

**К. Н. КОРОТКОВ**

*Профессор, доктор химических наук*

## **К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ЖИВИЧНЫХ СКИПИДАРОВ**

Углеводороды терпенового ряда характеризуются своей склонностью к окислению кислородом воздуха. Поэтому различные терпентинные масла-скипидары, содержащие в своём составе терпены, также в сильной степени подвержены процессам самоокисления. При хранении скипидаров они претерпевают значительные изменения, понижающие их качество.

Изучение процессов окисления скипидаров имеет большое значение как практическое, так и теоретическое, так как скипидар является очень удобным объектом для изучения механизма самого процесса самоокисления.

Изучением процессов окисления скипидаров занимался ряд исследователей. Ещё в 1857 году пытались объяснить окислительные свойства скипидаров тем, что скипидар превращает кислород воздуха в озон. Позднее существовало мнение, что при окислении скипидара на воздухе в присутствии влажности образуется уксусная кислота и перекись водорода. Радулович также указывал, что при окислении скипидара кислородом воздуха в присутствии воды образуется перекись водорода.

В 1925 г. Шкателов и Коротков начали изучать окислительные свойства белорусских живичных скипидаров и их способность быть передатчиками кислорода.

В 1933 году профессор Крестинский изучал окисляемость отдельных компонентов скипидара, исходя из положения, что окисление терпентинных масел—сложный суммарный процесс, разобраться в котором возможно, расчленив эту задачу на ряд отдельных вопросов, считаясь и с природой отдельных компонентов, входящих в состав этих масел, и с их ботаническим происхождением, так как различные виды сосен дают различные по составу продукты.

Таблица 1

| № фракций | Температура кипения при 12 мм | Удельный вес при 20° | $\alpha$ | $n_D^{20}$ | $c_{656}$ | $f_{486}$ | $\frac{f}{c}$ |
|-----------|-------------------------------|----------------------|----------|------------|-----------|-----------|---------------|
| 1         | 44                            | 0,8614               | +30,90   | 1,4667     | 24,80     | 48,96     | 1,97          |
| 2         | 45                            | 0,8612               | 30,80    | 1,4668     | 24,20     | 48,60     | 2,00          |
| 3         | 45                            | 0,8613               | 30,65    | 1,4665     | 24,60     | 48,85     | 1,98          |
| 4         | 45                            | 0,8604               | 30,73    | 1,4665     | 24,68     | 48,60     | 1,97          |
| 5         | 45,5                          | 0,8591               | 30,82    | 1,4673     | 24,57     | 48,50     | 1,97          |
| 6         | 45,5                          | 0,8590               | 30,90    | 1,4670     | 24,75     | 48,92     | 1,97          |
| 7         | 45,5                          | 0,8590               | 30,73    | 1,4670     | 24,48     | 48,42     | 1,97          |
| 8         | 45,5                          | 0,8596               | 30,42    | 1,4670     | 24,38     | 48,24     | 1,97          |
| 9         | 45,5                          | 0,8594               | 30,71    | 1,4665     | 24,28     | 48,02     | 1,97          |
| 10        | 46                            | 0,8591               | 29,80    | 1,4663     | 23,70     | 46,80     | 1,97          |
| 11        | 46                            | 0,8596               | 29,01    | 1,4665     | 23,75     | 46,82     | 1,96          |
| 12        | 46                            | 0,8592               | 27,72    | 1,4675     | 21,18     | 42,11     | 1,98          |
| 13        | 46                            | 0,8593               | 27,4     | 1,4670     | 21,40     | 42,02     | 1,96          |
| 14        | 46                            | 0,8594               | 27,42    | 1,4670     | 21,50     | 42,73     | 1,98          |
| 15        | 46,5                          | 0,8637               | 19,10    | 1,4672     | 15,05     | 30,52     | 2,027         |
| 16        | 47                            | 0,8622               | 13,20    | 1,4720     | 10,20     | 22,00     | 2,15          |
| 17        | 49                            | 0,8682               | 9,90     | 1,4750     | 7,40      | 16,20     | 2,17          |
| 18        | 52                            | 0,8713               | 9,00     | 1,4740     | 6,71      | 14,92     | 2,22          |
| 19        | 53                            | 0,8731               | 8,71     | 1,4760     | 6,57      | 14,80     | 2,25          |
| 20        | 54                            | 0,8769               | 7,12     | 1,4762     | 5,28      | 13,69     | 2,18          |
| 21        | 60                            | 0,8588               | 4,88     | 1,4780     | 3,90      | 8,89      | 2,30          |

Остаток выше 60°

Крестинский, пользуясь нашей методикой исследования, установил, что наиболее легко окисляющимся компонентом русского живичного скипидара является карен. Наряду с этим им же было установлено чрезвычайно интересное обстоятельство, а именно: неодинаковая способность к окислению карена и пинена, полученных из скипидаров различного географического происхождения.

Задача настоящего исследования — выявление механизма процесса окисления скипидаров. Для этого изучалось окисление как отдельных компонентов, входящих в состав живичных скипидаров, так и их различных смесей (различных процентных соотношений между отдельными компонентами смесей).

