

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Студент 6-го курса ГРОМОВ Валерий Сергеевич
студ. удостоверение № 33066

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

ВЛИЯНИЕ ПРЕДГИДРОЛИЗА НА СПОСОБНОСТЬ ЕЛОВОГО
ЛИГНИНА К СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ.

Выполнена под руководством
доцента П.Н. ОДИНЦОВА.

гор. РИГА, 1951 год.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	<u>Страницы</u>
В в е д е н и е	2
Л и т е р а т у р н ы й о б з о р	5
1. Н о в ы е д а н н ы е п о х и м и и л и г н и н а ..	5
II. Х и м и з м с у л ь ф и т н о й в а р к и	39
III. П р е д г и д р о л и з п е р е д с у л ь ф и т н о й в а р - к о й	71
Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь	84
В ы в о д ы	119
М е т о д и к а	121
Э к о н о м и ч е с к а я ц е л е с о о б р а з н о с т ь п р е д - г и д р о л и з а	127
Л и т е р а т у р а	130.

ВВЕДЕНИЕ

Огромные успехи в развитии промышленности в нашей стране пред'являют все более повышенные требования к рациональному использованию сырья.

Особенно важное значение имеет комплексное использование сырья в химической промышленности, в частности, в отрасли химической переработки древесины. Древесина становится все более и более ценным сырьем для химической промышленности.

Передовая советская наука в тесном взаимодействии с практикой успешно решает вопросы комплексного использования древесины.

Проблема комплексной переработки древесины разрешена, например, в производстве целлюлозы сульфитным способом в сочетании с переработкой сбраживаемых сахаров сульфитного щелока на спирт, несбраживаемых сахаров на кормовые или пищевые дрожжи и лигносульфоновых кислот на литейные концентраты, дубильные экстракты, др. ценные продукты.

В последнее время успешно решена проблема получения из лигносульфоновых кислот сульфитного щелока ванилина. Однако, не все компоненты древесины используются при указанной комплексной переработке удовлетворительно. Например, заметное

количество углеводов разрушается во время варочно-го процесса, достигая, в зависимости от режима варки, одной трети общего количества гемицеллюлозных сахаров, заключенных в древесине.

Непрерывно повышаются требования и к качеству продуктов, получаемых из древесины, в частности, к целлюлозе.

Целлюлоза все шире используется для химической переработки и других целей, требующих от этого продукта все более высокой стандартности и качества.

Для решения вопроса комплексного использования древесины при получении сульфитной целлюлозы в последние годы все большее развитие приобретает предгидролиз древесины разбавленными кислотами с последующей сульфитной варкой полученного целлюло-лигнина. Такая предварительная обработка древесины ведет, наряду с лучшей утилизацией сахаров, к значительному улучшению качества целлюлозы и, что особенно важно, делает сульфитную целлюлозу более пригодной для химической переработки.

Однако, лигнин весьма чувствителен даже к слабым химическим воздействиям и поэтому предгидролиз ухудшает реакционную способность елового лигнина к сульфонированию, а следовательно,

затрудняет растворение его в варочной кислоте. Поэтому, для разрешения вопроса предгидролиза елового лигнина перед сульфитной варкой необходимо знать, как влияют на реакционную способность елового лигнина различные условия предгидролиза.

В 1951 г. появилась новая теория сульфитной варки, разработанная советскими учеными Элиашбергом и Цыпкиной, согласно которой реакции сульфонирования лигнина способствует присутствие сахаров.

Поскольку сахара облегчают растворение лигнина, их удаление при предгидролизе должно снижать скорость сульфонирования, а следовательно, и растворения лигнина.

По существовавшему до сих пор мнению, ухудшение растворимости лигнина после предгидролиза объясняется конденсацией лигнина под действием минеральных кислот.

Таким образом, в настоящее время имеются две, более менее, обоснованные теории, объясняющие снижение скорости делигнификации при сульфитной варке древесины, подвергшейся предварительному гидролизу разбавленными минеральными кислотами.

Первая теория объясняет это явление конденсацией лигнина под действием кислот, вторая - отсутствием сахаров в щелоках во время сульфитной варки, так как гемицеллюлозы удалены при предгидролизе.

Целью настоящей работы является выяснение влияния сахаров на растворимость лигнина при сульфитной варке еловой древесины и сравнение полученных данных с данными по варке осиновой древесины, лигнин которой отличается по строению и составу от лигнина ели.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ХИМИИ ЛИГНИНА.

Основным процессом сульфитной варки является растворение лигнина. Поэтому, чтобы понять сущность происходящих при этом явлений, необходимо представлять себе химическую природу, состав и строение лигнина.

К сожалению, несмотря на многочисленные исследования в этой области, общепризнанного

представления о лигнине пока нет.

Это объясняется, прежде всего, трудностью выделения лигнина в неизменном состоянии, и все полученные до сих пор различными способами препараты лигнина сильно отличаются друг от друга и уж, конечно, от природного, заключенного в растительных тканях, лигнина.

Первую серьезную попытку разделить древесную ткань на ее составные части сделал Пейен²⁾ в 1838 г. Он считал, что древесина содержит устойчивую часть, названную им целлюлозой, и менее устойчивую, неоднородную часть, механически инкрустирующую или пропитывающую целлюлозу.

Эти инкрустирующие вещества с 1856 г. широко фигурируют в литературе под названием лигнина.

Инкрустационная теория, отрицающая наличие химической связи между целлюлозой и инкрустирующими веществами, имеет все меньше сторонников.

Другая, так называемая адсорбционная теория, рассматривала процесс одревеснения как адсорбцию лигнина целлюлозой из его коллоидных растворов в камбиальном соке.³⁾

П.П. Жорыгин⁴⁾ принимает существование связи между лигнином и целлюлозой по типу взаимной адсорбции коллоидальных гелей.

Такая связь во многих случаях отличается от истинной химической связи лишь отсутствием точных стехиометрических соотношений.

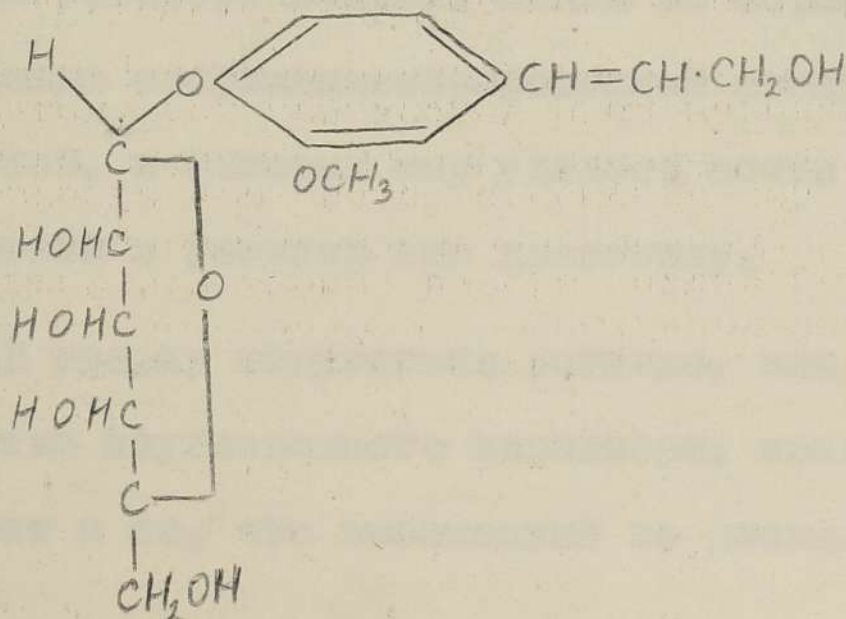
Однако, все большее количество исследователей признает наличие химической связи между лигнином и углеводами, о чем более подробно будет сказано ниже.

Проблема структуры природного лигнина, как указывает П.Н.Одинцов⁵⁾, еще не решена, хотя лигнин и является одним из наиболее распространенных органических веществ на земле, уступая в этом отношении только целлюлозе.

Еще в 1893 г. Класон⁶⁾ высказал гипотезу, что в состав лигнина входит ароматическое ядро, - кониферилловый спирт, или альдегид.

Кониферилловый спирт содержится в камбиальном соке растений в виде глюкозида кониферина

(1),



в чем Класон²⁾ видел гинетическую связь с лигнином.

Начиная с 1934 г. стали появляться работы Гильперта⁶⁾ и его сотрудников, в которых он совершенно отрицает ароматическую природу лигнина и утверждает, что растительные материалы нацело состоят из полисахаридов или их ангидридов. Свои взгляды эти авторы основывают на том, что некоторые сахара под действием сильных реагентов, применяемых для выделения лигнина из древесины, осмоляются и дают продукты, сходные с лигнином. Они считают, что в древесине лигнина как такового нет, а есть очень чувствительные метилированные углеводы, которые под действием кислот превращаются в гумифицированные продукты, ложно принимаемые за лигнин.

С другой стороны, подтверждением своей теории Гильперт считает опыты по обработке древесины сверхконцентрированной соляной кислотой, в которых ему удалось почти полностью перевести в раствор всю древесину.

В пользу отсутствия лигнина, как особого вещества неуглеводного характера, казалось бы, говорит и то, что высаженный из диоксана лиг-

нин растворяется в медноаммиачном растворе, в пиридине, ледяной уксусной кислоте и других растворителях.

Примерно, аналогичного взгляда на лигнин придерживается Л.П. Жеребов^{7,8)}, много работавший над изучением генезиса компонентов растительной ткани и функциональной роли лигнина в древесине.

Однако, большинство исследователей на основании своих данных, высказывались за наличие в растительных тканях лигнина, как определенного вещества ароматической природы.

П.Н. Одинцов⁹⁾ изучал растворимость лигнина ели в сверхконцентрированной соляной кислоте при температуре -15° Ц. По данным автора, при этих условиях растворяется около 26% от общего количества лигнина. Постепенно лигнин начинает снова выпадать в осадок. П.Н. Одинцов считает, что растворимость лигнина в указанных условиях не может служить подтверждением теории Гильперта, и следующим образом объясняет это явление.

Кислота высокой концентрации очень быстро растворяет третичный и вторичный слой клеток, богатые углеводами.

При этом лигнин, адсорбированный частично мицеллами углеводов, переходит вместе с ними в

раствор.

Растворение лигнина, указывает автор, происходит только там, где имеются углеводы, и чем больше последних, тем относительно быстрее и большее количество лигнина переходит в раствор. Растворяется только тот лигнин, который непосредственно соприкасается с мицеллами углеводов.

По мере развития гидролиза поверхность мицеллы разрушается, и захваченный лигнин освобождается, коагулирует и выпадает в осадок.

При низких температурах гидролиз углеводов сильно замедляется, что ведет к получению более стойких коллоидных растворов.

Как видно из приведенного, автор исходит из адсорбционной теории связи лигнина и углеводов в растительной ткани, но в более поздних работах⁵⁾ он высказывается за наличие химической связи между этими компонентами.

Это, однако, не меняет сути высказанного им объяснения.

Теория ароматической природы лигнина нашла подкрепление в работах Н.И. Никитина¹⁰⁾ и его сотрудников.

Н.И. Никитин и И.М. Орлова изучали лигнины,

выделенные из древесины диоксаном. Они показали, что при нагревании древесины ели с диоксаном в присутствии 0,2% HCl (считая на диоксан) извлекается значительное количество лигнина, а из древесины бука - почти весь лигнин. Высаженный из диоксана эфиром "сырой лигнин" в большей части легко растворяется в медноаммиачном растворе.

Но, отмечают авторы, это явление нельзя считать подтверждением углеводной природы лигнина. Свойство "сырого лигнина" диспергироваться, по их мнению, зависит от коллоидных явлений, от защитного действия примесей углеводов, от малой степени полимеризации.

Выделенный диоксаном лигнин переходил в раствор с частью гемицеллюлоз, частично гидролизованных присутствующей соляной кислотой.

Элементарный состав "сырого лигнина" оказался ближе к солянокислотному лигнину, чем к углеводам.

По данным Гильперта⁶⁾, при нагревании фруктозы и ксилозы в среде диоксана и в присутствии 0,1% соляной кислоты заметного осмоления не происходит.

Это говорит, по мнению Никитина, за то, что лигнин содержится в древесине как особое вещество

и принимает участие в его строении.

Особенно веским доказательством ароматической природы лигнина являются работы П.Н. Одинцова¹¹⁾ по изучению процесса меркурирования еловой древесины раствором уксуснокислой ртути в абсолютном спирте. Осмоление углеводов в этих условиях не могло иметь место.

Параллельно П.Н. Одинцов проводил меркурирование солянокислого лигнина и гуминовых веществ, образующихся при обработке целлюлозы и глюкозы сверхконцентрированной соляной кислотой.

Оказалось, что еловые опилки легко присоединяют ртуть. При действии на меркурированную древесину раствора иода в хлороформе, ртуть количественно замещается на иод.

Аналогично ведет себя и солянокислотный лигнин, что позволяет думать о сравнительно незначительных изменениях, происходящих в лигнине при выделении его из древесины.

Эти изменения, по мнению автора, не отражаются на строении основного углеродного скелета лигнина.

Гуминовые вещества при меркурировании ведут себя совершенно иначе.

Все это позволило автору сделать вывод, что в дрезесине ели содержится готовый лигнин.

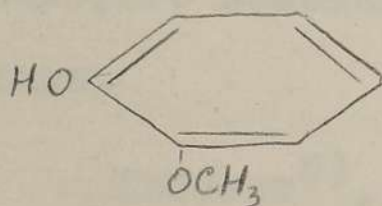
В подтверждение ароматической природы лигнина говорят многочисленные работы, в результате которых из лигнина и его производных получены мономерные ароматические вещества.

Фрейденбергу¹²⁾ при сухой перегонке лигнина в струе водорода с металлическими катализаторами удалось получить фенолы в количестве до 35% от веса лигнина.

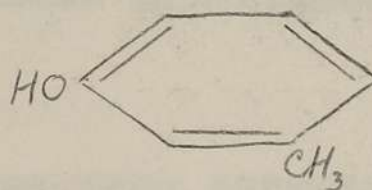
Половина этого количества фенолов состоит из простого фенола, гваякола (II) и м-крезола (III):

Впоследствии Фрайденбергу удалось повысить выход фенолов до 50%.

Важно, что все полученные им продукты стоят в непосредственной связи с кониферилловым спиртом, лежащем по представлениям Класона в основе строения лигнина.

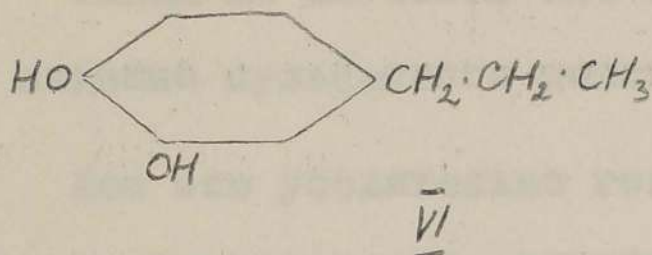
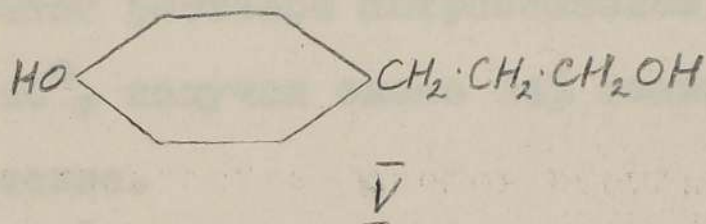
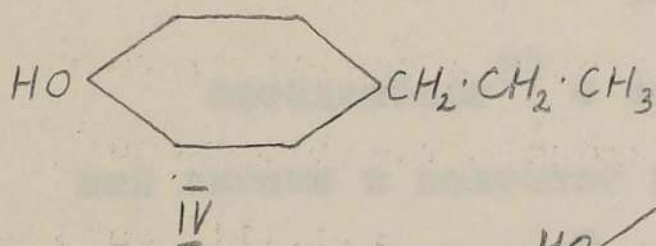


II



III

Гидрирование метанолигнина при давлении 200-300 атмосфер, при температуре 250-260° привело к получению спиртов: 4-пропил-циклогексанола (IV), 3 (4-гидрокси-циклогексил) пропанола - 1 (V) и 4-пропил-циклогександиола - 1,2 (VI) с общим выходом около 40% от веса лигнина⁵⁾

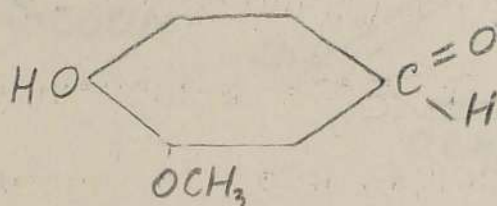


Полученные продукты можно считать производными кониферилового спирта.

