

## КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

Т. И. Макарова

(Лаборатория химического консервирования, 1935 г.)

### THE QUALITATIVE COMPOSITION OF SMOKE LIQUID.

By T. I. Makarova

Технологический процесс получения коптильной жидкости из подсмольной воды древесины лиственных пород заключается в уплотнении ее путем удаления отгонкой фракции с температурой кипения до 100° нейтрализации и подщелачивания остатка двууглекислым натрием на холоде с последующим продуванием жидкости воздухом при небольшом нагревании [3, 8].

Коптильная жидкость представляет собой сложную смесь различных органических веществ — продуктов сухой перегонки древесины перешедших в жидкость из подсмольной воды, и продуктов, вновь образовавшихся в процессе переработки подсмольной воды, в частности, при подщелачивании (осмоление).

Согласно литературным данным [1, 7] подсмольная вода состоит из 80—90% воды и 10—20% органических соединений, главную массу которых составляют уксусная кислота и метиловый спирт; затем идут другие спирты, кислоты — гомологи уксусной — и различные альдегиды, кетоны и эфиры. Кроме того, в подсмольной воде растворена кубовая или растворимая смола, состоящая по Ногину [7] из уксусной кислоты (8,16%), воды (31,84%) и твердого пека (60%), состав которого неизвестен. Предполагают, что пек состоит из различных продуктов полимеризации и альдегидофенольных смол. По Бенсону [2] количество растворимой смолы в подсмольной воде составляет 10—12%, а согласно данным Хаулея и Кальдервуда [14] она более богата фенолами и кислотами, чем отстойная смола. Ногин и Бенбери также указывают на присутствие в подсмольной воде фенолов. При этом указывается, что в подсмольной воде растворены в незначительных количествах почти все соединения найденные в отстойной смоле.

Что касается отдельных химических соединений, найденных разными авторами в составе подсмольной воды и смолы, то перечень их содержит до 200 наименований. Большинство этих соединений встречается в подсмольной воде лишь в виде следов, не постоянно и не одновременно. Наличие их в подсмольной воде в значительной мере зависит от породы и влажности древесины и режима сухой перегонки.

По литературным данным [1, 6, 7, 9, 13, 14, 16] в составе подсмольной воды и смолы, получаемых при сухой перегонке древесины лиственных пород, наиболее распространены следующие соединения.

1. В подсмольной воде:

- а) кислоты — муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валерьяновая, капроновая, каприловая, кротоновая и ангеликовая;
- б) метиловые эфиры вышеуказанных кислот;
- в) спирты — метиловый, аллиловый, изобутиловый и изоамиловый;
- г) альдегиды — формальдегид, ацетальдегид, фурфурол, метилфурфурол, диметилацеталь, метилаль;
- д) кетоны — ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, этилпропилкетон;
- е) основания — аммиак, метиламин, пиридин, метилпиридин, пироксантин;
- ж) фенолы — пирокатехин.

2. В смоле:

- а) кислоты — уксусная, пальмитиновая, олеиновая, абиетиновая, арахиновая и лигноцериновая;
- б) метиловые эфиры кислот — уксусной, пропионовой, масляной и валерьяновой;
- в) спирты — изоамиловый и изобутиловый;
- г) альдегиды — пропионовый и валерьяновый;
- д) кетоны — ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, метилбутилкетон, диэтилкетон, адипиновый кетон, циклогексанон и метилциклогептанон;
- е) основания —  $\beta$ -метилпиридин, диметилпиридин;
- ж) фенолы и их производные — фенол, о-, м-, р-крезолы, о-этилфенол, ксиленолы, гваякол и его производные, пирокатехин, креозол, метилкреозол, пирогаллол и его метиловые эфиры;
- з) углеводороды — бензол, толуол, м-ксилол и другие;
- и) фураны и их метиловые производные;
- к) ненасыщенные соединения и полимеризованные продукты.

Исходя из данных о составе подсмольной воды и смолы, а также из способа получения копильной жидкости из подсмольной воды, можно предполагать, что в состав копильной жидкости входят следующие вещества:

вода;

бикарбонат натрия;

Na-соли кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валерьяновой, кротоновой, капроновой и каприловой;

эфиры метиловые вышеуказанных кислот, начиная с масляной;

кетоны: диэтилкетон, этилпропилкетон, метилпропилкетон;

спирты: изоамиловый и изобутиловый;

альдегиды: фурфурол, метилфурфурол;

фенолы: фенол, о-, м-, р-крезолы, пирогаллол, пирокатехин;

метиловые эфиры фенолов: пирокатехина (гваякол, креозол и др.) и пирогаллола;

продукты полимеризации и альдегидо-фенольные смолы, образующие пек.

Таким образом, копильная жидкость является водным раствором значительного количества разнообразных органических соединений, причем концентрация всех этих веществ весьма невелика.

Это положение сильно затрудняет проведение качественного анализа копильной жидкости обычными приемами качественного органического анализа путем разделения смеси различных веществ дробной перегонкой или кристаллизацией с последующим определением этих веществ в чистом виде по их физическим или химическим свойствам.

