

PRÓBA OKREŚLENIA CHARAKTERU CHEMICZNEGO BITUMÓW TORFOWYCH

ALEKSANDER KWIATKOWSKI

Zakład Technologii Chemicznej Drewna i Torfu Politechniki Gdańskiej

Dotychczasowe prace nad składem chemicznym bitumów torfowych prowadzone były fragmentarycznie, przy czym autorzy zajmowali się identyfikacją pojedynczych związków lub badaniem własności i przydatności poszczególnych frakcji surowego bitumu. Ponieważ prace te były prowadzone na różnym materiale i z reguły pomijano skład roślinny oraz stopień rozkładu torfu poddawanego ekstrakcji, wyciągnięcie wniosków zbiorczych było niemożliwe.

Postanowiłem zbadać bitum jako całość, a więc ująć zagadnienie w sposób całkowicie odmienny od dotychczasowych opracowań. Badania rozpocząłem od znalezienia zależności między składem roślinnym torfu a zawartością bitumu (6), następnie podjąłem pracę nad scharakteryzowaniem bitumu od strony chemicznej.

W celu rozwiązania zagadnienia zastosowałem chromatografię kolumnową na tlenku glinu, eluując bitum rozpuszczalnikami o wzrastającej polarności. Metodykę postępowania opierałem na pracach W. Fuchsa (1, 2), który określał tą drogą skład ilościowy i jakościowy wosku pszczelego oraz technicznego kwasu montanowego, ekstrahowanego z węgla brunatnego. Z powodu trudności aparaturowych nie mogłem skorzystać z dogodniejszej metody G. Spenglera (8, 9), wykorzystującego obserwację zmian współczynnika załamania światła eluatu dla rozdziału jakościowego frakcji.

METODYKA PRACY

Do badań użyto kolumn szklanych o długości około 35 cm, średnicy 12 mm, przystosowanych do pracy z nadciśnieniem. Szybkość wypływu regulowana była wielkością nadciśnienia i wynosiła około 20 ml na godzinę. Nawążka bitumu była rzędu $1/15$ wagi adsorbenta i wynosiła około 1 grama.

Do kolumny napełnionej tlenkiem glinu i przemytej czterochlorkiem węgla, wlewano roztwór bitumu w tym rozpuszczalniku, przy czym

starano się by objętość roztworu była jak najmniejsza (kilkanaście ml). Następnie eluowano bitum czterochlorkiem węgla, toluenem, chloroformem, mieszaniną chloroformu z etanolem (stosunek objętościowy 50 : 25) i w końcu mieszaniną chloroformu z etanolem i kwasem mrówkowym (stosunek objętościowy 50 : 25 : 1). Ogólna ilość rozpuszczalników wynosiła około 1000 ml odbieranych w porcjach po 10—15—25 ml, w wyniku czego gram bitumu eluowany był do kilkudziesięciu (około stu) odbieralników.

