

## ВЛИЯНИЕ ВОДНОЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ НА ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИНА РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

А. Е. СОСНИН

Кандидат технических наук

(Архангельский лесотехнический институт)

Давно известно, что разбавленная азотная кислота при нагревании окисляет лигнин древесины и других растительных материалов. Однако большинство проведенных ранее работ [3] было посвящено изучению возможностей применения этой реакции для получения целлюлозы.

Первые попытки изучения механизма реакции азотной кислоты с лигнином были сделаны Кроссом и Бивеном [4], которые установили, что катализатором реакции окисления лигнина является азотистая кислота. Позднее вопросу взаимодействия азотной кислоты с лигнином был посвящен ряд работ [2], но все-таки механизм реакции остается невыясненным окончательно до сих пор, так как неизвестно точное строение лигнина. Действие разбавленной азотной кислоты является в основном окислительным, но при этом происходит также процесс нитрования лигнина, так как выделенный после растворения в щелочи окисленный лигнин содержит азот, частично связанный в форме нитрогрупп. Изучение особенностей реакции лигнина с разбавленной азотной кислотой имеет практическое и теоретическое значение.

Автором, совместно с проф. В. М. Никитиным [1], было показано, что реакция между лигнином и разбавленной азотной кислотой носит цепной характер, подтверждением чего является полное торможение реакции после добавки незначительных количеств ароматических аминов и фенолов. Выяснено также отрицательное влияние перемешивания, которое может полностью тормозить реакцию окисления.

Настоящая работа \* посвящена выяснению влияния водноэкстрактивных веществ древесины на реакцию окисления лигнина азотной кислотой.

### Экспериментальная часть

Для опытов использовалась древесина березы, ели, сосны и дуба, имеющая следующую характеристику (см. табл.).

\* Работа выполнена под руководством проф. В. М. Никитина.

Таблица 1

Наименование древесных пород	Содержание в %	
	лигнина	водноэкстрак- тивных веществ
Береза . . . . .	21,30	2,01
Ель . . . . .	28,30	1,50
Сосна . . . . .	28,10	1,80
Дуб . . . . .	21,40	5,61

15 г опилок, размером 2—3 мм, заливались 200 мл 3—4%-ной азотной кислоты, и смесь нагревалась до кипения в колбе с обратным холодильником. Полученный остаток промывали водой и обрабатывали 3%-ным NaOH при температуре 80—90° С в течение часа, после чего взвешивали и определяли лигнин по Кенигу.

Результаты некоторых опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	Наименование древесных пород	Концентра- ция HNO <sub>3</sub> в %	Время на- гревания в мин.	Выход продук- та в %	Лигнин в % от веса остатка	Лигнин в % от исходного
1	Сосна . . . . .	3	20	73,25	35,60	93,40
2	Береза . . . . .	3	20	39,10	3,15	5,30
3	Ель . . . . .	3	20	45,60	8,45	13,75
4	Дуб . . . . .	3	40	52,40	30,40	74,20
5	Дуб . . . . .	4	60	50,50	31,80	75,50
6	Сосна . . . . .	3	40	70,00	36,80	92,00

При проведении опытов было замечено, что наступление момента начала реакции окисления (который обычно очень легко отмечается по энергичному вспениванию, выделению окислов азота и интенсивной оранжевой окраске древесины) у древесины сосны и дуба не наблюдалось в течение всего времени проведения опыта, тогда как у древесины березы и ели указанные выше признаки реакции наблюдались еще до начала кипения, а в процессе его проявлялись особенно интенсивно.

На основании большого количества экспериментов можно сказать, что эта особенность реакции связана с отрицательным влиянием водноэкстрактивных веществ древесины, которые при переходе в раствор кислоты до начала реакции тормозят реакцию окисления лигнина, действуя аналогично ароматическим аминам и фенолам [1].

Опыты показали, что при обработке древесины дуба и сосны горячей водой (для удаления экстрактивных веществ) способность лигнина такой древесины к окислению значительно повышается и становится практически такой же, как у древесины березы и ели. Сравнение результатов опытов 5 и 6 (табл. 2) и опытов 2 и 4 с проэкстрагированной древесиной (табл. 3) указывает на большую разницу в содержании лигнина. Реакция окисления древесины, обработанной горячей водой, начиналась еще до кипения и при более низкой концентрации кислоты.

Для подтверждения того, что причиной повышения активности лигнина по отношению к азотной кислоте является удаление воднорастворимых веществ, а не изменение свойств лигнина под действием водной обработки, были проделаны опыты, доказывающие ингибирующие свойства водных экстрактов древесины.

