.
 „ масла 193.
 Адипиновая кислота 4.
 Азеланиновая „ 303.
 Азелиновая „ 377.
 Азота опред. въ смазочн. масл. 182.
 Акролеинъ 386.
 Алапуринъ 390.
 Ализариновое масло 417.
 Alkaliblan 6 b. 232, 350.
 Алкоголи высшеіе 169. 338. 345.
 Алкоголи, выдѣленіе ^{ис} 347.
 „ выдѣленіе изъ смѣси жирн. масла съ мивер. 348.
 Алкоголи необмылив., выдѣл. изъ шерстян. жира 391.
 Алкогольныя свѣчи 284.
 Алкоголизъ 310.
 Аминовыя кислоты 8.
 Амиды кислотъ 285.
 Амміачное мыло 164. 212.
 „ въ смолахъ 439.
 Ammonium sulfoichthyolicum 287.
 Амидо-ацетатная лампа 62. 64.
 Анализъ воды, получ. при сухой перегонкѣ торфа 290.
 Анамскій пчелиный воскъ 394.
 Анилиновая баля 109.
 Антрахинонъ 236.
 Аппаратъ Абея 50.
 „ Вернеке (Wernicke) 69.
 Аппаратъ Гольде 129.
 „ Жукова 282.
 „ Маркуссона 134. 135.
 Аппаратъ для опредѣленія вешышки машин. и цилиндр. маселъ 136.
 Аппаратъ Маскеу 407.
 „ Пенскаго - Мартенса 131. 132.
 Аппаратъ Уббелоде 46.
 „ Финкенера 412.
 Арахидное масло 297.
 „ кислота 300.
 „ „ выдѣленіе 339.
 Ареометры 30. 90. 91.
 Асфальтъ 3.
 „ нераств. въ спирто-эфирѣ 24. 26.
 Асфальтъ нераствор. въ бензинѣ 24. 25.
 — образование 23. 24.
 — содержаніе 22.
 — растворенный 179.
 — твердый 25.
 Асфальтъ мягкій, нераств. въ спиртѣ-эфирѣ и въ амил. спиртѣ 26.
 — суспендированный 25. 178.
 — и смолы 148.
 — естественный 245.
 — содерж. въ немъ сыры 250. 251. 280.
 — отличіе натур. асфальта отъ нефт. пека 248.
 Ацетиновый способъ опредѣленія глицерина 400.
 Ацетильное число 363.
 — по Бенедикъ-Ульцеру 364.
 — по Левковичу и Неллирику 365.
 — истинное 365.
 Ацетильная кислотность 364.
 Ацет. число обмыливанія 364.
 Барометра стояніе, принятіе во вниманіе при перегонкахъ 31.
 — принятіе во вниманіе при опред. вешышки керосина 52. 53.
 Баряне сало 374.
 Бензинъ 1. 2. 28.
 — сырой 28.
 — запахъ, цвѣтъ 29.
 — для дорог. автомобилей 29.

- Бензинъ автомобильный 29.
 — индiйскiй 29.
 — для экстракцiй 30.
 — для лаковъ 30.
 — удѣльный вѣсъ 30.
 — испаренiе 31.
 — дробная перегонка 31.
 — вспышка 32.
 — опасность взрыва 33.
 — температура воспламененiя 33.
 — содерж. въ немъ ароматическихъ углеводородовъ 34.
 — калорим. эффектъ 35.
 — нормальный 36.
 — растворимый въ азотной кислотѣ отчасти 431.
 — доказат. содерж. въ немъ терпент. и смолян. маселъ 433.
 Бензолъ сырой 263—265.
 — его присутствiе въ терпентин. маслѣ 427. 428.
 Беттендорфа реактивъ 342. 433.
 Бехеновая кислота 300.
 — масло 300.
 Биберъ (Biebersches) реактивъ 363. 373.
 Битуминозная порода 253.
 Биодиты 7.
 Богхэдъ уголь 286.
 Бодуэна (Baudouin'a) реакцiя 340.
 Болега (Bolegsche) масло 210. 214.
 Брассидиновая кислота 301.
 Бромное число 429.
 Бромъ, присоединенiе его терпентинномъ 428.
 Бромирование по Hehrner'у и Mitschell'ю 317.
 — по Farnsteiner'у 318.
 Буковаго дерева масло изъ дегтя 173.
 Буковое масло 370.
 Бурый уголь—переработка 270.
 Бураго угля—деготь 271.
 — — сырой деготь—свойства 272.
 — — деготь—переработка 273.
 — пекъ изъ него 236.
 Буроугольный деготь—масло изъ него 173.
 Буйволинное масло 374.
 Бутиринъ 353.
 Бычачий жиръ 353. 374.
 Бѣлокъ 8. 9.
 Бюрклуца эфирная проба 369.
 Вагонная и гребенная мази 207.
 Вазелинъ, суспендированный 179.
 — брикеты 202.
 — опредѣленiе 217.
 — искусственный 218.
 — свойства и испытанiе 218.
 — отличiе естеств. отъ искусств. 219. 220. 221.
 — отличiе отъ другихъ вѣщ. 222. 223.
 — руководство для отличiя 223. 225.
 Вазелин. масло, раствор. въ водѣ 86.
 Валеринъ 353.
 Валериановая кислота 377.
 Валиковья мази 201. 202.
 Валлера опредѣл. iоднаго числа 360.
 Варрентрала способъ опредѣл. тверд. кислотъ отъ жидкихъ 311.
 Веретенное масло 190.
 Вещества, раствор. въ водѣ 177.
 — устраниющ. флуоресц. 86. 176.
 Взрыва опасность 33.
 Взрывъ газов. смѣсей 33.
 — — — ихъ границы 34.
 — нагара въ цилиндр. 196.
 Вискозиметръ Энглера для керосина 46,
 — калиброванiе его водой 46. 47.
 — опред. вязк. керосина 48.
 — для опред. вязк. смаз. масла 100. 101.
 — испытанiе и опредѣл. врем. истеч. воды (водяное число) 102. 103.
 — опредѣл. врем. истеч. маселъ 104. 106.
 — по Мартенсу 106. 107. 108.
 — по Уббелюде для очень высокихъ температуръ 108. 109.
 — Ламанскаго 109. 110.
 — Редвуда 111.
 Внутреннее тренiе 111. 112.
 Внѣшнiе признаки керосина 39.
 — — смазочнаго масла 87.
 — — консист. жира 202.
 Водородное число 318.
 Водоросли 10.
 Воды содержанiе въ нефти 15.
 — опред. въ маслѣ 410.
 — содержанiе въ маслѣ 161. 163.
 Водян. паровъ упругость 162.
 Водяного газа деготь 260.
 Water White 39.
 Ворованъ китовая 376.
 — морской свиньи 376.
 — дельфина 376.
 — менгадиновая 376.
 — кашалота 380.
 — дѣглинга 386.
 — тюленья 376.