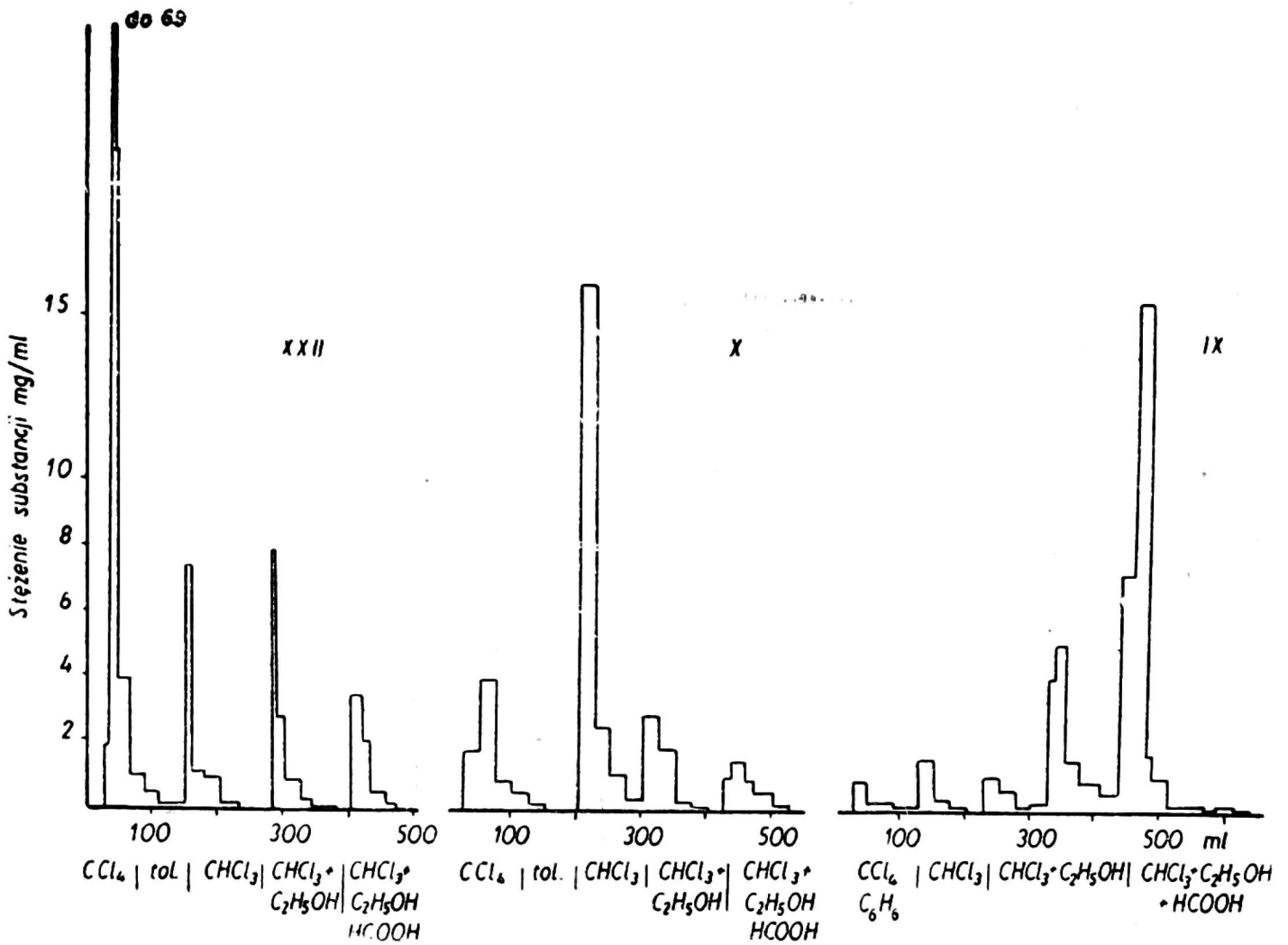
Wyniki opracowano graficznie w ten sposób, że na osi odciętych zaznaczono objętość eluatu w ml, na osi rzędnych zaś stężenie substancji eluowanej w miligramach na mililitr eluatu. Uzyskany obraz daje możliwość szybkiego zorientowania się w różnicach między poszczególnymi bitumami, chociaż obraz dwóch podobnych chromatogramów nie musi się nakrywać. Na kształt krzywych wpływa na przykład sposób dodawania nowego rozpuszczalnika, ilość rozpuszczalników itp., przy czym jednak czynniki te nie wpływają na wyniki ilościowe frakcji eluowanych danym rozpuszczalnikiem.

W poszczególnych frakcjach oznaczane były następujące stałe fizyko-chemiczne: temperatura topnienia, liczba kwasowa i liczba zmydlenia, liczba jodowa, ciężar cząsteczkowy i skład elementarny. Ponieważ ilości eluowanych substancji są na ogół nikłe, tylko wyjątkowo można było oznaczyć wszystkie dane w jednej próbce danego chromatogramu. Liczbę kwasową, zmydlenia i jodową oznaczano według półmikrometody Kaufmanna (4), ciężar cząsteczkowy według Rasta w modyfikacji Münstera (3).