Для получения чистых компонентов был взят скипидар, полученный из свежей живицы и имевший следующие физические константы: удельный вес при  $20^{\circ} = 0,8599$ ,  $\alpha = +22,6$ ,  $n^{20} = 1,4710$ . Тщательно высушенный скипидар многократно разгонялся под уменьшенным давлением (12 мм) с 12-шариковым дефлегматором на 21 фракцию. Для каждой фракции определялись: удельный вес (пикнометром), показатель преломления, угол вращения (для лучей различной длины волны — 589, 656, 986). Полученные данные приводятся в таблице 1.

На основании полученных данных вычерчивались кривые (по методу Дармуа-Дюпона) диаграммы (рис. 1). По оси абсцисс отложено число фракций, а по ординате — найденные величины указанных выше физических констант для каждой фракции.

Из диаграммы можно видеть, что область пинена можно считать до 14—15 фракций, а область карена от 15—16 до 19—20 фракций. Следовательно, в данном скипидаре пинена содержалось около 75% и карена около 18%. Пинен идентифицирован при помощи получения нитрозохлорида. Для этого пробы из отдельных фракций обрабатывались ледяной уксусной кислотой (5 г) и амилнитритом (5 г).

Смесь охлаждалась снегом с солью до  $15^{\circ}$  и к ней медленно по каплям приливалось 1,5 мл соляной кислоты уд. веса 1,19. Выпадал мелко-кристаллический осадок нитрозохлорида пинена, который после промывки метиловым спиртом подвергался перекристаллизации из хлороформа. Наиболее обильный осадок нитрозохлорида (с точкой плавления 103—104) пинена дали 5, 6, 7, и 8 фракции.

Присутствие карена доказывалось сначала качественно по методу Асхана для фракций 16, 17, 18 и 19. Две капли исследуемой фракции растворялись в 2 мл уксусного ангидрида и к раствору прибавлялась одна капля концентрированной серной кислоты. Появление слабой фиолетовой окраски указывало на присутствие карена.

Затем карен был идентифицирован химически при помощи получения нитрозоата карена по Симонсену. 5 г исследуемой фракции смешивались с 2 мл ледяной уксусной кислоты и 4 г амилнитрита. К смеси, охлаждаемой снегом с солью, при взбалтывании прибавлялась очень осторожно по капле крепкая (1,40) азотная кислота в количестве 3,5 г. Выпадал мелкокристаллический осадок нитрозоата карена.



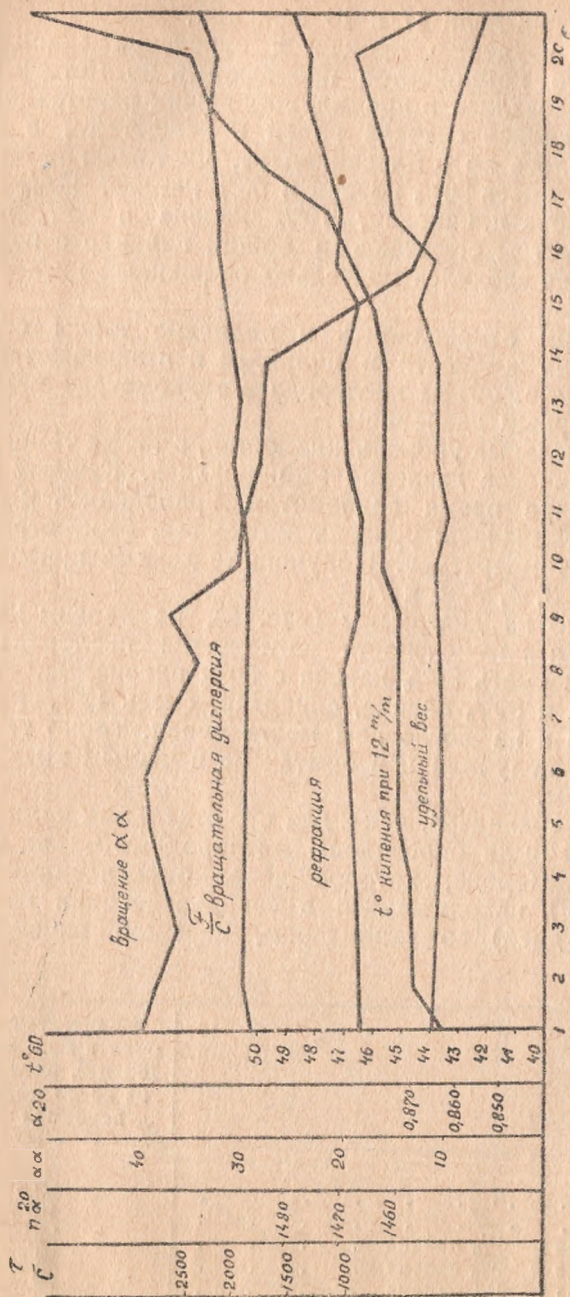


Рис. 1.

Осадок подвергался перекристаллизации из хлороформа с осаждением метиловым спиртом. Наиболее хорошие выходы нитрозата карена дали 17 и 18 фракции.

Опыты по изучению процессов окисления скипидара и отдельных его компонентов проводились по методу, которым мы пользовались в предыдущих наших работах. Эвдиометры заполнялись сначала водой и веществом, в данном случае вводилось по 5 мл скипидара, чистого пицена, чистого карена, смеси 50% карена и 50% пинена, 20% карена и 80% пинена и, наконец, 10% карена и 90% пинена. Затем эвдиометры ставились в общий цилиндр с водой и в них осторожно вводился тщательно очищенный кислород (из бомбы).