- Воскъ земляной 254. 258.
 — монтажъ 254.
 Воски, составъ твер. и жидкихъ 380. 386.
 — постоянныя жидкихъ 386. 387.
 — особен. свойства жидкихъ 387. 388.
 — — растит. тверд. 388.
 — — животн. тверд. 389.
 — пчелиный 380. 389. 393.
 — китайскій (изъ насѣком.) 389.
 — льняной 388.
 Воспламенение смаз. масель 128. 129. 138.
 Впитываніе жировъ 306.
 Вращеніе плоск. поляриз. 139.
 — удѣльное 143.
 Вспышка сырой нефти 22.
 — бензина 32. 33.
 — алкоголя 33.
 — бензола 33.
 — спирта 33.
 — цилиндра 33.
 — путцойля 67. 68.
 — керосина 49. 50. 51.
 — газоваго масла 71.
 — трансформ. масла 74.
 — выключат. масла 76.
 — топочнаго масла 77.
 — моторнаго масла 77.
 — смаз. масла 131. 134. 136. 138.
 — — разнаго 186—192.
 — смаз. масла, ап. Пенскаго-Мартенса 131. 132.
 — смаз. мас. ап. Маркусона 134. 135.
 — аппар. для машиннаго и цилиндров. масель 136. 137.
 — разница между аппар. Пенскаго - Мартенса и откр. тиглемъ 138.
 Вязкость 45.
 — бензина 48.
 — керосина 48.
 — трансф. масла 74.
 Вязкость выключ. масла 76.
 — топочнаго масла 77.
 — смазочн. масель 100—118.
 — опред. времени истеч. воды 103.
 — — масла 104.
 — — сокращен. 105.
 — измѣненіе 106.
 — опред. при высок. темп. 108.
 — разныхъ смаз. масель 186. 192.
 — удѣльная 111. 112. 115.
 Вѣсы Мора 94.
 Высыхающіе жиры, процессъ 305.
 — растит. масла 373.
 — олифы 421.
 — лаки 425.
 Газовыя масла изъ нефти 2. 68.
 — условия ихъ поставки 71.
 Газовый пробн. аппаратъ Вернеке 69. 70.
 Газолинъ 29.
 Газолиновый газъ 29.
 Газопродуктивность 69 277.
 Галле спос. опред. отверд. параф. 281.
 Галипольское масло 366.
 Галиц. спос. опред. отверд. параф. 382.
 Гаульмугровая кислота 302.
 Гальфена (Halphen) реакція 342.
 Генера (Hehner) число 356.
 Гептадециловая кислота 295.
 Герцфельда реакція 432.
 Гефнера свѣча 62. 64.
 Гидролизъ 310.
 Гипогеевая кислота 315. 316.
 Глиноземное мыло въ смазочн. масл. 164.
 — — въ лакахъ 439.
 Глицеринъ, опредѣленіе 206. 399.
 — смазка 85.
 — сложн. эфиры 291.
 Глицериды 294—299.
 — полученіе чистыми 321. 322.
 Глутаровая кислота 4.
 Говижье сало 404.
 Горный деготь 245.
 Горѣнія проба 60.
 Горѣлка „Реформа“ 63. 64.
 Горчичное масло 296.
 Графитъ 86. 202.
 — штифты 86.
 Границы кипѣнія 55.
 Гудронъ 3. 226. 258.
 Good Merchautable 44.
 Гурьюновое масло 372.
 Давленіе водн. пара 161.
 Даммара масло 436.
 Датуровая кислота 320.
 Дегра (Degras) 446.
 Деграгенъ (образов. дегра) 417.
 Дегра сыромятн. кожи 448.
 Деготь нефт. 226. 259. 270.
 — буков. дерева 173.
 — древесный 234.
 — водяного газа 262.
 — буроугольный 270. 275.
 — каменноугольный 261-263.
 — сланицевый 286.
 Деятельное число 155.
 Дезинфекціонныя масла 266.
 Дельфиновая ворвань 376.
 Дерна—асфальтъ 247.
 Дециленъ 5.
 Диглицериды 295. 299. 307.
 Дика—жиръ 368.
 Дилатометръ 95.
 Динальмитостеаринъ 299.

- Диоксистеариновая кислота 302. 316.
 Дистиллатный олеинъ 398. 403.
 — стеаринъ 398.
 Диазобензолъ, реакція 172. 236.
 Диатомея 7. 10.
 Діарудинъ 295. 307.
 Доброкач. неперераб. жировъ 399.
 Доглянга ворвань 386. 387.
 Дробная перегонка см. перегонка.
 Дробное осаждение по Гейн-тцу 320.
 Древесный цементъ 268.
 Древесное масло кит. (Гурыюновое) 372.
 Древеснаго дегтя пекъ 234.
 Дурманное масло (Datugol) 320.
 Дѣйствіе воздуха на жирн. масла 304.
 Естественный асфальтъ 245.
 — вазелинъ 217. 219.
 Животные жиры 374. 375.
 Жидкіе жиры, затвердѣваніе 326.
 — воски — 386. 387.
 Жирныя кислоты 300. 301.
 — — отдѣленіе твердыхъ отъ жидкихъ 311.
 — — изслѣдов. жидкихъ 315.
 — — отдѣленіе твердыхъ одна отъ другой 320.
 — — удѣльная теплота 329. 330.
 — — частичн. вѣсъ 352. 353.
 — — нераств. въ водѣ 356
 — — свободн. въ консист. мазяхъ 204. 205.
 — — свободн. въ мылѣ 412.
 Жирныя кислоты, превращ. въ оксикислоты 440.
 — — летучія 354.
 — — раств. въ водѣ 453.
 — — ненасыщенные 300.
 Жирное масло въ минер. масл. 166. 167.
 — — въ сѣменахъ % 296 297.
 — — опредѣленіе 323.
 Жиры—составъ и синтезъ 294.
 — — измѣненія состава 304.
 — — для пайки 205.
 — — испыт. вѣщи. качеств. 323—335.
 — — химич. испыт. состава 335 378.
 — — и масла растит. невоск. 368—369.
 — — наземн. животн. 374. 375.
 — — морск. животн. 376. 377.
 — — йодированные 451.
 Замерзаніе керосина 48.
 — — путцойлей 67.
 — — трансформ. масла 76.
 — — выключат. масла 76.
 — — топочн. масла 78.
 Занзибарскій копаль 436. 437.
 Застываніе (затвердѣв.) масель 122. 123.
 — веретен. америк. масла 124.
 — минеральн. рус. масл. 124.
 — охладит. смѣси 125.
 — способъ съ пробн. трубочками 125.
 — — съ U-обр. труб. 126 —128.
 — жирныхъ масель 123. 367.
 — — (ер.) 369. 371. 373. 375.
 Застываніе разн. смаз. масель 190—195.
 — морскихъ масель 444. 445.
 Игольчатая масленка 87.
 Известь свободная 208.
 Извест. мыло въ смазочн. масл. 164. 165.
 Изобутилуксусная кислота 300.
 Изоилолеповая кислота 301.
 Изоолеиновая кислота 300.
 Изолир. способн. трансформаторнаго масла 75.
 Изслѣдов. сырого озокерита 256.
 Измѣненіе жир. сост. частей 299.
 — смаз. мас. при работѣ 195.
 Изохолестеринъ 389. 390.
 Илъ (сапронель) 7.
 Индикаторы 350.
 Испаряемость 128.
 — мин. мас. 83. 129. 170.
 Испытаніе керосина для техн.-тамож. цѣлей 19.
 Испытаніе бензола на присутствие въ немъ CS_2 264.
 Искусств. асфальтъ 226.
 — вазелинъ 217—221.
 — шмальць 297.
 Истеченіе бензина 48.
 — керосина 48.
 — трансформ. масл. 74.
 — выключат. масла 76.
 — топочнаго масла 77.
 — морского (для флота) масла 185. 186.
 — смазочн. мас. 186—192.
 — аппар. Энглера 101.
 — воды 103.
 — масель 104.
 — сокращ. времени 105.