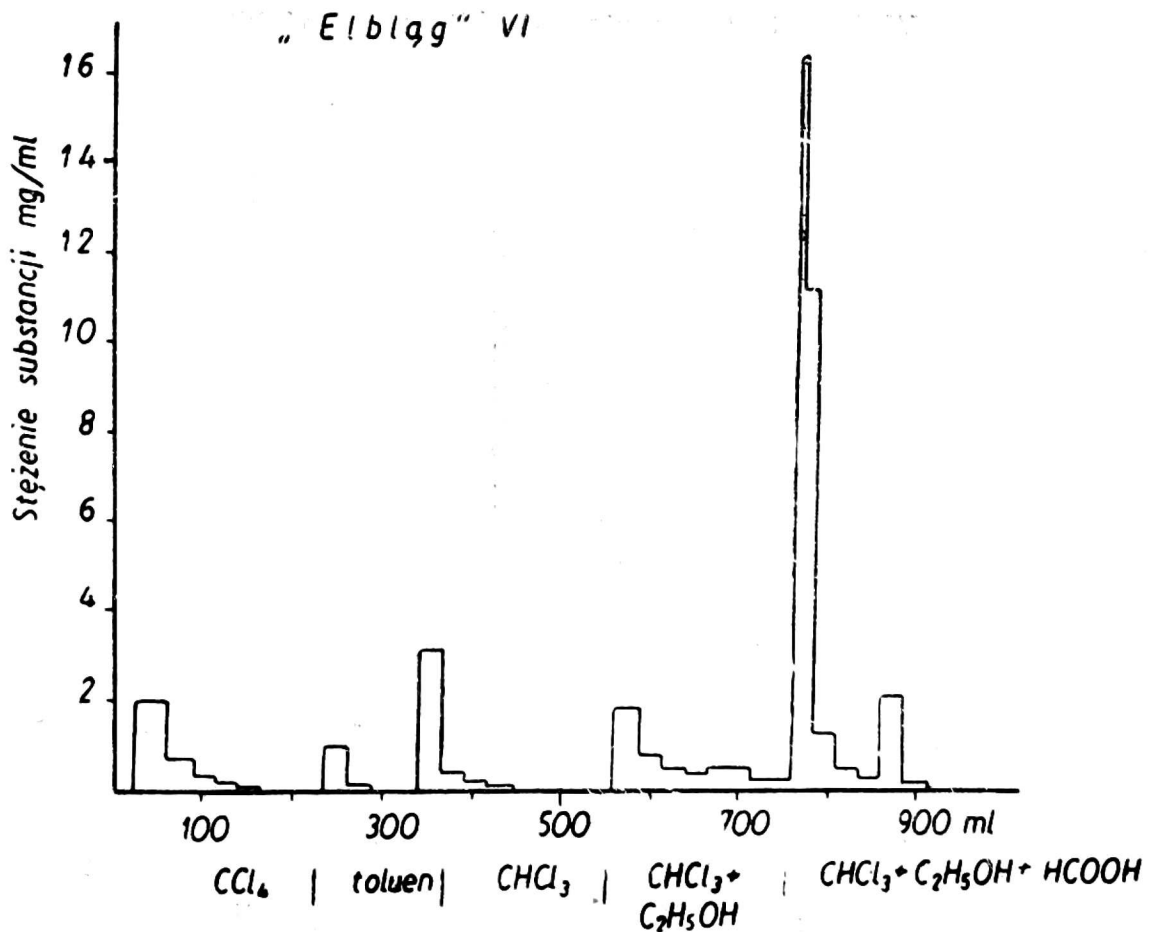
W celu zorientowania się jakiego typu związki eluowane są poszczególnymi rozpuszczalnikami, bitum rozłożono na frakcję węglowodorową, alkoholową i kwasową według przepisu na oznaczenie tych związków w woskach. (10, str. 74). Otrzymane frakcje są oczywiście mieszaninami, jednak w znacznym stopniu wzbogaconymi w odpowiednią grupę związków. Po przeprowadzeniu chromatografii wspomnianych frakcji uzyskano dane przedstawione na wykresie 1. Na wykresie tym przedstawione są trzy chromatogramy: nr XXII obrazujący rozdział frakcji węglowodorowej, nr X — frakcji alkoholowej i nr IX — frakcji kwasowej. Zgodnie z danymi z literatury, czterochlorek węgla eluuje węglowodory. Alkohole wymywane są chloroformem (co potwierdziły późniejsze próby testowe z alkoholem stearynym), kwasy zaś eluuje się mieszaniną chloroformu, etanolu i kwasu mrówkowego. Próba nie wyjaśniła jakie związki eluowane są toluenem i mieszaniną chloroformu z etanolem.