Эти опыты позволяют предположить, что в основе молекулы лигнина лежит фенил-пропан, водороды которого замещены различными функциональными группами.

Гибберт⁵⁾, путем кипячения лигносульфоновых кислот в растворе едкого натра, получил до 8,6% ванилина (VII), считая на лигнин - лигносульфоновой кислоты.

Этот способ получения ванилина нашел применение в промышленности.



VII

Фрейденберг⁵⁾ с сотрудниками, окисляя еловый лигнин в щелочном растворе нитробензолом при температуре 160°, получил около 24% ванилина от лигнина в древесине.

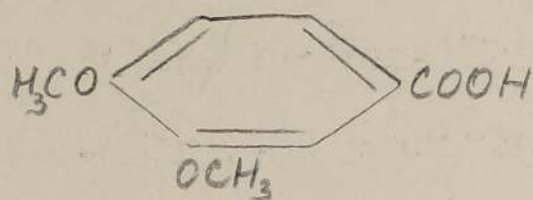
Таким же способом они получили 19% ванилина от лигнина сульфитного щелока.

Все это убедительно говорит за то, что в основе лигнина лежат ароматические ядра с боковыми цепями типа фенил-пропана.

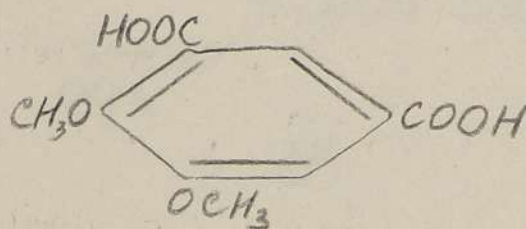
Каким образом связаны эти ядра между собой в лигнине пытались объяснить многие авторы.

Фрейденберг, действуя на древесину и на лигнин 70%-ным едким кали при температуре 170° Ц с последующим метилированием плава диметилсульфатом и окислением метилированного продукта перманганатом, получил 20% вератровой (УШ), 6-12% изогемипиновой (1X) и 4% дигидровератровой кислоты. Учитывая распад этих кислот при окислении,

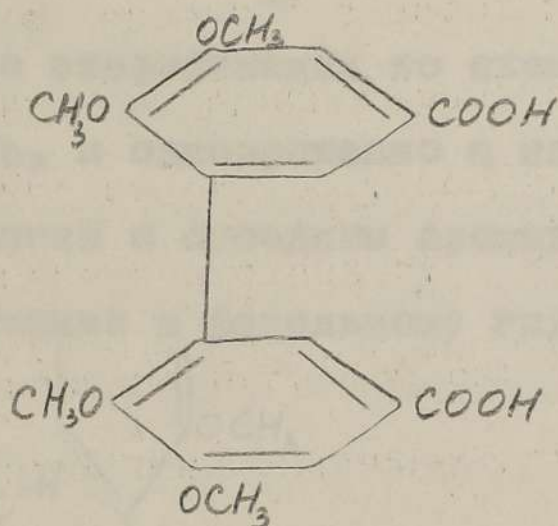
он расценивает общий выход их в 50% от лигнина.



VIII



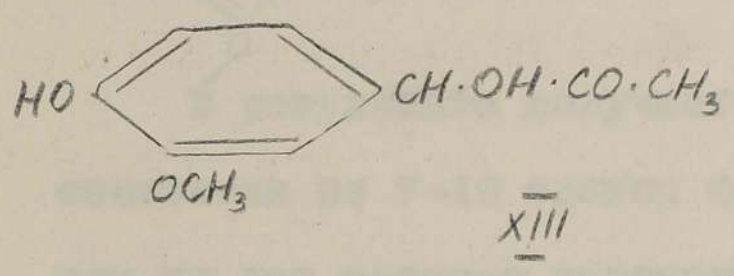
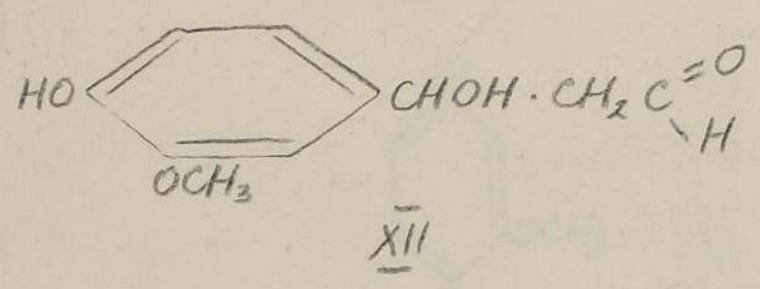
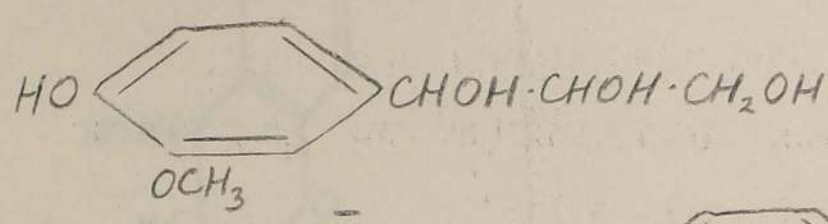
IX



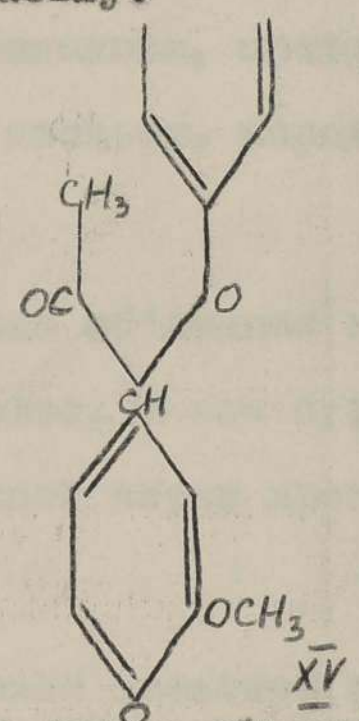
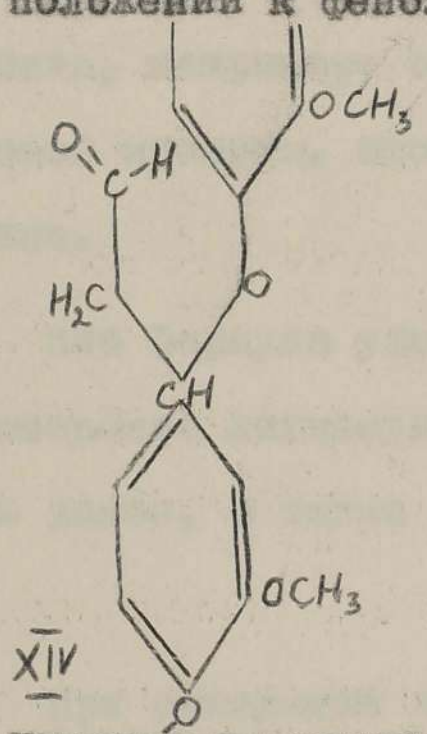
X

Эти работы дают некоторые предпосылки для предположения о возможных связях основных фенолпропановых единиц в молекуле лигнина.

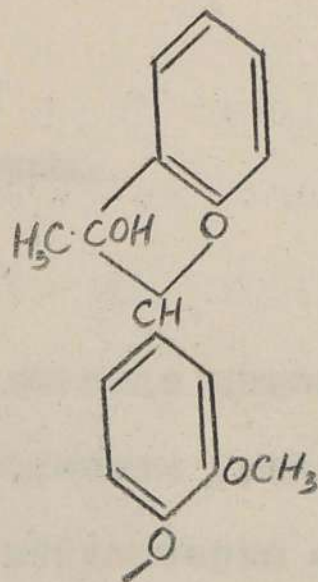
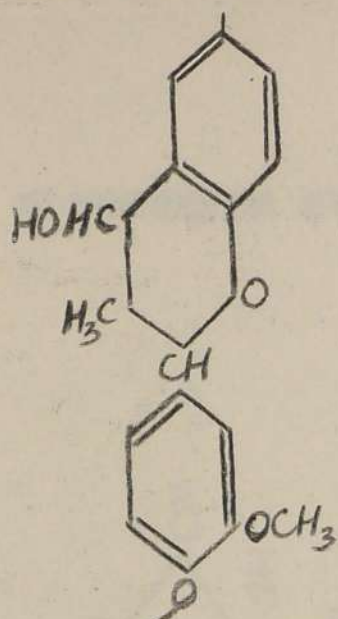
Фрейденберг полагает, что молекула лигнина построена путем непрерывной этирификации фенолпропановых производных (XI, XII, XIII), не делая окончательного выбора между ними.



После этерификации по схеме (XIУ) или (XУ), а может быть, и одновременно с ней, идет циклизация боковых цепей с соседним ароматическим ядром в орто положении к фенольному гидроксиду.



Циклизация может идти двояко: или с образованием бензопирановых систем по схеме (XVI) или бензофурановых систем по схеме (XVII).



В результате получается цепевидная молекула, состоящая из 7-10 единиц фенол-пропана (XIII), причем на две единицы пирановых гетероциклов приходится один фурановый гетероцикл.

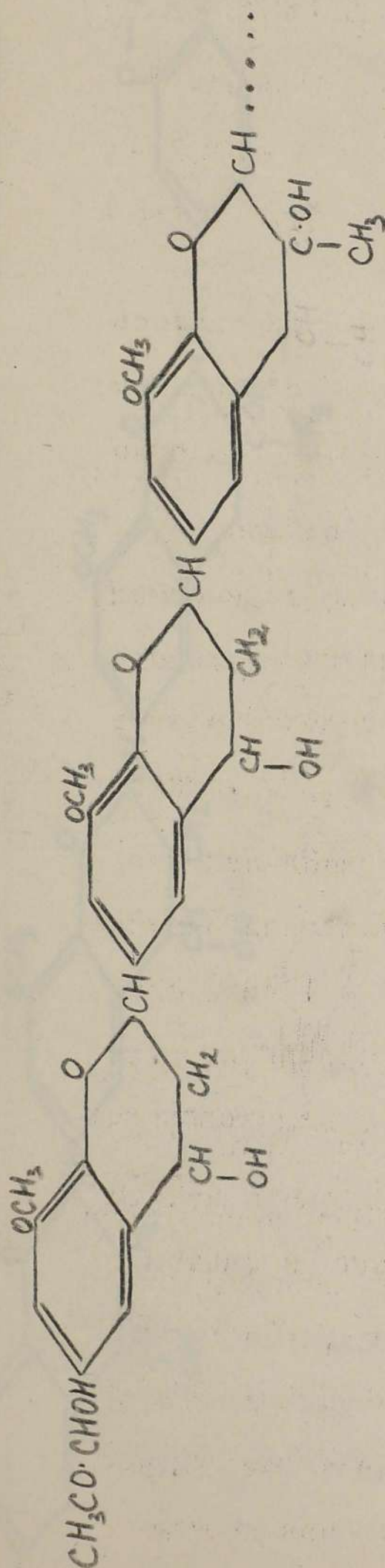
Формула Фрейденберга позволяет об'яснить возникновение ряда продуктов распада лигнина и его свойств, например: образование ванилина, протокатеховой кислоты, изогемипиновой кислоты, пирокатехина.

Эта формула удовлетворительно об'ясняет и образование лигносульфоновых кислот, о чем будет речь далее, а также химизм щелочной варки древесины.

При окислении лигнина хромовой кислотой получается около 9% уксусной кислоты. Фурановое кольцо с метильной группой хорошо об'ясняет этот факт.

Однако, об'яснить многие факты можно только с помощью элементарной единицы с фурановым кольцом, в то время как пирановая группировка не является необходимой, что делает ее присутствие

в молекуле лигнина сомнительным.



Все реакции лигнина невозможно

об'яснить наличием указанных в формуле Фрейденберга связей.

Например, некоторым ученым^{2,4)} удалось получить при разложении древесины спиртом в присутствии кислых катализаторов мономеры производных фенилпропана.

Это явление можно об'яснить только наличием также связи через один кислородный мостик, т.е. связь между отдельными единицами может иметь характер простого эфира.

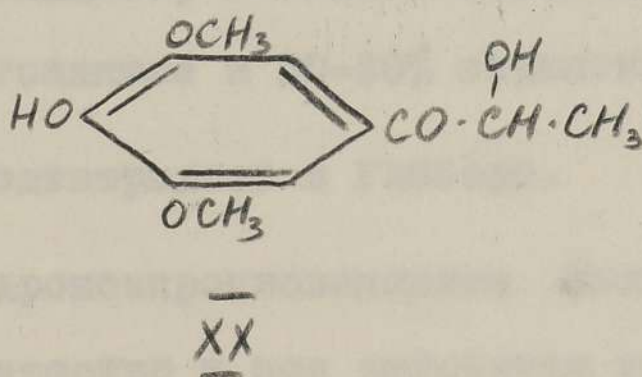
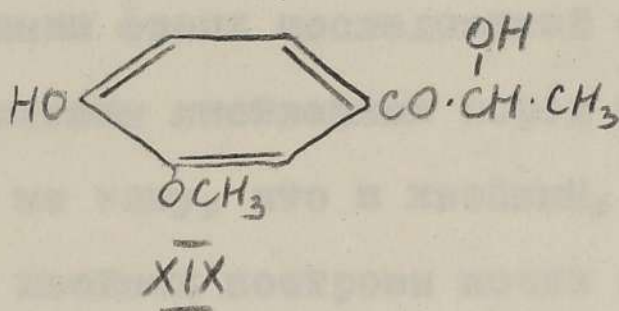
По мнению П.Н. Одинцова, получение изогемипиновой кислоты при сплавлении лигнина со щелочью с последующим окислением, не может служить доказательством наличия в молекуле лигнина связи через углерод.

Изогемипиновая кислота может образоваться в результате конденсации формальдегида, отщеп-

дом около 25-30% от лигнина мономолекулярные ароматические производные с боковыми цепями из трех атомов углерода, которые он считает за структурные единицы лигнина.

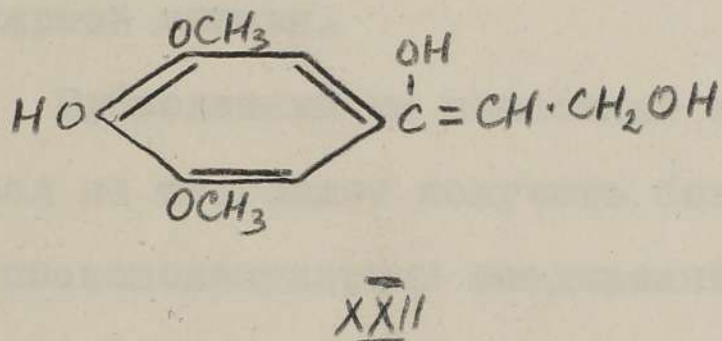
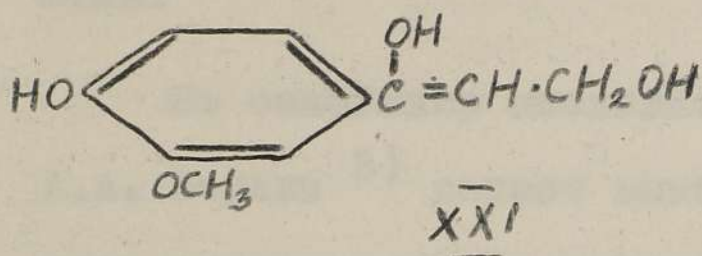
Из хвойной древесины Гибберт получил альфа-этоксипропиованиллон и ваниллоилметилкетон, а из лиственной - альфа-этоксипропиосирингон и сирингоилметилкетон.

