

O terpenowych węglowodorach w nafcie.

Przez

Romana Załozieckiego.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. matem.-przyr. dnia 1. października 1894 r.;
ref. czł. Olszewski.



Przed niejakim czasem wyraziłem z okazji badania łągu ponafowego przypuszczenie¹⁾, że pomiędzy jego produktami rozkładu występują także terpeny lub ich izomery. Obecnie zyskałem nowe dowody, potwierdzające te zapatrywania, które w następstwie zamierzam przytoczyć.

Tym razem poddałem przeróbce łąg odpadający przy czyszczeniu ligroiny, traktowanej poprzednio kwasem siarkowym w sposób zwykły w fabryce braci Schreierów w Niegłowicach pod Jasłem, skąd też dzięki uprzejmości kierownika p. I. Zahlera otrzymałem go w większej ilości.

Ligroina pochodziła z mieszaniny rop z Potoka i Wietrzna w stosunku 1:2. Ciężar gatunkowy surowej ligroiny wynosił 0.732, czyszczonej 0.736, a próba destylacyjna według Englera-Kiesslinga dała następujący skład:

¹⁾ Dinglers polytech. J. 1893, 290.

Od 70— 90°	10%
„ 90— 100°	25 „
„ 100—110°	21 „
„ 110—120°	18 „
„ 120—130°	7 „
„ 130—140°	5 „
„ 140—150°	4 „
„ nad 150°	9 „

Do przeróbki użyłem dobrze odstały i od zebranej u góry warstwy olejnej ściągnięty, przejrzysty, żółto zabarwiony ług w ogólnej ilości 50 kg. Przez zobojętnienie kwasem wydzieliły się z niego oleiste masy, które przez wpuszczenie pary wydzielały się ostatecznie zupełnie przejrzyste na powierzchni, zawierały jednak znaczne ilości wody. Wydzielona warstwa olejna w ilości około 10 litrów posiadała kolor burztynowo żółty, mieszała się z wodą w każdym stosunku, chociaż dawała tylko mętnawe, nieco opalizujące roztwory. Z roztworu, za dodatkami soli lub kwasu, wogóle przez powiększenie ciężaru właściwego, następowało łatwe wydzielenie (wysalanie).

Na podstawie poprzednio zebranych doświadczeń, wskutek analogii z ługiem ponaftowym, przypuszczałem również w tym przypadku mieszaninę eteru i sulfokwasów organicznych z właściwymi kwasami naftowymi. Przewaga pierwszych powoduje rozpuszczalność masy w wodzie i rozciąga ją także na część w wodzie nierozpuszczalną (kwasy naftowe), tworząc w roztworze uparte bardzo emulsyjne zmaćnienie.

Rozłożenie pochodnych kwasu siarkowego, o które mi się rozchodziło, a które pochodzą od kwasu siarkowego, użytego do czyszczenia, przedsięwzięciem nieco odmiennie, jak w ługu ponaftowym, i podobnie w odmienny sposób oddzieliłem kwasy naftowe.

Destylacja zwykłą parą wodną, ekstrakcja pozostałości eterem, a następnie druga destylacja przegrzaną parą wodną pozostałej masy doprowadziły mnie w zupełności do celu.

W ten sposób otrzymałem trzy produkta:

- 1) Destylat parą wodną.
- 2) Produkt ekstrakcyjny z eteru.
- 3) Destylat przegrzaną do 250° parą wodną.

Ostateczna pozostałość miała wygląd gęstej ciągliwej smoły, nie budzącej dalszego zaciekawienia.

Destylaty parą otrzymane zmieszałem następnie razem i dołączyłem do nich także część ekstraktu eterowego, nie zmydlającą się z ługiem sodowym.

Część zmydlająca się z wyciągu eterowego zawierała wyżej wzmiankowane kwasy naftowe, które następnie zamieniłem zapomocą wysoko metylowego i kwasu siarkowego w etery metylowe.

Chociaż bliżej się nimi nie zajmowałem, muszę jednak zaznaczyć, że kwasy te posiadały wysokie temperatury wrzenia, bo przechodziły podczas destylacji głównie wyżej 300°, mimo że produkt surowy (ligroina) wykazywała niskie frakcje, jak to na początku w analizie frakcyonowanej przytoczyłem.