W dalszym ciągu pracy poddano chromatografii cztery bitumy różnego pochodzenia:

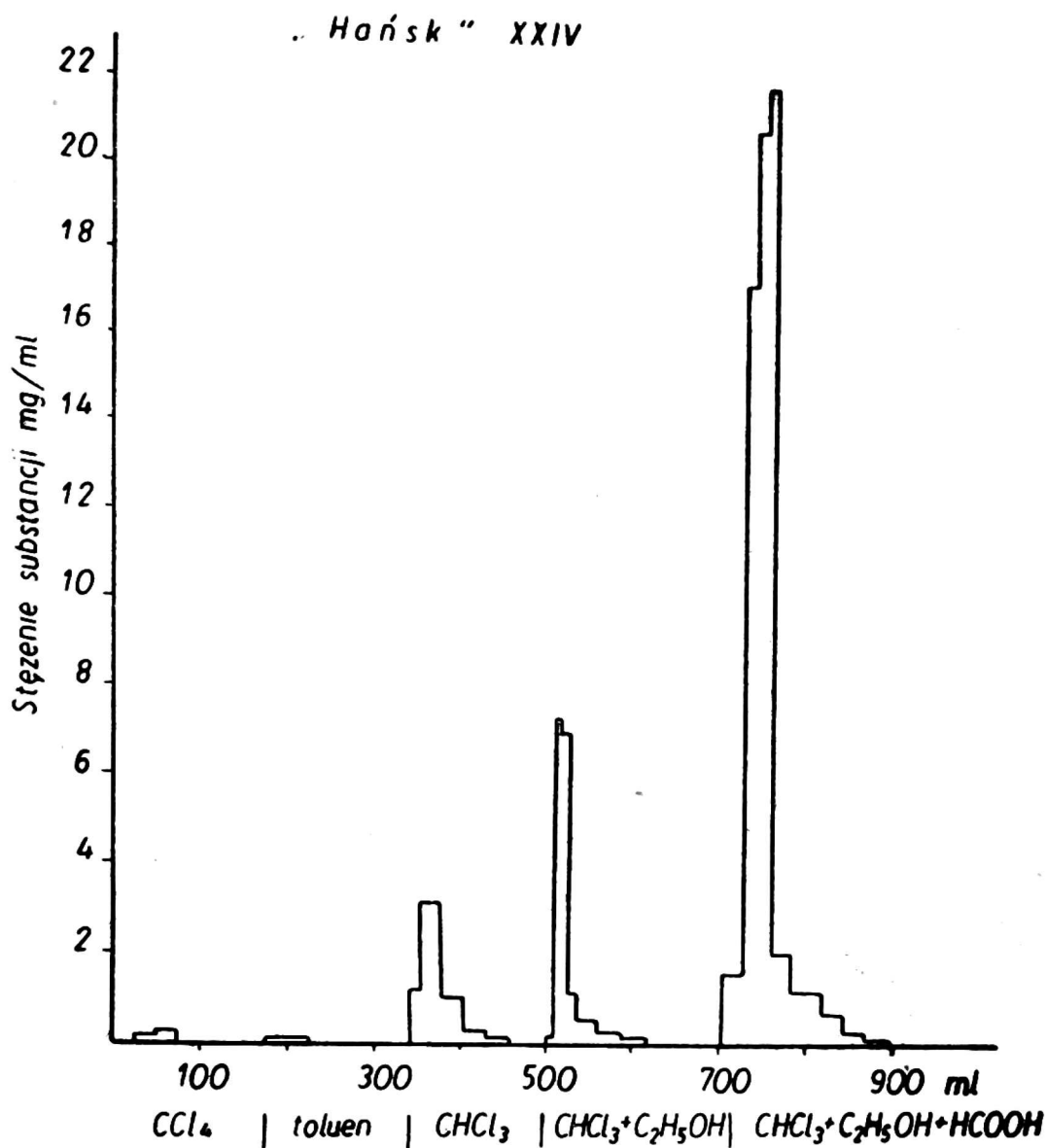
1. Bitum krajowy, otrzymany z Instytutu Torfowego w Elblągu, ekstrahowany benzyną („Elbląg VI”).



