

Скипидар производят двух основных видов:

- Древесный скипидар получают перегонкой водяным паром или сухой перегонкой сосновых пней, или других смолистых частей сосны.
- Сульфатный скипидар является побочным продуктом при производстве древесной целлюлозы из смолистой древесины сульфатным способом.

Применение

Скипидар применяют как растворитель лаков, красок и эмалей, а также как сырье для получения многих ценных продуктов, например камфары, терпинеола, терпингидрата, соснового масла, инсектицидов, политерпеновых и терпенофенольных смол, душистых веществ. Температура воспламенения 32-35оС, температура самовоспламенения 254-300оС.

Живица ели, кедра, лиственницы и пихты используется для производства ?- и ?-пиненов, бальзамов, в том числе лечебных: применяются в физиотерапии для ингаляций и для дезинфекции воздуха внутри помещений, а также для производства медицинских пластырей и мазей. Живица ели, кедра используется для производств и репеллентов - веществ, отпугивающих насекомых, уничтожающих клопов, вшей и других вредных насекомых.

Состав

(Huile de T?r?benthine, Oil of Turpentine, Oleum Terebinthinae; скипидар) — этим именем в тесном смысле слова следует называть только то эфирное масло, которое получается при перегонке с водой или водяным паром разных видов терпентина. Масла же, получаемые особенно часто в России и Польше, при сухой перегонке богатых смолою корней и древесины сосны следовало бы в отличие называть сосновым маслом (нем. Kienoel).

Такое разделение, особенно у нас, в России, производится весьма редко, и мы в большинстве случаев под именем терпентинного масла, или скипидара, получаем продукт, добытый вторым путем. Кроме этих двух родов терпентинного масла, сюда же следует причислить и третий продукт, получаемый при перегонке с водяным паром хвой и молодых ветвей разных хвойных деревьев; эти масла известны в продаже под общим именем масел сосновых игл. В химическом отношении эти три рода терпентинные масла тесно связаны тем, что характерной составной частью для всех них является терпен — пинен. Настоящее терпентинное масло состоит в подавляющем количестве из этого углеводорода, в смоляных маслах он является главной составной частью, тогда как в маслах сосновых игл количество пинена весьма сильно понижено совместным нахождением лимонена, силвестрена и разных кислородосодержащих соединений, главным образом уксусноборнилового эфира. терпентинное масло известно было уже в первом столетии нашей эры.

Скипидар нерастворим в воде, но растворим в спирте, легко окисляется на воздухе, приобретая при этом желтый цвет и густую консистенцию.

Получение

Живичный скипидар (терпентинное масло) получают отгонкой летучей части живицы (сосновой, еловой, лиственничной, кедровой и так далее) при производстве канифоли.

Способы получения его нагреванием живицы описывают впервые Диоскорид и Плиний. Получается терпентинное масло главным образом путем перегонки с водяным паром терпентина, и из масел, полученных таким путем, господствующими на мировом рынке являются французские и американские масла; все остальные торговые сорта имеют лишь местное, второстепенное значение. Свежеперегнанный скипидар, или терпентинное масло, есть бесцветная, легко подвижная жидкость характерного ароматического запаха, жгучего вкуса, уд. в. 0,85—0,87, кипящая при 150°—165° С, нейтральной реакции; продажный, не совершенно свежий скипидар, слегка окислившись в воздухе, имеет кислую реакцию. Он нерастворим в воде, растворяется в двойном объеме 96% спирта, с эфиром, сероуглеродом и хлороформом смешивается во всех пропорциях; в свою очередь сам довольно легко растворяет каучук, фосфор, серу, смолы и пр.

Характерный сильный запах старого скипидара зависит от присутствия в нем ближе еще не изученного альдегида $C_{10}H_{16}O_3$, находящегося в таком масле в количестве до 1%; при взбалтывании такого скипидара с раствором двусернистонатриевой соли весь этот альдегид связывается солью — и получается скипидар, не обладающий никаким запахом; под влиянием воздуха этот скипидар, однако, весьма быстро снова приобретает свой запах благодаря образованию новых количеств упомянутого альдегида. Под влиянием света, воздуха и влаги скипидар постепенно изменяется, желтеет, густеет, принимает кислую реакцию, частью испаряется и, наконец, превращается в смолистую массу. При этом процессе скипидар приобретает сильно окислительные свойства, что дало повод предполагать попутное образование озона при таком изменении (окислении) скипидара. Однако более тщательные исследования привели к заключению, что озона при этом процессе не образуется совсем, образуются же заметные количества перекиси водорода, низших окислов азота, органические перекиси, легко распадающиеся с образованием перекиси водорода, и пр.