Метод разделения смеси путем избирательной экстракции в данном случае более применим. Однако по ряду соображений (главным образом из-за отсутствия необходимых растворителей) нам пришлось от него

отказаться. Мы ограничились групповым качественным анализом коптильной жидкости, чтобы определить содержание в ней различных групп органических соединений с помощью характерных по своему внешнему эффекту реакций (окрашивание, выпадение осадка и т. п.), причем по возможности использовали разделение жидкости перегонкой. В тех случаях, где это представлялось возможным, были произведены также специфические пробы для определения присутствия отдельных веществ.

В качестве образца для исследования была взята коптильная жидкость, полученная из дубовой древесины на опытной установке Лесохимического института в 1934 г. Темная окраска жидкости не позволила произвести непосредственно в ней качественных проб путем цветных реакций. Опыты перегонки показали, что красящие вещества, заключенные в коптильной жидкости, мало или совсем не летучи и при выпаривании ее образуют плотный смолистый остаток, легко растворимый в воде. Отделенная от этого остатка летучая часть коптильной жидкости представляет собой почти бесцветную жидкость со специфическим запахом, указывающим на присутствие в ней помимо воды различных органических веществ.

На основании этого была произведена разгонка коптильной жидкости с целью выделения из нее в бесцветный отгон максимума летучих веществ и определения их путем дальнейшей разгонки или же качественными реакциями. Разгонка производилась следующим образом.

1000 см<sup>3</sup> коптильной жидкости перегонялись в колбе на огне до прекращения выделения дистиллята, в результате чего жидкость была разделена на летучую и нелетучую части. Первая представляла собой прозрачную жидкость грязного буровато-желтого цвета с t° кипения 97—102°, с запахом, напоминающим запах коптильной жидкости, но более резким и острым и без примеси запаха дыма. Выход летучей части — 85% объема коптильной жидкости. Нелетучая часть имела вид темнубурой влажной кристаллической массы с острым и сильным запахом дыма. Она хорошо растворима в холодной воде. При отстаивании такого раствора на поверхности его выделяется смолообразная пленка. Выход нелетучей части — 15% от объема коптильной жидкости. При выпаривании нелетучей части получается темнокоричневый порошок с мягким запахом древесной смолы, представляющий собой плотный остаток коптильной жидкости. Этот остаток хорошо растворим в воде, причем получается жидкость, внешне весьма сходная с коптильной жидкостью, но без ее специфической ароматичности. Содержание плотного остатка в коптильной жидкости — 20,52 г на 100 см<sup>3</sup>, что составляет 18,72% по отношению к ее весу.

Летучая часть коптильной жидкости была подвергнута многократной перегонке. В результате из нее было выделено небольшое количество мутной жидкости (около 1% по объему летучей части) с неприятным резким запахом, нацело перегоняющейся при температуре 96,5—99°, и около 98,5% прозрачной бесцветной жидкости с легким приятным ароматом и температурой кипения 99,5°. Кроме того, был получен остаток в количестве около 0,5% объема летучей части в виде золотисто-коричневой жидкости с темнокоричневым смолистым отстоем, с температурой кипения выше 140° и сладким запахом горелого дерева.

Нелетучая часть коптильной жидкости для выделения содержащихся в ней летучих продуктов и связанных бикарбонатом кислых веществ была подвергнута многократной перегонке с водой, паром и серной кислотой. При такой перегонке нелетучая часть постепенно теряет специфический аромат коптильной жидкости, приобретает усиленный запах дыма, из раствора выпадают смолы, а остаток принимает пекообразный вид, растворимость и его в воде уменьшается. Дистилляты почти бесцветны и обладают ароматичностью, более мягкой, чем у коптильной жидкости, без примеси запаха смолы и дыма.

Отсюда можно сделать вывод, что специфическую ароматичность за-

паху коптильной жидкости придают содержащиеся в ней различные летучие вещества, а запах дыма и смолы коптильной жидкости определяют вещества, заключенные в ее плотном остатке, за исключением Na-солей кислот, которые, как известно, запаха не имеют.

Коптильная жидкость, выделенные перегонкой ее различные фракции летучей части, дистилляты из нелетучего остатка и остатки от перегонок подверглись качественному анализу. При анализе определялись реакция среды на лакмусовую бумагу, отношение к крепким минеральным кислотам и щелочам и наличие восстанавливающих веществ, спиртов, фенолов, кетонов, альдегидов и карбоновых кислот различными специальными реакциями.

В результате исследования мы пришли к выводу, что в состав коптильной жидкости входят:

- 1) летучие соединения типа спиртов, имеющие свободную спиртовую группу;
- 2) летучие соединения типа фенолов, имеющие свободную фенольную группу, а также производные фенолов (вероятны метиловые эфиры);
- 3) летучие соединения типа альдегидов;
- 4) летучие соединения типа кетонов;
- 5) летучие карбоновые кислоты в виде Na-солей;
- 6) нелетучие сложные смолообразные соединения, образующие вместе с Na-солями кислот плотный остаток жидкости, обладающие восстанавливающей способностью и имеющие в своем составе фенольные и альдегидные группы.