На основании этого он заключил, что в ароматические структурные единицы в древесине содержится в виде альфа-оксипропиованиллона (XIX) и соответственно альфа-оксипропиосирингона (XX).



Позднее, на основании того, что эти продукты при окислении дают больше уксусной кислоты, чем лигнин, Гибберт изменил свой взгляд.

Он считает, что альфа-гидроксипропиованиллон и альфа-гидроксипропиосирингон являются производными очень лабильных соединений типа оксикониферилового (XXI) и окесирингилового спиртов (XXII).



На основании своих исследований Фрейденберг считает, что лигнин лиственных пород в общем построен по тому же типу, что и хвойный, но, в то время как лигнин хвойных построен почти исключительно из остатков гваяцила, лигнин лиственных содержит от 50 до 70% гваяцила и 50-30% сирингила.

Это же подтверждает и Гибберт.

Альфа-гидроксипропиованиллон сильно реакционноспособное вещество и под действием кислот легко дает продукты конденсации и полимеризации, напоминающие по внешнему виду медноаммиачный лигнин.

Это заставило Гибберта предположить, что элементарные единицы лигнина находятся в древесине в связанном состоянии и при выделении из древесины различными реагентами, в большей своей части полимеризуются.

На основании кислотного алкоголиза древесины А.А. Берлин ³⁾ делает вывод, что лигнин не однороден, причем имеется низкомолекулярный и высокомолекулярный лигнин.

Проведенный им кислотный этанолиз хвойных пород не позволяет получить более 8-15% от лигнина низкомолекулярных соединений, тогда как в тех же условиях из лиственной древесины получалось до 30% от лигнина карбонильных соединений гваяцилового и сиреневого рядов.

Берлин полагает, что у хвойных пород большая часть кетонов и оксикетонов находится в форме нерастворимых в воде поликонденсатов.

Это предположение экспериментально подтверждается тем, что карбонильные соединения сиреневого ряда уплотняются значительно медленнее, чем соответствующие гваяциловые производные, имеющие в ароматическом ядре ортоположение, активизированное ОН-группой.

Легкая окисляемость и восстанавливаемость альфа-оксикетонов легла в основание гипотезы^{9,5)}, по которой эти продукты являются катализаторами дыхания растений и в посмертный период претерпевают в клетке химические изменения (полимеризация, конденсация), в результате которых образуется так называемый протолигнин — смесь низкомолекулярных компонентов с поликонденсатами более высокого молекулярного веса³⁾.

Большим шагом вперед в деле изучения химии лигнина являются работы советского ученого Н.Н. Шорыгиной^{12, 13, 14)}.

Н.Н. Шорыгина с сотрудниками проводила разложение лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке при температуре -33° Ц при нормальном давлении.

По реакции Н.Н. Шорыгина¹⁵⁾ металлический натрий, в этих условиях разлагает простые эфирные связи. Путем девятикратной обработки Н.Н. Шорыгиной удалось разложить медноаммиачный лигнин на низкомолекулярные вещества на 89%.

Такому же расщеплению подвергался лигнин, заключенный в древесине, но выходы низкомолекулярных продуктов получались выше, чем из изолированного лигнина.

составляющий около 12% от исходного лигнина и другие ароматические продукты.

Это показывает, что даже в мягких условиях, значительная часть продуктов деструкции лигнина имеет ароматический характер. Вместе с тем Шорыгина установила, что в лигнине содержится до 20% прочно связанных с ним углеводов.

Шорыгина считает, что все выделенные ею вещества получают в результате разрыва эфирных кислородных связей $R-O-R'$ по реакции П.П. Шорыгина и вторичных реакций, сопутствующих главной реакции.

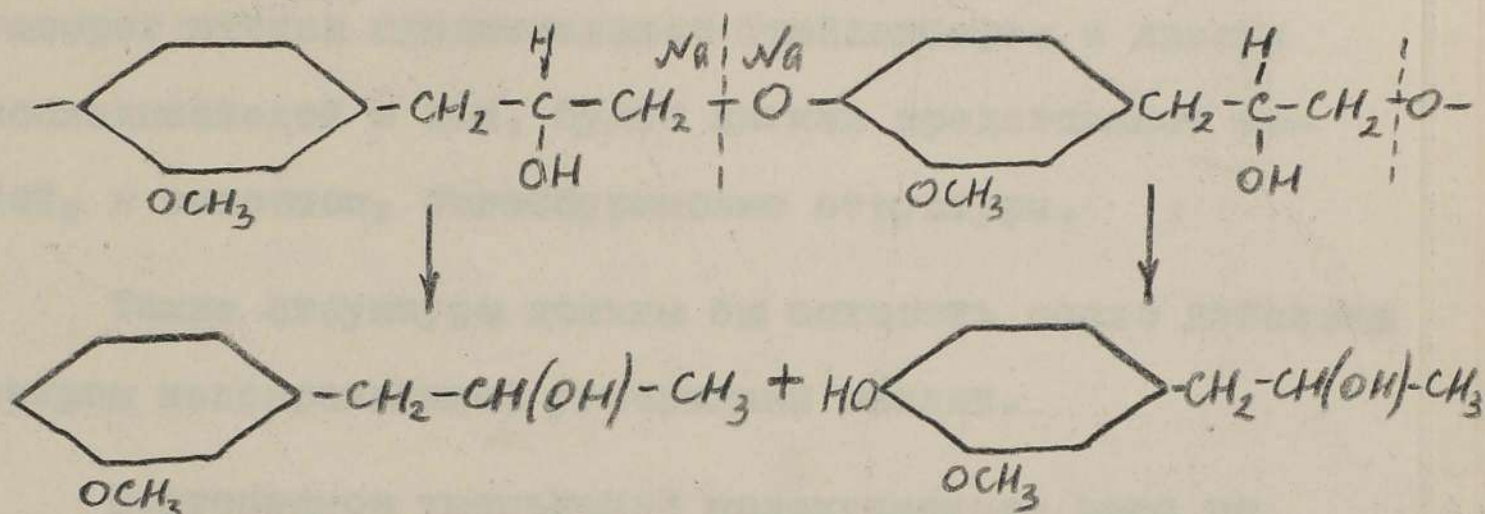
По реакции Шорыгина при разрыве металлическим натрием эфирно-кислородных мостиков, получается лишь одна гидроксильная группа, а не две, как при омылении эфиров.

П.П. Шорыгин ¹⁶⁾ установил также, что наибольшим сродством к кислороду обладают фенольные радикалы. На основании этого, Н.Н. Шорыгина считает, что фенольные гидроксильные группы полученного фенола и дигидроэвгенола, не обнаруживающиеся в исходном лигнине, образовались именно в результате этой реакции.

Так как по реакции вторая компонента после реакции не должна уже содержать гидроксильной

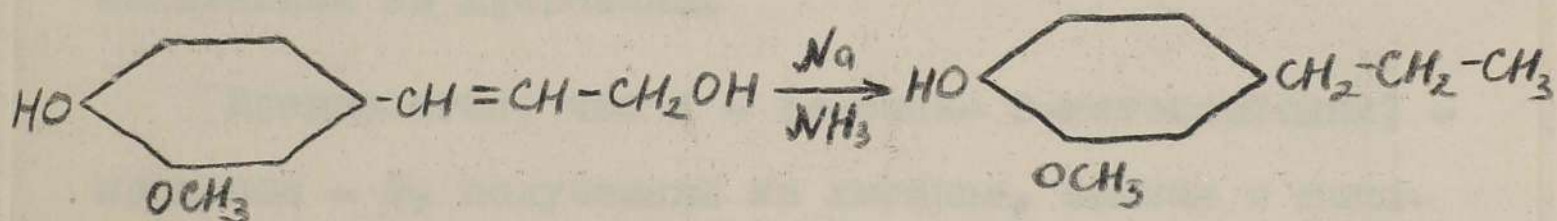
группы, образующей в лигнине эфирную связь, является спиртовой гидроксил.

Шорыгина предлагает возможную схему, по которой образовался выделенный ею фенол (XVU)



Дигидроэвгенол образуется в результате гидрирования, получающегося при реакции фенола.

Для проверки этого предположения Шорыгина действовала металлическим натрием в жидком аммиаке на кониферилловый спирт в условиях проводимой реакции расщепления лигнина и получила с выходом 86% дигидроэвгенол.



Образовавшийся при реакции расщепления лигнина углеводород, также является, по мнению Шорыгиной, продуктом вторичной реакции гидрирования.

На основании своих исследований Н.Н. Шорыгина

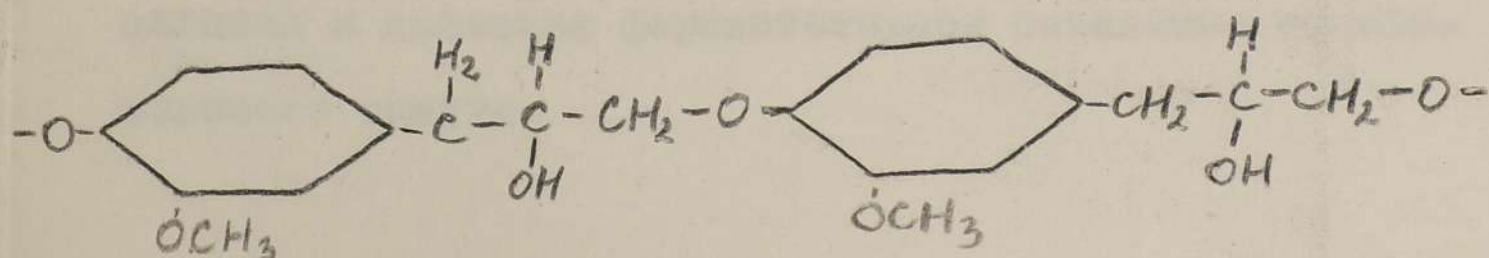
делает некоторые принципиально важные выводы о природе лигнина.

Она считает, что образование большого количества мономерных продуктов, в условиях проводимой ею реакции, говорит против представлений Фрейденберга и других исследователей о том, будто лигнин представляет собой, в основном, бензофурановые структуры.

Такие структуры должны бы оставить после действия натрия неповрежденный углеродный скелет.

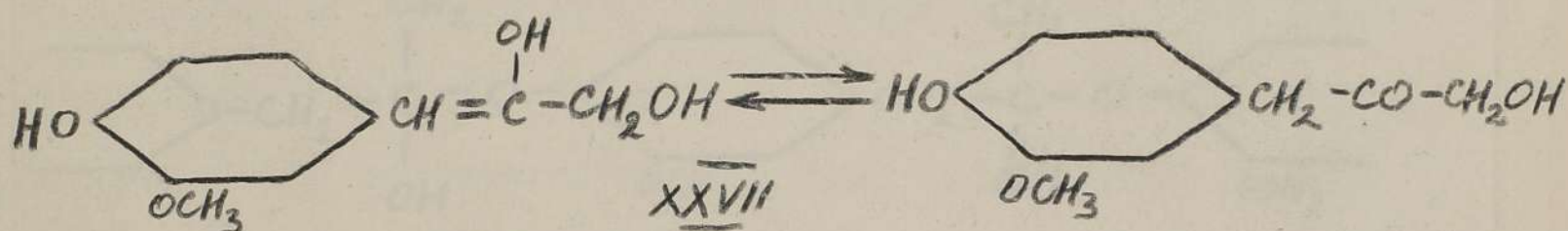
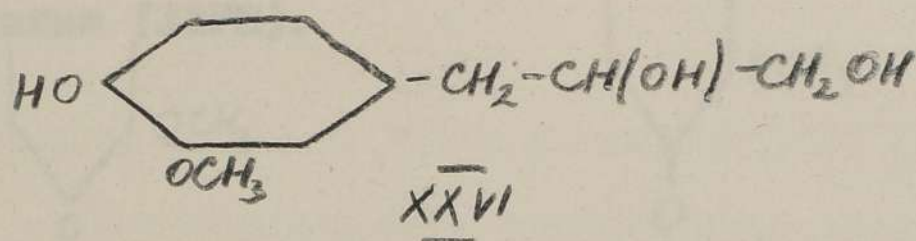
Постепенное уменьшение молекулярного веса по мере воздействия натрия - с 4500 до 2000 после первого расщепления, указывает Шорыгина, говорит также в пользу наличия в лигнине большого количества "свободных" эфирных связей. Шорыгина считает возможным, что даже все связи между звеньями природного лигнина могут быть эфирными, но в то же время признает наличие небольшого количества - C - C - связей в лигнине, выделенном из древесины.

Предполагая, что 1 - (4-окси-3-метоксифенил) - пропанол - 2, полученный из лигнина, связан в комплексы типа



Шорыгина делает вывод, что основным структурным звеном лигнина, в этом случае, должен быть бета-окси-гидрокониферилловый спирт (XXVI) или бета-оксикониферилловый спирт (XXVII).

Второе предположение согласуется с точкой зрения Гибберта.

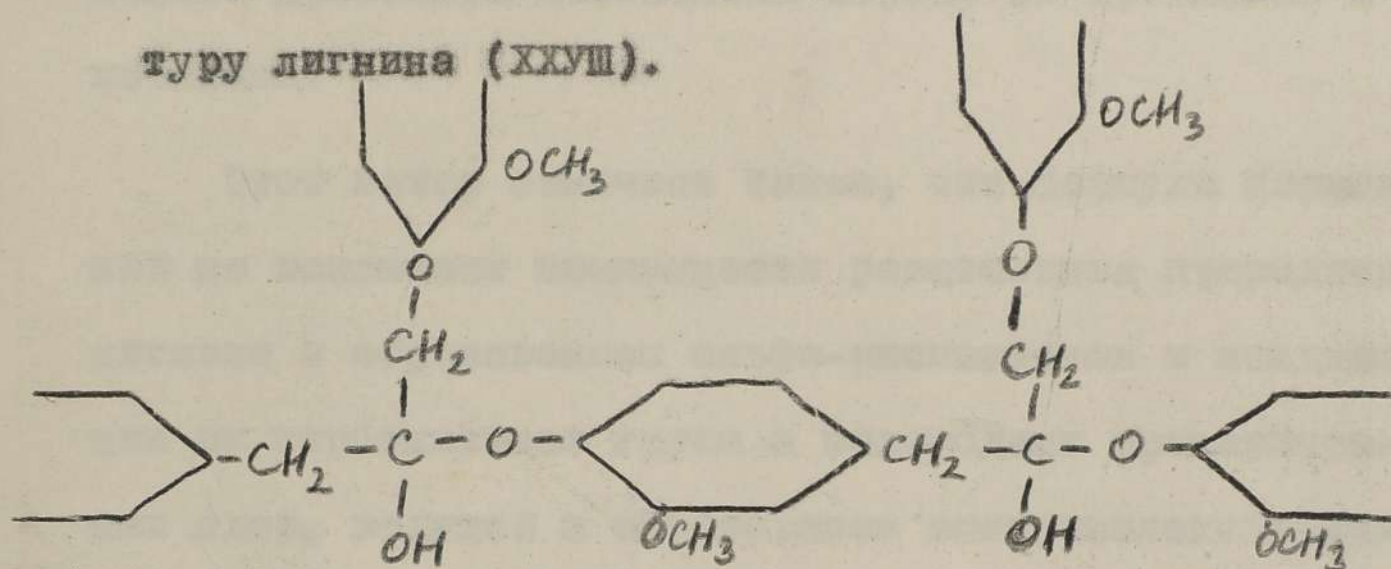


Выбор между этими двумя возможностями пока не сделан, но в пользу второй формулы говорит предположение, что лигнин в древесине образуется из кониферина камбиального сока.

