

УДК 543.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНЫХ ГРУПП В ЛИГНИНАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ

В. М. РЕЗНИКОВ и О. Н. ЧУДНОВСКАЯ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова
и Всесоюзный научно-исследовательский институт торфа, Минск

Высокочастотное титрование имеет определенные достоинства и поэтому все более широко применяется для анализа неорганических и органических веществ. В частности, этот метод был использован и для определения кислотных групп в лигнине, причем, если в препарате содержатся как фенольные, так и карбоксильные группы, то рекомендуется [1] «содержание последних предварительно определить путем омыления метилированных диазометаном препаратов лигнина». Такая методика чрезвычайно громоздка, требует наличия большого количества вещества и, по существу, сводит на нет достоинства высокочастотной кондуктометрии. Между тем, как будет показано ниже, препараты лигнина, как правило, содержат карбоксильные группы. Поскольку константы кислотности фенольных и карбоксильных групп отличаются на 4—5 порядков, мы считали, что в неводных растворах они должны хорошо титроваться раздельно.

При прямом высокочастотном титровании фенолов точка эквивалентности не устанавливается достаточно четко [1, 2], поэтому рекомендуется определять фенолы обратным титрованием, предварительно растворяя анализируемое вещество в избытке щелочи (нами применялся 0,5 *N* раствор едкого кали). Эта же методика была принята нами при титровании лигнинов в водно-ацетоновой среде (40% ацетона, 60% воды).

Кривые обратного титрования смеси фенола и бензойной кислоты (кривая 1) и *n*-оксибензойной кислоты (кривая 2) показаны на рис. 1.

Ход титрования отражает ломаная кривая, образованная пересечением четырех прямых, характеризующих изменение электропроводности раствора при оттитровывании избытка щелочи (отрезок *aa'*), фенольных групп (отрезок *bc*), карбоксильных групп (отрезок *cd*) и, наконец, появление в растворе избытка кислоты (отрезок *de*).

Для характеристики чувствительности и точности метода приводим результаты титрования модельных смесей.

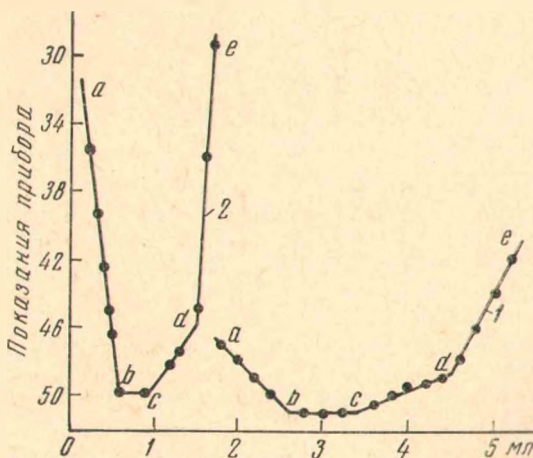


Рис. 1. Высокочастотное титрование
1 — смесь фенола и бензойной кислоты; 2 — *n*-окси-
бензойная кислота

1. Смесь фенола и бензойной кислоты содержала соответственно 0,01503 и 0,02594 г. Найдено фенола 0,01563 г, бензойной кислоты — 0,02731 г, т. е. относительная ошибка составила 4—5%.