Эвдиометры закреплялись в цилиндре таким образом, чтобы уровень жидкости в цилиндре и в эвдиометрах был одинаковый, т.е. объём кислорода в эвдиометрах находился под атмосферным давлением.

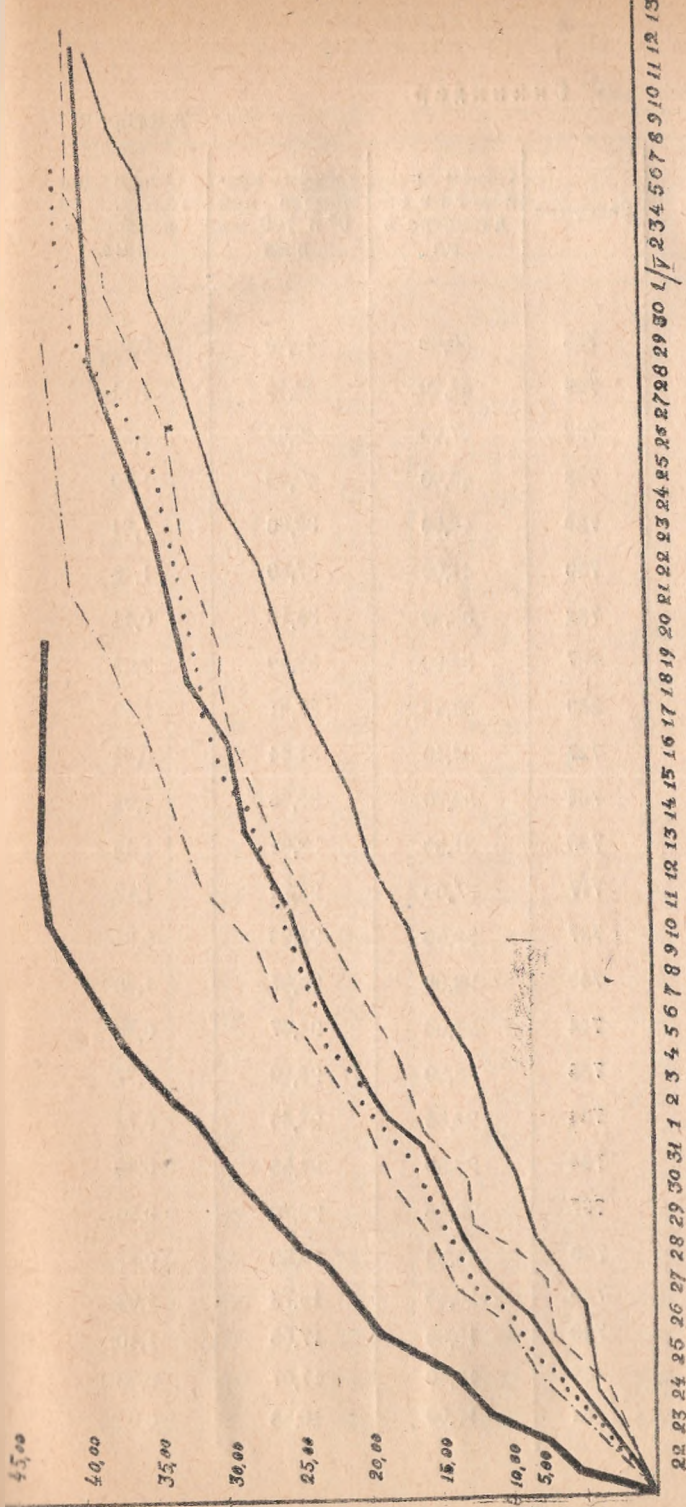
Первоначальный уровень жидкостей, а также температура и барометрическое давление записывались. Каждый день в одно и то же время эвдиометры приводились к одному уровню и отмечались: уровень жидкостей, барометрическое давление и температура. Полученные данные приводятся в таблицах 2, 3, 4, 5, 6 и 7.

Как видно из диаграммы (рис. 2), на первом месте по количеству и интенсивности поглощения кислорода стоит карен, затем смесь 50% карена с 50% пинена, далее смесь 20% карена и 80% пинена, скипидар, смесь 10% карена и 90% пинена и на последнем месте пинен. Точно такую же картину мы получили и в опытах не с чистым кислородом, а с воздухом.

Как для скипидара, так и для его отдельных компонентов и их смесей были определены кислородные числа, т.е. количество кислорода, которое давал определенный объём воды (50 мл), находившийся в соприкосновении некоторое время (10 дней) со скипидаром, кареном, пиненом и их смесями.

|                                      | Количество кислорода в мл. (при 0° и 760 мм), выделенного из 50 мл подскипидаренной воды) |
|--------------------------------------|---|
| 1. Скипидар . . . . .                | 22,5  |
| 2. Пинен . . . . .                   | 18,00   |
| 3. 10% карена и 90% пинена . . . . . | 22,00   |
| 4. 20% карена и 80% пинена . . . . . | 24,00   |
| 5. 50% карена и 50% пинена . . . . . | 28,00   |
| 6. Карен . . . . .                   | 34,00   |





————— Skilpidar  
 ————— 50% карена  
 - - - - - 50% пинена  
 ..... 20% карена  
 ..... 80% пинена  
 ————— пинен  
 ————— карек  
 { 10% карена  
 { 90% пинена

Рис. 2.