- Истеченіе при оч. высок. темпер. 108. 109.
- Исходн. матер. образ. неф-ти 6. 7. 8
- Ихтіодъ 8. 287.
- Иекориновая кислота 376. 377.
- Годное число 357.
- — его колебанія 359.
- — по Гюблю 360.
- — по Wijs'у 363.
- — нефт. продукт. 60. 150. 171. 279.
- — продукт. изъ буро-угольного дегтя 279.
- — смолян. масла 171.
- — разница по Гюблю и Wijs'у 279.
- — терпентин. масла 429.
- — по способу Шермана и Фолька 445.
- Годный растворъ Валлера 360.
- Иодированные жиры 451.
- Какао, масло изъ 297. 368.
- Калориметры 11. 13.
- Калорим. эффектъ керосина 66. 78.
- — моторн. масла 76.
- — топочн. масла 77.
- — жидк. топлива 78.
- Камелиновое масло 370.
- Канатная мази 201.
- Канифоль въ земляномъ воскѣ 257.
- въ минер. маслахъ 150.
- отличіе отъ другихъ смоль 434.
- содерж. въ ней ангидридовъ, лактоновъ и пр. 438.
- прибавленіе къ смоляно-извесков. мылу 439.
- ея перегонка 169.
- реакція на 148.
- Капельная масленка 87.
- Капленаденія точка 203. 283.
- Капиллярности керосина константа 46.
- Капоковое масло 370.
- Каприлинъ 369.
- Каприловая кислота 300.
- Капринъ 353. 369.
- Каприновая кислота 300.
- Капроинъ 353. 369.
- Капроновая кислота 300.
- Карболинеумъ 266.
- Карболовая кислота въ мылахъ 416.
- Карбюры 60.
- Карнаубовый воскъ 285. 300.
- Карнаубовая кислота 300. 390.
- Каучукъ въ маслахъ 89. 173.
- Кашалотъ (Spermwales) 387.
- Каяпутное масло 437.
- Керосинъ (освѣт. масло) 1. 2. 39.
- фракціи его 17.
- вѣшніе признаки 39—44.
- удѣльный вѣсъ 45.
- вязкость 45—48.
- замерзаніе 48. 49.
- вспышка 49—54.
- воспламененіе 54. 55.
- фракціон. перегонки 55.
- испытаніе на степень очистки 55—60.
- содержаніе сѣры 55—58.
- кислотная проба 58. 59.
- натровая проба 59.
- содержаніе золы 59.
- помутнѣніе его 59.
- содержаніе карбюр. 60.
- проба горѣнія и опредѣленіе силы свѣта 60—66.
- условія поставки для германск. каз. жел. дор. 65.
- раствор. въ абсол. алкоголѣ 66.
- колорим. эффектъ 66.
- Кислорода дѣйствіе на минер. смазочн. масла 154. — 157.
- на жирныя масла 304. 440.
- поглощеніе 158.
- Кислота свободн. минер. 143. 145.
- — — опред. въ керос. 59.
- — — опред. въ смолахъ 435.
- степень ея (Säuregrad) 143.
- своб. орган. въ сыр. жирахъ 399.
- — — въ консет. жирахъ 204.
- — — въ маслахъ, растворимыхъ въ водѣ 212.
- Кислоты жирныя, встрѣч. въ глицеридахъ 300. 301.
- Кислотная проба 58.
- Кислотное число 148. 150.
- — нефтян. остатк. 231.
- — жиров. нековъ 231.
- — смоль 435.
- — дистил. съ разложе-ніемъ 230.
- — опред. въ темныхъ маслахъ 145.
- — опред. въ свѣтлыхъ маслахъ 144.
- — искусственно окрашен. 146.
- Китайское сало 368.
- Китайскій воскъ 389.
- Клеевыя мыла 410.
- Клеѣ въ смаз. масл. 177.
- Клупанодоновая кисл. 301.
- Кокосовое масло или жиръ 355. 368.
- — открытіе путемъ реакціи съ фурфуранидомъ 344.

- Коксь для электродовъ 3. 238.
 Коксовое число 155.
 Кокперинов. кисл. 301.
 Колесная мазь 87.
 Колонна 17.
 Колориметрія керосина 39 —44.
 Колориметръ Вильсона 40.
 — Штаммера 39.
 Колориметрія смаз. масл. 87. 88.
 Компрессорныя масла 82. 159. 194.
 Компаундъ мази 201.
 Конденсационная вода 200.
 Конопляное масло 372.
 Консистенція смаз. масель 88.
 — жирн. масель 324.
 Консистентныя смаз. жиры 80. 84. 200.
 Кональ завизбар. 436.
 — каури 436.
 — манилла 436.
 Копытный жиръ 84. 89. 374.
 Копытная мазь 208.
 Коровье масло 295. 300. 355. 374.
 Корректурa термом. 455. 456.
 Космось горѣлка 64.
 Костяное масло (жиръ) 81. 84. 89. 353. 374.
 Костяной уголь 294.
 Котедорфа число обмыливанія 349.
 Кошенильный воскъ 301.
 Коэффициен. расш. 95-100.
 Красное масло 274.
 Красящія вещества въ минеральныхъ маслахъ 176-177.
 Крахмалъ въ мылѣ 413.
 Крахмальный растворъ 361
 Креозотныя масла 267. 274. 278.
- Кристаллизація дробная 298. 320.
 Кротоновое масло 301.
 Кукурузное масло 370.
 Кунжутное масло 297. 340. 342. 370.
 — — доказ. его присутствія 340.
 Куркасовое масло 366.
 Коэффиц. расш. минеральн. масель 10. 95.
 — — жировъ 325. 326.
 — — преломленія 143. 170. 172. 330. 428.
- Лавровое масло 368.
 Lavatöl 296.
 Лаки 420. 425.
 Лаковый бензинъ 30.
 Ламповыя масла 384. 385.
 Лаполинь 390.
 Лаполиновая валиковая мазь 202.
 Ланопальминовая кислота 301. 390.
 Лапоцериновая кисл. 390.
 Лауринъ 353. 369.
 Лауриновая кисл. 300.
 Либермана реакція 236. 390. 408.
 Лигноцериновая кисл. 300. — — выдѣленіе ея 339.
 Лигронинъ 29.
 Липолипъ 353.
 Липолевая (льняная) кислота 301. 316. 318.
 Линоленовая кислота 301. 316. 318.
 Линолеумъ 450.
 Липузиновая кислота 316.
 Лошадиный жиръ 374.
 Луцигеновое масло 268.
 Льняной воскъ 388.
 Льняная кислота 301. 316. 318.
 Льняное масло 301. 372. 450.
- Льняная олифа 420. 421 424.
 Маковое масло 372.
 Макассарь масло 360.
 Мази валиковыя 201.
 — для зубчат. колесъ 202-210.
 — для приданія гибкости ремнямъ 202.
 — для устрaн. скольж. ремн. 202.
 — канатныя 201.
 — компаундъ 201.
 — консистентныя 200.
 — консист. изслѣдованіе 202.
 — — ихъ составъ 207.
 — — условия поставки 210.
 — машинныя 201.
 — т. н. Tovote 201.
 Мазуть 3. 77.
 Маргаринъ 297. 348. 375.
 Маргенса машина 119.
 Миндальное масло 353. 368.
 Масла автомобильн. 193.
 — выключат. 75.
 — для газов. двигат. 190.
 — — дезинфекціи 266.
 — — динамо 191.
 — — ледодѣлат. машинъ 194.
 — — пропитыванія 267.
 — — трансформаторовъ 3. 73. 169.
 — — турбинъ паровыхъ 193.
 Масла и жиры 366—377.
 — — морск. животн. 376. 377.
 — — наземн. животн. 374. 375.
 — — растит. высух. 372. 373.
 — — — невыс. 366—369.
 — — — полуввысух. 370. 371.
 — изъ буроуг. дегтя 278.