Специальными качественными пробами установлено присутствие в коптильной жидкости следующих органических соединений: 1) аллилового спирта (следы), 2) фурфурола (следы), 3) карболовой кислоты, 4) пирогаллола, 5) пирокатехина, 6) уксусной кислоты, 7) пропионовой кислоты.

Формальдегида, метилового и других спиртов жирного ряда, кроме аллилового, ацетона и карбоновых кислот выше пропионовой, в коптильной жидкости не найдено.

Присутствие или отсутствие муравьиной кислоты, различных фенолов, помимо указанных, и эфиров не доказано в виду отсутствия типичных для них реакций окрашивания или осаждения. По тем же причинам не идентифицированы кетоны и альдегиды.

Образование свободной щелочи при взбалтывании летучей части коптильной жидкости и отгонов из ее нелетучей части с нейтральным раствором сульфата натрия, даже при отсутствии выпадения осадка, указывает (по Кларку) на то, что в числе присутствующих в коптильной жидкости летучих альдегидов или кетонов имеются соединения, в которых карбонильная группа связана с метильной или находится в кольце. Об этом свидетельствует также легкость образования иодоформа при приливании раствора иода и разбавленной щелочи ко всем отгонам и остаткам от различных перегонок коптильной жидкости, при отсутствии в жидкости ацетона и низших спиртов жирного ряда.

Исходя из того, что положительную реакцию на альдегиды в летучей части коптильной жидкости дает только фракция с отчетливой реакцией на фурфурол, можно предполагать, что других альдегидов, кроме фурфурола и его производных (метилфурфурола), в летучей части коптильной жидкости не содержится.

Помимо перечисленных выше соединений несомненно присутствие в коптильной жидкости воды и бикарбоната или образовавшегося вследствие его разложения карбоната натрия, на что указывает и слабо щелочная реакция жидкости.

Таким образом, в результате исследования мы пришли к выводу, что коптильная жидкость представляет собой водный раствор смеси различных органических соединений, а именно: Na-солей угольной, уксусной

и пропионовой кислот, фенолов и их производных, кетонов и сложных смолообразных веществ. Кроме того, в жидкости имеются в виде следов фурфурол, метилфурфурол и аллиловый спирт.

Установленный в результате исследования качественный состав копильной жидкости, как видно при сравнении, весьма близок к приведенному в начале статьи предположительному составу жидкости, подобранному на основании данных о составе подсмольной воды и процесса получения из нее копильной жидкости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Бэнбери. Сухая перегонка дерева. Гослестехиздат, Москва, 1935.
2. Г. К. Бенсон. Химическая переработка древесины, Москва, Гослестехиздат, 1934.
3. А. Деревягин. О получении копильных жидкостей, „Лесохимическая промышленность“, 1933.
4. Г. Т. Кларк. Руководство по качественному и количественному органическому анализу, Харьков-Киев, Укрлестехиздат, 1934.
5. Г. Майер. Анализ и определение строения органических веществ, Харьков, Научно-техническое издательство, 1935.
6. С. П. Насакин. К характеристике некоторых побочных продуктов сухой перегонки дерева, „Лесохимическая промышленность“ № 1-3, 1933.
7. К. И. Ногин. Сухая перегонка дерева, Ленинград, Научно-техническое издательство, 1931.
8. С. Н. Суржин. Копильная жидкость для мокрого копчения рыбы, „Труды ВНИРО“, т. VI, 1937.
9. Тищенко, Лашкевич и Скульская. О составе кубовой березовой смолы, „Прикладная химия“ т. III, № 3, 1930.
10. Г. В. Хлопин. Методы исследования пищевых продуктов и напитков, вып. III, 1937.
11. „Химическая промышленность“ (журнал), 1933-34.
12. I. Houben. — Die Methoden der organischen Chemie, 1930.
13. L. Howley. — Wood Distillation, 1923.
14. L. Howley a. Calderwood. — Industrial and Engineering Chemistry, 17, 1925.
15. M. Klar. — Technologie der Holzverkohlung, Berlin, 1931.
16. R. Williams, P. Lasselle, H. Peid. — The Highed Reducing Substances in Freil Wood. — Ind. a. Eng. Chem., August, 1935.

#### SUMMARY

A qualitative analysis has been made and it has been determined that smoke liquid is a water solution of a mixture of different organic compounds, viz: Na-salts of carbonic, acetic, propionic acids, phenols (also pyrogallol, pyrocatechine and carbolic acid) and their derivatives (suppositionally methyl ethers), ketones (not identified) and compound resin-like substances having in their composition phenolic and aldehydic groups.

Besides there are in the liquid traces of furfurool, methyl-furfurool and allyl alcohol. Formaldehyde, acetone, carbonic acids higher than the propionic acid, methyl and other alcohols of the aliphatic series are not in the smoke liquid. The presence of ethers has not been determined.