Rozfrakcyonowane etery metylowe poczynały przechodzić podczas destylacji dopiero w 180° i były wogóle wysoko wrzącymi ciałami, co nadziei chwycenia w tym przypadku najniższych reprezentantów tych ciekawych i dotąd należycie jeszcze nie wyświetlonych ciał¹⁾ grubo sprawiło zawód.

Na razie nie mogę też rozstrzygnąć, czy zjawisko to należy przypisać polimeryzacji kwasów naftowych, czy też należy je szukać w późniejszym tworzeniu się kwasów naftowych, wskutek utlenienia, ze składników kwasem siarkowym i ługiem przy czyszczeniu pochłanianych.

Dokładniej atoli badałem niezmydlające się ciała, produkta rozkładu pochodnich kwasu siarkowego, t. j. złożone destylaty parą wodną. Poczynały one wrzeć w 100° i rozdzieliły się podczas destylacji w prawie równych porcjach na bardzo rozległej skali termometrycznej. Urywając destylację w 250°, nie osiągnąłem bynajmniej krańcowej granicy wrzenia, bo znaczna część została nieodpędzoną.

Destylaty, oleje lekko płynne o przyjemnym, żywicznym zapachu, mało przypominającym naftę, poddałem cząstkowej destylacji w odstępach co 10°.

Wskutek przypadku straciłem najniżej wrzące porcje, tak że po 10-krotnem frakcyonowaniu, przy pomocy deflegmatora Le Bel'a-Henningera o pięciu kulkach, otrzymałem 10 frakcyj od 130° począwszy.

Frakcje do 200° były bezbarwne, wyżej 200° żółtawe, ciemniejące po dłuższem staniu.

Ogólny charakter destylatów nie dał się dokładnie reakcjami oznaczyć. Brom pochłaniał się częściowo, częściowo zaś wywiązywał bromowodór, dymiący kwas azotowy działał silnie nitrująco, ale także i utleniająco, kwas siarkowy stężony rozpuszczał na zimno znaczną część, a z roztworu wydzielala woda znów pewną część, z sodem wy-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Gesell. 23, 867; 24, 1808; 24, 2710; 25, 366.

dzielał się chociaż powoli wodór i tworzyły się galaretowate połączenia sodowe; kwaśny siarczyn sodowy i fenylhydacyna zostały natomiast bez wpływu.

Całe zachowanie wskazywało na mieszaninę ciał w części także tlen zawierających, przeważnie jednak z węglowodorów złożoną, za czem tymczasowo wykonane spalania przemawiały. Tworzenie się krystalicznych nitrozwiazków i rozpuszczalnych krystalicznych sulfosoli barowych przemawiało za aromatycznymi węglowodorami, pochłanianie bromu za nienasyconymi. Węglowodory zaś nasycone należało również przyjąć w rachubę, choćby jako składnik mechanicznie domieszany, tak że ostatecznie wgląd w skład wydawał się być zagadnieniem trudnem.

Po wielorakich niekorzystnych próbach znalazłem w kwasie siarkowym najlepszy środek do rozdzielenia składników w ten sposób, że część rozpuszczała się w kwasie stałe — sulfokwasy — część wydzielala się z roztworu przez rozcieńczenie wodą i ogrzanie — eterokwasowe komponenty — a trzecia część niezmieniona podległa bardzo znacznej polimeryzacyi, co umożliwiło podzielenie obojętnej części na dwie porce, normalnie wrzącą, niezmienioną i wysoko wrzącą spolimeryzowaną.

Przeprowadzenie opisanego w krótkości postępowania z 4 rozmaitemi frakcyami pozwoliło mi na wykrycie węglowodorow, zbliżonych w składzie i własnościach do terpenów.

Wiedziony powziętem już poprzednio przypuszczeniem, wybrałem naprzód frakceje, które zawierały granice wrzenia znanych terpenów, zatem 160—170° i 170—180°. Destylaty te rozpuszczały się łatwo w eterze, benzynie i benzolu, trudniej w wyskoku i wykazywały ciężar gatunkowy 0·8503, względnie 0·8505. Obie porceje poddałem dalszemu frakcyonowaniu z ponad sodu; ścieśniłem granice wrzenia po 5-krotnej operacyi na 160—165° i 175—180° i zadałem je równą objętością kwasu siarkowego. Reakcyę, objawiającą się silnem zagrzaniem masy, dokończyłem przez dłużej trwające ogrzewanie na kąpeli wodnej. Po dokładnem odstaniu się, oddzieliłem ciemno zabarwiony kwas, olej przemyłem kwasem czystym, zobojętniłem następnie ługiem sodowym, osuszyłem chlorkiem wapniowym i frakcyonowałem. (Olej I.)