## Скипидар

Таблица 2

| Время наблюдения | Т° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 760 мм в мл | Объём поглощенного кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 21/III           | 15 | 735      | 50,00                             | 45,90                                | 0,00                              |
| 22               | 13 | 729      | 48,20                             | 44,19                                | 1,71                              |
| 23               | 13 | 722      | 47,00                             | 42,60                                | 1,59                              |
| 24               | 13 | 723      | 45,00                             | 40,90                                | 1,70                              |
| 25               | 13 | 729      | 42,60                             | 39,06                                | 1,84                              |
| 26               | 13 | 730      | 41,00                             | 37,60                                | 1,46                              |
| 27               | 14 | 732      | 39,40                             | 36,16                                | 0,44                              |
| 28               | 15 | 737      | 36,90                             | 33,90                                | 2,26                              |
| 29               | 13 | 733      | 35,20                             | 32,41                                | 1,49                              |
| 30               | 13 | 727      | 34,40                             | 31,44                                | 0,97                              |
| 31               | 13 | 734      | 32,90                             | 30,36                                | 1,08                              |
| 1/IV             | 14 | 733      | 31,50                             | 28,91                                | 1,45                              |
| 2                | 15 | 717      | 31,00                             | 27,74                                | 1,17                              |
| 3                | 17 | 737      | 29,80                             | 27,23                                | 0,51                              |
| 4                | 15 | 740      | 28,00                             | 25,87                                | 1,36                              |
| 5                | 16 | 744      | 27,00                             | 24,97                                | 0,90                              |
| 6                | 17 | 735      | 25,50                             | 23,20                                | 1,77                              |
| 7                | 15 | 734      | 24,50                             | 22,44                                | 0,76                              |
| 8                | 16 | 734      | 23,50                             | 21,55                                | 0,89                              |
| 9                | 15 | 737      | 22,50                             | 20,70                                | 0,85                              |
| 10               | 19 | 740      | 21,80                             | 19,83                                | 0,87                              |
| 11               | 15 | 740      | 20,30                             | 18,75                                | 1,08                              |
| 12               | 16 | 740      | 19,30                             | 17,65                                | 1,10                              |
| 13               | 16 | 738      | 18,60                             | 17,07                                | 0,58                              |
| 14               | 16 | 732      | 18,00                             | 16,38                                | 0,69                              |

Продолжение таблицы 2

| Время<br>наблю-<br>дения | Т° | Давление | Объём кис-<br>лорода в эв-<br>диометре в<br>мл | Объём кис-<br>лорода при<br>0° и 760 мм<br>в мл | Объём по-<br>глощенного<br>кислорода<br>в мл |
|--------------------------|----|----------|--|---|--|
| 15                       | 16 | 730      | 18,00  | 16,34   | 0,04   |
| 16                       | 20 | 733      | 17,00  | 15,26   | 1,08   |
| 17                       | 19 | 736      | 15,80  | 14,25   | 1,01   |
| 18                       | 18 | 740      | 14,70  | 13,43   | 0,82   |
| 19                       | 20 | 745      | 14,00  | 12,78   | 0,65   |
| 20                       | 17 | 742      | 13,00  | 11,94   | 0,84   |
| 21                       | 19 | 734      | 12,70  | 11,46   | 0,48   |
| 22                       | 19 | 735      | 12,00  | 10,84   | 0,62   |
| 23                       | 20 | 732      | 11,20  | 10,03   | 0,81   |
| 24                       | 20 | 737      | 10,20  | 9,20  | 0,83   |
| 25                       | 17 | 733      | 9,50   | 8,62  | 0,58   |
| 26                       | 17 | 735      | 9,00   | 8,19  | 0,43   |
| 27                       | 17 | 735      | 8,20   | 7,46  | 0,73   |
| 28                       | 17 | 729      | 7,80   | 7,04  | 0,42   |
| 29                       | 17 | 732      | 7,50   | 6,80  | 0,24   |
| 30                       | 17 | 735      | 7,80   | 6,08  | 0,62   |
| II/V                     | 17 | 735      | 6,60   | 6,00  | 0,18   |
| 2                        | 17 | 733      | 6,20   | 5,62  | 0,38   |
| 3                        | 15 | 729      | 5,90   | 5,36  | 0,26   |
| 4                        | 16 | 732      | 5,70   | 5,18  | 0,18   |
| 5                        | 20 | 736      | 5,50   | 4,96  | 0,22   |
| 6                        | 17 | 733      | 5,20   | 4,72  | 0,24   |
| 7                        | 20 | 731      | 5,20   | 4,65  | 0,07   |
| 8                        | 17 | 731      | 5,00   | 4,53  | 0,12   |
| 9                        | 19 | 735      | 5,00   | 4,52  | 0,01   |
| 10                       | 19 | 745      | 4,80   | 4,40  | 0,12   |
| 11                       | 17 | 742      | 4,80   | 4,40  | 0,00   |