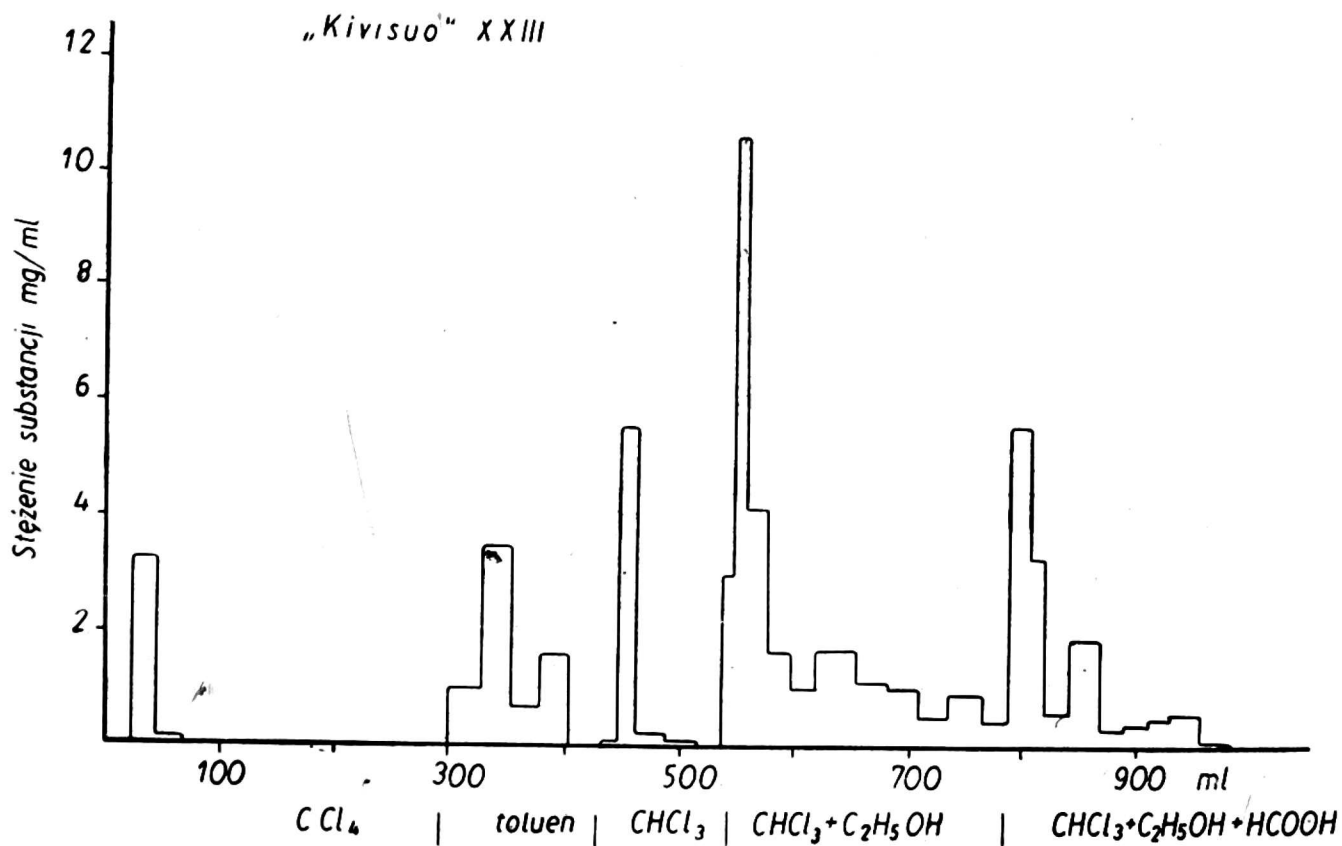
Wykres 1. Chromatogramy frakcji węglowodorowej, alkoholowej i kwasowej



Wykres 2. Chromatogram bitumu „Elbląg”