В подтверждение этого предположения говорят опыты Манской ¹⁷⁾, нашедшей в камбиальном соке окислительные ферменты, способные окислять кониферилловый спирт.

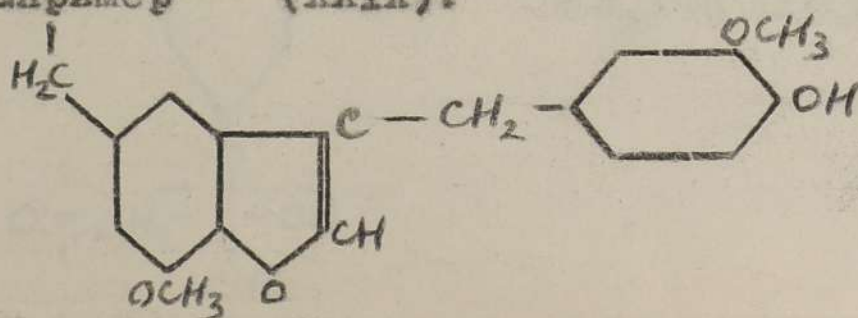
Предполагают, что первой стадией образования лигнина и является ферментативное окисление кониферилового спирта.

На основании того, что в природном лигнине часть гидроксильных групп образует легко гидролизующиеся связи, Шорыгина предполагает наличие ацетальных или полуацетальных связей, образующихся за счет фенольных, а может быть и углеводных гидроксидов и предлагает следующую, наиболее вероятную, структуру лигнина (XXIII).



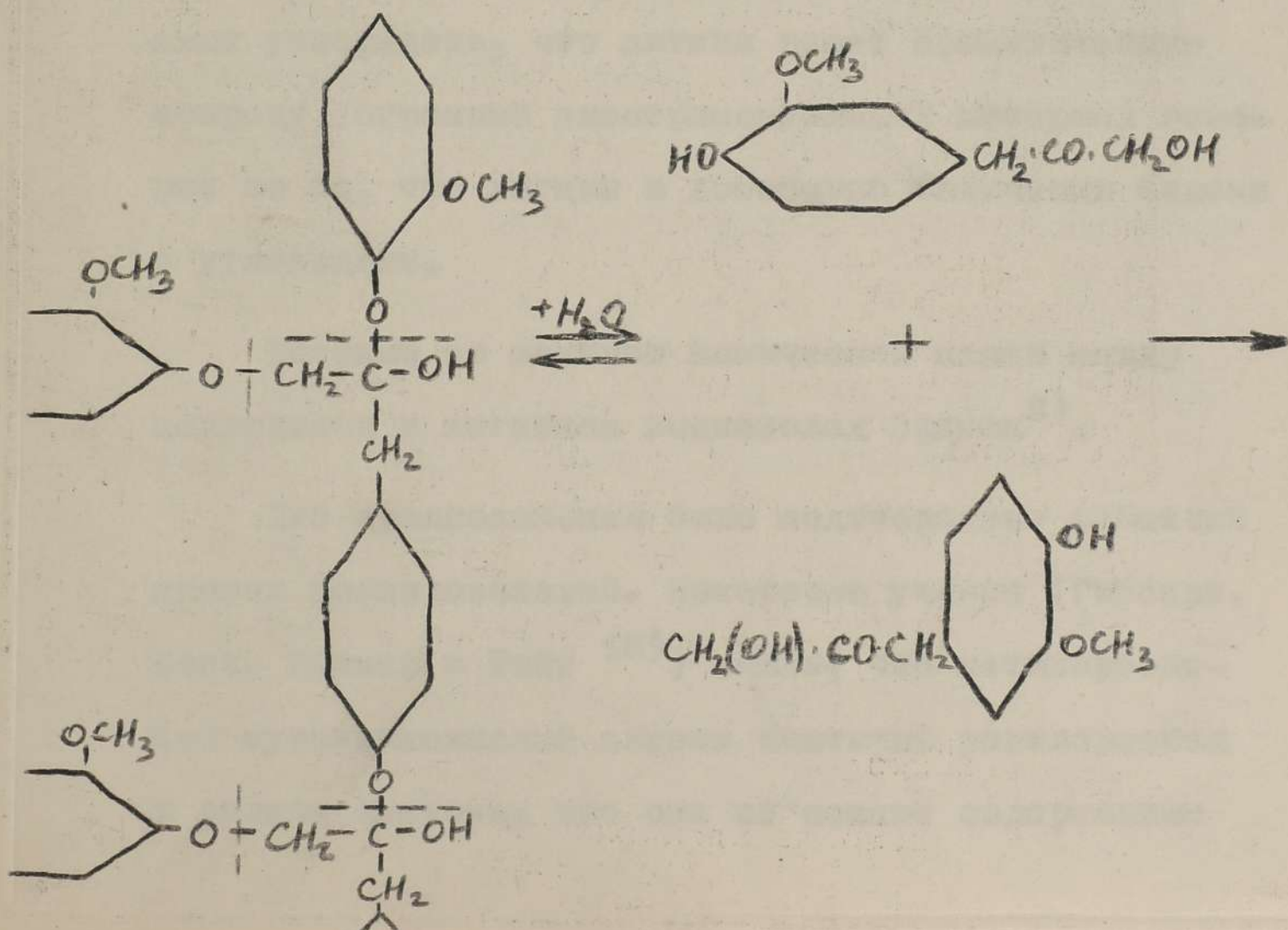
В разветвленной молекуле лигнина участвуют как простые эфирные, так и полуацетальные или ацетальные связи.

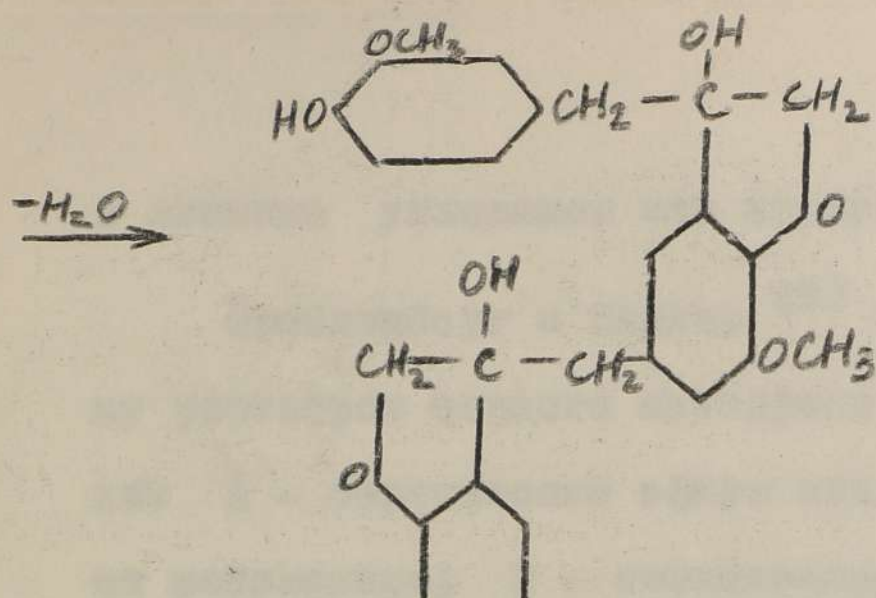
При действии кислот ацетальные или полуацетальные связи разрываются и образуется активная феноксикетонная группировка, которая в кислой среде может претерпевать конденсационные превращения, с образованием циклических систем, например¹⁴⁾ (XXIX).



Учитывая, что фенольный гидроксил сиреневых производных, благодаря стерическому влиянию второй $OSCH_3$ - группы, менее доступен для химических превращений, указывает Берлин, становится понятной причина больших выходов низкомолекулярных продуктов этанолиза древесины лиственных пород, по сравнению с хвойными.

Этот автор отмечает также, что формула Шорыгинной не исключает возможности расщепления природного лигнина с образованием альфа-оксикетонов и конденсации их карбонильных групп с водородами ароматических ядер, ведущей к образованию высокомолекулярных продуктов, содержащих фурановые циклы, например, по схеме (XXX)





Экспериментально обоснованная формула Шорыгиной имеет большие преимущества перед другими схемами и является наиболее вероятной для высокомолекулярной части лигнина.

Наряду с этим, подчеркивает Берлин³⁾, принятие ароматической природы лигнина не исключает факта наличия в древесине легкоосмоляющихся при действии некоторых реагентов полисахаридов.

Также как многочисленные исследования позволяют утверждать, что лигнин имеет ароматическую природу, огромный экспериментальный материал говорит за то, что лигнин в древесине химически связан с углеводами.

Впервые за наличие химической связи между целлюлозой и лигнином высказался Эрдман²⁾.

Его предположение было подтверждено работами многих исследователей. Некоторые ученые (Гибберт, Белл, Крамер и Райт¹⁸⁾) нашли, что метилированный муравьинокислый лигнин частично растворяется в водном ацетоне, что они объясняют содержанием

в лигнине углеводов или продуктов их превращения.

Фрейденберг и Келлер¹⁹⁾ обрабатывали древесину раствором серного ангидрида в пиридине и получили: I - сернокислые эфиры полисахаридов, свободные от метаксиллов; II - сернокислые эфиры лигнина, свободные от углеводов и III - сернокислые эфиры лигниноуглеводных соединений. Во II-м и III-м находятся все метоксилы древесины. Нагревание эфиров лигниноуглеводных соединений привело к выпадению лигнина с 12% метоксиллов и появлению в растворе редуцирующих веществ.

На основании этого авторы утверждают, что часть лигнина связана в древесине с углеводами.

Фризе и Штекк²⁰⁾, исследуя состав буковых сульфитных целлюлоз, нашли, что сухие вещества целлюлозы состоят, в основном, из трех компонентов: из свободных сахаров, из лигниноуглеводного комплекса (27,2%) и лигнина (44,5%).

Последние два компонента содержатся в виде кальциевых солей лигносульфоновых кислот.

Они считают, что лигнин, по меньшей мере, частично связан с углеводами. При вступлении в молекулу лигнина кислотной сульфогруппы связь между лигнином и углеводами разрывается и лигниноуглеводное

соединение становится растворимым в воде.

Варочная кислота, по мнению указанных исследователей, слишком слаба, чтобы гидролизовать связь между лигнином и углеводами.

Более сильные реагенты расщепляют эти связи.

За наличие химической связи лигнина с углеводами в древесине говорят и данные Н.Н. Шорыгиной, установившей присутствие в медноаммиачном лигнине значительного количества полисахаридов, отщепляющихся при действии металлического натрия в жидком аммиаке.

Имеется много гипотез о структуре химической связи лигнина и углеводов, но каждая из них встречает серьезные возражения.

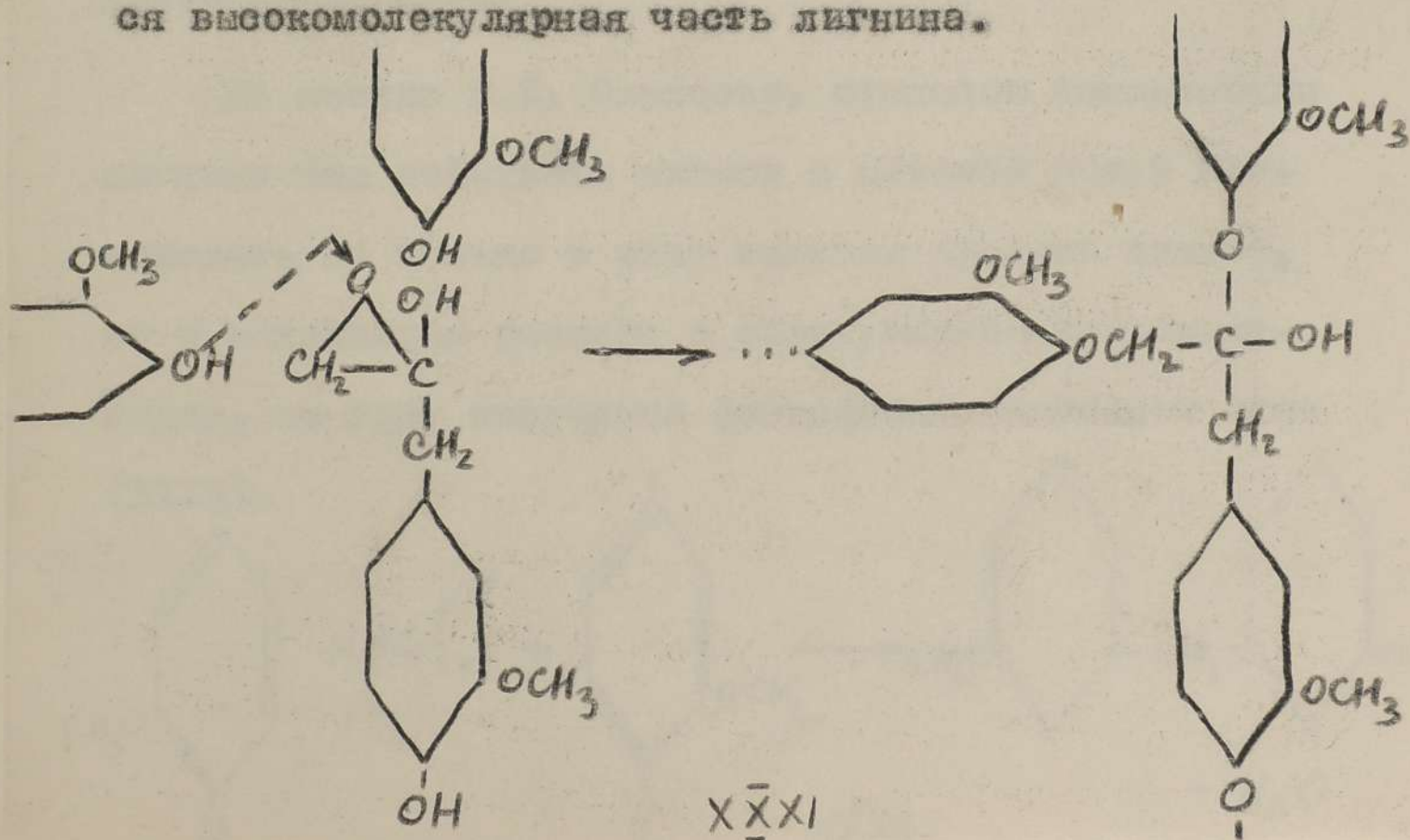
Серьезного внимания в этом отношении заслуживают работы А.А. Берлина^{3,21)}, рассматривающего структуру лигноуглеводного комплекса с точки зрения новейших исследований по химии лигнина.

Берлин предполагает, что карбонильные жирно-ароматические соединения, выделенные им при кислотном этанолизе древесины, входят в состав растительной ткани как в форме низкомолекулярных (мономеры, димеры и т. п.), так и высокомолекулярных продуктов.

В первичной стенке и внутренних слоях вторичной стенки клетки имеется избыток высокомолекулярных многоатомных спиртов (целлюлоза, гемицеллюлоза), гидроксильные группы которых, по мнению Берлина, "блокируют" активные альфа-оксикетонные группы низкомолекулярных компонентов с образованием полуацетальных или глюкозидополуацетальных связей, что препятствует поликонденсации и, вероятно, ведет к сохранению в древесине жирно-ароматических альфа-оксикетонов.

