

Bronisław Siła, Kazimierz Sekulski

## KWASY TŁUSZCZOWE W SUCHEJ ŻYWICY ŚWIERKOWEJ

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ В СУХОЙ ЕЛОВОЙ ЖИВИЦЕ

FETTSÄUREN IM TROCKENEN FICHTENHARZ

### WSTĘP

W wyniku przeprowadzonej częściowej analizy suchej żywicy świerkowej stwierdzono w niej kwasy tłuszczowe lotne z parą wodną. Wymienione kwasy mogły znaleźć się w żywicy jako produkty syntezy zachodzącej w żywych komórkach drzewa lub mogły one też powstać w procesie odbudowy istniejących już składników, a wreszcie obecność ich może być spowodowana obydwoma przyczynami jednocześnie.

Celem pracy było wyodrębnienie kwasów lotnych z parą wodną znajdujących się w suchej żywicy świerkowej i ich identyfikacja, a pośrednio stwierdzenie procesów fermentacyjnych zachodzących jednocześnie z procesami samoutlenienia składników żywicy świerkowej.

### WYODRĘBNIENIE KWASÓW

500 kg suchej żywicy świerkowej przedestylowano z przegrzaną parą wodną (150°C). Destylację prowadzono w czasie 3,5 godzin i uzyskano około 500 l kondensatu. Oddzielony od terpentyny roztwór wodny (wraz z zawiesiną) zobojętniano 2n NaOH wobec fenolftaleiny. Powstały roztwór soli sodowych odparowano do sucha. Ponieważ podczas destylacji z parą wodną silny strumień pary przechodząc (w pierwszej fazie) przez ziarnistą i częściowo pylastą masę żywicy porwał pewne ilości substancji stałych, zachodziła konieczność oczyszczenia otrzymanych soli sodowych. Rozpuszczano je w wodzie destylowanej, zanieczyszczenia nierozpuszczalne odsączono, a przesącz wytrąsano z eterem dwuetylowym. W eterze rozpuściły się alkohole, węglowodory i inne substancje obojętne (1). W warstwie wodnej pozostały sole sodowe kwasów. Ekstrakcję powtórzono czterokrotnie. Tak oczyszczony roztwór soli sodowych rozłożono kwasem siarkowym przy pH wynoszącym 3—4. Kwasy ekstrahowano eterem przy równoczesnym silnym wysalaniu roztworu. Otrzymano

następujące ilości ekstraktu: pierwsza ekstrakcja — 408 g, druga 108 g, trzecia — 78 g, czwarta — 30 g, piąta — 10 g; razem 634 g. Otrzymany ekstrakt eterowy, po odparowaniu eteru, poddano destylacji frakcyjnej. Wyniki uwidoczniiono w tabeli 1.

Tabela 1

Nr frakcji	Ilość destylatu w g	Temperatura w °C	Temperatura łaźni metalowej w °C	Ciśnienie w mm Hg	$n_D^{20}$ wg pomiarów	Uwagi
1	15,0	60—107	125—151	760	1,4031	obecność eteru
2	39,0	55—105	125—145	5—5	1,3955	obecność wody
3	88,5	105—115	145—160	5—5	1,4040	barwa słomkowa
4	37,5	115—124	160—170	3—3	1,4060	barwa czerwona
5	22,0	125—155	170—205	3—3	1,4315	pocz. rozkładu

Razem 202 g

Pozostałe 432 g stanowiły stałe substancje kwaśne.

Fracje wykazane w tabeli 1 poddano trzykrotnej destylacji frakcyjnej pod zwykłym ciśnieniem i otrzymano ostatecznie fracje uwidoczniione w tabeli 2.

Tabela 2

Nr frakcji	Ilość destylatu w g	Temperatura wrzenia w °C	Temperatura łaźni metalowej w °C	$n_D^{20}$ wg pomiarów	$n_D^{20}$ wg literatury	Gęstość wg pomiarów	Gęstość wg pomiarów	Nazwa kwasu
1	6,0	110—119	125—132	1,3708	1,3715	1,0485	1,0498	octowy
2	8,5	119—142	136—160	1,3872	1,3870	0,9949	0,9942	propionowy
3	10,0	142—154	160—172	1,3926	1,3930	0,9382	0,9479	izomaskowy
4	75,0	155—163	172—178	1,4005	1,3980	0,9556	0,9563	masłowy
5	45,0	164—176	180—192	1,4050	1,4033	0,9276	0,9286	izowalerianowy
6	8,0	177—184	192—200	1,4136	1,4080	0,9385	0,9390	walerianowy

Razem 155,5 g

## IDENTYFIKACJA OTRZYMANÝCH KWASÓW

Wyniki miareczkowania uwidoczniiono w tabeli 3 (po przeliczeniu ich każdorazowo na 5 g kwasu).