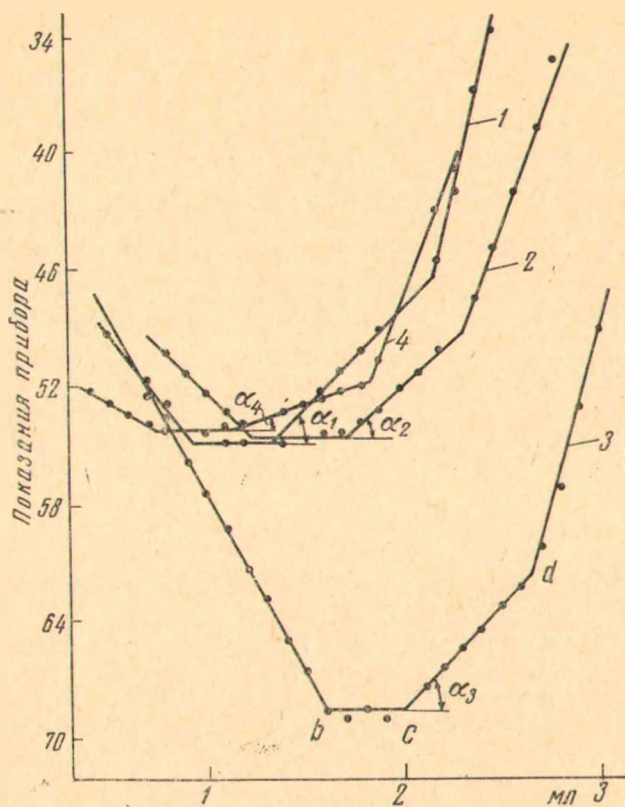


Рис. 2. Титрование препаратов лигнина
 1 — гидролизный, 2 — периодатный, 3 — сернокислотный, 4 —
 лигнины Бьеркмана; $\text{tg}\alpha_1 = 0,95$, $\text{tg}\alpha_2 = 0,90$, $\text{tg}\alpha_3 = 1,0$,
 $\text{tg}\alpha_4 = 0,44$

2. Была взята навеска *n*-оксибензойной кислоты 0,012 г, которая, следовательно, содержала 0,087 мг-экв фенольных и карбоксильных групп. Найдено фенольных групп 0,0866 мг-экв, карбоксильных групп 0,089 мг-экв; таким образом, ошибка определения оказалась порядка 1,5%*.

Кривые титрования четырех препаратов лигнина: гидролизный лигнин (кривая 1), периодатный лигнин (кривая 2), сернокислотный лигнин (кривая 3) и лигнин Бьеркмана (кривая 4) представлены на рис. 2.

Все четыре кривые по внешнему виду подобны кривой титрования *n*-оксибензойной кислоты, и поэтому можно предположить, что все лигниновые препараты содержат кислотные группы двух типов: фенольные (отрезок *bc*) и карбоксильные (отрезок *cd*).

Средние результаты пяти определений приведены в табл. 1.

Для подтверждения сделанного предположения о природе кислотных групп лигнинов были протитрованы две модельные смеси: сернокислотный лигнин с фенолом и сернокислотный лигнин с бензойной кислотой. Кривые титрования приведены на рис. 3. На кривой 1 представлен ход высокочастотного титрования смеси

* На приборах системы Пунгор фенольные и карбоксильные группы не всегда можно определить раздельно. Это обусловлено различной чувствительностью приборов даже одного выпуска. Для достижения необходимой чувствительности иногда достаточно заменить только миллиамперметр.

60,5 мг лигнина с 4,0 мг фенола. Из кривой титрования нетрудно найти, что содержание фенольных групп в смеси (горизонтальная площадка) составляет 1,55 мг-экв/г. Между тем, по данным предыдущих определений, в сернокислотном лигнине их должно быть 0,80 мг-экв-г (см. табл. 1), чему на кривой должен соответствовать отрезок $b'c$. Отрезок же bb' приходится на долю фенола, прибавленного к лигнину. Соответствующий расчет показывает, что фенола в смеси найдено 4,3 мг вместо 4,0 мг, взятых для анализа. Добавление к лигнину бензойной кислоты привело к увеличению наклонного участка кривой 2 на отрезок cc' . Этот отрезок соответствует содержанию бензойной кислоты в смеси 8,0 мг вместо 7,2 мг, взятых для анализа. Относительная ошибка определения в данном случае весьма значительна (около 11%), однако можно все же считать, что наклонный отрезок кривой cd действительно характеризует область титрования карбоксильных групп.