Перечисленными выше продуктами объясняются окислительные свойства скипидара, сказывающиеся в способности синить спиртовой раствор гваяковой смолы, обесцвечивать раствор синего индиго, вытеснять йод из йодистого калия, окислять мышьяковистую кислоту в мышьяковую, затем способность обесцвечивать раствор марганцово-калиевой соли и пр. Такой деятельный (старый) скипидар при хранении в темноте сохраняет свои свойства в течение нескольких лет.

Кроме указанных химически деятельных веществ, в тех же условиях в больших или меньших количествах образуются еще два индифферентных кристаллических тела, из числа которых одно находит применение в медицине, другое — представляет немалый теоретический интерес. Первое — терпингидрат $C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O$, второй — соберерол $C_{10}H_{16}(OH)_2$ (см. Терпены и их производные).

Промышленные разновидности

Имеющиеся в продаже разные сорта скипидара сравнительно легко различаются по способности вращать плоскость поляризации. Так, напр., французский и немецкий скипидары вращают сильно влево, русский и американский в большинстве случаев — слабо вправо и весьма редко — влево, австрийский встречается и право- и левовращающий и т. д. Из Т. масла изолированы следующие составные части:

- 1) пинен, $C_{10}H_{16}$, до 80%. Главная составная часть скипидара. В зависимости от сорта скипидара преобладает один из оптических изомеров, что и сказывается на направлении и угле вращения плоскости поляризации самим скипидаром;
- 2) камфен и фенхен, $C_{10}H_{16}$; по причине близости их точек кипения к таковой пинена их не удалось выделить в чистом виде из скипидара и определить их количество в последнем; пока имеются лишь косвенные указания нахождения их обоих;
- 3) лимонен, $C_{10}H_{16}$ (дипентен); количество непостоянно, так как недейтельный лимонен образуется из легко изомеризующегося пинена при добывании терпентина и скипидара; количество его находится в зависимости от способа добывания;
- 4) политерпены ($C_{10}H_{16}$)_n; количество их зависит от продолжительности сохранения и степени осмоления Т. масла;
- 5) особый альдегид, $C_{10}H_{16}O_3$, до 1%; обуславливает запах скипидара; ближе не изучен; легко образуется в скипидаре под влиянием воздуха; 6) кислоты муравьиная, уксусная, камфорная и др. — следы.

Главнейшие сорта терпентинового масла суть следующие:

- 1) Американское Т. масло [Ежегодная добыча масла, напр., для 1898 г. определяется количеством в 67500000 кг, стоимостью около 15 млн. рублей.] добывается главным образом из *Pinus palustris s. australis*.
- 2) Французское Т. масло [Вывоз его достиг в 1897 г. 1412000 кг.] из *Pinus maritima* — по количеству производства (см. Живица) занимает первое место после американского и, кроме вращения плоскости поляризации влево, ничем не отличается от американского.
- 3) Австрийское Т. масло. Добывание его сравнительно ограничено и концентрируется преимущественно в местности, называемой "Венским лесом" (M?dling, V?slau и Neun-Kirchen); добывается из *Pinus Laricio* и преимущественно в возрасте после 50 лет [Ежегодное производство достигает 20000 кг.]. В общем, и это масло сходно с прочими, только вращает вправо, [?]D = +3°46'.
- 4) Галицийское терпентинное масло, неизвестного происхождения, добывается в небольшом количестве; исследованный образец заключал довольно много лимонена и обладал правым вращением: [?]D = +17°18'.

5) Лиственничное (Венецианское) терпентинное масло добывается в огромном количестве в южном Тироле из соответственного терпентина, дающего до 15% его. Масло вращает влево: $[\alpha]_D = -11^\circ$, в противоположность самому терпентину, вращающему вправо; состоит главным образом из пинена. Остальные сорта собственно терпентинного масла, как масло из канадского бальзама (из *Abies canadensis*), страсбургского терпентина (из *Abies pectinata*), русское терпентинное масло (из *Pinus silvestris*, см. Живица) и др., большого значения не имеют, так как на рынках встречаются в весьма ограниченном количестве.

Из масел, получаемых в виде побочного продукта при добывании смолы и древесного угля из разных видов сосны, можно отметить следующие сорта: русское (польское), немецкое, шведское и финляндское. Все они в сыром виде заключают в себе смолоподобные продукты сухой перегонки, от которых очищаются ректификацией над известковым молоком; все же, однако, они обладают в большей или меньшей степени пригорелым запахом, что делает их для многих технических целей менее ценными, чем настоящие терпентинные масла. По составу они также несколько отличаются от последних. Главные их составные части, общие им всем: правый пинен, правый силвестрен и недействительный лимонен (дипентен); характерной для них составной частью является силвестрен.