Oddzielony kwas siarkowy rozcieńczyłem wodą, zostawiłem dłuższy czas na ciepłe do odstania się i ściągnąłem rozcieńczony kwaśny roztwór od zebranego u góry oleju. Ten drugi olej (Olej II.) zobojętniłem również ługiem, suszyłem chlorkiem wapniowym i frakcyonowałem.

Kwaśny roztwór został zobojętniony węglanem barowym na ciepło, odfiltrowany od wytworzonego siarkanu barowego i odparowany. Pozostałość przekrystalizowałem kilkakrotnie z gorącej wody i rozłożyłem sole barowe kwasem solnym, ogrzewając w rurach zatopionych do 200°.

Oleiste produktu rozkładu (Olej III.) przygotowałem jak poprzednio do badania.

Po przeprowadzeniu wymienionych operacyj i analiz odrębnych produktów otrzymałem następujący schemat.

A. Frakcja 160—155°.

Olej I. c. g. = 0.8783 przy 20°/20° (nie zaatakowany kwasem siarkowym).

Destylat do 160°, niezmieniony.

Skład:

1) C=85.39	2) C=85.54
H=14.36	H=14.20.

Destylat 250—260° spymeryzowany.

Skład:

1) C=88.03	2) C=87.92
H=12.24	H=12.01.

Olej II. w kwasie siarkowym rozpuszczony, następnie wodą wydzielony.

Destylat 150—160°, cienki lekko zabarwiony.

Skład:

C=75.02	Z różnicy O=11.42.
H=13.56	

Destylat 200—210°, gęstawy żółto zabarwiony olej.

Skład:

C=77.35	Z różnicy O=10.31.
H=12.34	

Podczas dalszej destylacji rozkład.

Olej III. Produkta rozkładu sulfosoli barowych.

Destylat 150—160°, ruchliwy, bezbarwny olej o zapachu kumolowym.

Skład:

C=89.36
H=10.43.

Podczas nitrowania kwasem azotowo-siarkowym tworzą się żółte, krystaliczne nitropołączenia, po kilkakrotnym przekrystalizowaniu z wyskoku krystalizujące w graniastostupkach z punktem topliwości 90°. Oznaczenie azotu wykazało raz 15.98, drugi raz 16.13%.

Substancja ta okazała się niewątpliwie identyczną z trójnitro-p-etyltoluolem $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, który wymaga 16·54% azotu, i ma punkt topliwości 92°C ¹⁾.

B. Frakcja 175—180°.

Olej I. c. g. = 0·8857 przy 20°/20° (nie zaatakowany kwasem siarkowym).

Destylat do 180°, niezmieniony.

Skład:

1) C=85·65	2) C=85·71
H=14·23	H=14·01.

Destylat 275—280°, spolymeryzowany.

Skład:

1) C=87·78	2) C=87·94
H=12·36	H=12·18.

Olej II, w kwasie siarkowym rozpuszczony, następnie wodą wydzielony.

Destylat do 180°, cienki, lekko zabarwiony.

Skład:

C=74·78
H=13·32.

Destylat 215—220°, gęsty zabarwiony olej.

Skład:

C=76·53
H=12·61.

Podczas dalszej destylacji rozkład.

Olej III. Produkta rozkładu sulfosoli barowych.

Destylat 170—175°, lekki, bezbarwny olej.

Skład:

C=90·21
H=10·32.

Wskutek nitrowania, jak poprzednio, otrzymano żółte krystaliczne nitropołączenie z punktem topliwości 126° (niekr.), po kilkakrotnym przekryształowaniu z alkoholu. Oznaczenie azotu doprowadziło do liczby 15·20, drugi raz do 15·08%. Wedle analizy węglowodoru i zawartości

¹⁾ Jannasch, Dieckmann. Ber. d. d. chem. G. 7. 1514.

azotu w nitropołączeniu zdaje się ciało to odpowiadać trójnitrocymolowi, wymagającemu $N=15.61\%$, nieznaney jednak dotąd budowy.