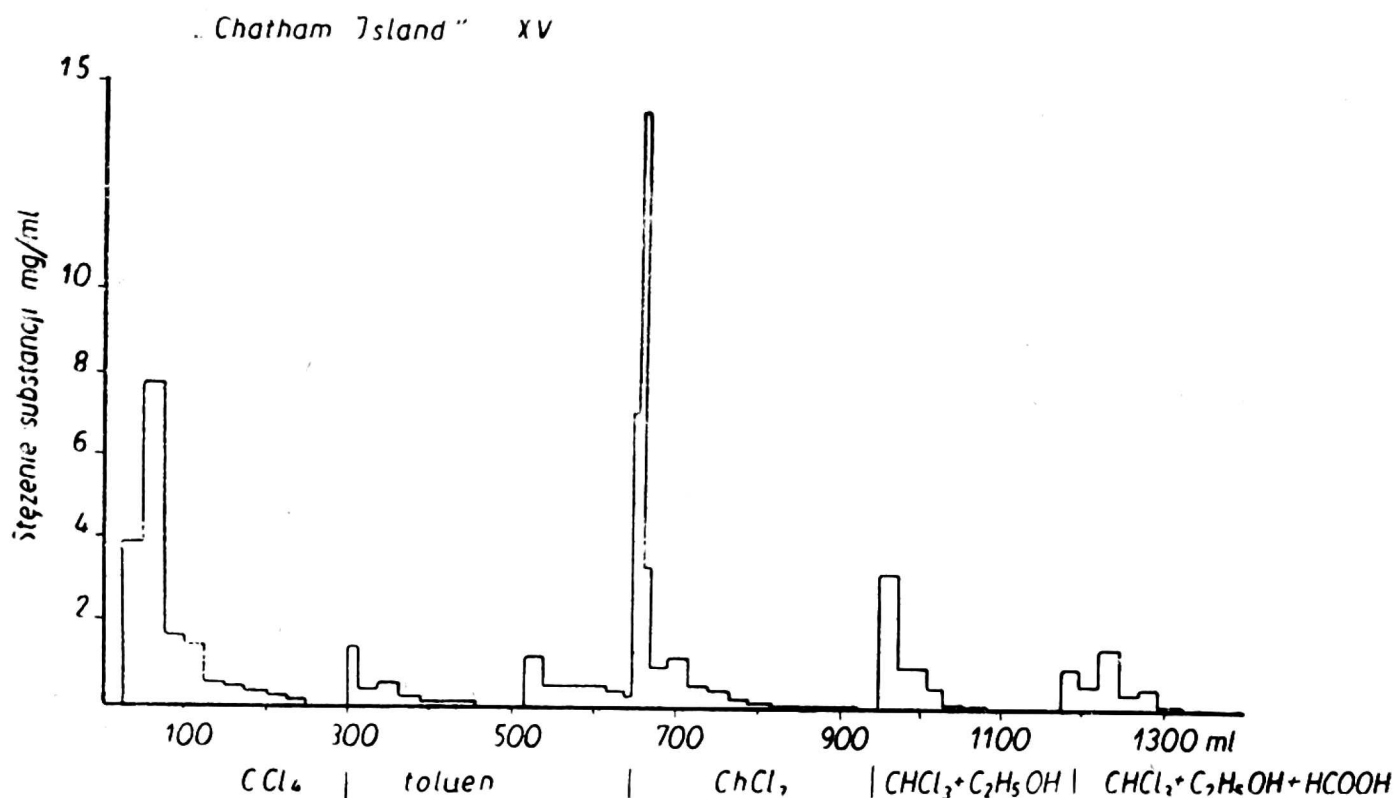


Wykres 3. Chromatogram bitumu „Hańsk”



Wykres 4. Chromatogram bitumu „Kivisuo” (Finlandia)

2. Bitum ekstrahowany benzyną z torfu przejściowego z okolic Hańska („Hańsk XXIV”).
3. Bitum pochodzący z torfu z wyspy Chatham koło Nowej Zelandii, ekstrahowany przypuszczalnie chloroformem („Chatham Island XV”).
4. Bitum fiński ze złoża Kivisuo, rozpuszczalnik nieznany („Kivisuo XXIII”).



Wykres 5. Chromatogram bitumu „Chatham Island” (N. Zelandia)

Fracja eluowana czterochlorkiem węgla występuje przede wszystkim w bitumie nowozelandzkim. Bitumy 1 i 4 mają nikłe ilości tej frakcji, bitum „Hańsk” prawie jej nie zawiera. Eluowane tu związki są białe lub żółtawe, w roztworze rozpuszczalnika wodo-jasne. Charakterystyczne jest tu szybkie przejście eluowanych związków przez kolumnę: już pierwsze mililitry eluatu zawierają znaczną ilość związków o liczbie kwasowej i estrowej równej zero. Liczby jodowa i estrowa rosną w miarę odbierania frakcji, liczba kwasowa pozostaje zerowa. Stąd nasuwa się wniosek, że w skład tej frakcji wchodzi węglowodory (nasycone i nienasycone) oraz prawdopodobnie estry związków nienasyconych.

Fracja eluowana toluenem występuje w większej ilości w bitumie fińskim, w mniejszych ilościach w nowozelandzkim. Bitumy krajowe praktycznie frakcji tej nie zawierają. Przechodzące tu związki są niskotopliwe, maziste, bezbarwne. W bitumie nowozelandzkim ta frakcja, jak i wszystkie następne, zanieczyszczona jest związkami smolistymi i ma barwę czarną, utrudniającą bliższe zbadanie. Analiza frakcji toluenowej bitumu fińskiego pozwoliła stwierdzić, że eluowane związki zawierają bardzo małą ilość wodoru (8,8%) i znaczną ilość tlenu (około 22%). Ponieważ liczby: jodowa, kwasowa i estrowa są bliskie zera,

a ciężar cząsteczkowy wynosi około 300, można przyjąć, że są to związki aromatyczne, zapewne heterocykliczne, z atomami tlenu w pierścieniu.