## Карен

Таблица 3

| Время наблюдения | Т° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 700 мм в мл | Объём поглощенного кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 21/III           | 15 | 735      | 51,00                             | 46,81                                | 0,00                              |
| 22               | 13 | 729      | 46,20                             | 42,31                                | 4,50                              |
| 23               | 13 | 722      | 44,00                             | 39,95                                | 2,36                              |
| 24               | 13 | 723      | 40,30                             | 36,63                                | 3,32                              |
| 25               | 13 | 729      | 37,20                             | 34,07                                | 2,56                              |
| 26               | 13 | 730      | 34,50                             | 31,67                                | 2,40                              |
| 27               | 14 | 732      | 31,60                             | 29,00                                | 2,67                              |
| 28               | 15 | 737      | 28,50                             | 26,22                                | 2,78                              |
| 29               | 13 | 733      | 25,20                             | 23,23                                | 2,99                              |
| 30               | 13 | 727      | 23,50                             | 21,47                                | 0,84                              |
| 31               | 13 | 734      | 21,00                             | 19,38                                | 2,09                              |
| 1/IV             | 14 | 733      | 19,00                             | 17,44                                | 1,94                              |
| 2                | 15 | 717      | 17,50                             | 15,65                                | 1,79                              |
| 3                | 17 | 737      | 15,50                             | 14,16                                | 1,49                              |
| 4                | 15 | 740      | 13,00                             | 12,00                                | 2,16                              |
| 5                | 16 | 744      | 11,30                             | 10,45                                | 1,55                              |
| 6                | 17 | 735      | 9,50                              | 8,64                                 | 1,81                              |
| 7                | 15 | 734      | 8,20                              | 7,51                                 | 1,13                              |
| 8                | 16 | 736      | 7,00                              | 6,41                                 | 1,10                              |
| 9                | 15 | 737      | 5,50                              | 5,00                                 | 1,41                              |
| 10               | 19 | 740      | [4,80                             | 4,36                                 | 0,64                              |
| 11               | 15 | 740      | 4,00                              | 3,69                                 | 0,67                              |
| 12               | 16 | 740      | 3,80                              | 3,49                                 | 0,20                              |
| 13               | 16 | 738      | 3,80                              | 3,43                                 | 0,01                              |
| 14               | 16 | 732      | 3,80                              | 3,45                                 | 0,03                              |
| 15               | 16 | 730      | 3,80                              | 3,44                                 | 0,01                              |
| 16               | 20 | 733      | 3,80                              | 3,40                                 | 0,04                              |
| 17               | 19 | 736      | 3,80                              | 3,40                                 | 0,00                              |

## 50 % нарена (нислород)

Таблица 4

| Время наблюдения | Т° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 760 мм в мл | Объём поглощенного кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 21/III           | 15 | 735      | 50,00                             | 45,90                                | 0,00                              |
| 22               | 13 | 729      | 47,50                             | 43,51                                | 2,39                              |
| 23               | 13 | 722      | 46,20                             | 41,94                                | 1,57                              |
| 24               | 13 | 723      | 44,00                             | 39,99                                | 1,95                              |
| 25               | 13 | 729      | 41,60                             | 38,10                                | 1,89                              |
| 26               | 13 | 730      | 40,00                             | 36,72                                | 1,88                              |
| 27               | 14 | 732      | 39,00                             | 35,80                                | 0,92                              |
| 28               | 15 | 737      | 35,50                             | 32,66                                | 3,14                              |
| 29               | 13 | 733      | 34,00                             | 31,34                                | 1,32                              |
| 30               | 13 | 727      | 33,00                             | 30,16                                | 1,18                              |
| 31               | 13 | 734      | 31,13                             | 28,72                                | 1,44                              |
| 1/IV             | 14 | 733      | 30,00                             | 27,54                                | 1,18                              |
| 2                | 15 | 717      | 29,20                             | 26,04                                | 1,50                              |
| 3                | 17 | 737      | 27,50                             | 25,13                                | 0,91                              |
| 4                | 17 | 740      | 25,30                             | 23,28                                | 1,85                              |
| 5                | 16 | 744      | 24,30                             | 22,47                                | 0,81                              |
| 6                | 17 | 735      | 23,00                             | 20,93                                | 1,54                              |
| 7                | 15 | 734      | 21,80                             | 19,96                                | 0,97                              |
| 8                | 16 | 737      | 20,50                             | 18,77                                | 1,19                              |
| 9                | 15 | 737      | 19,00                             | 17,48                                | 1,29                              |
| 10               | 19 | 740      | 17,30                             | 15,74                                | 1,74                              |
| 11               | 15 | 740      | 15,60                             | 14,41                                | 1,33                              |
| 12               | 16 | 740      | 15,00                             | 13,80                                | 0,61                              |
| 13               | 16 | 738      | 13,80                             | 12,66                                | 1,14                              |
| 14               | 16 | 732      | 13,00                             | 11,83                                | 0,83                              |
| 15               | 16 | 732      | 12,00                             | 10,89                                | 0,94                              |
| 16               | 20 | 733      | 11,20                             | 10,05                                | 0,84                              |
| 17               | 19 | 736      | 10,00                             | 9,02                                 | 1,03                              |
| 18               | 18 | 740      | 8,80                              | 8,04                                 | 0,94                              |
| 19               | 20 | 745      | 7,30                              | 6,66                                 | 1,38                              |
| 20               | 17 | 742      | 6,00                              | 5,51                                 | 1,15                              |
| 21               | 19 | 734      | 5,50                              | 4,96                                 | 0,55                              |
| 22               | 19 | 735      | 5,30                              | 4,79                                 | 0,17                              |
| 23               | 20 | 732      | 5,20                              | 4,65                                 | 0,14                              |
| 24               | 20 | 737      | 5,10                              | 4,60                                 | 0,05                              |
| 25               | 17 | 733      | 5,00                              | 4,54                                 | 0,06                              |
| 26               | 17 | 735      | 5,00                              | 4,54                                 | 0,00                              |