Najwięcej zajmującą zachowanie było właściwe składnikom, rzekomo przez kwas siarkowy nie zaatakowanym (Olej I), bo przy bliższem badaniu zachowała tylko część pierwotne temperatury wrzenia, znaczna zaś część wrzała o 100° wyżej, a pozostałość bardzo wysoko prawie bez rozkładu. W całości została blisko połowa nie rozpuszczona w kwasie siarkowym, a z tej znów mniej więcej połowa uległa spolymeryzowaniu. W tym przypadku mamy zatem do czynienia z wybitną polimeryzacją węglowodorów, bo mały udział pierwotnie wykrytego tlenu straciły destylaty te podczas ogrzewania z sodem, a nawet podczas potwarzanej destylacji z nad sodu.

Wedle analiz zbliża się skład spolymeryzowanych węglowodorów do wzoru $C_n H_{2n-4}$, prowadzi przeto do połączeń izomerycznych z terpenami.

Ponieważ jednak nietylko terpeny, albo ogólnie węglowodory wzoru $C_n H_{2n-4}$, ale także i więcej nasycone wzoru $C_n H_{2n-2}$, zarówno o otwartej, jak i zamkniętej (cyklicznej) budowie, ulegają polimeryzacji, przeto do rozstrzygnięcia ich składów potrzeba je dokładniej porównać.

Węglowodor wzoru $C_n H_{2n-4}$, przypuszczalnie $C_9 H_{14}$, albo w formie spolymeryzowanej $C_{18} H_{28}$, wymaga:

$$C=88.53$$

$$H=11.47.$$

Więcej nasycony o 2 atomy wodoru, zatem $C_9 H_{16}$, albo $C_{18} H_{32}$ wymaga natomiast:

$$C=87.14$$

$$H=12.86.$$

Rezultaty analizy A wypadają przecięciowo na:

$$C=87.98$$

$$H=12.12,$$

zbliżają się przeto stanowczo więcej ku wartościom $C_{18} H_{28}$.

Tak samo wymaga homolog wyższy rzędu $C_n H_{2n-4}$, to jest $C_{10} H_{16}$ albo spolymeryzowany $C_{20} H_{32}$:

$$C=88.24$$

$$H=11.76,$$

a zawierający 2 atomy wodoru więcej, rzędu $C_n H_{2n-2}$, zatem $C_{10} H_{18}$, albo $C_{10} H_{36}$,

$$C = 86.95$$

$$H = 13.05.$$

Przeciętna z analiz (B) spolimeryzowanego węglowodoru frakcyi 175—180° oblicza się na:

$$C = 87.86$$

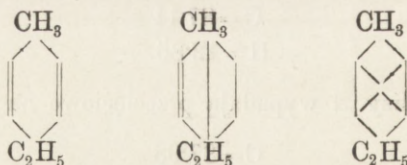
$$H = 12.27,$$

zatem również bliżej wartości $C_{20}H_{32}$, jak $C_{20}H_{36}$.

Tem samym jednak nie można stanowczo rozstrzygnąć, czy nie są zastąpione składniki obu rzędów C_nH_{2n-2} i C_nH_{2n-4} , w każdym razie powiedzieć można, że jeżeli ostatnie nie stanowią wyłączności, to przynajmniej przewagę. Również nie zostanie rozstrzygnięta kwestya jakiego szeregowi węglowodorów nienasyconych przynależą te ciała, czy nienasyconym klasy tłuszczowej, czy też częściowo uwodorodnionym benzolom, naftylenom, terpenom, względnie ich izomerom.

Za prawdopodobieństwem ostatniego zapatrywania przemawiałyby obecność węglowodorów aromatycznych między produktami działania kwasu siarkowego. Wychodząc z takiego przypuszczalnego związku, można dalej przybliżone rozumowanie o budowie węglowodorów znalezionych w badanych frakcyach dopuścić.