Chloroform eluuje pewną ilość związków ze wszystkich bitumów, przy czym znacznie większą ilość z bitumu nowozelandzkiego. Podczas chromatografowania chloroform wyodrębnia każdorazowo partię barwnych związków (żółtobrazowych do zielonkawych) formujących następnie pierścień o małej wysokości, schodzący do odbieralnika w małej stosunkowo objętości eluatu.

Charakteru chemicznego tej frakcji nie zdołano na razie ustalić. Z analizy elementarnej wynika, że nie są to alkohole o większej ilości atomów węgla (zbyt wysoka zawartość tlenu). Frakcja ta będzie dokładniej zbadana po wyodrębnieniu większej ilości substancji.

Dodanie etanolu (mieszanka etanolu i chloroformu) powoduje przemieszczanie się substancji barwnych wzdłuż kolumny, przy czym ilości eluowanej tu frakcji są różne w różnych bitumach. W bitumie fińskim frakcja ta jest dominująca ilościowo. Przechodzące tu związki są barwy żółtobrazowej, a składają się z mieszaniny estrów i wolnych kwasów oraz związków wyżej utlenionych, być może hydrokwasów. Obecność hydrokwasów w bitumie nie jest pewna; Sundgren (11) twierdzi, że występują, natomiast Roginska ja (7) ich nie znalazła.

Tabela 1

Wydajność frakcji eluowanych kolejnymi rozpuszczalnikami

Substancja	Bitum Elbląg	Bitum Elbląg	Bitum Chatham	Bitum Kivisuo	Bitum Hańsk	Frakcja		
						kwa- sowa	alkoholowa	węglowo- dorowa
Numer chromatogramu	VI	VII	XV	XXIII	XXIV	IX	X	XXII
Rozpuszczalnik	%	%	%	%	%	%	%	%
Czterochlorek węgla	13,7	14,2	37,0	6,8	1,0	4,0	19,5	59,3
Toluen	3,5	4,7	13,4	17,8	0,7	—	1,1	4,7
Chloroform	13,6	13,3	30,6	9,5	12,9	8,5	56,7	14,9
Chloroform-etanol	14,2	16,2	10,9	41,2	13,0	26,0	13,0	8,6
Chloroform-etanol-kwas mrówkowy	55,0	51,6	8,1	24,7	72,4	61,5	9,7	12,5

Po dodaniu kwasu mrówkowego do mieszaniny rozpuszczalników uzyskuje się eluowanie wolnych kwasów. Czoło rozpuszczalnika wypiera z kolumny brunatno-brązową frakcję, schodzącą do odbieralnika w dosyć dużym stężeniu. Jak widać z wykresów i tabeli 1, bitum nowozelandzki zawiera nikłe ilości tej frakcji, natomiast bitum „Hańsk”

niemal w $\frac{3}{4}$ składa się ze związków tutaj eluowanych. Liczba kwasowa odbieranych tu związków wynosi sto kilkadziesiąt, liczba estrowa jest bliska zera, podobnie jak liczba jodowa. Ciężar cząsteczkowy waha się około 400, przeważnie jednak poniżej 400, zaś analiza elementarna potwierdza skład zbliżony do spodziewanego, odpowiadający wyższym kwasom tłuszczowym.

WNIOSKI

Podano metodykę pracy pozwalającą na stosunkowo łatwe i szybkie scharakteryzowanie składu chemicznego bitumów torfowych.

Stwierdzono, że bitumy torfowe, pochodzące z różnych kopalń, posiadają skład zdecydowanie odmienny. W bitumie fińskim stwierdzono obecność około 18% związków aromatycznych, przypuszczalnie heterocyklicznych z tlenem w pierścieniu.

Streszczenie

Bitumy torfowe rozdzielono na szereg frakcji przy użyciu kolumn chromatograficznych wypełnionych tlenkiem glinu. Substancje eluowano rozpuszczalnikami o wzrastającej polarności.