В межклеточном веществе, внешних частях вторичной стенки, где полисахариды присутствуют лишь в малых количествах, под влиянием кислот и энзимов, альфа-оксикетоны уплотняются в более высокомолекулярные соединения, например, по схеме (XXXI).

Таким путем, по мнению Берлина, возможно, образуется высокомолекулярная часть лигнина.

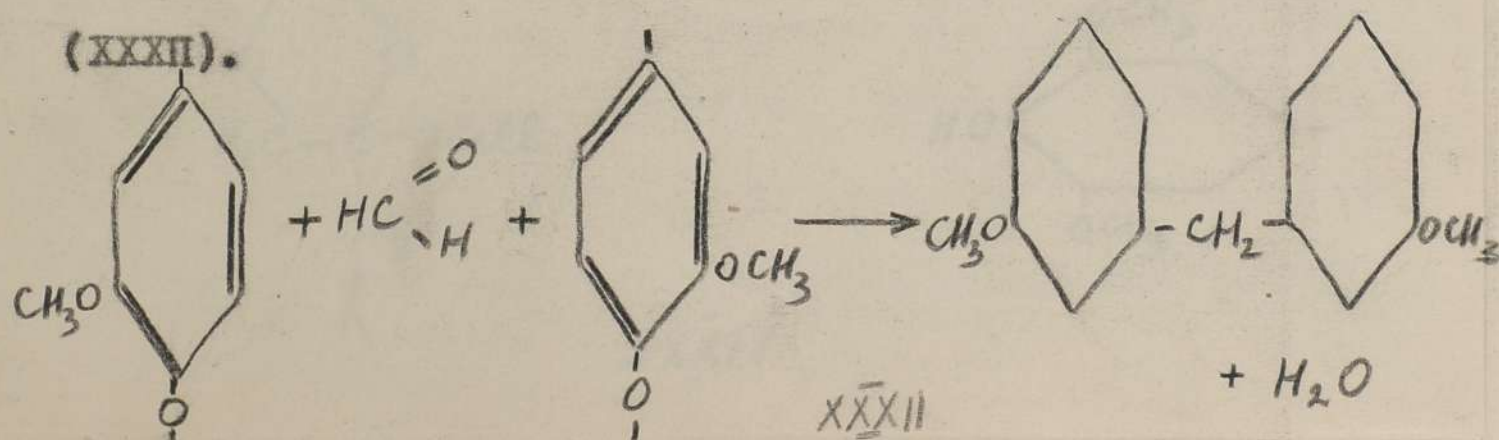


Высокомолекулярный лигнин, думает Берлин, образует с полиуроновыми гемицеллюлозами, находящимися в межклеточном веществе, химические соединения трехмерного строения, вероятно, за счет карбоксильных групп углеводов и гидроксильных лигнина.

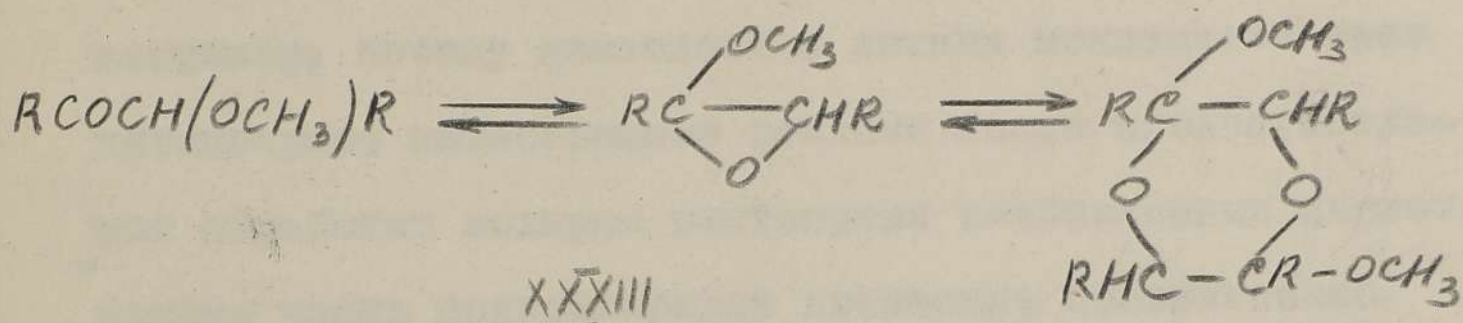
Это подтверждается тем, что полиуроновые гемицеллюлозы трудно отделимы от лигнина, а также тем, что межклеточное вещество растворимо в 0,08-0,18% растворе едкого натра и нерастворимо в концентрированных минеральных кислотах.

Разбавленная щелочь, частично омыляя лигнополиуронидную связь, переводит малоизменившийся лигнин и полиурониды в раствор, в то время как крепкие кислоты и щелочи, наряду с омылением, вызывают декарбоксилирование, деструкцию полиуронидов и поликонденсацию лигнина.

По мнению П.Н. Одинцова, процессы конденсации лигнина под действием кислот и щелочей могут происходить не только в виду наличия двойных связей, но и вследствие реакции с образующимся формальдегидом, по типу получения фенолформальдегидных смол (XXXII).

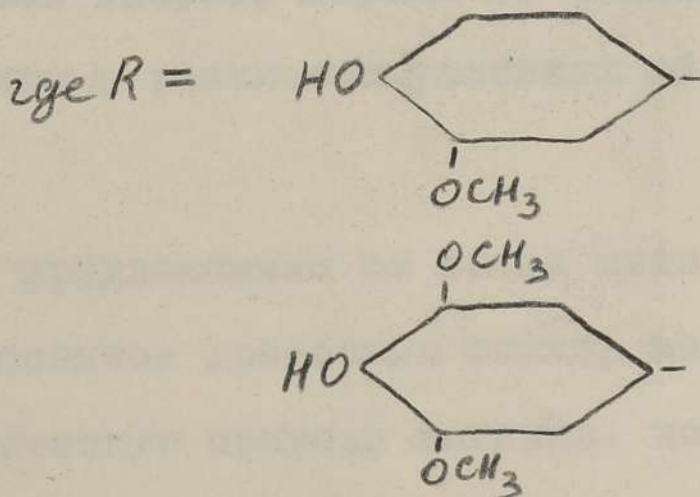
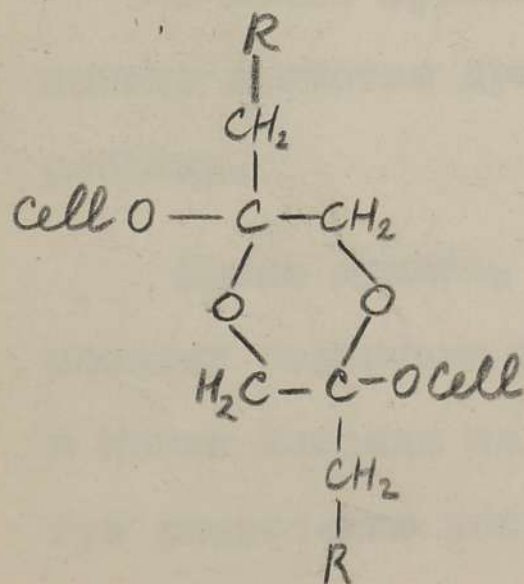


Альфа-оксикетоны, составляющие низкомолекулярную часть лигнина, существует по Берлину в равновесии (XXXIII)



Циклоацетали альфа-оксикетонов легко гидролизуются при действии подкисленной и даже нейтральной воды.

Берлин считает, что как альфа-оксикетоны, так и целлюлоза (или гемицеллюлоза) могут легко образовывать ацетали или полуацетали, из чего можно предположить, что в клеточных стенках низкомолекулярный лигнин частично или полностью связан с высокомолекулярными полисахаридами, образуя трехмерный полуацеталь, лигноцеллюлозу и лигногемицеллюлозу (XXXIV).



Схемы лигноуглеводных комплексов, предложенные Берлином, основаны на исследованиях Шорыгиной, самого автора и других ученых, хотя и не являются безусловно верными, но позволяют об'яснить ряд явлений, например, почему целлюлоза и лигнин показывают свои характерные качественные реакции после предварительной обработки водными растворами разбавленных кислот, почему часть полисахаридов древесины сравнительно легко растворяется в медкоаммиачном растворе после предварительной обработки древесины разбавленными соляной и серной кислотами, почему простые и сложные эфиры связанной в древесине целлюлозы могут быть извлечены соответствующими растворителями также после предварительной кислотной обработки, наконец, об'ясняют, почему при действии на древесину кислых реагентов в раствор переходят низкомолекулярные фракции лигнина, химически связанные ранее с углеводной частью, и т.д.

С точки зрения своей теории, Берлин об'ясняет многие свойства древесины в различных условиях обработки.

Нужно думать, что предложенная им схема взаимосвязи различных компонентов древесины также, как и новые взгляды на химическую природу лигнина, помогут разрешению вопроса о химизме сульфитной варки

древесины.

II. ХИМИЗМ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ.

Сульфитный способ получения целлюлозы из древесины был предложен в 1866 году ²²⁾.

С тех пор совершенствование техники сульфитной варки шло, главным образом, эмпирическим путем.

Это объясняется тем, что в результате сложности многообразных физико-химических явлений, происходящих при сульфитном процессе, а также недостаточной или изученности составных частей древесины не удавалось дать более или менее научно обоснованного толкования сущности происходящих при варке явлений.

Несмотря на большие успехи, достигнутые в последние десятилетия, многие вопросы химизма сульфитной варки остаются нерешенными и сейчас.

Теоретически обосновать сульфитную варку пытался еще Тильгман ²³⁾. Он полагал, что основным процессом при варке древесины с раствором сернистой кислоты является восстановление лигнина за счет образования из сернистой кислоты серной.

Для ее нейтрализации он предложил вводить в варочную

кислоту основание.

Изменение взгляда на процесс делигнификации древесины при сульфитной варке вызвало открытие Толленсом и Линдсеем ²⁴⁾ в отработанном щелоке кальциевых солей лигносульфоновых кислот.

Большую работу по изучению процесса сульфитной варки еще в 1893 году проделал русский ученый Жеребов ²⁵⁾.

Он установил взаимосвязь между различными явлениями при варке, чем определил правильное направление в исследовании химизма сульфитной варки.

До последнего времени наибольшее распространение имела теория сульфитной варки Хегглунда ²⁶⁾.

В свое время, теория Хегглунда позволяла об'яснять многие, происходящие при варке явления, чем и об'ясняется ее большее или меньшее признание.

Хегглунд ²⁷⁾ впервые показал общую картину изменений, происходящих во время сульфитной варки в древесине и в варочной жидкости.

Эти изменения, полученные им при варках щепы в запаянных стеклянных трубках с кислотой, содержащей 4,0% всего ^{по} сухого сернистого газа и 1,0% окиси кальция при конечной температуре при варки 135° Ц, показаны на рисунке 1.

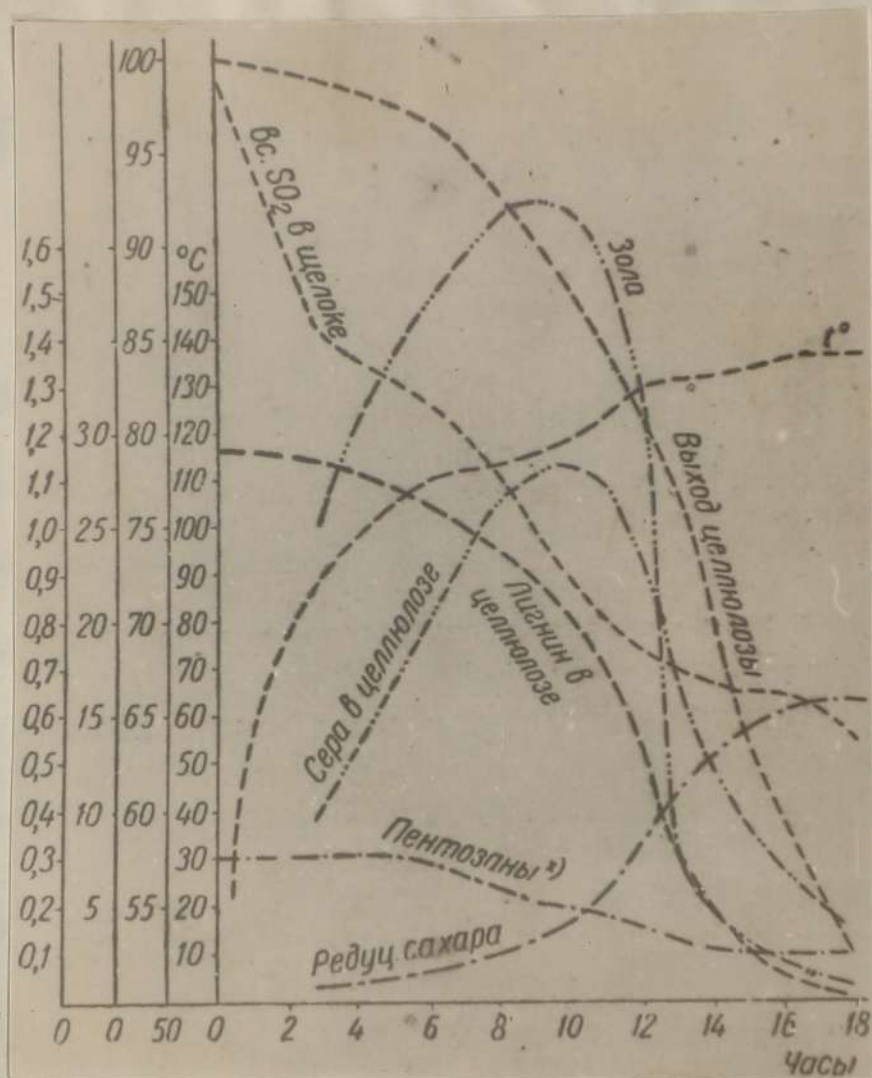


Рис. 1. Изменения в древесине и шелоке в процессе варки (Хегглунд). Снимок, взят из работы М.Г. Элиашберга ²⁸⁾.

На основании этих данных Хегглунд считает, что варочный процесс можно разбить на две ступени.

Окончание первой ступени и начало второй совпадает с перегибом кривых, изображенных на диаграмме.

В первый период, по Хегглунду, образуется твердая нерастворимая лигносульфоновая кислота и ее кальциевая соль.

Во второй период происходит растворение лигнина и гемицеллюлоз и их гидролиз.

Одновременно с этими основными реакциями идут и различные побочные, осложняющие процесс варки: окисление моносахаридов бисульфитом с образованием альдоновых кислот, окисление скипидара бисульфитом с образованием пимола, автоокисление бисульфита и сернистой кислоты с образованием тиосульфатов, политионатов, сульфата и серы; отщепление метоксидов от лигнина с образованием метилового спирта и другое.

Однако, эти две стадии не имеют резкого разграничения, так как сульфонирование лигнина продолжается и в период растворения, в то время как некоторое растворение происходит уже и в первый период.

Хегглюнд полагает, что сульфонирование лигнина начинается при температуре 70° Ц. Часть сернистой кислоты присоединяется к лигнину прочной связью с образованием кальциевых солей твердой лигносульфоновой кислоты, *часть слабой связью.*

С повышением температуры гидролитическое действие варочной кислоты усиливается. При достижении определенной температуры под гидролизующим действием варочной кислоты лигнин начинает быстро растворяться. Одновременно в раствор переходят гемицеллюлозные полисахариды.

Вначале Хегглунд ²⁷⁾ считал, что твердая лигносульфонная соль нерастворима потому, что в ее молекуле имеется углеводный остаток. По мере того, как углевод, благодаря гидролитическому действию варочной кислоты, отщепляется от лигнинового остатка, лигносульфонная кислота переходит в раствор.

Позже Хегглунд ²⁶⁾ изменил свой взгляд на сущность процесса растворения лигнина при сульфитной варке.