- Масла изъ каменноугольн. дегтя 172. 262.
 — — косточ. виногр. 366.
 — — кам. угл. въ смаз. масле 172.
 — — свиного сала 374.
 — — сѣм. бѣл. горчицы 370.
 — — — черн. горчицы 370.
 — — морскія 444, 445.
 — — писсуарныя 267.
 — — продукты 440. 446.
 Масла смазочныя (общее) 79 86.
 — — внѣшн. признаки 87. —89.
 — — воспламен. и испареніе 139—143.
 — — вязкость 100—118.
 — — измѣнен. въ работѣ 195—200.
 — — искусств. приб. мыла 164—166.
 — — коэффиц. расширенія 95—99.
 — — механич. испытаніе 118—122.
 — — оптич. испытаніе 139—143.
 — — отнош. къ холоду 122—128.
 — — развѣдан. металлов. 159. 160. 162.
 — — раств. асф. и параф. 179. 180.
 — — свойства 80. 81.
 — — содержаніе воды 161. —163.
 — — — золы 163. 164.
 — — — каучука 173—176.
 Масла смаз. содерж. клея 177. 178.
 — — — кисл. и щелочи 143—148.
 — — — жирныхъ маселъ 166—169.
 — — — постороннихъ не-обмылив. маселъ 169—178.
 — — — смоль 148—153.
 — — — сѣры, хлора и азота 181.
 — — — флуоресц. и пар-фюмир. веществъ 176. 177.
 — — — церезина 180.
 — — — способность пре-вращ. въ смолы 154—159.
 — — — суспендир. вещ. 178. 179.
 — — — степень очистки 180. 181.
 — — — типы таковыхъ 190—195.
 — — — уд. вѣсъ 90—94.
 — — — условія поставки 184—190.
 — — — ходъ испытанія 183. 184.
 Масло смоляное 432.
 — — сосновое 426. 427. 432.
 — — и терпент. доказа-тельство ихъ присутствія 433. 434.
 — — терпентинное 426—433.
 — — топочное 77—79.
 — — цилиндрическое 193.
 — — яичное 345.
 — — помутившіе 59. 178. 336.
 Маслян. рефрактометръ 333.
 Матеріалъ для стеар. свѣ-чей 377.
 Мексиканскій асфальтъ 247.
 Мелиссянов. кисл. 300.
 Менгадиновая ворвань 376.
 Мерлангусов. ворвань 377.
 Металлич. мыла 179.
 Методъ изслѣдов. жирн. маселъ 379.
 — — — консист. жира 202.
 — — — мин. смаз. мас. 183.
 — — Halle опредѣл. точки плавл. и затв. параф. 281.
 Механич. испыт. маселъ 89. 178.
 — — загрязненія маселъ 15. 178. 335.
 — — — смаз. мас. 89. 178.
 — — — жировъ 335.
 — — — приспособл. для смазки 87.
 Милліана реакція 344.
 Минер. своб. кислота въ смаз. масл. 143.
 Миристинъ 353. 369.
 Миристиновая кислота 300. 390.
 Мирициловый алкоголь 388.
 Мирицилальмитатъ 380.
 Мирицилперотатъ 388.
 Мкаи масло 295.
 Joellon 446. 448.
 Молекул. вѣсъ жирн. кис. 352. 353.
 Молотый асфальтъ 253.
 Моноглицериды 307.
 Монтанъ воскъ (горный) 8. 254. 258. 260.
 Монтановая кисл. 259.
 Моравскаго реакція 148.
 Мускатное масло 300. 368.
 Мыла 410.
 — — жел. въ лакахъ 434.
 — — — въ смаз. масл. 179.
 — — — испытаніе 410.
 — — — для смазыванія 410—415.
 — — марганцовыя 439.
 — — мягкія 410.
 — — основанія ихъ 165.

- Мыла свинцовыя 311—313.
 — — въ продукт. масл. 442.
 — — въ лакахъ 439.
 — — смазочныя 415.
 — — содерж. въ смаз. масл. 169. 179. 213.
 — твердыя 410.
 — условия поставки 414.
 Мыльные масла 143. 242. 243.
 Мыльный порошокъ 416.
- Набивка сальника 201.
 Нагаръ изъ золотник. коробки 196—199.
 Напряженіе поверхностное 45.
 Натровая проба 59.
 Натровое мыло 410.
 Натуральный асфальтъ 226. 242.
 — — въ нефт. пекѣ 237.
 — — и искусствен. ихъ опредѣленіе 252.
 — — — отличіе отъ нефтяного пека 248.
 Нафта (бензинъ) 28.
 Нафталинъ 3. 76.
 Нафтены 4.
 Нафтен. кислоты 243.
 — — въ керосинѣ 59.
 Нафтиламинъ 177.
 Начало кипѣнія 55.
 Невысх. растит. масла и жиры 366. 368.
 Необмылив. вещества, въ-совое опред. по Spitz'у и Pöwig'у 167. 168.
 — вещ. въ шерстяномъ жирѣ 392.
 — вещ. въ оленій шерстян. жира 409.
 — масла, качественное опред. 337.
 — — колич. опредѣленіе въ консист. жир. 337.
 Неррывная перегонка 19.
 Нефтяной асфальтъ 226.
- Нефтяной деготь 226.
 Нефтяной пекъ 226. 233.
 — мыла 180. 181.
 Нейтральный жиръ и минеральное масло 206.
 — — въ консис. жирѣ 206.
 — — въ мылахъ 412.
 Питробензолъ 89. 176. 177.
 Нитронафталинъ 88. 176. 177. 208.
 — реакція 177.
 Нормальный бензинъ 24. 36—38.
 Нормальная температура 90.
- Обмыливаніе горячее 349.
 — постепенное 307.
 — по способу Leffmann—Veau'у 356.
 — теорія 307.
 — холодное 351.
- Обмыливанія число, опредѣлен. титров. 166.
 — — шерстян. жира 311.
 Обугливаніе свѣтильн. 58.
 Общее колич. щел. въ мылахъ 411.
 — — жира въ мылахъ 410. 411.
 — — — въ ализаринномъ маслѣ 419:
 Огайо нефть 3. 5.
 Огнеопасность нефти 22.
 — шерст. масла 407.
 Озокеритъ 254. 256.
 Озонидъ оленов. кислоты 303.
 Озониров. олифы 421.
 Окисленные масла 440.
 Оксикислоты 378. 441. 445.
 Оксистеариновая кислота 397.
 Оленийы 353. 367. 403.
 — изъ шерстян. жира 408.
 — технология 397.
 Оленийовъ испытанія 403.
 Оленийовая кислота 301. 302. 315. 316.
- Олеодистеаринъ 299.
 Олеомаргаринъ 375.
 Олеопальмитобутиратъ 375
 Олефыны 5.
 Оливковое масло 81. 296. 366. 381.
 Олифы 420—425.
 — условия поставки 424.
 Опредѣленіе доброкач. перераб. жировъ 399.
 Опредѣленіе удѣльн. теплоты 10.
 — — — жирн. кислотъ 330.
 — — — нефти и продуктовъ изъ нея 12.
 Опредѣленіе содерж. воды въ нефти по Маркуссо-ну 15.
 — — — въ мылѣ 402.
 Оптическое вращеніе нефти 7. 8. 9.
 Оптич. вращеніе терпентина 428.
 Оптичскія испытанія 139 —143.
 Оптич. способн. вращенія минеральн. маселъ 170.
 Орѣховое масло 372.
 Освѣтительныя масла (керосинъ) 1. 2. 3. 9.
 Осажденіе дробл. 298—320.
 Остатки отъ перегонки 77. 80. 226.
 Отбросы отъ перераб. нефти 237.
 — отъ перегонки нефти 237.
 — отъ очистки 239—244.
 — кислотныя 239—242.
 — щелочныя 242—244.
 Отдѣленіе тверд. жирныхъ кислотъ отъ жидкихъ 311.
 — — — другъ отъ друга 320.
 — жидк. жирн. кислотъ одна отъ другой 315.

