

СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СКИПИДАРОВ ИЗ ЖИВИЦЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДЕРЕВЬЕВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В КРЫМУ

И. И. БАРДЫШЕВ

Профессор, доктор химических наук

Л. В. РОМАН

(Белорусский лесотехнический институт)

В предыдущих наших работах было показано, что образцы скипидаров, полученных из живицы индивидуальных деревьев сосны обыкновенной [5], [6], сосны крымской [3], сосны австрийской [4], а также ели обыкновенной [2] отличаются друг от друга по своим физическим свойствам и химическому составу. Особенно резко эти различия проявляются для скипидаров из живицы индивидуальных деревьев сосны обыкновенной. Этот факт дал нам основание предположить, что существуют, по крайней мере, две формы обыкновенной сосны, которые при взаимном многовековом перекрестном опылении дают разнообразные гибриды. Данные наших химических исследований находятся в полном соответствии с исследованиями лесобиолога Гальперна [7], который также считает «лесную сосну» *P. silvestris* L. сборным видом, охватывающим несколько типов, способных к образованию разнообразных бастардов. Наши сосновые насаждения, по мнению этого автора, представляют собой серию гибридов двух типичных среднерусских крайних форм сосны: «крючковатой» — *P. hamata* (Stev.) D. Sosn. и «плоский» — *P. plana* (christ) Halpern, получивших такие названия за форму чешуй, образующих их шишки. Количественное соотношение этих форм сосны и их гибридов сильно варьирует в зависимости от места произрастания. Этим, по-видимому, и объясняется тот факт, что при изучении химического состава образцов скипидаров, полученных из живицы казалось бы одного и того же вида *P. silvestris* L., но произрастающих в разных географических зонах, различными авторами были получены разные результаты [7]—[11].

Настоящее исследование посвящено изучению физических свойств и химического состава образцов скипидаров, полученных из живицы индивидуальных деревьев *P. silvestris* L., произрастающих в Крыму. Результаты данного и предыдущих [1]—[5] исследований показали, что физические свойства образцов скипидаров значительно варьируют. Так, величины удельного вращения изменяются в пределах от $+23^\circ$ до -35° ,

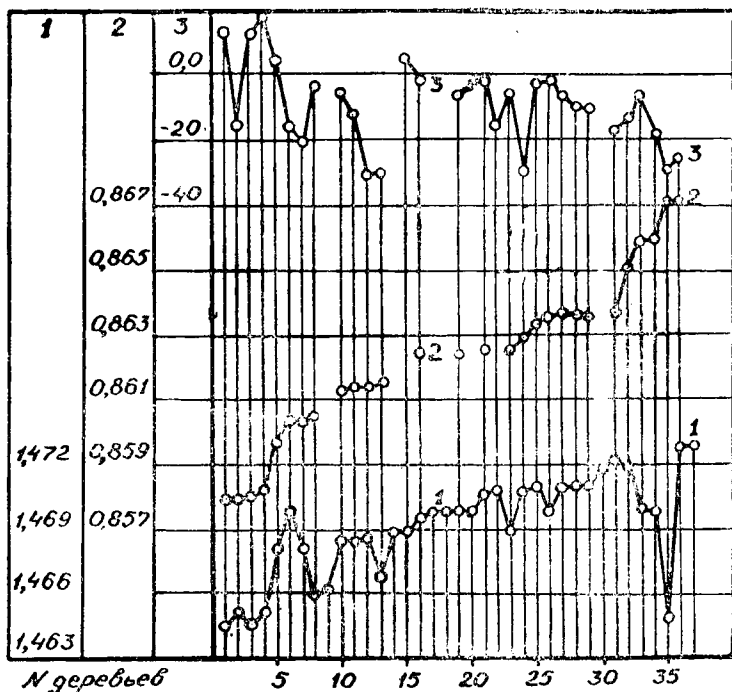


Рис. 1. Свойства образцов скипидаров, полученных из живицы индивидуальных сосен.

удельный вес — от 0,858 до 0,867 и коэффициент рефракции n от 1,465 до 1,473 (рис. 1). Необходимо отметить, что в данном случае большинство скипидаров вращало плоскость поляризованного луча влево, тогда как скипидары, полученные из живицы индивидуальных сосен, произрастающих, например, в Московской области, вращают плоскость поляризованного луча большей частью вправо. Изученные в настоящей работе образцы скипидаров состояли, в основном, из двух компонентов: α - и β -пиненов. Мы не могли обнаружить присутствия третьего компонента отечественных скипидаров — Δ^3 -карена. По-видимому, если Δ^3 -карен и содержится в исследованных образцах скипидаров, то в весьма незначительных количествах.

Мы исследовали также свойства образцов канифоли, полученных из живицы этих сосен. Оказалось, что свойства канифоли полностью соответствуют техническим требованиям ГОСТ 797-55.

Полученные результаты говорят о том, что большинство деревьев, от которых мы отбирали живицу для данного исследования, принадлежит к одной форме сосны, по-видимому, к *P. hamata* (Stev.) D. Sosn.

Как известно, в нашей стране систематически производятся искусственные насаждения сосны обыкновенной. В связи с этим мы хотели бы обратить внимание лесобиологов на то, что для искусственного лесонасаждения следовало бы отбирать семена такой разновидности сосны, которая продуцирует скипидар, содержащий в основном ценные для химической промышленности углеводороды — α - и β -пинены. К тому же, как показали наши предварительные исследования, деревья этой разновидности сосны являются наиболее смолопродуктивными. (Следует отметить, что в США и Франции это важное мероприятие начинает постепенно претворяться в жизнь [12], [13]).