По его новым воззрениям, растворение твердой лигносульфоновой кислоты происходит не в результате гидролиза углеводлигносульфоновой кислоты, а в результате гидролиза твердой нерастворимой лигносульфоновой кислоты, ведущего к образованию уже растворимой в воде лигносульфоновой кислоты.

Растворение углеводов Хегглунд рассматривает уже как самостоятельный гидролитический процесс.

Он указывает, что растворение лигнина возможно лишь при содержании серы в лигнине не менее: ~~одного атома~~ ~~сери~~ ~~к сорока атомам~~ ~~углерода~~ серы к сорока атомам углерода.

Пределом насыщения Хегглунд считает один атом серы на 20 атомов углерода лигнина. При этом,

по его мнению, происходит наиболее интенсивное растворение лигнина.

Полнота сульфирования, по Хеггунду, возрастает с увеличением концентрации ионов бисульфита, т.е. с повышением содержания основания в варочной кислоте.

Повышение же концентрации свободного сернистого газа в кислоте ведет, по его мнению, к увеличению расхода серы на образование легкоотщепляемого сернистого газа.

Так как процесс растворения твердой лигносульфоновой кислоты является гидролитическим, его скорость зависит от температуры и активной кислотности или рН раствора.

Заметное растворение лигнина начинается при температуре 115-120° Ц.

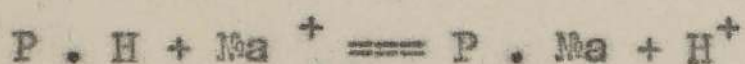
Лигносульфоновая кислота, по Хеггунду, даже в твердой фазе, является сильно ионизированной и по силе равна серной.

Поэтому, по его мнению, лигносульфоновая кислота автокаталитически гидролизует под влиянием собственных водородных ионов.

Основание в варочной кислоте играет роль буфера, - регулирует активную кислотность раствора,

нейтрализует образующиеся при варке серную и лигно-сульфоновую кислоты.

Кульгрен ²²⁾ иначе рассматривает процесс растворения твердой лигносульфоновой кислоты. Он показал, что твердая лигносульфоновая кислота чрезвычайно склонна к обмену катионами. Поэтому в каждый данный момент между концентрацией катионов в растворе и твердой фазе существует равновесие (Р - твердая лигносульфоновая кислота):



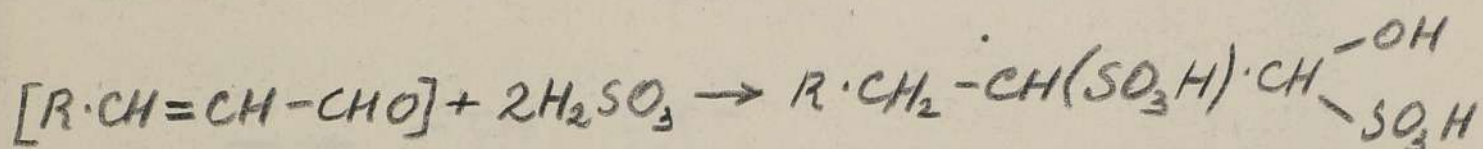
При повышении температуры варки, часть свободной, малостойкой лигносульфоновой кислоты растворяется, равновесие в твердой фазе нарушается, избыток Са⁺⁺ ионов в твердой фазе замещается Н⁺ ионами, вновь образовавшаяся свободная лигносульфоновая кислота снова растворяется и т.д. Свой взгляд Кульгрен обосновывает растворимостью лигносульфоновой кислоты в воде.

Особый интерес для изучения сульфитной варки представляет реакция присоединения к природному лигнину сернистой кислоты, т.е. образование лигносульфоновых кислот.

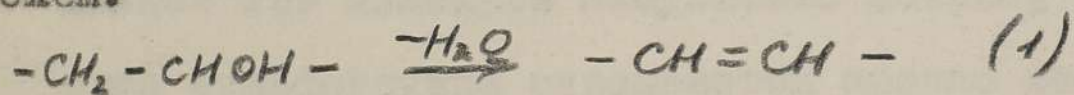
Также, как было предложено много формул лигнина, также выдвигались и различные схемы реакции

сульфонирования лигнина.

Класон ²²⁾, исходя из своего представления о лигнине, считал, что присоединение сернистой кислоты к лигнину происходит по месту двойной связи кониферилового альдегида и, кроме того, в легкоотщепляемой форме по месту альдегидной группы по схеме:



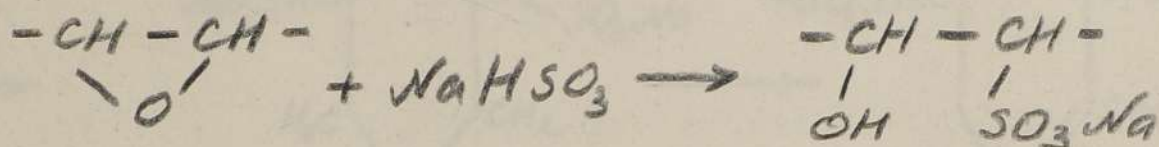
Фрейденберг ²²⁾ показал, что в изолированном лигнине ненасыщенные алифатические связи почти полностью отсутствуют, но для объяснения реакции сульфонирования он предположил, что этиленовые связи возникают в процессе варки путем отщепления воды в боковых цепях лигнина, происходящего по одной из схем:



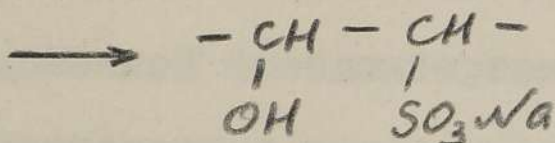
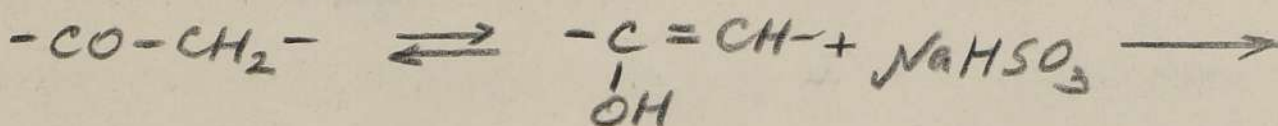
При такой схеме, образующаяся лигносульфоная кислота должна бы содержать меньшее, чем сам лигнин, количество способных к метилированию гидроксильных групп, что не подтвердилось.

Поэтому Хегглюнд предполагает, что одновременно идет присоединение сульфита к лигнину и по дру-

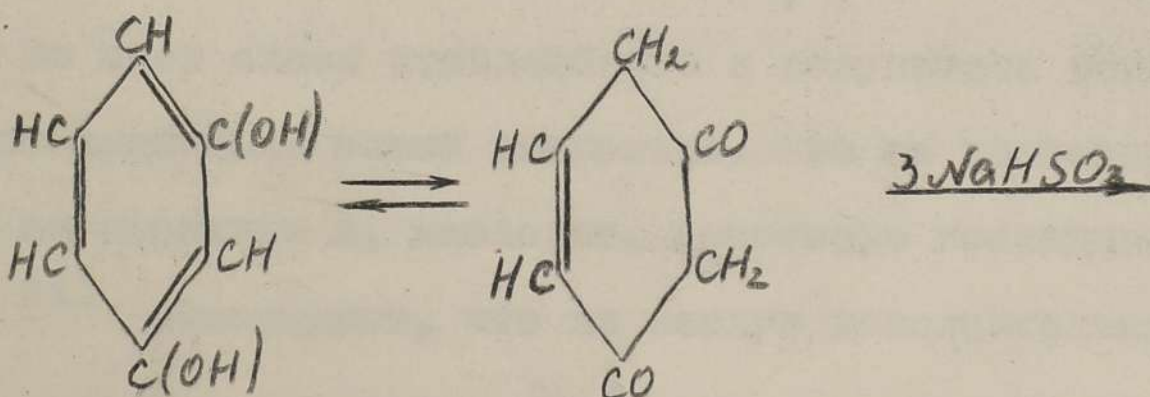
гой схеме, с разрывом этиленоксидной связи.

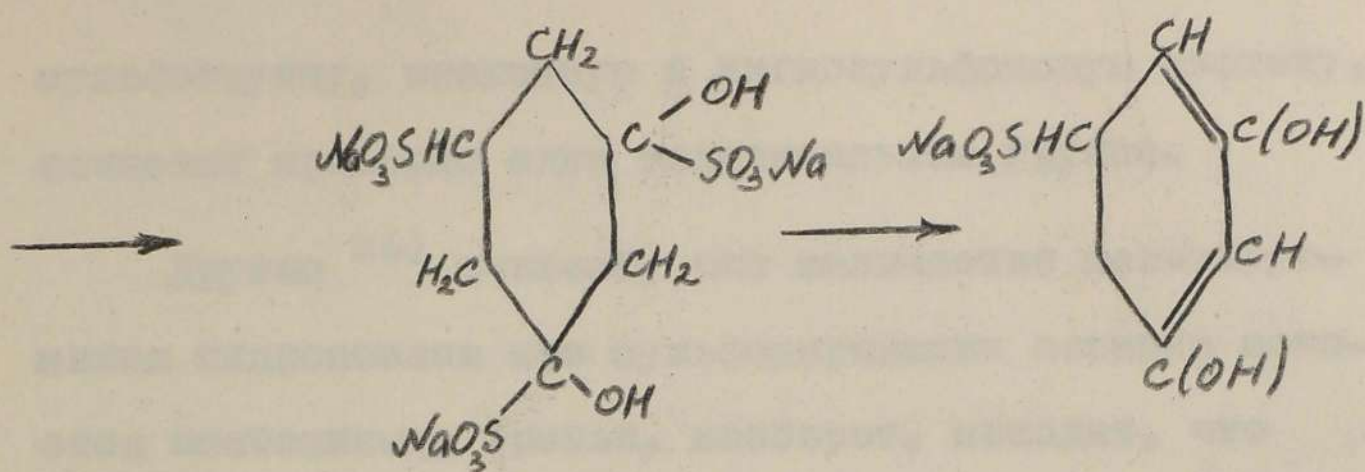


или реакция энольной группы с бисульфитом ⁸⁾.

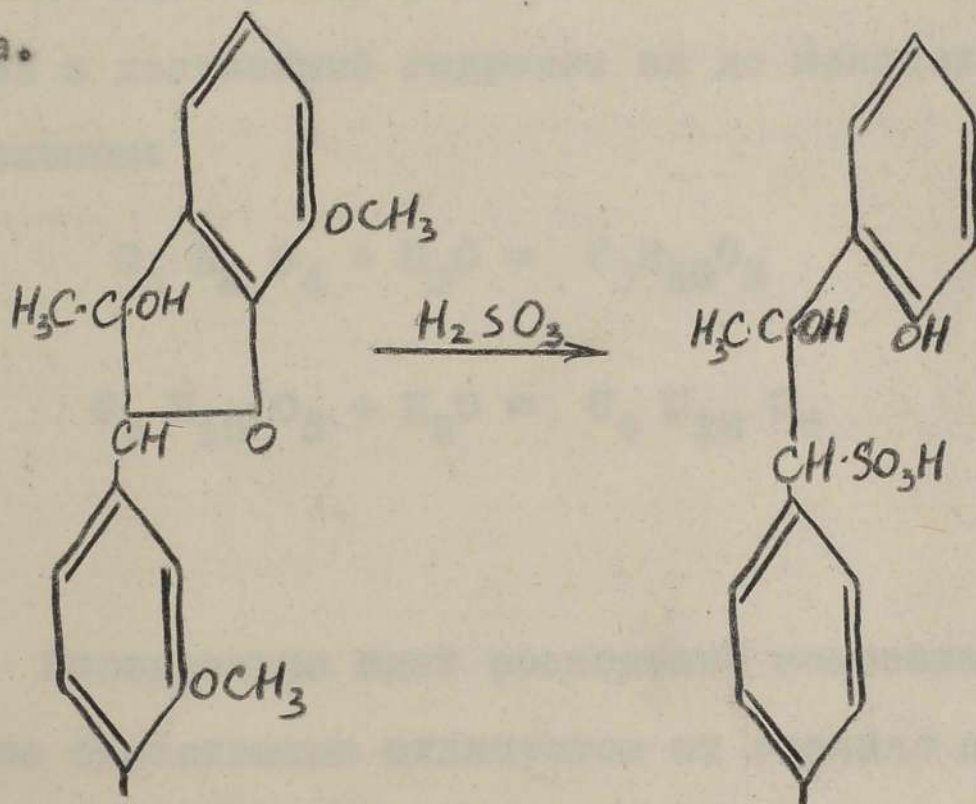


Фуке ²⁹⁾ считал, что сернистая кислота присоединяется к двойным связям ароматического ядра, благодаря наличию фенольных гидроксиллов или их десметронных форм. Свое предположение Фуке основывает на примере резорцина, который присоединяет три молекулы бисульфита натрия, причем, одна сульфогруппа оказывается прочно связанной по месту двойной связи, две других - легко отщепляются обратно под действием щелочей и кислот.





Фрейденберг ³⁰⁾ признает возможность вступления сульфогруппы в бензольное кольцо. Исходя из последней предложенной Фрейденбергом формулы лигнина, процесс сульфирования можно представить как присоединение сернистой кислоты по месту разрыва кислородного мостика.



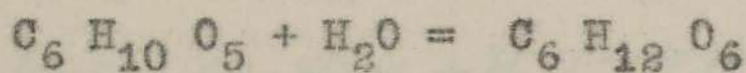
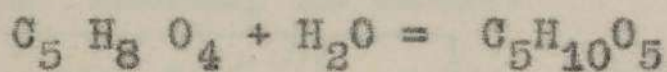
По этой схеме Фрейденберга в результате реакции должен появиться новый гидроксил. Это не подтверждается на практике и, наоборот, некоторые исследователи ³¹⁾ утверждают, что на каждую дополнительную

сульфогруппу, введенную в лигносульфоновую кислоту, исчезает примерно одна гидроксильная группа.

Другие ²⁶⁾ считают, что количество метилирующихся гидроксильных групп при сульфировании лигнина остается постоянным; третьи, наоборот, находят, что сульфирование ведет к увеличению числа гидроксильных ³²⁾.

Ни одна из приведенных схем сульфирования не является достаточно обоснованной.

Одновременно с сульфированием и растворением лигнина идет растворение гемицеллюлозных полисахаридов и дальнейший гидролиз их до моносахаридов по схемам:

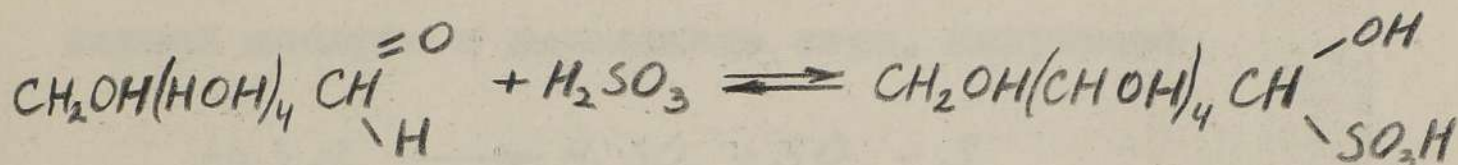


Параллельно идет разложение моносахаридов, которое существенно отличается от распада сахаров в присутствии других разбавленных минеральных кислот.