Z analiz mianowicie węglowodoru aromatycznego, otrzymanego z frakcyi 160—165° i głównego produktu nitrowania dochodzi się do p-etyltoluolu. Wobec analogii dalszej redukcji pierścienia benzolowego zwykłych terpenów na cymol wypadałoby, przyjmując cykliczną budowę węglowodoru C_9H_{14} i jego przejścia w p-etyltoluol, zaliczyć dihydro p-etyltoluol do jednego z następujących typów:



W konsekwencji tego mielibyśmy w wysokowrzących udziałach ciała, które można postawić obok sesqui lub diterpenów. W pozostałościach destylacyjnych zaś wypadałoby przyjąć dalsze produkta polimeryzacji, analogi, odpowiadające kolofenom, i to nie tylko w produktach przeróbki, ale również w pierwotnych pozostałościach materiału surowego. Ten sam czynnik, kwas siarkowy, który spowodował polimeryzację, dokonał tego częściowo już podczas procesu czyszczenia surowej ligroiny i przeprowadził część składników w wysokowrzące produkta, ujawnione przy przeróbce. Tem tłumaczy się fakt, że z ligro-

iny, posiadającej niskie temperatury wrzenia, jak to wynika z przytoczonej na wstępie analizy cząsteczkowej, wywiązują się wysokowrzące składniki.

Druga część, zawierająca rozpuszczalna w kwasie siarkowym, a następnie za ogrzaniem z wodą wydzielające się substancje (olej II) wykazywała w analizach znaczne ilości tlenu i była częściowo również spolimeryzowana. Ze sodem otrzymano galaretowate połączenia, natomiast kondensacje z fenylhydracyną i hydroxylaminą nie prowadziły do skutku. Z powodu niewielkiej ilości materiału i rozkładu, jakiemu podlegał w wyższych temperaturach destylacji, musiałem od bliższego badania odstąpić.

Prawdopodobnie należy przyjąć w ciałach tych alkohole (drugo i trzeciorzędne) rzędów tłuszczowych, pochodzące z rozkładu eterokwasów siarkowych, a te ostatnie zawdzięczające swoje powstanie wykrytym wogóle w naftach olefinach. Alkohol drugo względnie trzeciorzędny, odpowiadający w składzie alkoholowi dodekylowemu, wykryłem podczas badania łągu ponaftowego ¹⁾.

Dalsze produkta, (wyżej wrzący, gęstawy olej) zawierają, być może, wodniki nienasyconych węglików wodu, względnie terpenhydraty, terpineole.

Co się tyczy komponentów, kwasem siarkowym zupełnie nie zmienionych, tych mianowicie, które zachowały po reakcji pierwotne temperatury wrzenia, to należy je zaliczyć, zdaje mi się, do mieszaniny węglowodorów, jak na to wszystkie analizy ogrzewanych z sodem i z nad sodu destylowanych produktów wskazują. Wątpię bowiem, żeby im można przypisać jednorodny skład, mimo że procentowy stosunek węgla do wodoru zbliża je do naftenów. Jestem tego zdania, że pochodzi to raczej od wyrównania bogatszych w wodór składników przez mniej uwodorodnione. Mogą brać w tem udział z jednej strony mechanicznie w łągu sodowym domieszane węglowodory nasycone (parafiny), z innej strony aromatyczne i niezmienione węgliki wodu szeregów $C_n H_{2n-4}$, względnie $C_n H_{2n-2}$. Względnie wykluczoną nie jest również obecność olefinów jako produktów rozkładu eterokwasów w reszcie i naftenów. W traktowaniu kwasem siarkowym należy upatrywać przyczyny nie tylko polimeryzacji, ale i przesunięcia stopnia uwodorodnienia składników z jednego rzędu do drugiego, względnie także do tworzenia zamkniętych form połączeń (pierścieni).

¹⁾ l. c.

Dowodów pod tym względem dostarczają badania składników oleju żywicznego przez Renarda i lekkiego oleju terowego z węgla kanelowego przez Schorlømmera.

Przytoczę także spostrzeżenia Armstronga¹⁾, wedle których zwykły olejek terpentynowy pod działaniem kwasu siarkowego wytwarza między innymi węglowodór $C_{10}H_{20}$, na podstawie własności uważany obecnie jako dekanafen.

Zgodność składu destylatów w omawianym sensie sprawdziłem także przez zbadanie dwóch skrajnych frakcyi, mianowicie: wrzając między $130-140^{\circ}$ i drugiej między $210-220^{\circ}$.