- Относит. число кислотности по Иуб'ю 393. 394.
 Очистка керосина 55.
 — смаз. маселъ 180.
 Охладит. смѣси 125.
- Пальмитинъ 353.
 — овая кислота 300. 310. 321. 367.
- Пальмитодистеаринъ 299.
 Пальмовое масло 368.
Paracitogenus kurzii 302.
 Парафинъ 1. 2. 215. 280.
 — доказ. его присутствія въ пчелин. воскѣ 395.
 — — — въ церезинѣ 256. 257.
 — мягкій 223. 224.
 — опредѣленіе содержанія въ нефт. остаткахъ 229.
 — полученіе его изъ нефти 215.
 — отличіе отъ церез. 255.
 — содержаніе въ нефти 26. 27. 28.
 — — въ помѣ сѣры 217.
 — — въ мотор. масл. 77.
 — — въ озокеритѣ 256.
 — — въ смазочн. мас. 179.
- Парафиновые свѣчи 283. 286.
- Парафиновое масло 11. 222. 223.
 — ая масса изъ бурогольнаго дегтя 280.
- Парафиновые чешуйки 215. 223. 280.
 — ая мазь (вазелинъ) 222.
- Патентов. терцент. масло 422.
- Пекъ изъ дегтя бур. угля 236.
 — изъ древесн. дегтя 234.
 — изъ кам.-уг. дегтя 235.
 — изъ осмола 234.
 — жировой 229. 230.
 — нефтяной 226. 227.
- Пеларгоповая кисл. 303.
- Пенскаго - Мартенса аппаратъ 131—134.
 Пентаметиленъ 4.
 Перегонка газового масла изъ бурого угля 276.
 — непрерывная 19.
 — дробная нефти 16.
 — — бензина 31.
 — — керосина 55.
 — — дегтя бур. угля 274.
 — — въ дѣляхъ коммерч. и таможенныхъ 19.
 — — съ водян. паромъ 17.
 — — въ вакуумѣ 17. 321.
 — подъ давленіемъ 8.
 — съ разложеніемъ 16. 226.
 — отбросы 237.
 — остатки 79. 226.
- Перегонный (дистиллатн.) оленъ 398. 403.
 — — стеаринъ 398.
- Переменные приемники 17.
- Пересчетъ уд. вѣса 30.
- Переработка бур. угля 271.
- Петролейный (нефтяной эфиръ) 29.
- Пикнометръ 91.
- Пимаровая кисл. 150.
- Пинень 426.
- Пиенинитрозохлоридъ 422. 429.
- Пинолинь 169.
- Пинетка для взрыва 34.
- Пинеткообразная склянка для взвѣшыванія 15.
- Пиридинов. основанія 273
- Пиронисситъ 271.
- Писсуарное масло 267.
- Пинеиновая фракція 237.
- Поддѣланныя масла 382. 383.
- Подсолнечное масло 372.
- Поддѣлка сыр. матер. для изгот. свѣчей 402.
- Поленскаго число 356.
- Полиметиленъ 4.
- Полицъ правила объ огнев. опасности 22.
- Полувывемх. масла 370. 371.
- Полученіе жирн. маселъ 296 297.
- Полутѣлев. аппаратъ Лауген'а 149.
- Поляризаціонный аппаратъ 140. 141.
- Помутительные масла 59. 178. 336.
- Поправки уд. вѣса 30. 45. 90. 91. 99.
 — опред. кислот. 145. 146.
 — на термом. 455. 456.
- Прелом. коэф. опредѣленіе 330—335.
- Прессованное сало 397.
- Premier jus 375.
- Prime White 42.
- Приборъ для испыт. лаковъ 425. 426.
- Проба испаренія бензина 31.
 — осмоленія 154.
 — свѣчей на сгибаніе 286.
 — на эмульсію 181. 184. 194.
- Пробная окраска 418.
- Прованское масло 366.
- Проводникъ электрич. изъ кокса 238.
- Прогорклость маселъ 292.
- Продукты воздухомъ масла 84. 440—446.
- Прозрачность маселъ 88.
- Пронеходж. нефти 6—10.
- Проникываніе маслами 267.
- Противопарафинъ 218.
- Процессъ высыханія жирн. маселъ 305.
- Протеиновые вещества 8.
- Путцойль изъ дегтя бурого угля 274.
 — изъ сырой нефти 2. 66—68.

- Различіе между дистил. изъ нефти буроуг. дегтя 278—280.
- Разъѣдающ. дѣйствіе маселъ на металлы 159.
- Рапиновая кислота 301.
- Рапсовое (сурѣнное) масло 370.
- Растворъ гипосульфита 361.
- двухлор. олова 342. 343.
- въ водѣ маселъ 86. 210.
- Растворимость маселъ и жировъ 324.
- Растит. высух. масла 372. 373.
- полувых. мас. 370. 371.
- невысух. масла 366. 367. 368. 369.
- сало (малабар. масло) 353.
- Ретены 169.
- Рефрактометръ Аббе 330 — 332.
- масляный 333—335.
- Рейхертъ - Месля число 355. 433.
- — опред. по Маркуссо-ну 356.
- Рициновое масло 297. 302. 366. 417.
- Рициноленъ 353.
- Рицинолевая кисл. 302. 418.
- Рицинолаидиновая кисл. 302.
- Рыбій жиръ 376.
- Сало 353. 374. 401.
- китайское 368.
- Саидаракъ 436. 437.
- Сапезный кремъ 259.
- Сапонафта 243.
- Сапонификатъ олеинъ 398.
- стеаринъ 398.
- Сауропель 7.
- Сардинковое масло 376. 377.
- Сардинковая ворвань 301.
- Сативиновая кислота 316.
- Сверлильное масло 210.
- Свиное сало 374.
- Свинцовыя мыла 311.
- въ лакахъ 439.
- въ продуг. маслахъ 442.
- Свободн. щелочъ въ мылахъ 411.
- Свойства смаз. маселъ 80. 81.
- сырого дегтя изъ буро-уголя 272.
- Свѣчи изъ композиціи 283.
- стеариновыя, изслѣдов. массы для нихъ 402.
- — условія поставки 404. 405.
- Свѣчной парафинъ 2. 215. 216.
- Селечочный жиръ 301.
- Serolipase 306.
- Сиккативы 424.
- опредѣл. содержанія 422.
- Сила свѣта 63. 64.
- — газа 70. 72.
- Синтезъ жировъ 294.
- нефти 6. 7. 8.
- Сланцевый деготь 286.
- Сложныя глицериды 294. 295. 375.
- Смола изъ осмола 234.
- Смола испытанія 434.
- въ мин. смаз. масл. 148.
- въ олифахъ 423.
- — кислотн. число 435.
- — очистка 239.
- Смоляноизвестковое мыло 439.
- Смоляныя масла 169. 425. 434.
- — какъ трансформат. 75. 76.
- — запахъ 89.
- — въ бензинѣ 432.
- спиртъ пинолинь 169.
- Смола содерж. въ смазоч. масл. 148.
- Смоляное число Kissling'a 155.
- Смѣсь мин. и прод. маселъ 443.
- Содержаніе золы 161. 163.
- Содерж. кисл. и своб. щелочей 143.
- воды 15. 161. 163.
- мѣди въ жиров. пекахъ 233.
- сиккат. въ олифахъ 422.
- сѣры въ буромъ углѣ и нефтян. продукт. 280.
- — въ керосинѣ 59.
- Сольвентъ-нафта 263.
- Сольстена реакція 342.
- Соляровое масло 11. 60. 278. 279.
- Составъ минер. маселъ 3.
- и синтезъ жировъ 294.
- Спекающійся коксъ 271.
- Спермацетъ 389.
- масла 81. 84. 167. 386.
- Способность высыханія лаковъ 425.
- жировъ горкнуть 304.
- обмылив. жировъ 397.
- осмоленія мин. мас. 154.
- — льнян. олифы 420. 421.
- — смолян. маселъ 169.
- преломл. луч. свѣта 330.
- поглощенія брома 428. 433.
- — іода 257.
- — кислорода 156.
- предохран. отъ ржавчины 211.
- Способъ потѣнія Henderson'a 215.
- Средства уничт. флуоресц. и для парфюмиров. 176. 208.
- Стеаринъ 353. 367.
- овая кислота 300. 321.
- — содерж. въ воскѣ 395.
- — — въ смѣсяхъ жирныхъ кислотъ 313.