В одном из опытов 10 г сосновых опилок нагревались в течение 10 минут с 250 мл воды. 200 мл полученного экстракта, содержащего

0,14 г сухого вещества (количество которого определялось в параллельном опыте) разбавлялось равным объемом 6%-ной  $\text{HNO}_3$ . Из полученной таким образом 3%-ной кислоты бралось 200 мл, содержащих 0,07 г экстрактивных веществ сосны, и нагревалось в течение 1,5 часа с 15 г древесины березы. При этом не проявлялось никаких признаков окисления (что подтверждалось данными анализа). В раствор перешло только 26,6% лигнина от исходного, тогда как в опыте 2 (табл. 1) за 20 минут в раствор перешло 94,7% лигнина. Подобные же результаты были получены и с экстрактом из древесины дуба. 10 г древесины дуба нагревали с 250 мл 4%-ной  $\text{HNO}_3$  в течение двух минут. Затем 200 мл кислоты, содержащие 0,42 г экстрактивных веществ дуба, нагревались с 15 г древесины березы в течение часа при кипении. Окисления не происходило (опыт 7, табл. 3).

Таблица 3

№ опыта	Наименование древесных пород	Концентрация кислоты в % и добавляемый экстракт	Продолжительность экстракции в мин.	Остаток в %	Лигнин в %	Лигнин в %
1	Сосна . . . . .	3,0	40	70,0	36,8	92,0
2	Сосна, экстрагированная горячей водой . . . . .	3,0	30	43,2	6,43	9,95
3	Дуб . . . . .	4,0	60	50,5	31,8	75,5
4	Дуб, экстрагированный горячей водой . . . . .	2,4	60	39,8	1,42	2,7
5	Береза . . . . .	3,0	20	39,1	3,15	5,3
6	" . . . . .	2,4	120	56,0	26,6	69,8
7	Береза, экстрагированная горячей водой . . . . .	2,4	60	38,6	2,54	4,42
8	Береза . . . . .	3,0, экстракт сосны	90	54,2	28,9	73,4
9	" . . . . .	4,0, экстракт дуба	60	53,0	28,5	72,25
10	" . . . . .	4,0, экстракт щелочного лигнина	60	53,6	28,22	71,12
11	" . . . . .	4,0, экстракт березы	60	55,0	28,8	74,4

Так как причиной торможения являются фенольные вещества (таннины, лигнин), то можно было ожидать, что присутствие их в древесине березы и ели будет тормозить окисление лигнина. Но береза и ель содержат немного растворимых фенольных веществ, да и в раствор они переходят медленно, в результате чего количество их в растворе оказывается недостаточным для торможения реакции. С другой стороны, проделанные опыты показали, что выделенные водой экстрактивные вещества древесины березы, добавленные в кислоту (0,28 г на 200 мл 4%-ной  $\text{HNO}_3$ ) полностью задерживают реакцию окисления 15 г древесины березы. А древесина, из которой выделены экстрактивные вещества, быстро окисляется даже 2—4%-ной  $\text{HNO}_3$ . Исходная же древесина в этих условиях не окисляется в течение двух часов. Таким образом, ингибирующие свойства экстрактов березы также хорошо проявляются, хотя и в других условиях. Значительный эффект торможения реакции окисления наблюдался при кипячении щелочного лигнина с разбавленной азотной кислотой (гидролизный лигнин в этих же условиях энергично окислялся). Этот факт был объяснен нами наличием в щелочном лигнине фенольных веществ, растворимых в воде.

Для опыта брали 7 г лигнина, кипятили в течение 5 минут с 250 мл воды, затем брали 200 мл полученного экстракта, содержащего 0,07 г сухого вещества, и использовали его для приготовления 4%-ной  $\text{HNO}_3$ . 200 мл кислоты, содержащие 0,2 г растворенного лигнина, не окисляли 15 г древесины в течение часа при кипячении (опыт 8, табл. 3).

Интересно также отметить, что торможение реакции окисления разбавленной азотной кислотой путем добавления воднорастворимых веществ наблюдалось нами не только в применении к лигнину древесины, но также и в других реакциях, где азотная кислота является окислителем. Нами изучался процесс нитрования фенола, ванилина, а также растворение меди в азотной кислоте. В присутствии экстрактивных веществ дуба мы не наблюдали распада азотной кислоты, с чем обязательно должен быть связан процесс окисления.

Из сказанного можно сделать следующий вывод: присутствие в разбавленной азотной кислоте небольших количеств водноэкстрактивных веществ полностью предотвращает окислительное действие азотной кислоты на лигнин.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. В. М. Никитин и А. Е. Соснин. Материалы конференции по химии и технологии лигнина. «Труды ЛТА», вып. 75. 1956. [2]. Н. И. Никитин. Химия древесины. Изд. АН СССР, 1951. [3]. A g o n o v s k y a. coll. Paper Tr. Journal 21. I, 1939, 41. [4]. C. Cross and. E. J. Bevan. J. Chem. Soc. 38, 1880, 666.

Поступила в редакцию  
3 января 1958 г.