Экспериментальная часть

Подсочке подвергали 37 сосен в возрасте 80 лет, произрастающих вблизи г. Ялты на высоте около 1300 м над уровнем моря. Подсочку производили в середине августа 1953 года способом открытых ранений. Живицу собирали в пробирки. Время нахождения живицы в открытых пробирках составляло 4 дня. За указанное время из раны выделялось в среднем по 20—30 г живицы. Скипидар из живицы отгоняли с водяным паром. Выход скипидара составлял в среднем 20—23% от веса живицы.

Для изучения химического состава скипидаров образцы, имеющие сходные свойства, были объединены и подвергнуты фракционной вакуумной перегонке на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок. Характеристика скипидара дана в табл. 1.

Таблица 1

Свойства объединенных образцов скипидаров

№ образца	Деревья, скипидары которых объединены для исследования	α_D^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}
1	1, 3, 4, 5, 15	от +4,3° до +19,5°	от 1,4656 до 1,4691	от 0,8570 до 0,8597
2	12, 13, 24, 25	от -28,2° до -29,5°	от 1,4660 до 1,4704	от 0,8612 до 0,8679
3	6, 7, 11, 22, 31, 32, 34	от -10,7° до -19,4°	от 1,4680 до 1,4723	от 0,8604 до 0,8660
4	8, 10, 16, 19, 21, 23, 25, 26, 27, 28, 33	от -0,5° до -8,4°	от 1,4659 до 1,4712	от 0,8606 до 0,8660

В табл. 2 приведен примерный количественный состав четырех объединенных образцов скипидаров.

Таблица 2

Химический состав скипидаров (в %)

№ образца	α -пинен	β -пинен	Выскипающая фракция
1	70	25	5
2	57	38	5
3	51	44	5
4	49	45	6

В табл. 3 показаны физические свойства наиболее чистых фракций терпенов, полученных из указанных четырех образцов скипидаров.

Таблица 3

Свойства лучших фракций терпенов, полученных из скипидаров

№ образца	α -пинен			β -пинен		
	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	d_4^{20}
1	+20,7°	1,4652	0,8585	-15,7°	1,4761	0,8705
2	-37,8°	1,4652	0,8589	-20,0°	1,4768	0,8703
3	-12,4°	1,4652	0,8577	-21,7°	1,4784	0,8713
4	+11,9°	1,4652	0,8586	-21,5°	1,4788	0,8700

Присутствие α -пинена в каждом из образцов скипидаров доказывалось путем получения борнилхлорида и нитрозохлорида, а β -пинена,

получением нопиновой кислоты (с соответствующими для этих производных температурами плавления).

Из данных табл. 1—3 видно, что все образцы скипидаров более чем на 90% состоят из α - и β -пиненов. Величина и знак удельного вращения образцов скипидаров, как правило, зависят от величины и знака удельного вращения α -пинена. В то время, как величина удельного вращения β -пинена, присутствующего в этих образцах скипидаров, существенно не изменяется, величина удельного вращения α -пинена изменяется в широких пределах.

Относительное содержание α - и β -пинена в образцах скипидаров подвержено значительным колебаниям, в результате которых изменяются физические свойства скипидаров.

В табл. 4 приведены свойства полученных нами образцов канифоли.

Таблица 4

Свойства образцов канифоли

Свойства	Показатели по ГОСТ 797-55	№ образца			
		1	2	3	4
Цвет	X—WG	X	X	X	X
Влага в %	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Зола в %	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
Механические примеси в %	0,05	Нет	Нет	Нет	Нет
Температура размягчения в °С	68	82	82	85	83
Кислотное число	168	169,5	171,0	170,2	169,8
Неомыляемые в %	6,5	4,0	4,5	4,0	5,0

Как видно из табл. 4, все свойства полученных образцов канифоли соответствуют высшему сорту сосновой канифоли.

Выводы

Свойства изученных образцов скипидаров варьируют в значительных пределах.

Образцы скипидаров состоят (примерно на 90%) из α - и β -пиненов и не содержат заметных количеств Δ^3 -карена.

Свойства канифоли, полученной из соответствующих образцов жижицы, соответствуют свойствам высшего сорта сосновой канифоли.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Б. А. Арбузов. ЖР ФХО, 59, 1927, стр. 247. [2]. И. И. Бардышев. «Труды Белорусского лесотехнического института» № 9, 1957, стр. 105. [3]. И. И. Бардышев, К. В. Бардышева. ЖПХ, 25, 1952, стр. 1095. [4]. И. И. Бардышев, К. В. Бардышева. ЖПХ, 25, 1952, стр. 1231. [5]. И. И. Бардышев, А. Л. Пирятинский, К. В. Бардышева. «Лесное хозяйство» № 12, 1949. [6]. И. И. Бардышев, А. Л. Пирятинский, К. В. Бардышева. ДАН СССР, 75, 1950. [7]. Г. Гальперн. «Природа» № 5, изд. АН СССР, 51, 1949. [8]. Г. Дюпон. Терпентиновые масла. ГОНТИ, Л., 1931. [9]. В. Н. Крестинский, С. С. Малевская, Ф. Т. Солодкий. ЖПХ, 5, 1932, стр. 950. [10]. А. Г. Пирятинский, И. Н. Соркин. Сб. «Химическая переработка древесины». Гослестехиздат, М., 1936. [11]. M. M. Sorokin. «Лесохимическая промышленность» № 10, 1939, стр. 61. [12]. Chem. a. Eng. News № 48, 1956, p. 5868. [13]. F. Morgen Naval. Stores Rev., 62, № 47, 1953, 18. [14]. M. Audin. Bull. de l'Inst. du Pin № 89, 1938, 53.