| Время наблюдения | Т° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 760 мм в мл | Объём поглощенного кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 21/III           | 15 | 735      | 50,00                             | 45,90                                | 0,00                              |
| 22               | 13 | 729      | 47,80                             | 43,78                                | 2,12                              |
| 23               | 13 | 722      | 46,50                             | 42,22                                | 1,56                              |
| 24               | 13 | 723      | 44,50                             | 40,45                                | 1,77                              |
| 25               | 13 | 729      | 42,20                             | 38,65                                | 1,80                              |
| 26               | 13 | 730      | 40,50                             | 37,17                                | 1,48                              |
| 27               | 14 | 232      | 39,00                             | 35,80                                | 1,37                              |
| 28               | 15 | 737      | 36,80                             | 33,85                                | 1,95                              |
| 29               | 13 | 733      | 35,10                             | 32,36                                | 1,49                              |
| 30               | 13 | 727      | 34,30                             | 31,35                                | 1,01                              |
| 31               | 13 | 734      | 32,80                             | 30,27                                | 1,08                              |
| 1/IV             | 14 | 733      | 31,50                             | 28,91                                | 1,36                              |
| 2                | 15 | 717      | 31,20                             | 27,92                                | 0,99                              |
| 3                | 17 | 737      | 28,80                             | 26,32                                | 1,50                              |
| 4                | 15 | 740      | 28,20                             | 26,00                                | 0,32                              |
| 5                | 16 | 744      | 26,00                             | 23,97                                | 2,03                              |
| 6                | 17 | 735      | 25,40                             | 23,02                                | 0,95                              |
| 7                | 15 | 734      | 24,50                             | 22,35                                | 0,67                              |
| 8                | 16 | 737      | 23,60                             | 21,52                                | 0,83                              |
| 9                | 15 | 737      | 22,50                             | 20,62                                | 0,90                              |
| 10               | 19 | 740      | 21,80                             | 19,74                                | 0,88                              |
| 11               | 15 | 740      | 20,50                             | 18,86                                | 0,88                              |
| 12               | 16 | 740      | 19,50                             | 17,85                                | 1,01                              |



Продолжение таблицы 5

| Время наблюдения | T° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 760 мм в мл | Объём поглощённого кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 13               | 16 | 738      | 19,20                             | 17,72                                | 0,13                              |
| 14               | 16 | 732      | 19,20                             | 17,29                                | 0,43                              |
| 15               | 26 | 730      | 18,00                             | 16,34                                | 0,95                              |
| 16               | 20 | 733      | 17,40                             | 15,61                                | 0,73                              |
| 17               | 19 | 736      | 16,40                             | 14,79                                | 0,82                              |
| 18               | 18 | 740      | 15,60                             | 14,25                                | 0,54                              |
| 19               | 20 | 745      | 15,00                             | 13,69                                | 0,56                              |
| 20               | 17 | 742      | 14,20                             | 13,04                                | 0,65                              |
| 21               | 19 | 734      | 14,0                              | 12,64                                | 0,40                              |
| 22               | 19 | 735      | 13,60                             | 12,29                                | 0,35                              |
| 23               | 20 | 732      | 13,10                             | 11,72                                | 0,57                              |
| 24               | 20 | 737      | 12,80                             | 11,54                                | 0,18                              |
| 25               | 17 | 733      | 12,00                             | 10,88                                | 0,66                              |
| 26               | 17 | 735      | 10,60                             | 9,64                                 | 1,24                              |
| 27               | 17 | 735      | 9,40                              | 8,55                                 | 1,09                              |
| 28               | 17 | 729      | 8,20                              | 7,40                                 | 1,15                              |
| 29               | 17 | 732      | 6,40                              | 5,80                                 | 1,60                              |
| 30               | 17 | 735      | 5,80                              | 5,32                                 | 0,48                              |
| IV               | 17 | 735      | 4,30                              | 4,36                                 | 0,96                              |
| 2                | 17 | 733      | 4,80                              | 4,35                                 | 0,01                              |
| 3                | 15 | 729      | 4,80                              | 4,35                                 | 0,00                              |
| 4                | 16 | 732      | 4,80                              | 4,35                                 | 0,00                              |