- Стеариновая кислота, со-
 держ. въ парафф. свѣ-
 чакъ 285.
 Стеариновыя свѣчи 397.
 — й пекъ 233.
 Standard White 39. 42.
 Стигмастеринъ 346.
 Сульфожирн. кислоты 293.
 — — въ ализар. мас. 420.
 — — опредѣленіе 213. 214.
 Сульфорициновая кислота
 417.
 Сульфокислоты 239.
 — въ кислотн. отбросахъ
 241.
 Сульфосолеинов. кисл. 397.
 Сульфированіе 235.
 Superfine White 39. 42.
 Сурьинное масло 89. 296.
 370.
 Суспендиров. вещества 178.
 Сухая перег. бураго угля
 271.
 Сѣмена масель и жмыхи
 296. 297. 323.
 Сѣра доказ. присутствія
 181.
 — ея опредѣл. въ фактисъ
 452.
 — — — въ керосинѣ 55.
 57.
 — — — въ смаз. маслѣ
 182. 183.
 — — — въ углѣ 185.
 — содерж. въ буромъ углѣ
 и нефт. продукт. 280.
 Сѣрнистый углеродъ 264.
 Сырая нефть 1.
 Талькъ 201.
 Таририновая кисл. 301.
 Twitchell'я реакція 398.
 Температура застыванія
 (затвердѣванія) смазочн.
 масель 124.
 — — жидкихъ жировъ
 326.
 Температура застыванія
 жирныхъ кислотъ 399.
 — — тверд. жировъ 326.
 — — эмульг. масель 211.
 — — параффина 281. 282.
 Теплота горѣнія бензина
 36.
 Терпентинное масло 426.
 — — замѣна его 427.
 — — испытаніе 427.
 — — регенериров. 428.
 — — присутствіе въ ми-
 пер. маслахъ 429.
 — — патентованное 422.
 Техасская нефть 4. 5.
 Тиглиновая кислота 301.
 Типы смаз. масель 190—
 195.
 Титрестъ 327.
 Титръ сала 399.
 Тюфень, прис. въ бензи-
 нѣ 265.
 Товоте мазь 201. 202.
 Торфяной деготь 289. 290.
 Точка капленаденія 203.
 283.
 — плавленія двойныхъ
 глицеридовъ 299.
 — — параффиновъ 281.
 282.
 — — пековъ 226. 227.
 Трансформ. масло 3. 74.
 75. 169.
 Трансмис. масло 191.
 Треніе, его теорія 81.
 — коэффиц. 118.
 — опредѣл. абсол. вну-
 тренняго 111. 112.
 Трибутирнитъ 306.
 Триглицериды 298. 353.
 Триолеинъ 294.
 Трипальмитилъ 307.
 Тристеаринъ 294, 298, 322.
 Триэрудинъ 305.
 Трупный воскъ 6. 7.
 Турбинныя масла 193. 194.
 Турнантовое масло 296.
 Тыквенное масло 370.
 Углеводороды въ олсинахъ
 403. 409.
 — въ пчел. воскѣ 395. 396.
 — въ смол. маслѣ 171.
 — въ шерст. жирѣ 392.
 Углекисл. щелочь въ мы-
 лахъ 412.
 Удѣльный вѣсъ бензола
 29. 30.
 — — восковъ 388. 389.
 — — вычисленный въ про-
 дутыхъ маслахъ 446.
 — — жировъ 325.
 — — опредѣленія 30. 45.
 90.
 — — — уравновѣшивани-
 емъ въ спиртѣ 92.
 — — остатковъ 228.
 — — перечисленіе 90.
 — — поправки 30. 45. 91.
 — — смаз. масель 91. 93.
 — — смолин. масель 171.
 — — сырой нефти 9.
 — — топочи. масель 77.
 Удѣльное вращеніе 143.
 Удѣльная вязкость 111.
 112. 115.
 Уксусная кислота 300.
 Упругость пара въ атмосфер.
 161.
 Урановое стекло 39.
 Условия поставки газовыхъ
 масель 71.
 — — керосина 65.
 — — мыла 414. 415.
 — — олифъ 424.
 — — нутцойля 71.
 — — сала свѣчи. 404.
 405.
 — — смаз. масель 184 —
 190.
 — — — смаз. мазей 210.
 — — сурьяннаго и льняного
 масель 384. 385.
 — — терцент. масла 435.
 — — свѣч. стеар. и сала
 396. 397.

- Фенолы, опред. въ мылахъ 416.
- Фенолфталинъ 311
- Фиэтолеиновая кисл. 301. 377.
- Фитостеринъ 8. 9. 338. 345.
- , проба на 345.
- — съ ацетатомъ 348.
- Флуоресценція 176. 177. 323.
- Формолитовое число 453.
- Фотометр. изслѣд. 60—66.
- Фракція керосина 16.
- Фрезерныя масла 210.
- Фултерова земля 88.
- Фурфуролъ 340.
- Хлорчатниковоe масло 297. 342. 370.
- — открытіе 343.
- — и продукты масла, ихъ свойства 441.
- Ходъ испытанія жирн. мас. 379. 380.
- — консист. жировъ 202—209.
- — смазоч. мас. 183. 184.
- Холестеринъ 8. 9. 338. 345. 390.
- ацетатъ 348.
- , реакція на 390.
- Холодное обмыливаніе 351.
- Цвѣтъ керосина 39.
- смаз. маселъ 87. 88.
- Цвѣтотыя марки керосина 39.
- реакціи 170. 340.
- Церезинъ 86. 180. 218. 222.
- отличіе отъ параф. 255.
- присут. въ пчел. воскѣ 395.
- Церезинъ, содерж. въ немъ параф. 256.
- Церилловый алкоголь 386.
- Церилцеротатъ 386.
- Церотиновая кислота 380.
- Цетилальмитатъ 386.
- Число ацетильное 463.
- — по Benedikt-Ulzer'y 364.
- — по Lewkowitzsch и Henriques'y 365.
- — истинное 365.
- — кислотное 364.
- — обмыливанія 364.
- бромное въ терпентинномъ маслѣ 429.
- Генсра 356.
- іодное 357—363.
- — Гюбля по Waller'y 360.
- — по Wijs'y 363.
- — колебанія 359.
- — въ нефт. прод. 279.
- — въ канифоли 150.
- — въ смол. масл. 171.
- — въ продукт. маслахъ 441.
- — вычисленіе 445.
- кислотное 143—147.
- — въ дистил. жирн. пековъ 230.
- — въ нефт. остаткахъ 231.
- — въ смолахъ 435.
- — при перег. съ разлж. 230.
- — опредѣл. въ свѣтл. масл. 144.
- — — въ темн. масл. 145.
- — — въ искусственно окрашен. маслахъ 146.
- Число іодное опредѣл. въ смѣси минер. масла съ жирами 149.
- обмыливанія 166. 349. 352.
- — пековъ 233.
- — шерстян. жира 391.
- Поленскаго 356.
- — Рейхерта-Мейссля 355. 443.
- — — и Поленскаго 354
- — — по Маркуссону 356.
- эфирное 353.
- Щелочь своб. въ мылахъ 411. 412.
- Щелочныя мыла въ маслахъ 164. 165.
- Ядровое мыло 415.
- Ядрональмовое масло 368.
- Ядропериковое масло 368.
- Яичное мыло 345.
- Янтарь 436.
- Японская ворвань 298.
- ий воскъ 368.
- ая кислота 302. 369.
- Iavaloi 418.
- Экстракц. аппаратъ Грефѣ 249.
- — Соклетта 322.
- Элаидиновая кислота 301.
- Эмульгированіе 210—215.
- Эмульсин 210.
- Энглера вискозиметръ 100—103.
- теорія образов. нефти 6.
- Эруковая кислота 301. 367.
- Эруцинь 353.
- Эфирная проба 369.
- Эфирное число 353.

Перечень авторовъ.

(Цифры означаютъ страницы).