Наряду с обычной реакцией распада сахаров до CO - оксиметилфурфузола, фурфузола, гуминовых веществ, левулиновой и муравьиной кислот, протекает, по Хеггунду, окисление сахара до альдоновых кислот

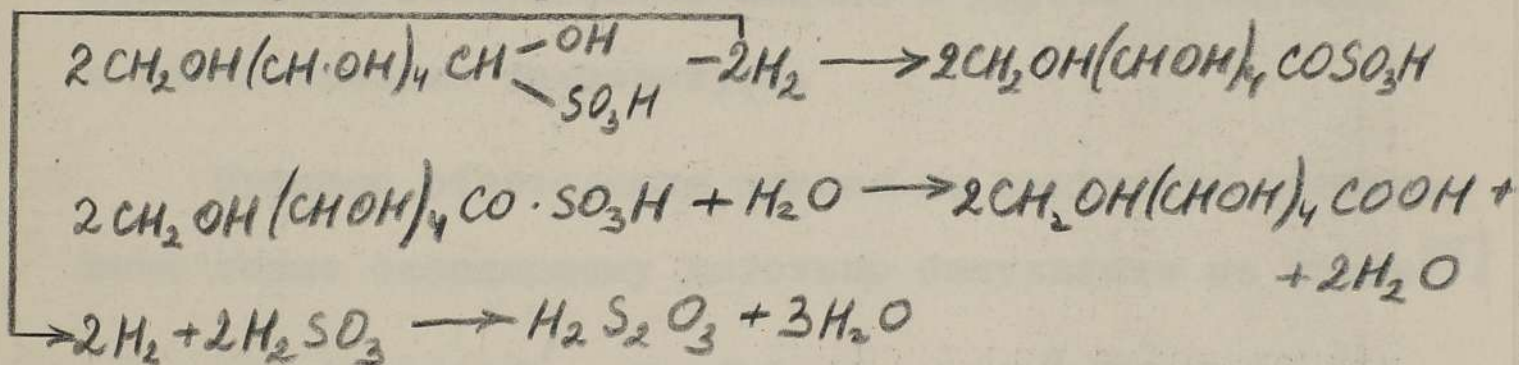
за счет бисульфитных ионов или сернистой кислоты.

Хегглюнд считает, что первой ступенью этой реакции является образование альдегидбисульфитного соединения сахара:



Создается окислительно-восстановительная система, в которой бисульфитное соединение моносахарида является датчиком, а бисульфитный ион приемщиком водорода.

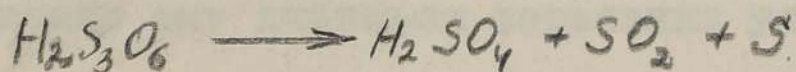
Образуется гипотетическое неустойчивое кетосульфосоединение, расщепление которого дает альдоновую кислоту по схеме:



Чем больше в варочной кислоте основания, тем выше распад сахаров по этой реакции. Сера, связанная с карбонильными группами сахаров и лигнина, легко отщепляется и получила название слабосвязанной.

Как видно из схемы реакции, при разложении бисульфитных соединений сахаров образуются тиосульфаты, которые разлагаются с образованием полисульфатов.

Последние быстро распадаются с образованием серной кислоты и выделением серы, например:



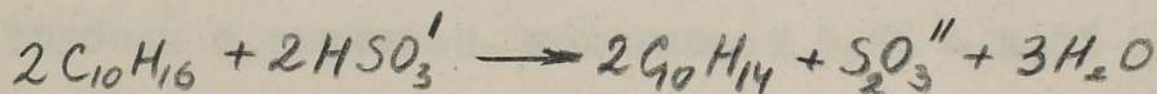
Наблюдается также автокаталитическая реакция.



В результате которой тоже образуются тиосульфаты; серная кислота, гипс.

Реакцию автоокисления сернистой кислоты ускоряют присутствие тиосульфата, селена и других примесей, а также высокая температура.

Процесс образования цемолы из скипидара приписывают также окисляющему действию бисульфита по схеме²³⁾



Образующийся при варке метиловый спирт получается, по Хеггунду, путем отщепления метоксильных групп от лигнина.

В последние годы появились работы советского ученого Элиашберга^{28,33,34)}, в которых он на основании богатого практического материала, накопленного

целлюлозной промышленностью, а также своих исследований, резко критикует теорию сульфитной варки Хегглюнда.

Диалектический подход к изучению сульфитного процесса, лежащий в основе исследований Элиашберга, позволил ему добиться серьезных успехов в создании прогрессивной теории сульфитной варки.

Элиашберг показал, что теория Хегглюнда, рассматривающая сульфитную варку как сумму отдельных, не связанных друг с другом процессов, является в настоящее время реакционной, порочной, так как в ее рамки не укладываются новейшие достижения практики, она тормозит развитие прогрессивных направлений в целлюлозной промышленности, например, применение крепкой варочной кислоты, перепуск щелока и т.д.

Еще в 1929 г. Элиашберг и Мартынов³⁵⁾ на основании опытных варок щепы в запаянных стеклянных трубках с кислотой, содержащей 2,6% - 3,0% (весово) сернистого ангидрида и 0,9% окиси кальция с конечной температурой варки 145° Ц, получили общую картину изменений, происходящих в щепе и в щелоке, подобную приведенной Хегглюндом (см. стр. 41, рис.1).

Эти изменения показаны на рисунке 2.

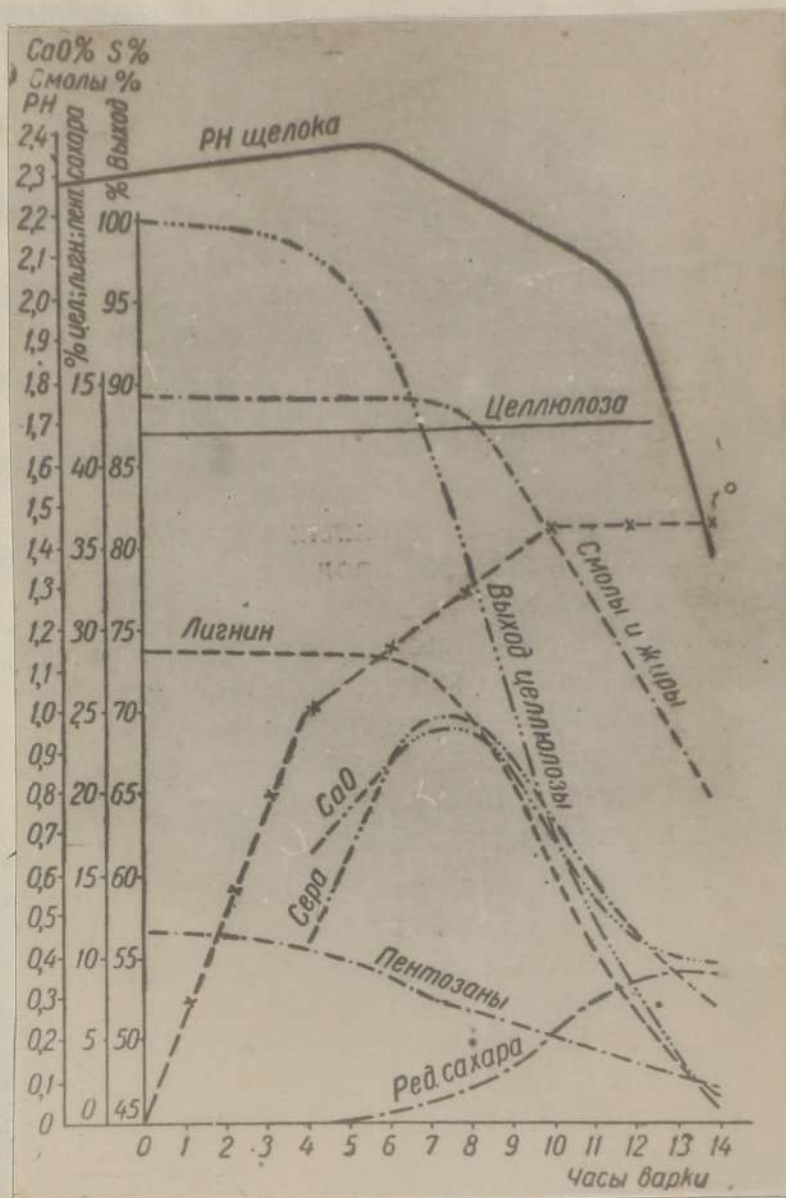


Рис. 2. Изменения в кислоте и щелоке при варке в запаянных трубках с кислотой 2,6 - 3,0% (всего их) сернистого ангидрида и 0,9% окиси кальция. Снимок взят из работы Элиашберга 28).

Сравнение этих диаграмм показывает их аналогию. Имеющиеся некоторые различия обусловлены лишь разной крепостью примененных кислот.

В диаграмме Элиашберга сильнее обнаруживается наличие переломной точки процесса и взаимозависимость в растворении лигнина и углеводных спут-

НИКОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

Для выяснения влияния крепости кислоты на характер изменений при варке Элиашберг²⁸⁾ провел варку еловых опилок с кислотой, содержащей 15,0% всего сернистого ангидрида и 0,9% окиси кальция, при температуре варки 100° Ц в течение 3 часов. Результаты показаны на рис. 3.

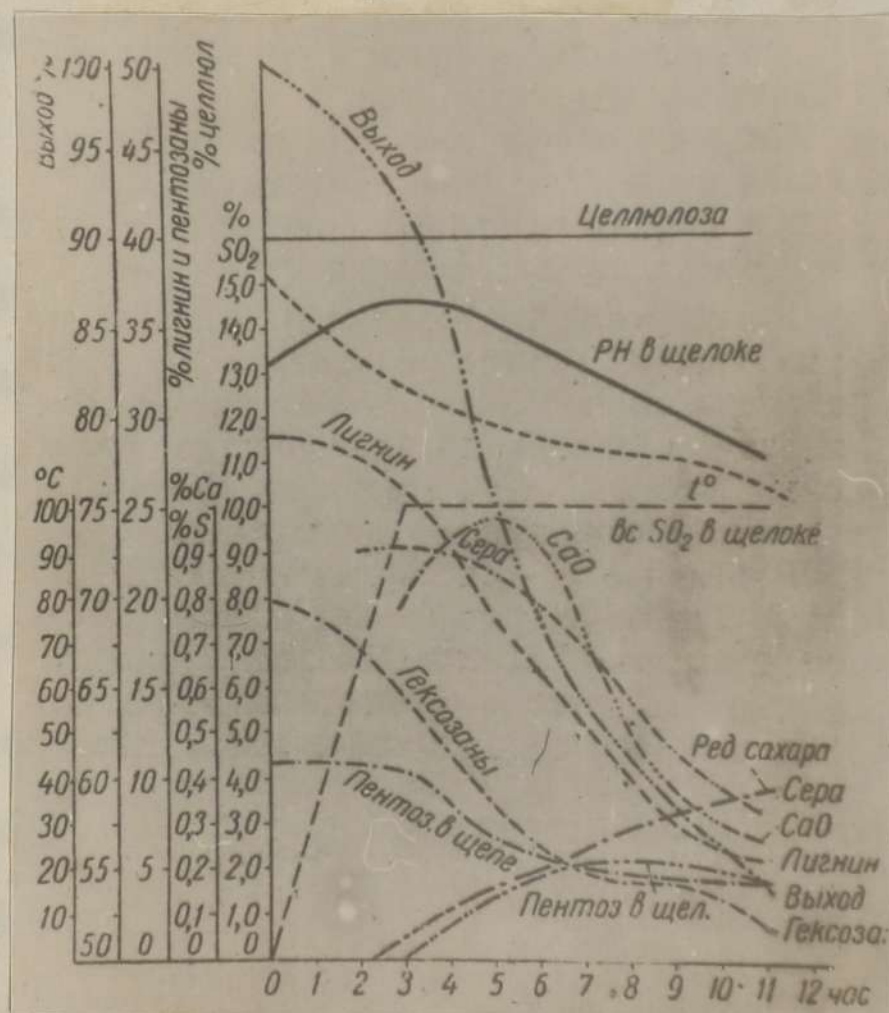


Рис. 3. Изменения в древесине и щелоче при варке с кислотой 15,0% (всего) сернистого ангидрида и 0,9% окиси кальция. Взято из работы Элиашберга²⁸⁾.

Характер изменения кривых, как видно из диаграммы, сходен с представленными на предыдущих диаграммах, но интенсивность течения процессов значительно более высокая.

Переломная точка кривых выражена слабо и находится очень близко к началу температурной кривой:

До этой точки лигнин и гексозаны растворяются уже заметно, тогда как растворение пентозанов начинается лишь после переломной точки. Элиашберг делает вывод, что большая часть гексозанов в первый период варки переходит в раствор в виде химического соединения с лигнином, неспособным давать редуцирующие вещества при гидролизе, так как после инверсии щелока минеральными кислотами количество редуцирующих сахаров в щелоке повышается очень мало и оказывается в несколько раз меньше, чем количество растворенных гексозанов.

За наличие химической связи гексозанов и лигнина говорит также совпадение характера кривых растворения этих веществ.

Сопоставляя кривые изменения содержания серы в древесине при варках с кислотой различной концентрации, Элиашберг, на основании их полной аналогии, делает вывод, что повышение концентрации свободного сернистого ангидрида в кислоте в

любых пределах не изменяет степени сульфирования лигнина в древесине.

Элиашберг ²⁸⁾, провел также варку еловых опилок с 15,0% водным раствором сернистого ангидрида без основания. Полученные им результаты, показанные на рис. 4, говорят, что в этих условиях делигнификация древесины и растворение гемицеллюлоз протекает значительно интенсивнее, чем в присутствии основания в кислоте.

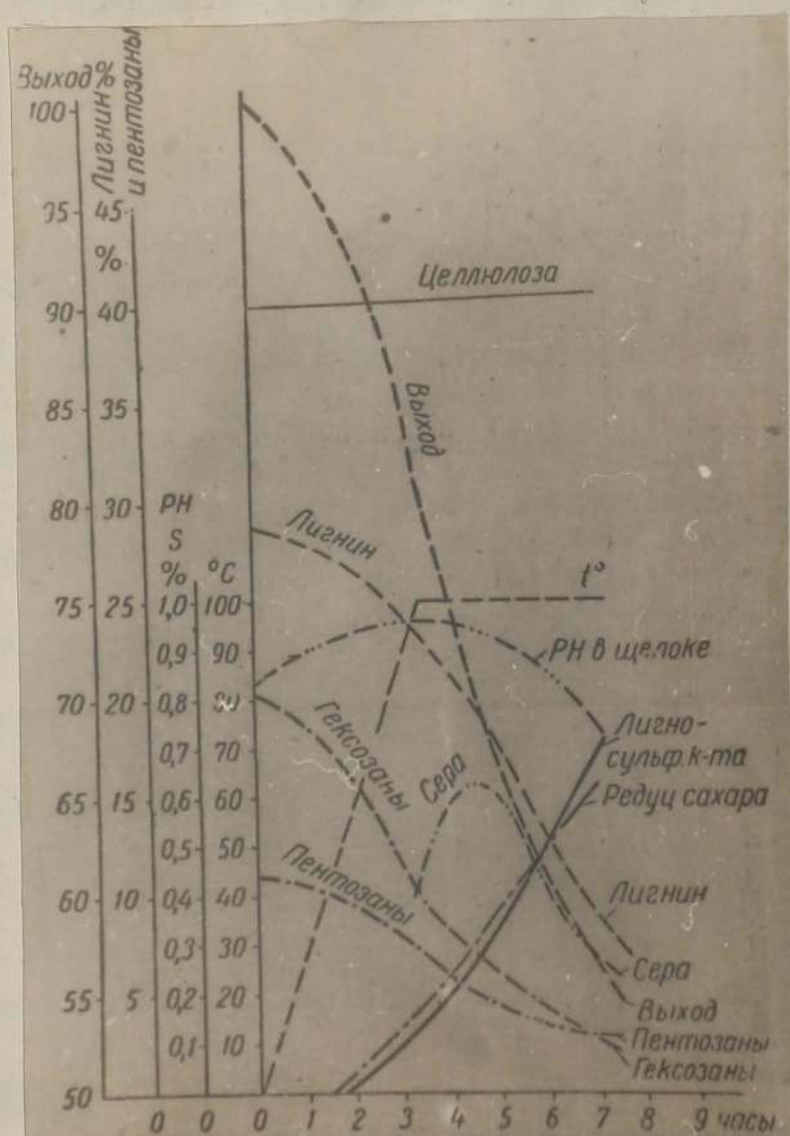


Рис. 4. Изменения в древесине и щелоке при варке с 15,0% водным раствором сернистого ангидрида. Взят из работы Элиашберга.