Таблица 1

Титрование препаратов лигнина

Лигнин	Кислотные группы, мг-экв/г		
	фенольные	карбоксильные	общая содержание
Гидролизный	0,79	1,79	2,57
Периодатный	0,82	1,65	2,47
Сернокислой	0,80	0,85	1,65
Бьеркмана	1,60	—	1,60

В препаратах лигнина карбоксильные группы неоднократно определялись и другими авторами. В периодатном лигнине Кухникова [3] нашла 0,83 мг-экв/г, а в гидролизном лигнине, по данным Хайкиной и Винокурова [4], 0,89 мг-экв/г карбоксильных групп. Эти данные, по-видимому,

сильно занижены, так как в обоих случаях определения производились кальцийацетатным методом [5], который всегда дает заниженные результаты для карбоксильных групп.

При высокочастотном титровании в неводной среде не только в препаратах лигнина, полученных в жестких условиях, но и в лигнине Бьеркмана обнаружены кислотные группы, обладающие более кислотными свойствами, чем фенольные. Однако допустить, что это карбоксильные группы, трудно, так как в литературе по химии лигнина подобные сведения отсутствуют.

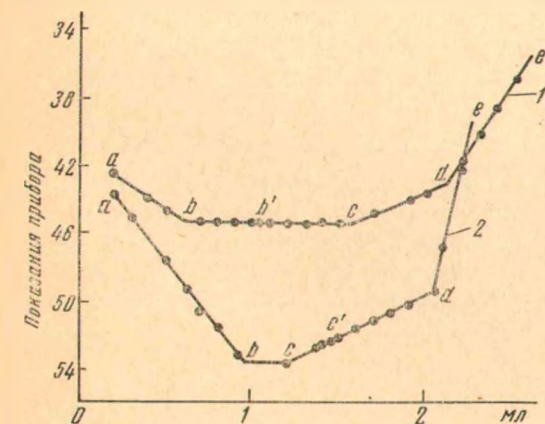


Рис. 3. Титрование искусственных смесей

1 — сернокислотный лигнин и фенол; 2 — сернокислотный лигнин и бензойная кислота

Пожалуй, можно сослаться только на работу Экмана [6], который утверждает, что в ИК-спектрах различных лигнинов полоса 1720 см^{-1} должна быть приписана валентным колебаниям группы С-О в карбоксильной группе*. Имеется эта полоса и в лигнине Бьеркмана. Такие малоубедительные данные более заставили нас более подробно изучить природу кислых групп лигнина Бьеркмана, дающих наклонный отрезок cd на кривых титрования щелочных растворов этого препарата.

При обратном титровании различных органических кислот в водно-ацетоновых растворах мы обнаружили, что для участка кривой, характеризующего разложение соли, угол наклона относительно оси абсцисс зависит от K_k кислоты и концентрации ацетона. Эта зависимость показана в табл. 2 и 3 и на рис. 4.

Данные, приведенные в табл. 2, получены при титровании кислот в 40%-ном ацетоне. Фенол, как видно из рис. 1, в этих условиях дает горизонтальную площадку.

* Значительно более вероятно, что полоса 1720 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями карбонильной группы, находящейся в β -положении к ароматическому ядру лигнина.

Найденные зависимости не являются неожиданными [7] и свидетельствуют о том, что схема венгерского высокочастотного титрометра типа Пунгор смонтирована таким образом, что полная проводимость на высокой частоте является линейной функцией проводимости на низкой частоте, т. е. параметры прибора выбраны оптимальными.

Таблица 2

Зависимость тангенса угла наклона кривой от pK_K титруемой кислоты		
Кислота	pK_K	$tg\alpha$
<i>m</i> -Нитрофенол	8,28	0,50
<i>n</i> -Нитрофенол	7,15	0,60
Бензойная	4,20	1,00
Хлоруксусная	2,85	1,24

Найденные зависимости в дальнейшем должны быть изучены более детально, однако уже в настоящей работе представляется возможным выяснить природу кислотных групп лигнина Бьеркмана.