Poddane podobnemu traktowaniu zachowywały się one podobnie, bo część rozpuszczała się w kwasie siarkowym, z tego część wydzielała się wodą, a niezmienione pozornie składniki uległy znacznej polimeryzacji.

Obojętną część frakcyi $130-140^{\circ}$ rozdzieliłem zapomocą cząsteczkowania na dwie porce, normalnie wrzającą i spolimeryzowaną z temperaturą wrzenia $245-250^{\circ}$, oprócz tego została wyżej wrzająca reszta. Po spaleniu otrzymałem dla pierwszej:

$$\begin{aligned} C &= 88.56 \\ H &= 11.83, \end{aligned}$$

a dla drugiej:

$$\begin{aligned} C &= 84.92 \\ H &= 15.43. \end{aligned}$$

Obojętny produkt frakcyi $210-220^{\circ}$ zawierał tak wysoko wrzące składniki, że musiałem celem uniknięcia rozkładu destylować w próżni. Pod ciśnieniem 120 mm. przeszła znaczna część między $330-360^{\circ}$. Destylat ten przedstawiał wygląd gęstego oleju o słabym żywicznym zapachu, a po spaleniu dał następujące rezultaty:

$$\begin{aligned} C &= 87.58 \\ H &= 12.18. \end{aligned}$$

W dalszym ciągu moich doświadczeń zamierzałem ewentualne wydzielenie suponowanych w rozmaitych frakcyach terpenów zapomocą podwójnych połączeń chlorowodorowych, jako zwykłego w tym celu używanego środka. Podczas wykonania doświadczeń w roztworze eterowym zauważyłem wprawdzie pochłanianie chlorowodoru i sprawdziłem zapomocą ważenia, jednak nie zdołałem otrzymać produktów krysta-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Gesell. 12, 1752.

licznych. Z powodu niewielkiej ilości substancyj zaniechałem następnie dalszych prób pod tym względem.

Lepsze rezultaty dostałem z bromem, gdyż już pobieżne próby przekonały mię o łatwym tworzeniu się krystalicznych produktów w badanych frakcyach.

Przeprowadzone następnie bromowanie metodą Wallacha¹⁾ w etero-alkoholowym roztworze na zimno dwóch wyżej wymienionych frakcyj dostarczyło łatwo białych igieł obok, co prawda, znacznych ilości produktów oleistych. Odfiltrowane i przemyte zimnym wysokim kryształki okazywały po przekrystalizowaniu z alkoholu metylowego punkt topliwości 186° (niekr.) z frakcyi 160—165° i 205° (niekr.) z frakcyi 175—180°. Oznaczenie bromu wydało w pierwszym wypadku 71·56%, a w drugim 69·02%.

Tetrabromdihydrokumol, albo ogólnie ciało o wzorze $C_9H_{14}Br_4$ wymaga $Br=72\cdot14\%$; tetrabromdihydrocymol albo tetrabrom — połączenie wzoru $C_{10}H_{12}Br_4$, natomiast 69·91% Br, zatem liczby, które się ze znalezionymi zgadzają i o zdolności przyjęcia czterech atomów bromu świadczą.

Spolymeryzowane węglowodory wiążą brom i chlorowódor trudno. Za dodaniem bromu bez chłodzenia wydziela się dużo bromowodoru i tworzy się ciało żywicowate. Z nadmiarem kwasu octowego lodowego i małej ilości kwasu siarkowego występują zielone zabarwienia.

Chociaż z góry nie wydawało się prawdopodobnem, badałem jednak destylat także wobec światła spolaryzowanego, w gruncie rzeczy bowiem optyczna aktywność u znanych terpenów nie jest charakterystycznym znamieniem całej tej grupy ciał, tylko ma przyczyny w szczególniejszych stosunkach izomerycznych. Destylaty, badane polarymetrem, jak było do przewidzenia, zachowywały się też zupełnie obojętnie, bo nawet w przypadku pierwotnych własności optycznych, straciłyby je pod wpływem kwasu siarkowego.