| Время наблюдения | Т° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 760 мм в мл | Объём поглощенного кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 21/III           | 15 | 735      | 49,00                             | 44,98                                | 0,00                              |
| 22               | 13 | 729      | 47,50                             | 43,50                                | 1,48                              |
| 23               | 13 | 722      | 46,50                             | 42,22                                | 1,28                              |
| 24               | 13 | 723      | 45,70                             | 41,53                                | 0,69                              |
| 25               | 13 | 729      | 44,90                             | 41,12                                | 0,44                              |
| 26               | 13 | 730      | 41,50                             | 38,09                                | 3,03                              |
| 27               | 14 | 732      | 41,00                             | 37,63                                | 0,46                              |
| 28               | 15 | 737      | 38,30                             | 35,23                                | 2,40                              |
| 29               | 13 | 733      | 36,20                             | 33,37                                | 1,86                              |
| 30               | 13 | 727      | 35,20                             | 32,17                                | 1,20                              |
| 31               | 13 | 734      | 34,00                             | 31,38                                | 0,79                              |
| I/IV             | 14 | 733      | 32,40                             | 29,74                                | 1,64                              |
| 2                | 15 | 717      | 31,80                             | 28,46                                | 1,28                              |
| 3                | 17 | 737      | 31,00                             | 28,33                                | 0,13                              |
| 4                | 15 | 740      | 30,00                             | 27,72                                | 0,61                              |
| 5                | 16 | 744      | 29,00                             | 26,82                                | 0,90                              |
| 6                | 17 | 735      | 28,00                             | 25,40                                | 1,42                              |
| 7                | 15 | 734      | 26,40                             | 24,17                                | 1,23                              |
| 8                | 16 | 737      | 24,50                             | 22,52                                | 1,65                              |
| 9                | 15 | 737      | 23,00                             | 21,24                                | 1,28                              |
| 10               | 19 | 740      | 22,20                             | 20,08                                | 1,16                              |
| 11               | 25 | 740      | 20,80                             | 19,29                                | 0,79                              |
| 12               | 16 | 740      | 19,80                             | 18,36                                | 0,93                              |
| 13               | 16 | 738      | 19,00                             | 17,44                                | 0,92                              |

| Время наблюдения | T° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 760 мм в мл | Объём поглощенного кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 14               | 16 | 732      | 18,60                             | 16,92                                | 0,52                              |
| 15               | 16 | 730      | 18,00                             | 16,34                                | 0,58                              |
| 16               | 20 | 733      | 17,40                             | 15,61                                | 0,73                              |
| 17               | 20 | 736      | 17,00                             | 15,33                                | 0,28                              |
| 18               | 18 | 740      | 16,00                             | 14,62                                | 0,71                              |
| 19               | 20 | 745      | 15,00                             | 13,69                                | 0,93                              |
| 20               | 17 | 742      | 14,50                             | 13,32                                | 0,37                              |
| 21               | 19 | 734      | 14,20                             | 12,82                                | 0,50                              |
| 22               | 19 | 735      | 14,00                             | 12,65                                | 0,17                              |
| 23               | 20 | 732      | 13,80                             | 12,35                                | 0,30                              |
| 24               | 20 | 737      | 13,20                             | 11,90                                | 0,45                              |
| 25               | 17 | 733      | 12,90                             | 11,76                                | 0,14                              |
| 26               | 17 | 735      | 11,90                             | 10,32                                | 0,94                              |
| 27               | 17 | 735      | 10,60                             | 9,64                                 | 1,18                              |
| 28               | 17 | 729      | 9,90                              | 8,93                                 | 0,71                              |
| 29               | 17 | 732      | 8,80                              | 7,97                                 | 0,96                              |
| 30               | 17 | 735      | 7,60                              | 6,91                                 | 1,06                              |
| 1/V              | 17 | 735      | 6,40                              | 5,82                                 | 1,09                              |
| 2                | 17 | 735      | 5,80                              | 5,26                                 | 0,56                              |
| 3                | 15 | 729      | 5,50                              | 5,00                                 | 0,26                              |
| 4                | 16 | 732      | 5,20                              | 4,73                                 | 0,27                              |
| 5                | 20 | 736      | 4,80                              | 4,32                                 | 0,41                              |
| 6                | 17 | 733      | 4,80                              | 3,90                                 | 0,42                              |
| 7                | 20 | 731      | 4,80                              | 3,90                                 | 0,00                              |



## Пинен

Таблица 7

| Время наблюдения | Т° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 760 мм в мл | Объём поглощенного кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 21, III          | 15 | 735      | 50,00                             | 45,90                                | 0,00                              |
| 22               | 13 | 729      | 48,60                             | 44,50                                | 1,40                              |
| 23               | 13 | 722      | 48,20                             | 43,76                                | 0,74                              |
| 24               | 13 | 723      | 45,00                             | 40,90                                | 2,86                              |
| 25               | 13 | 729      | 44,50                             | 40,76                                | 0,14                              |
| 26               | 13 | 730      | 44,40                             | 40,57                                | 0,19                              |
| 27               | 14 | 732      | 44,00                             | 40,39                                | 0,18                              |
| 28               | 15 | 737      | 42,60                             | 39,19                                | 1,20                              |
| 29               | 13 | 733      | 41,30                             | 38,07                                | 1,12                              |
| 30               | 13 | 727      | 40,80                             | 37,29                                | 0,78                              |
| 31               | 13 | 734      | 39,80                             | 36,73                                | 0,56                              |
| 1, IV            | 14 | 733      | 39,00                             | 35,80                                | 0,93                              |
| 2                | 15 | 717      | 39,00                             | 34,90                                | 0,90                              |
| 3                | 17 | 737      | 38,00                             | 34,73                                | 0,17                              |
| 4                | 15 | 740      | 36,20                             | 33,44                                | 1,29                              |
| 5                | 16 | 744      | 35,40                             | 32,74                                | 0,70                              |
| 6                | 17 | 735      | 34,80                             | 31,66                                | 1,08                              |
| 7                | 15 | 734      | 33,60                             | 30,77                                | 0,89                              |
| 8                | 16 | 737      | 33,00                             | 30,32                                | 0,45                              |
| 9                | 15 | 737      | 31,50                             | 28,98                                | 1,24                              |
| 10               | 19 | 740      | 31,00                             | 28,21                                | 0,77                              |
| 11               | 15 | 740      | 29,50                             | 27,25                                | 0,96                              |
| 12               | 16 | 740      | 28,60                             | 26,31                                | 0,94                              |
| 13               | 16 | 738      | 28,00                             | 25,70                                | 0,61                              |
| 14               | 16 | 732      | 27,20                             | 24,75                                | 0,95                              |