- | | | |
|--|--|--|
| Аббе 143. 330 | Berg, Ragnard 394. | Burchartz 450. |
| Абель 22. 32. 49. 50.
134. | Berthelot 36. 79. 299. | Burstyn 144. |
| Аренсъ 389. 395. 396. | Beythien 342. | Cantor 400. |
| Aisinmann 45. 66. | Beyschlag 7. | Carius 55. 182. 452. |
| Albitzky 304. | Bieber 368. 373. | Charitschkoff (Харич-
ковъ) 55. 65. |
| Albrecht 62. | Biot 6. | Chatelier 72. |
| Alder Wright 307. 310. | Bjorklund 369. | Chevreul 295. |
| Allen 449. 452. | Blyth 295. 375. | Cloetz 329. |
| Allihn 57. | Böhm 26. 217. 219.
220. 221. | Colemann 100. 173. |
| Amthor 293. 374. 375. | Boleg 210. 214. | Constein 292. |
| Archbutt 367. | Bömer 298. 321. 322.
341. 345. 346. 348
379. | Daeschner 26. 240. |
| Aschan 4. | Bornemann 253. | Dalican 327. 329. |
| Bach 373. | Böttcher 3. 4. 34. 60. | Darmstädter 390. |
| Balbiano 308. | Bouis 308. | David 372. |
| Baruch 302. | v. Boyen 256. 259.
270. | Day 1. 9. |
| Baudouin 340. 341.
371. 379. | Brauen 143. | Demski 139. |
| Baumann 288. | Braun 357. 411. | Dennstedt 58. |
| Beam 355. 356. | v. Brüche 358. | Dettmar 122. |
| Bedford 319. 320. | Bruhn 169. | Dieterich 434. 436.
438. |
| Beilby 287. | Bruyn, Lobry de 337.
338. | Dietz 293. |
| Beilstein 4. | Budde 175. | Donath 230. 234. |
| Bell 295. 375. | Buisine 395. | Douzard 377. |
| Bellier 394. | Bull 309. 377. | Doyen 306. |
| Benedikt 208. 315. 355
358. 364. 365. 366.
392. 400. 417. 419. | Bunte 33. | Duffy 298. |
| Benger 343. | Burton 35. 430. | Dulong 79. |
| | | Dumas 182. |
| | | Dunlop 376. |

- Edeleanu 3.
 Eger 129.
 Eickmann 149. 236.
 249. 252.
 Eisenlohr 69. 270. 276.
 Eitner 33.
 Engler (Энглеръ) 5. 6.
 8. 9. 10. 17. 18. 23.
 32. 40. 45. 46. 58.
 62. 109. 115. 217.
 219. 220. 221. 393.
 427. 444.
 Ephraim 358.
 Erban 434. 436.
 Erdmann 318. 320.
 Eschka 78. 183.

 Fabris 340. 350. 359.
 Fahrion 304. 358. 360.
 376. 377. 438. 447.
 449.
 Falk 360. 445. 446.
 Fanto 308. 401.
 Farnsteiner 313. 317.
 318. 374.
 Fein-Kapff 122.
 Fendler 337. 341. 373.
 387.
 Férié 312.
 Filemonowicz 27.
 Filsinger 266.
 Fink 315. 370.
 Finkener 283. 302. 327.
 328. 329. 412.
 Finsler 419.
 Fischer 57. 100.
 Fitz 367.
 Frank 72. 264. 452.
 Fresenius 220.
 Friese 208.
 Freitzweiler 297. 298.
 Frühling 374.
 Gans 238.
 Gautter 358.
 Ceitel 307. 308.
 Gérard 295. 320.
 Gildenmeister 426. 427.
 Gladding 151. 158.
 Glinsky 31.
 Gody 49.
 Gorr 86.
 Goulden 262.
 Graefe (Грефа) 10. 11.
 55. 57. 60. 69. 182.
 235. 238. 270. 275.
 276. 279. 282. 284.
 285. 323. 329.
 Grimaldi 432.
 Grossmann 173.
 Grotowsky 26. 219. 270.
 Grün 299. 300.
 Gusserow 369.
 Guth 298. 299.
 Haffner 295. 297. 298.
 299. 314. 322.
 Hager 366. 391. 392.
 402. 408. 409.
 Haller 309.
 Halphen 342. 343. 379.
 441.
 Hansen 298. 306.
 Hanus 358.
 Harries 303. 320.
 Haupt 344.
 Hauth 346.
 Hazura 315. 317. 360.
 366.
 Heermann 411. 412.
 Heffner Alteneck 34. 72.
 Hohner 313. 317. 356.
 357. 366. 367. 369.
 370. 371. 375. 402.
 Heintz 298. 320.
 Heise 295.
 Helfers 69. 277.
 Hell 258. 259.
 Hempel 11. 31. 34.
 57. 156. 182. 276.
 Henderson 215. 287.
 Henriot 305.
 Henriques 295. 306.
 308. 309. 351. 365.
 370. 386. 438. 452.
 Herbig 391. 419. 420.
 Herr (Герр) 453.
 Herz 339.
 Herzfeld 427. 432. 433.
 Hett 389. 395. 396.
 Heussler 55. 58. 273.
 Heyerdahl 377.
 Hoffmann 15. 70. 278.
 426. 427.
 Hofmeister 125.
 Höland 26. 27.
 Holde (Гольде) 7. 36. 37.
 49. 73. 95. 117. 129.
 148. 149. 200. 204.
 225. 231. 232. 295.
 304. 320. 344. 347.
 358. 436. 439.
 Holmes 372.
 Hönig 167. 206. 209.
 213. 240. 337. 338.
 349. 356. 392. 402.
 409. 422. 444.
 Hopkins 371.
 Hoyer 292.
 Hübner 259.

- v. Hübl 279. 358. 360.
361. 363. 389. 393.
433.
- Ihlder 273.
Ingle 358.
- Jean 447.
Jezioranski 5.
Jorissen 293.
Joussonfrian 309.
Juckenack 375.
Jurissen 374.
- Kaas 433.
Kamekata 301.
Kanitz 310.
Kapff 122.
Karsch 306. 374.
Kastle 306.
Kayser 24.
Квитка С. К. 41.
Kellner 308.
Kerl 307.
Kingzett 427.
Kirsch 122.
Kishner 4.
Kissling 31. 58. 155.
Klar 290.
Klarfeld 9. 10.
Klein 367.
Klever 211.
Klimont 297. 298.
Köhler 227. 258. 262.
266. 268.
Kohlrausch 11.
König 306. 336.
Kossel 308.
Köttnitz 26.
Kötsdorfer 144. 349.
350.
- Krafft 273. 299. 304.
310. 321.
- Krämer 3. 4. 5. 6. 7.
10. 34. 60. 227. 228.
232. 258. 260. 261.
- Kreiss 267. 295. 297.
298. 299. 314. 322.
363.
- Kremann 307. 308.
Kremel 436.
Krey 270. 284.
Kröker 36. 79.
Kronstein 305.
Kühn 343.
Künkler 87. 201.
Künne 295.
Kuntze 81.
Курбатовъ 4.
- Lach 256.
Ламанскій 109.
- Landolt 17. 36. 140.
141. 143. 330.
- Landsberger 401.
Langbein 11.
Laurent 140. 141.
- Le Bell-Henninger 31.
37.
- Lebedeff (Лебедевъ)
306.
- Leffmann 355. 356.
Legler 402.
- Lepenau 175.
Lewin 45.
- Lewkowitsch (Левко-
вичъ) 295. 307.
308. 313. 363. 365.
376. 378. 387. 399.
401. 402. 419. 441.
- Лидовъ 77. 78. 243.
- Liebermann 8. 236.
358. 390. 392. 402.
408. 409.
- Lifschütz 390.
Lindenberg 247.
Lippich 140. 141.
Лысенко 4. 45. 180.
Ljubarski (Любарскій)
377.
- Loebel 225. 236.
Loevenhart 306.
Luck 236.
Lüdy 289.
Ludolph 39. 40.
Lüdwig 344.
Lührig 306.
Lummer 60.
Lunge 36. 100. 261.
262. 266.
Lungwitz 358.
Lux 166.
- Mabery 4. 5.
Mackey 407. 408.
Mahler 36. 79.
Malencowic 248.
Marckwald, E. 452.
- Markusson, J. (Маркус-
сонъ) 7. 8. 9. 10. 15.
134. 205. 206. 225.
231. 232. 236. 248.
249. 252. 256. 259.
295. 304. 308. 320.
340. 348. 356. 357.
363. 403. 410. 427.
430. 434. 436. 438.
439. 442. 443. 445.
- Margosches, B. 234.
Marie 386.
Марковниковъ 4.
Marschal, A. 353.

