

А. И. СКРИГАН

## О СОСТАВЕ СКИПИДАРА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ БОЛОТНОГО ОСМОЛА ТЫСЯЧЕЛЕТНЕГО ВОЗРАСТА

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 28 VII 1951)

На торфоразработках пнистых болот встречаются в значительном количестве засмоленные сосновые пни — осмол. Годичный прирост торфа составляет в среднем 1 мм. Сосновые пни встречаются часто на глубине 6—8 м и представляют остатки сосен, которые росли 6—8 тысяч лет назад.

Помимо практического интереса, который этот осмол представляет как сырье для получения скипидара, смолы и производства целлюлозы, исследования терпенов и смол болотного глубинного осмола представляют большой научный интерес.

Изучая химический состав скипидара и смолистой части, извлеченных из пней, лежащих на различной глубине, можно проследить, какие изменения претерпевают терпены, находящиеся в сосновых пнях в условиях тысячелетнего пребывания в торфяных залежах.

В настоящем предварительном сообщении приводятся данные о химическом составе скипидара, полученного на минской реторте в смягченных условиях пирогенетического разложения смолистой древесины, с дутьем водяного перегретого пара, из глубинного осмола 1,5—3-тысячелетнего возраста.

Скипидар, полученный в этих же условиях из поверхностного осмола в количестве 7%, имеет следующий состав: *d*- $\alpha$ -пинена 58,3%, *d*- $\Delta^3$ -карена — 20,5%, дипентена + *d*-лимонен — 10,6%, терпинолена + следы  $\alpha$ -терпинена — 3,0%, спиртов — 6,0% и сесквитерпенов — 1%.

Скипидар из глубинного осмола получается в количестве 3,5% и представляет жидкость темновишневого цвета с неприятным прогорклым фенольным запахом. При перегонке скипидара с паром он разделялся на легкую фракцию (50%) и тяжелую фракцию (50%).

Легкая фракция после обработки щелочью разгонялась в ректификационной колонке в 32 теоретических тарелки. Тяжелая фракция разгонялась на этой же колонке без предварительной обработки щелочью. Результаты разгонки обеих фракций графически представлены на кривых рис. 1.

Изучение химического состава скипидара показало почти полное отсутствие нормального компонента скипидара — пинена (пинен обнаружен во фракциях 1).

Основная часть скипидара состоит из компонентов зоны II, характеризующейся низким удельным весом и низким коэффициентом преломления, и компонентов зоны III с высоким удельным весом и коэффициентом преломления.

Путем пропускания фракций зоны II через адсорбционную колонку с активным силикагелем из нее был выделен углеводород, по всем своим свойствам отвечающий *n*-ментану, со следующими константами: т. кип. 60—60,5/16 мм;  $n_D^{20} = 1,4392$ ;  $d_4^{20} = 0,7928$ .

$C_{10}H_{20}$ .  $MR_D$  вычислено: 46,18;  $MR_D$  найдено: 46,47.

Во фракциях зоны III можно было ожидать присутствия *n*-цимола. Однако четкого разделения *n*-ментана и *n*-цимола на активном силикагеле не наблюдалось, что указывало на присутствие в зонах II и III компонентов неопредельного характера.

После удаления неопредельных соединений обработкой 70% серной кислотой, путем пропускания через колонку с активным силикагелем легко были выделены *n*-ментан и *n*-цимол. Последний обладал следующими константами: т. кип. 66,5—67,5°/15 мм;  $n_D^{20} = 1,4902$ ;  $d_4^{20} = 0,8555$ .

$C_{10}H_{14}$ .  $MR_D$  вычислено: 44,78;  $MR_D$  найдено: 45,30.

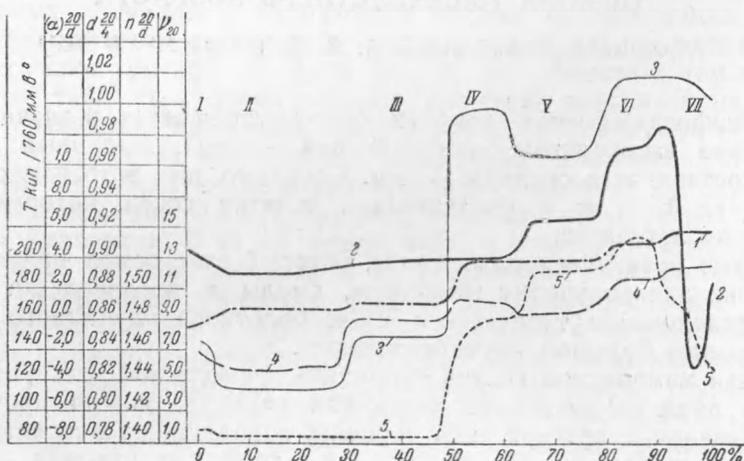


Рис. 1. 1 — т. кип. в °C, 2 —  $(\alpha)_D^{20}$ , 3 —  $d_4^{20}$ , 4 —  $n_D^{20}$ , 5 —  $\nu_{20}$  — вязкость в сантистоксах. Зоны: I — *d*-пине́на, II — *n*-ментана, III — *n*-цимола, IV — VII — терпеновые спирты + фенолы

Зона II содержала 52% *n*-ментана, 28% неопредельных и 20% *n*-цимола. Зона III — 20% *n*-ментана, 30% неопредельных и 50% *n*-цимола.

Таким образом, в результате тысячелетнего пребывания сосновых пней в торфяных залежах терпеновые углеводороды претерпевали процесс дегидрогенизации до *n*-цимола с одновременным восстановлением другой их части до *n*-ментана, т. е. процесс, аналогичный гидрогенизационному-дегидрогенизационному катализу Н. Д. Зелинского.

Скипидар глубинного осмола характеризуется большим содержанием спиртовых фракций (50%). Эти фракции характеризуются двумя зонами IV и VI с высоким удельным весом. Однако оказалось, что это повышение удельного веса обусловлено присутствием в них фенолов; после удаления последних спиртовые фракции обладали физическими константами, близкими к таковым спиртовых фракций обычного осмольного скипидара: т. кип. 87,5—89°/13 мм;  $n_D^{20} = 1,4795$ ;  $d_4^{20} = 0,9349$  для зоны IV и т. кип. 91,5—94°/13 мм;  $n_D^{20} = 1,4787$ ;  $d_4^{20} = 0,9312$  для зоны VI.

Во многих пнях глубинного осмола в межслойных трещинах наблюдается большое количество кристаллов, которые оказались фихте-

литом и шеереритом. Интересно отметить, что пни с большой глубины не содержат смоляных кислот.

Таким образом, при длительном пребывании сосновых пней в торфяных болотах происходит, наряду с декарбоксилированием смоляных кислот, процесс дегидрирования и восстановления получающихся при этом углеводов.

Выражаю благодарность члену-корреспонденту АН СССР Б. А. Арбузову и З. Г. Исаевой за оказанную помощь в определении состава скипидара из глубинного осмола и проведении адсорбционного разделения фракций.

Институт химии  
Академии наук БССР

Поступило  
7 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. Арбузов, ЖПХ, 2, 685 (1929); 3, 867 (1930). <sup>2</sup> А. И. Скриган, Матер. апрел. сессии АН БССР, 1945.