1. Kwas octowy. Octan metylu t. wrz. 55—56°C (wg lit. 57°C). Anilid t. t. 111—112°C (wg lit. 114°C).

2. Kwas propionowy. Frakcje oczyszczono przez ekstrakcję octanem etylu roztworu soli miedziowych (3). Propionian metylu t. wrz. 74—76°C (wg lit. 79°C). Amid t. t. 82,5—84°C (wg lit. 81°C).

3. Kwas izomasłowy. Próba otrzymania kwasu hydroksyizomasłowego dała wynik negatywny.

4. Kwas masłowy. Analiza kwasu n-masłowego metodą H. Deniges'a podaną przez Dakina (2) dała wynik dodatni. Maślan etylu t. wrz. 120—123°C (wg lit. 121°C). Amid t. t. 110—112°C (wg lit. 115—116°C).

Tabela 3

Lp.	Nazwa kwasu	Obliczono ml ln NaOH	Zużyto ml ln NaOH
1	octowy	80,25	81,00
2	propionowy	67,44	74,00
3	izomasłowy	55,35	60,10
4	masłowy	55,35	54,30
5	izowalerianowy	49,00	50,60
6	walerianowy	49,00	45,10

5. Kwas izowalerianowy. Izowalerianian etylu t. wrz. 130—131°C (wg lit. 134°C). Amid t. t. 129—132°C (wg lit. 134°C).

6. Kwas walerianowy. Walerianian metylu t. wrz. 123—125°C (wg lit. 126,5°C). Amid t. t. 117—119°C (wg lit. 106,5°C).

### WNIOSKI

1. W wyniku przeprowadzonej częściowej analizy suchej żywicy świerkowej stwierdzono w niej obecność następujących kwasów: octowego, propionowego, n-masłowego, izowalerianowego i n-walerianowego.

2. Obecność w suchej żywicy świerkowej kwasów lotnych z parą wodną wskazuje, że obok procesów samoutlenienia składników żywicy mogą zachodzić równocześnie procesy enzymatyczne. Istnienia między wymienionymi procesami wzajemnego oddziaływania autorzy nie badali.

3. Ilość otrzymanych kwasów nie charakteryzuje dokładnie ich procentowej zawartości w suchej żywicy świerkowej, ponieważ jest ona zależna od stopnia wyschnięcia żywicy.

*Dyrekcji i personelowi technicznemu Fabryki Kalafonii i Terpentyny w Rudniku n. Sanem dziękujemy za umożliwienie przeprowadzenia części doświadczeń.*

*Z Katedry Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu oraz z Fabryki Kalafonii i Terpentyny w Rudniku n. Sanem*

## LITERATURA

1. Bauer K. H.: Analiza związków organicznych. Warszawa 1957; s. 246—289.

2. Deniges G.: „Z. anal. Chem.”. 1921; 60, 426.

3. Struszyński M.: Analiza jakościowa. Warszawa 1939; t. II, s. 199.

## ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ В СУХОЙ ЕЛОВОЙ ЖИВИЦЕ

## Краткое содержание

В результате проведенного частичного анализа сухой еловой живицы, констатировано в ней наличие следующих кислот: уксусной, пропионовой, *n* — масляной, изовалериановой и *n* — валериановой. Наличие летучих кислот с водяным паром в сухой еловой живице указывает на то, что рядом с процессами самоокисления компонентов живицы, могут одновременно происходить энзиматические процессы. Взаимозависимость между обоими упомянутыми процессами авторами не исследовалась.

Количество полученных кислот не характеризует точным образом их процентного содержания в сухой еловой живице, так как оно зависит от степени ее высушенности.

## FETTSÄUREN IM TROCKENEN FICHTENHARZ

## Zusammenfassung

Als Ergebnis der durchgeführten partiellen Analyse des trockenen Fichtenharzes wurde in ihm die Anwesenheit folgender Säuren festgestellt: der Essigsäure, der Propionsäure, der *n*-Buttersäure, der Isovaleriansäure und der *n*-Valeriansäure. Die Anwesenheit im trockenen Fichtenharz der mit Wasserdampf verdunstbaren Säuren weist darauf hin, dass neben den Selbstoxydationsprozessen der Harzbestandteile gleichzeitig enzymatische Prozesse vorgehen können. Das Vorhandensein gegenseitiger Beeinflussung der erwähnten Prozesse wurde von den Verfassern nicht untersucht.

Die Menge der erhaltenen Säuren bezeichnet nicht genau ihren Prozentgehalt im trockenen Fichtenharz, weil sie von dem Austrocknungsgrad des Harzes abhängig ist.