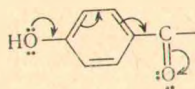
На рис. 2 видно, что тангенс угла наклона отрезка *cd* на кривых титрования 1—3 равен 0,9—1,0, т. е. pK_K титруемых кислотных групп (этих препаратов лигнина) порядка 4,0—4,2, что соответствует константе кислотности бензойной кислоты. В то же время этот отрезок на кривой титрования лигнина Бьеркмана имеет тангенс угла наклона примерно 0,4, что соответствует pK_K 8,3 близкому к pK_K для *m*-нитрофенола. Таким

Таблица 3

Зависимость тангенса угла наклона кривой титрования хлоруксусной кислоты от концентрации ацетона

Концентрация ацетона, %	30	40	50	60	70
$tg\alpha$	1,4	1,16	0,9	0,5	0,4

образом, угол наклона кривой титрования говорит о том, что в лигнине Бьеркмана наряду с обычными фенольными гидроксильными группами имеются фенольные группы, находящиеся в сопряжении с какой-то электрофильной группировкой. Действительно, хорошо известно, что в лигнине Бьеркмана имеется группировка ацетованилона, в которой фенольная группа находится в сопряжении с карбонильной:



Для подтверждения изложенных выше соображений нами был протитрован в принятых стандартных условиях ацетованилон (рис. 5).

Отрезок *bc* кривой 1 имеет тангенс угла наклона 0,49. Это указывает, что константа кислотности ацетованилона также близка к константе кислотности *m*-нитрофенола. На этом же рисунке представлены кривые титрования лигнина Бьеркмана в смеси с фенолом (кривая 2) и ацетованилоном (кривая 3). Так как в обоих случаях для титрования взяты примерно равные навески лигнина Бьеркмана (33,8 и 33,2 мг соответственно), из рисунка видно, что в первом случае увеличилась горизонтальная площадка на отрезок *bb'*, а на втором — наклонный участок кривой на отрезок *cc'*. Этот эксперимент еще раз подтверждает, что при титровании лигнина Бьеркмана

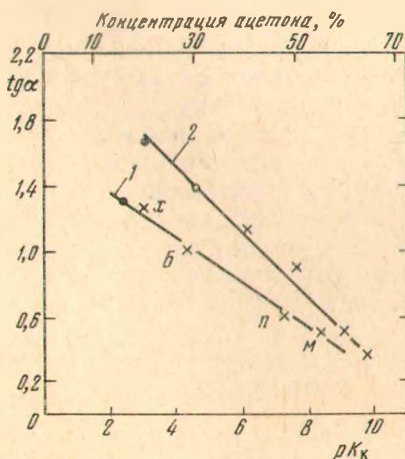


Рис. 4. Зависимость тангенса угла наклона кривой титрования

1 — от pK_K кислоты: *m*-нитрофенол, *n*-нитрофенол, бензойная; хлоруксусная (*m*, *n*, *b*, *x* соответственно); 2 — от концентрации ацетона при титровании хлоруксусной кислоты

(кривая 4) горизонтальный участок кривой *bc* соответствует содержанию в препарате изолированных фенольных гидроксильных групп с $pK_K=10,0$, а наклонный *cd* — содержанию фе-

нольных гидроксидов, находящихся в сопряжении с карбонильной группой и имеющих pK_n порядка 7,5—8,0.

Первых найдено 0,58 мг-экв/г или 0,11 на фенилпропановую структурную единицу с мол. в. 185, а вторых 1,02 мг-экв/г или 0,19 на структурную единицу. Иначе говоря, в лигнине Бьеркмана содержится одна изолированная фенольная группа на 10 фенилпропановых структурных звеньев, а групп, находящихся в сопряжении карбонилем, в два раза больше. Найденное общее содержание фенольных гидроксидов 0,3 на фенилпропановую структурную единицу в точности соответствует данным других авторов [8].