Stwierdzono, że czterochlorek węgla eluuje węglowodory i przypuszczalnie estry nienasycone. Frakcja wymywana toluenem (bitum fiński) zawiera związki aromatyczne, prawdopodobnie heterocykliczne, z tlenem w pierścieniu. Frakcji chloroformowej na razie nie udało się zbadać. Mieszanina chloroformu z etanolem (stosunek objętościowy 50 : 25) eluuje związki o wyższej zawartości tlenu, prawdopodobnie hydroksykwasy. Jednocześnie eluowane są również estry. Mieszanina chloroformu z etanolem i kwasem mrówkowym (stos. obj. 50 : 25 : 1) wymywa wolne wyższe kwasy tłuszczowe. Porównanie czterech bitumów, z tego dwu polskich, fińskiego oraz z wyspy Chatham (Nowa Zelandia) pozwala na stwierdzenie, że skład bitumów z różnych kopalń jest całkowicie różny.

LITERATURA

1. W. Fuchs, A. de Jong: Chromatographische Zerlegung von Bienenwachs. Fette, Seifen, Anstr., 1954, 56, 218.
2. W. Fuchs, R. Dieberg: Zur Lösung des Montansäure-Problems durch Chromatographie. Fette, Seifen, Anstr., 1956, 58, 826.
3. L. Gattermann, H. Wieland: Preparatyka chemiczna organiczna. Kraków 1949.
4. H. P. Kaufmann: Analyse der Fette und Fettprodukte. Berlin 1958.
5. A. Kwiatkowski: Bitumy i woski torfowe. Wiad. chem. 1956, 10, 590.

6. A. Kwiatkowski: Badanie ekstraktu woskowo-bitumicznego z torfu. Zeszyty Prob. Post. Nauk Roln. 1958, zesz. 17, 209.
7. E. Roginskaja: The composition of acids from the bitumen wax of peat. Ž. prikl. chimji 1936, 9, 108, cyt. wg Chem. Abstr. 1936, 30, 5441.
8. G. Spengler, E. Wöllner: Adsorptive Trennung von Wachsen und Wachskomponenten. Fette, Seifen, Anstr. 1954, 56, 775.
9. G. Spengler, G. Hauff: Über die Zerlegung von Kohlenwasserstoff-Gemische. Fette, Seifen, Anstr. 1957. 59, 509.
10. M. Struszyński: Analiza jakościowa nieorganiczna i organiczna, t. II. Warszawa 1939.
11. A. Sundgren: Undersökningar Beträffande torvextraktion. Stat. Tekn. Forsk. Meddl. 75, Helsingfors 1949.

А. К в я т к о в с к и

ПОПЫТКА ХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРФЯНЫХ БИТУМОВ

Кафедра химической технологии древесины и торфа Политехнического института в Гданьске

Резюме

Торфяные битумы разделяли на ряд фракций при использовании хроматографических колонок, наполненных окисью алюминия. Вещества элюировались растворителями с увеличивающейся полярностью.

Было установлено, что четыреххлористый уголь элюирует углеводороды, а также по всей вероятности и ненасыщенные эфиры. Фракция вымываемая толуеном (финляндский битум) содержит ароматические, по всей вероятности гетероциклические соединения, с кислородом в кольце. Хлороформовой фракции пока не удалось исследовать. Смесь хлороформа с этанолом (соотношение объемов 50 : 25) элюирует соединения с большим содержанием кислорода, по всей вероятности гидроксильные кислоты. Одновременно элюируются также эфиры. Смесь хлороформа с этанолом и муравьиной кислотой (соотношение объемов 50 : 25 : 1) вымывает свободные высшие жирные кислоты.

Сравнение четырех битумов, в том числе двух польских, одного финляндского и одного из острова Четэм (Новая Зеландия) приводит к заключению, что состав битумов из разных местодобыч является совершенно различным.

A. K w i a t k o w s k i

AN ATTEMPT TO DETERMINE THE CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PEAT BITUMENS

S u m m a r y

Peat bitumens were divided into several fractions by using of chromatography on alumina and solvents with increasing polarity.

It was found out that carbon tetrachloride eluates hydrocarbons and probably nonsaturated esters. Fraction washed out by toluen (finnish bitumen), includes aromatic compounds which are probably heterocyclical having oxygen in the ring. It was impossible for the time being to analyse the chlorophormic fraction. Chlorophorm — ethanol mixture (50:25 by volume) eluates compounds with higher oxygen content, probably hydroxyacids. Simultaneously esters are also washed out. The mixture of chlorophorm with ethanol with formic acid (50:25:1 by vd.) washes out fatty acids. Comparison of four bitumens (two of Polish one Finnish and one of Chatham Island (New Zeeland) origin leads to the conclusion that the composition of bitumen originating from different bogs is quite different.