- Martens, A. 73. 106. 119. 131. 158.
 Maschke 449.
 Mathews 262.
 Mecke 429.
 Mecklenburg, W. 409.
 Meissl 354. 355. 356. 357. 443.
 Менделѣвъ 6. 30. 45. 91.
 Merkling 340. 358.
 Millian 341. 344. 383. 441.
 Minkowski 306.
 Mitchell, C. A. 313. 366. 367. 370. 371. 375.
 Mohr, O. 66.
 Molinari, L. 303.
 Monke 7.
 Morel 306.
 Моравскій 139. 148. 234. 392. 396. 402. 410. 412. 422.
 Mulder 318. 360.
 Munck J. 306.
 Munson, L. S. 315.
 Musspratt 266. 270. 307.
 Настюковъ 453.
 Negri, G. 350. 359. 373.
 Neuberg 8. 9. 260.
 Neumann 215.
 Nickels 264.
 Nobel 54. 64.
 Nördlinger 295.
 Normann 307. 327.
 Nussberger 374.
 Obermüller 308.
 Оглоблинъ 4.
 Öhler 273.
 Okada, H. 298.
 Ostwald, W. 112.
 Oudemanns 369.
 Partheil 299. 312.
 Павловскій 27.
 Пастернакъ 375.
 Pensky (Пенскій) 22. 68. 73. 123. 134. 138.
 Pergami 352. 353.
 Петровъ 81.
 Pflüger 306.
 Philippe 370.
 Pinette 450.
 Pohl 203.
 Poisseuille 112.
 Polensky (Поленскій) 354. 355. 356. 375.
 Porges 215.
 Potonié 7.
 Procter 448.
 Рагозинъ, А. В. 2.
 Райковъ 343.
 Ракузинъ 1. 8. 9. 170.
 Ramdohr 259.
 Raoult 284.
 Raspe, F. 320.
 Redwood, B. 2. 111.
 Reichert 354. 355. 356. 357. 443.
 Reimann 293.
 Reimer 295. 307.
 Renard 339.
 Riebec 270.
 Robertson 295. 375.
 Rosenfeld 306.
 Rosenthal, E. 273.
 Rothe, J. 183.
 Rudeloff 87.
 Runge 46.
 Ruggeri 367.
 Sabatier 6. 319.
 Salkowski, H. C. (Залковскій) 304. 345. 391. 392. 402. 408. 409.
 Sanctis, G. 390.
 Sarnov, C. 227. 228.
 Saytzeff (Зайцевъ) 304.
 Sburlati, G. 373.
 Schacht P. 300. 306.
 Schädler 376.
 Schäfer 347.
 Scheithauer 258. 270. 271. 273. 275.
 Schermann 360.
 Schestakoff, P. I. (Шестаковъ) 401.
 Schliemann, E. 259.
 Schlüter, H. 256.
 Schmidt, A. 292.
 Schmidt, E. 416. 434. 436.
 Schneider 429.
 Schotten 288.
 Schreiber 131.
 Schröter 288.
 Schulze, F. 264. 401.
 Schwarz, F. 229. 239.
 Schwarz 270.
 Schweissinger 358.
 Schweitzer 358.
 Semmler 428.
 Senderens 6. 319.
 Senkowski 304.

- Schermann 445. 446.
 Schukow, A. A. (Жуковъ) 217. 282. 327. 329. 392. 401.
 Siegfeld 341.
 Синевскій 13.
 Singer, L. 19. 95. 100. 109. 215. 217.
 Soltsien, P. 341. 342.
 Sommer 46.
 Soncini, E. 303.
 Spiegel 70.
 Spilker 5. 6. 7. 10. 258. 260.
 Spitz 167. 206. 209. 213. 240. 337. 338. 349. 356. 392. 402. 409. 422. 444.
 Sprengel 94.
 Stahl 7.
 Stammer 39. 42.
 Stange 295.
 Steenbuch 376.
 Степановъ 45. 180.
 Stern 310.
 Stiepel, C. 350. 351.
 Stohmann 307.
 Syniewski 12.
 Tate 327.
 Theimer 300.
 Thieme 303.
 Thoms 373.
 Thomson 310. 376.
 Thurston 119.
 Tolmaux, L. M. 315.
 Tortelli 352. 353. 367.
 Traube 113.
 Tschirh 169.
 Tschugajeff (Чугаевъ) 8.
 Tsujimoto 301.
 Twitchell 150. 398. 399.
 Ubbelohde (Уббелоде) 19. 30. 31. 45. 46. 105. 109. 113. 203. 228. 320. 321. 334. 340. 341. 357. 363.
 Ulzer 315. 355. 363. 366. 367. 417.
 Utz 341. 342. 433.
 Varrentrapp 311. 313. 406.
 v. Velsen 299.
 v. Villavecchia 340.
 Vogel 100.
 Volhard 361.
 Walden, P. 7.
 Walker 260.
 Wallenstein 315. 370. 448. 449.
 Waller 358. 360. 363. 409. 433.
 Wartenberg 292.
 Weger, M. 60.
 Weinwurm 395.
 Weiss 376.
 Weissberger, j. 427.
 Wernecke 69. 270. 277.
 Werner 347.
 Westphal 94.
 Wijs 279. 358. 363.
 Wilkens 122.
 Will 295. 307.
 Wilson 39. 40. 42.
 Windaus 345. 346. 347.
 Winfield 370.
 Winterfeld 409. 430. 434. 436. 438. 439.
 Wischin, R. 4. 109.
 Witt 10.
 Wolfbauer 327. 329.
 Woodsburry, C. J. H. 84.
 Worstall 429.
 Wreden 4.
 Young 287.
 Zaloziecki (Залозецкій) 9. 10. 77. 238. 277.
 Zeisel 401.
 Zeiss 331.
 Zetsche 429.
 Ziegler 270.
 Zink 374.
 Zsigmondy 208. 392. 400.
 Zumpfe 367.
 Zune 432.

Нумераціи страницъ для ссылокъ въ текстѣ, помѣченныя соответствующими отмѣтками⁰⁰⁾.

На стр.	Вымѣтка	Соотв. стр. текста.	На стр.	Вымѣтка.	Соотв. стр. текста.
19	8)	26	105	34)	167
21	9)	263 и 274	139	35)	403
22	10)	49 и 131	143	36)	332
22	11)	49	143	37)	374
24	12)	36	143	38)	346
28	13)	280	144	39)	350
30	14)	433	157	40)	220
30	15)	420	164	41)	212
30	16)	90	165	42)	206
31	17)	21	166	43)	243
35	18)	430	167	44)	389
45	19)	90	169	45)	378 и слѣд.
46	20)	108	169	46)	348
58	21)	278	173	47)	278
68	22)	131	173	48)	280
68	23)	278	180	49)	256
73	24)	275	208	50)	400
74	25)	154	216	51)	281
78	26)	122	216	52)	283
79	27)	59	217	53)	281
79	28)	163	229	54)	408
79	29)	144	265	55)	430
79	30)	144	288	56)	417
82	31)	186	291	57)	387
83	32)	185	338	59)	395
89	33)	173	338	60)	392

Замѣченныя опечатки.

Страницы.	Строки.	Напечатано.	Должно быть.
3	6 сн.	Edelenau	Edeleanu
6	9 св.	Sendersen'омъ	Senderens'омъ
11	13 св.	Sendersen'y	Senderens'y
46	11 сн.	Клейменіе	Калибровка
80	14 св.	рѣпнаго	сурѣпнаго
81	5 св.	"	"
83	14 сн.	"	"
84	13 св.	"	"
87	2 св.	Рудольфъ	Руделофъ
225	20 св.	на 20 ⁰	на—20 ⁰
229	18 сн.	мелкіе	мягкіе
302	3 св.	Рицинолеиновая	Рицинолевая
317	9 сн.	по Nehnel'ю	по Nehner'y
349	17 св.	не выше 300 ⁰	не выше 200 ⁰
418	9 сн.	Iavoïöl	Iavalöl
433	9 св.	По Urz'y	По Utz'y