ВЫВОДЫ

С помощью высокочастотной кондуктометрии разработан метод раздельного определения в препаратах лигнина фенольных и карбоксильных групп, определено их содержание в периодатном, гидролизном и сернокислотном лигнинах.

Показано, что лигнин Бьеркмана содержит фенольные груп-

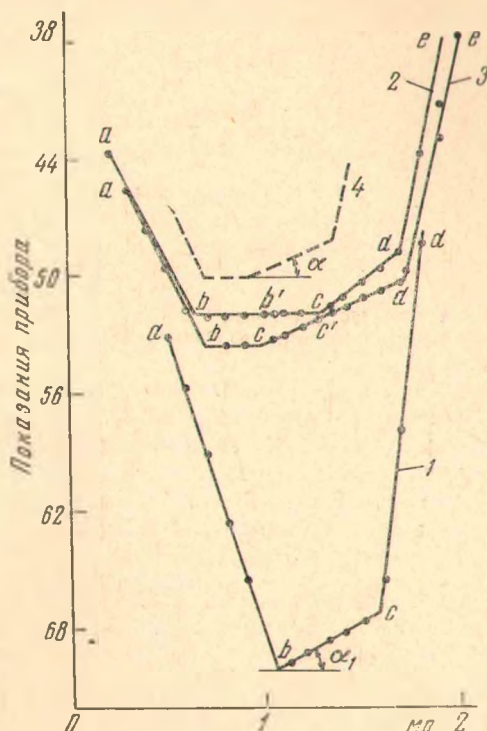


Рис. 5. Титрование искусственных смесей 1—ацетованилоном; 2—лигнин Бьеркмана и фенол; 3—лигнин Бьеркмана и ацетованилоном; 4—лигнин Бьеркмана

пы двух типов: $pK_n=10,0$ и pK_n порядка 7,5—8,0. Первых содержится 0,11, а вторых 0,19 на фенилпропановую структурную единицу с мол. в. 185.

Литература

1. Л. Н. Можайко, В. Н. Сергеева, В. Р. Яунземс. Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, т. 19, 1960, стр. 135.
2. Б. П. Ершов, В. А. Покровская, В. А. Заринский, Д. И. Кошкин. Ж. аналит. химии, **11**, 139 (1956).
3. М. С. Кухарникова. Диссертация. Лесотехническая академия, Л., 1958.
4. М. Б. Хайкина, Д. М. Винокуров. Научн. докл. высшей школы. Лесоинженерное дело, № 1, 240 (1959).
5. Г. А. Кухаренко. Ж. прикл. химии, **21**, 291 (1948).
6. К. А. Екман, I. I. Lindberg. Papper ja puz, **42**, N 1, 21 (1960).
7. C. N. Reilly, W. H. McCurdy. Analyt. Chem., **25**, 86 (1953).
8. A. V. Björkman. Svensk Pappers tidn., **60**, N 5, 158 (1957).

Поступила в редакцию
28.XII.1964

DETERMINATION OF ACID GROUPS IN LIGNINS BY MEANS OF HIGH-FREQUENCY CONDUCTOMETRY

V. M. REZNIKOV and O. N. CHUDNOVSKAYA

S. M. Kirov Byelorussian Technological Institute and All-Union Scientific-Research Institute of Peat, Minsk

A method has been developed for the separate determination of phenol and carboxyl groups in lignins by means of high-frequency conductometry. Their content in periodate, hydrolysis and sulphuric acid lignines has been determined.

It has been shown that Björkman lignin contains phenol groups of two types: the first with $pK_a=10.0$ and the second with pK_a of about 7.5—8.0. There are 0.11 of the first and 0.19 of the second for each phenylpropane structure unit with a molecular weight of 185.