Продолжение таблицы 7

| Время наблюдения | Т° | Давление | Объём кислорода в эвдиометре в мл | Объём кислорода при 0° и 760 мм в мл | Объём поглощённого кислорода в мл |
|------------------|----|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 15               | 16 | 730      | 26,50                             | 24,05                                | 0,70                              |
| 16               | 20 | 733      | 26,00                             | 23,34                                | 0,71                              |
| 17               | 19 | 736      | 24,80                             | 22,36                                | 0,98                              |
| 18               | 18 | 740      | 23,50                             | 21,47                                | 0,89                              |
| 19               | 20 | 745      | 22,60                             | 20,63                                | 0,84                              |
| 20               | 17 | 742      | 21,50                             | 19,75                                | 0,88                              |
| 21               | 19 | 734      | 21,40                             | 19,32                                | 0,43                              |
| 22               | 19 | 735      | 20,00                             | 18,08                                | 1,24                              |
| 23               | 20 | 732      | 19,00                             | 16,82                                | 1,26                              |
| 24               | 20 | 737      | 17,90                             | 16,14                                | 0,68                              |
| 25               | 17 | 733      | 17,00                             | 15,43                                | 0,71                              |
| 26               | 17 | 735      | 16,00                             | 14,56                                | 0,87                              |
| 27               | 17 | 735      | 15,20                             | 13,83                                | 0,73                              |
| 28               | 17 | 729      | 14,80                             | 13,36                                | 0,47                              |
| 29               | 17 | 732      | 14,00                             | 12,69                                | 0,67                              |
| 30               | 17 | 735      | 13,00                             | 11,83                                | 0,86                              |
| IV               | 17 | 735      | 12,80                             | 11,64                                | 0,19                              |
| 2                | 17 | 733      | 12,20                             | 11,07                                | 0,57                              |
| 3                | 15 | 729      | 11,80                             | 10,73                                | 0,34                              |
| 4                | 16 | 732      | 11,50                             | 10,46                                | 0,27                              |
| 5                | 20 | 736      | 11,00                             | 9,92                                 | 0,54                              |
| 6                | 17 | 733      | 10,00                             | 9,08                                 | 0,84                              |
| 7                | 20 | 731      | 9,20                              | 8,25                                 | 0,83                              |
| 8                | 17 | 731      | 8,40                              | 7,60                                 | 0,65                              |
| 9                | 19 | 735      | 7,50                              | 6,77                                 | 0,83                              |
| 10               | 19 | 745      | 7,20                              | 6,60                                 | 0,17                              |
| 11               | 17 | 742      | 6,40                              | 5,87                                 | 0,73                              |
| 12               | 17 | 740      | 6,40                              | 5,87                                 | 0,00                              |

Наибольшее кислородное число даёт чистый карен и наименьшее — чистый пинен.

Если взять количество кислорода, поглощенного за 10, 20 и 30 дней пиненом, кареном и их смесями, то можно видеть, что процесс окисления смесей главных составных частей скипидара, пинена и карена (а следовательно, и самого скипидара) является суммарным процессом. Так, например, за 20 дней чистый пинен поглотил 16,9 мл, а чистый карен 40,8 мл кислорода, что в сумме даёт 57,7 мл; для смеси же, содержащей 50% карена и 50% пинена, количество кислорода, который они поглотили бы за это же время, должно быть уменьшено вдвое (так как количество пинена и карена в 50% смеси вдвое меньше), т. е. оно было бы равно 28,8 мл кислорода, что и подтверждается опытом. Действительно, смесь из 50% карена и 50% пинена за 20 дней поглотила 28,7 мл кислорода.

Полученные данные позволяют сделать следующее заключение:

1. Наиболее энергично окисляющейся составной частью русских живичных скипидаров является карен.

2. Наличие значительного содержания карена в русских живичных скипидарах объясняет их большую способность к самоокислению.

3. Пинен является наименее окисляющейся составной частью русских живичных скипидаров.

4. Процесс окисления живичного скипидара является суммарным процессом окисления его компонентов (пинена и карена).

5. Количество и интенсивность поглощения кислорода смесями чистого карена с чистым пиненом увеличивается с увеличением содержания карена.

6. Интенсивность окисляемости живичного скипидара может служить критерием для суждения о количестве карена в данном скипидаре.

---