Z moich badań pozwolę sobie pod koniec wyciągnąć kilka ogólniejszych wniosków. W razie gdyby się sprawdziła identyczność węglowodorów ogólnego wzoru C_nH_{2n-4} , znalezionych w pewnych przetworach naftowych, z terpenami, znaleźlibyśmy uzupełnienie szeregu terpenowego, a zarazem także odpowiedni materiał surowy w ługu odchodzącym z fabryk naftowych, który dotąd i tak nie znalazł żadnego zastosowania.

¹⁾ Anal. chem. Pharm. 227, 280.

Nie da się wprawdzie z góry rozstrzygnąć, czy znalezione warunki zachowają znaczenie dla każdego surowca, a raczej mam podstawę do sądzenia inaczej, albowiem w dwu innych przypadkach, przerabiając kwas ponaftowy innego pochodzenia, otrzymałem raz dodatnie, inny raz ujemne rezultaty. Przy tej okazji muszę podnieść spostrzeżenie, że to samo odnosi się także do wzmiankowanych kwasów naftowych, bo raz znalazłem je obficie w kwasie ponaftowym (są one w kwasie siarkowym rozpuszczalne), inny raz nie było ich zupełnie. Osobliwie uderzył mnie fakt, iż obecność (i tak samo nieobecność) terpenów (nazwanych tak dla krótkości) z kwasami naftowymi kryły się wzajem. Czy w tem należy przyjąć związek zasadniczy, nie chcę na razie rozstrzygać — to jedno jest dla mnie pewnikiem, o ile dotąd poznałem ropy naftowe, że należą one, co się tyczy własności chemicznych i w związku z tem cech fizycznych, do dwóch typów, które jednak przez przyjęty szablon, ropy rosyjskie z jednej strony i ropy amerykańsko-galicjijskie z drugiej, nie dadzą się zawsze wyróżnić.

Wykrycie terpenów w naftcie pozwala na tłumaczenie wielu zjawisk, przedewszystkiem zesmolenia i żywienia, któremu ropy, jak wiadomo, podlegają,

Polymeryzacja i utlenienie terpenowych składników ropy, byłyby najprostszą tego przyczyną, tworzenie się kolofenu i ciał spokrewnianych z właściwymi żywicami rezultatem tego. Wiadomem jest n. p., że pewien produkt destylacji wosku ziemnego, ciało żółte, ciągliwe, nazywa się żywicą woskową, a przy rozkładowej destylacji mazi ponaftowej tworzy się podkoniec ciała z podobnemi własnościami.

Inne zjawisko, obejmujące ściemnienie kolorów olejów (świetlnych i smarowych), można swobodnie na tej drodze wytłumaczyć, nie mniej zauważany z różnych stron fakt, że węglowodory naftowe nabierają pod wpływem światła własności ozonizujących, które niegdyś dla blichowania świeżo rafinowanej nafty wyzyskiwano.

Nie wykluczonym jest również, że wykryciu aromatycznych węglowodorów w rozmaitych ropach węglowodory terpenowe za podstawę służyły.

Nie bez znaczenia będzie zaznaczyć, że obecność terpenów da się pogodzić z przyjętą przeważnie hipotezą bituminizacyjną z resztek zwierzęcych. Przy przemianie początkowej predestynowanego materiału do tworzenia się ropy z konieczności należy gniciu pod wpływem bakterij przyjąć, za czem znalezione w ropach zasady organiczne (pirydynowe) przemawiają¹⁾. Z chwilą gdy wykryto między produktami fer-

¹⁾ Ob. Radziszewski Monatsh. f. Chemie 1887, VIII. 224. Załoziecki ibid. 1892. XIII.

mentacji zacierów alkoholowych także terpeny¹⁾, musimy się oswoić z przypuszczeniem, że one również wpływowi mikroorganizmów powstanie zawdzięczać mogą.

Co się tyczy wyciągnięcia terpenów zapomocą kwasu siarkowego podczas czyszczenia i przejścia ich następnie do ługu sodowego, to można wytłumaczyć tworzeniem się etero, względnie sulfokwasów²⁾, a pojawienie się ich przy przeróbce rozkładem odpowiednich połączeń parą zwykłą i przegrzaną w czasie destylacji.

¹⁾ K. Windisch. Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte 1892. 8. J. d. Chem. v. R. Meyer 1892. p. 399.

²⁾ Obacz Renard C. r. 106, 1086 i Bouchardal i Lufont ibid. 105, 1177.