Русский (польский) скипидар имеет: уд. в. — 0,862 — 0,872; уд. вр. $[\alpha]_D = +15^\circ 25'$ до $+24^\circ$; темп. кип. — между $155—180^\circ$. По количеству добываемого масла на мировом рынке Россия занимает третье место, следуя за Америкой и Францией, вырабатывающими, однако, как указано выше, настоящее терпентинное масло. Настоящие Т. масла, равно как и получаемые при сухой перегонке, находят громадное применение в лаковом производстве (см.) для разжижения масляных красок, для смывания с шрифта и клише типографских красок, для вывода пятен, особенно смоляных, и пр.. В медицине употребляются для втираний в чистом виде и в смеси с другими веществами, входя в состав разных мазей и пр.; нередко употребляются для распыления в комнатах и больничных палатах для очищения воздуха и пр.; кроме того, заключаая пинен, служит материалом для получения применяемых в технике и медицине терпинеола, терпингидрата и т. п.

Масла сосновых игл не представляют столь однородных продуктов, как описанные выше. Этим именем не вполне правильно называют приятно пахнущие эфирные масла, получаемые при перегонке с водой хвои и молодых веток разных хвойных деревьев родов *Pinus*, *Abies*, *Larix* и пр. При подобном разнообразии исходного материала торговые сорта масла более или менее резко различаются по своему составу. Наиболее часто встречается масло, получаемое из обыкновенной сосны — *Pinus silvestris*, из которой масло получается в количестве ок. 0,5—0,6% и представляет бесцветную прозрачную жидкость приятного запаха, отчасти напоминающего запах эвкалиптового масла; уд. в. 0,884—0,886; вращает плоскость поляризации вправо: $[\alpha]_D = +7^\circ 3'$ до $+10^\circ$; кипит при $160—190^\circ$ С. В 90% спирте растворяется около 60% его; с алкоголем, эфиром, хлороформом смешивается во всех отношениях. Благодаря тонкому, приятному запаху его весьма часто употребляют для пульверизации в комнатах и больничных палатах в качестве вещества, очищающего и освежающего воздух.

По составу оно резко отличается от перечисленных выше и в главных чертах заключает следующие составные части:

- 1) пинен, около 10%; правовращающий; большее количество его укажет на примесь к маслу скипидара;
- 2) силвестрен, количество точно не установлено (не менее 30%); правовращающий;
- 3) лимонен, недеятельный, количество непостоянно, значительно меньше, чем силвестрена; образует вместе с ним до 50% масла;
- 4) уксусноборниловый эфир, 3—5%; характерная составная часть масла, обуславливающая запах его;
- 5) кадинен, $C_{15}H_{24}$, незначительное количество. У нас (г. Вятка и др.) перегонке подвергают хвой сибирской лиственницы — *Larix Sibirica Ledebour*, из которой получается до 0,7% эфирного масла, резко отличающегося от скипидара своим тонким, приятным запахом. Состоит оно почти исключительно из левого пинена и уксусноборнилового эфира (29—36%); уд. в. такого масла 0,905—0,920; $[?]D = -40^\circ$ до -42° .

Отдельные сорта этих масел, известные под именем английского, шведского, сибирского и т. п., представляют различия по месту добывания, по исходному материалу и сравнительно незначительные колебания по составу.

В заключение остается еще упомянуть об одном масле, имеющем немалое значение с технической точки зрения, с одной стороны, как таковое, с другой стороны, как довольно часто употребляемый суррогат для масел сосновых игл. Масло это добывается преимущественно в Тюрингене и Швейцарии при перегонке с водой молодых еловых шишек, собранных в августе и сентябре, главным образом от *Abies alba*, *Abies excelsa* и др. Такое масло бесцветно, обладает приятным бальзамным запахом, напоминающим лимоны и померанцы; уд. в. = 0,849—0,870; $[?]D = -60^\circ$ до -76° . Состоит оно, главным образом, из левого лимонена, значительно меньшего количества левого пинена и ничтожного лишь количества (0,5—4%) уксусноборнилового эфира. Называется на рынке темплиновым маслом (*Edeltannenzapfen?*, *Templin?*, *Oleum templinum*).

С анализом российского рынка скипидара Вы можете познакомиться в отчете Академии Конъюнктуры Промышленных Рынков **«Рынок скипидара в России**