Кривая изменения содержания серы в древесине имеет такой же характер, как и в предыдущих варках, что по мнению Элиашберга, указывает на общность в течении этих процессов.

Однако, максимум этой кривой значительно ниже, чем при варках с кислотой, содержащей основание.

Это указывает на меньшую степень сульфонирования лигнина. По Хегглюнду, началу растворения лигнина соответствует степень сульфонирования его, равная соотношению: 1 атом атомов серы на 40 атомов атомов углерода.

В опыте Элиашберга, при указанной степени сульфонирования, в растворе находилось уже около 60% от первоначального количества лигнина.

На основании этого Элиашберг делает вывод, что значительное сульфонирование лигнина не является обязательным условием для его растворения, как это считает Хегглюнд. В подтверждение своего вывода Элиашберг приводит такие факты.

Проводя варки при низких температурах, ему удалось установить, что до 20% лигнина переходит в раствор в несulfонированном виде. В этих же условиях он провел полную делигнификацию древесины, получив в растворе весьма мало сульфонированный

лигнин, содержащий ² больше, чем ¹ ^{атом} один серы на 50 атомов углерода лигнина.

Н.И. Никитин ³⁴⁾ показал, что при обработке древесной муки дуба кипящей водой в течение 1000 часов в раствор переходит вместе с углеводами до 70% содержащегося в древесине лигнина.

П.Н. Одинцов ³⁶⁾ проводил экстрагирование лигнина из еловой древесины горячей водой. При последовательной обработке древесины при 50° Ц, 100° Ц, 120° Ц ему удалось перевести в раствор 5,8% лигнина.

В другой работе П.Н. Одинцов ³⁷⁾ изучал растворимость лигнина хлопковой шелухи в воде. Оказалось, что значительная часть лигнина хлопковой шелухи переходит в водный раствор.

Элиашберг отвергает гидролитический характер растворения лигносульфоновой кислоты, основываясь на том факте, что природный лигнин не поддается гидролитическому расщеплению, а также на ряде других данных.

Так например, Кульгрэн ³³⁾ показал, что сульфированный лигнин растворяется в метиловом спирте и горячей воде, т.е. без гидролитического воздействия.

Неправильность утверждения Хегглунда о гидро-

литическом характере растворения лигнина подтверждает возможность делигнификации древесины сульфитной кислотой при комнатной температуре. При этом получается холоцеллюлоза, т.е. продукт, содержащий легко гидролизуемые полисахариды.

Гидролизующие действия варочной кислоты, по мнению Элиашберга, обусловлены не твердой лигносульфоновой кислотой, нейтрализованной при нормальных условиях варки избытком основания, а H^+ ионами свободной сернистой кислоты и направлены на гидролиз полисахаридов.

Хегглюнд³⁶⁾ считает, что лигнин переходит в раствор в виде низкомолекулярных лигносульфоновых кислот, что также противоречит экспериментальным данным.

В первых стадиях варки в раствор переходят высокомолекулярные лигносульфоновые кислоты с низким содержанием в них серы, а в дальнейшем — лигносульфоновые кислоты с меньшим молекулярным весом и большим содержанием серы³⁴⁾.

Так как сульфогруппы повышают гидрофильность органических соединений, в том числе и лигнина, а в раствор раньше переходит менее сульфонируемые высокомолекулярные лигносульфоновые кислоты, то, делает вывод Элиашберг, растворимость лигнина при

сульфитной варке не является функцией степени сульфирования лигнина, а обуславливается его физической доступностью.

Особое внимание Элиашберг обратил на многочисленные окислительные процессы, особенно сильно развивающиеся в конце сульфитной варки.

В результате этих процессов происходит образование альдоновых кислот, муравьиной и угольной кислот из сахаров, образование цимола из скипидара, ванилина из лигнина и т.д.

Хегглунд, как указывалось выше, считал, что окисление происходит за счет бисульфита или сернистой кислоты, обладающей специфическими окислительными свойствами.

На основании ряда опытов, Элиашберг доказывает, что это утверждение Хегглунда является совершенно неправильным.

Прежде всего, альдегидбисульфитное соединение, через которое происходит, по Хегглунду, окисление моносахаридов не может образоваться, так как альдегидиды или кетонная формы сахаров существуют только в щелочной среде.

Ссылаясь на Адлера³⁸⁾, Элиашберг полагает, что альдегидбисульфитные соединения образуются в

результате присоединения бисульфита не к сахарам, а к продуктам их окисления.

Неверность схемы Хегглюнда следует и из того, отмечает Элиашберг ³⁸⁾, что образующийся при окислении сахаров тиосульфат является более окисленным продуктом, чем сернистая кислота, и поэтому может быть лишь продуктом окисления, а не восстановления сернистой кислоты, как это следует из схемы Хегглюнда.

Элиашберг считает установленным, что окисляющим агентом при сульфитной варке является не бисульфит, а сами сахара.

К такому выводу об окисляющем действии пентозанов при сульфитной варке пришел еще в 1923 г. профессор Жеребов ³⁹⁾.

Проводя сульфитную варку чистой глюкозы, Элиашберг ³³⁾ нашел, что около 50% ее оказалось разрушенной, а весь сернистый ангидрид, находившийся в варочной кислоте в виде бисульфита и 30% растворенного сернистого ангидрида были обнаружены в виде серной кислоты и сульфата.

В полученном при данных условиях щелоке почти отсутствовала сера, которая могла явиться единственным продуктом восстановления сернистой кислоты и не были обнаружены в заметном количест-

ве тиосульфат, полиитионаты и органическая прочно-связанная сера.

Нагревание одной варочной жидкости в условиях сульфитной варки, по данным Элиашберга, не ведет практически к изменению ее состава.

Отсюда, делает вывод Элиашберг, окисление сернистого ангидрида и глюкозы происходит за счет кислорода самого сахара.

Элиашберг предполагает, что здесь может иметь место окислительно-восстановительная реакция по типу "внутреннего Каницдарро". Продуктами восстановления глюкозы при этом, полагает Элиашберг³³⁾, являются гуминовые вещества.

Продуктом глубокого восстановления сахаров он, вопреки Хеггунду, считает метиловый спирт.

Элиашберг утверждает, что отщепление метоксигрупп от лигнина в условиях варки не может иметь место, так как известно, что расщепление жирно-ароматических простых эфиров удается осуществить лишь нагреванием их до 130-140° Ц с концентрированными галоидо-водородными кислотами.

Окисление скипидара в цимол также неверно объясняется действием бисульфита, так как при варке одного скипидара в отсутствии щелчи, произведе-

денной Элиашбергом, никакого цимола не образуется.

При варке холоцеллюлозы развивались те же окислительные процессы, что и при варке глюкозы, в то время, как при варке очищенной хлопковой целлюлозы кислота почти не изменяла своего состава. Это подтверждает мнение, что окислительные процессы обусловлены разрушением гемицеллюлоз.

Элиашберг и Ципкина ³⁴⁾ обратили внимание на такие факты, что окислительные процессы развиваются лишь в конечных стадиях сульфитной варки, ^{что при варке,} глюкозы, келдана, холоцеллюлозы образуется значительно больше $SO_4^{''}$, чем при сульфитной варке древесины при тех же условиях.

Они сделали предположение, что лигнин тормозит окислительные процессы при сульфитной варке.

Свое предположение указанные авторы проверили рядом опытов.

Они провели в аналогичных условиях две варки: одна обычная варка щепы, другая варка щепы, в которой было добавлено 10% (от веса щепы) глюкозы. В обоих случаях образовалось одинаковое количество гипса, несравненно меньшее, чем при варке одной глюкозы. Весь добавленный сахар оказался разрушенным, не вызвав при этом дополнительного окисления.

бисульфита.

Это, по мнению авторов, объясняется затормаживающим действием лигнина.

В другой серии опытов Элиашберг и Ципкина добавляли к варочной кислоте различные количества отработанного сульфитного щелока и окисляли полученные растворы элементарным кислородом.

Оказалось, что добавление сульфитного щелока к варочной кислоте резко задерживает в ней процесс окисления сернистой кислоты.

Добавление щелоков от более ранних стадий варки ведет к более сильному торможению окислительных процессов, чем добавление отработанных щелоков.

Затормаживающее (ингибирующее) действие лигнина по отношению к окислительным процессам Элиашберг и Ципкина объясняют по аналогии с известным свойством фенолов затормаживать многие процессы автоокисления.

Ингибирующая способность фенолов объясняется образованием соединений между ингибитором и окисляющимся веществом и возрастает с увеличением числа гидроксильных групп в цикле.

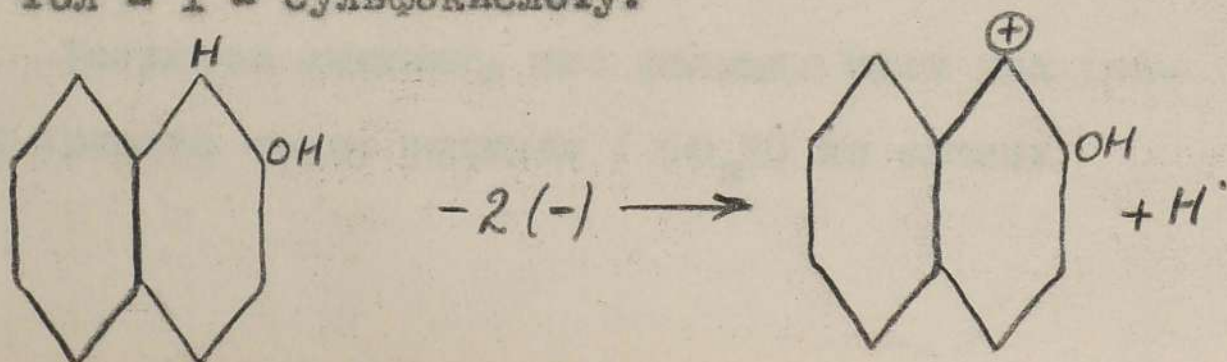
Отсюда логично предположить, что и лигнин,

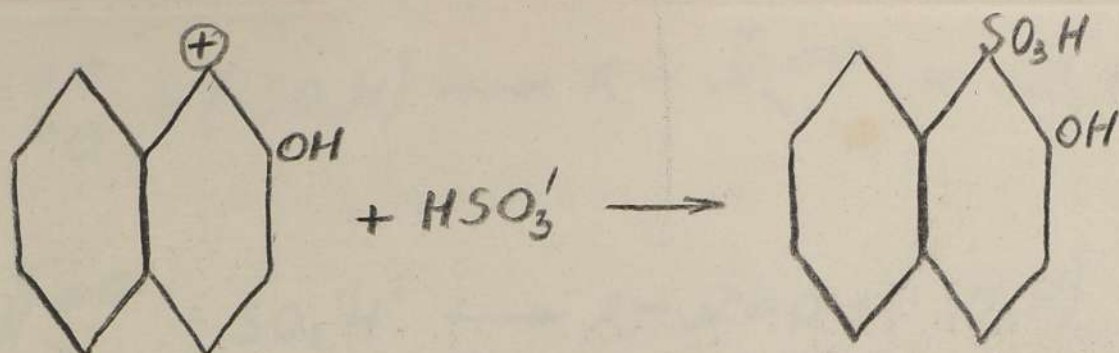
имеющий фенольный характер, является ингибитором окислительных процессов, причем ингибирование лигнина связано с образованием химического соединения с ним окисляющегося вещества, в данном случае сернистой кислоты.

Свои выводы Элиашберг и Ципкина базируют на работах С.В. Богданова ⁴⁰⁾, исследовавшего ингибирующее действие нафтолов на процесс окисления сульфитов.

Богданов установил, что в результате ингибирования фенолы образуют сульфоновые кислоты, причем образованию сульфоновой кислоты предшествует окисление фенола. Например, механизм сульфирования бета-нафтола при окислении сульфита натрия солями меди и перекисью марганца объясняется С.В. Богдановым следующим образом.

От углерода в первом положении в молекуле бета-нафтола при действии окислителя отходит дублет электронов и образуется положительный ион бета-нафтола и ион водорода. Ион бета-нафтола соединяется с сульфит-ионом, образуя 2 нафтол - 1 - сульфокислоту:





Для присоединения сульфит-иона к ароматическому ядру, как установил Богданов, очень важно наличие в ядре гидроксильной группы, которая рыхлит связи в ядре и облегчает введение сульфогруппы в смежное с гидроксилом положение.

Значит, если исходить из формулы лигнина, предложенной Фрейденбергом (стр. 19), сульфонирование лигнина по такой схеме происходить не может, так как указанные положения в ядрах заняты. Наоборот, формула лигнина Шорыгиной (стр. 30) позволяет предположить такую схему сульфонирования.

Богданов показал, что сульфонирование бисульфитом возможно в присутствии действующих как окислители органических веществ, которые сами при этом восстанавливаются.

Например, при совместной обработке бисульфитом нитросоединений и нафтола происходит сульфонирование нафтола с одновременным восстановлением нитросоединений в нитрозосоединение.

Богданов считает, что реакция идет как цепной процесс через радикал (SO_3H) по схеме:



Свободный радикал (SO_3H) принимает от нитросоединения атом кислорода с лишним электроном, причем образуется ион нитрозосоединения. Последний отнимает от иона бисульфита электрон и переходит в молекулу нитрозосоединения. Бисульфитный ион образует радикал (SO_3H), который продолжает цепь. Присутствующий в сфере реакции нафталин связывает радикал (SO_3H), образуя сульфокислоту, что лишает систему начальных реакционных центров и затормаживает реакцию окисления бисульфита.

С уменьшением количества несulfонированного ароматического окиссоединения его ингибирующее действие уменьшается и при достижении определенного предела прекращается вовсе.

Быстро начинает развиваться окисление бисульфита.

По аналогии с приведенной схемой, полагает Элиашберг, sulfонирование лигнина происходит в результате затормаживания процесса окисления сернистой кислоты в бисульфита.

Элиашберг и Ципкина считают, что ингибирующее действие лигнина на процесс окисления сернистой кислоты и бисульфита заключается в присоединении лигнином радикала (SO_3H) варочной кислоты, через который протекает цепная реакция окисления иона HSO_3^+ в SO_4^{++} . При этом реакция окисления прерывается и содержание сульфата в щелоче не увеличивается.

В конце варки лигнин насыщается сульфогруппами, теряет свое ингибирующее свойство и в щелоче начинают развиваться окислительные процессы.

Дальнейшее сульфонирование лигнина идет по другой схеме.

Сульфонированию лигнина должно предшествовать его окисление, что подтверждается, по мнению указанных исследователей, тем фактом, что из всех искусственно выделенных из древесины лигнинов поддается сульфонированию и растворению только периодатный, т.е. окисленный лигнин.

Весь процесс сульфитной варки Элиашберг и Ципкина кратко представляют следующим образом.

Под действием варочной кислоты происходит гидролиз гемицеллюлоз и одновременно распад сахаров с образованием продуктов, обладающих

окислительными свойствами и обуславливающих различные окислительные процессы во время варки.

Присутствующий в древесине легко окисляющийся компонент-лигнин-окисляется, чем задерживает на протяжении большей части варки окисление других органических веществ. Окисленный лигнин получает способность присоединять радикал (SO_3H) , что прерывает цепную реакцию окисления HSO_3^+ в SO_4^{2-} . В результате лигнин сульфонируется. Вступление сульфогрупп в лигнин повышает его гидрофильность.

Чем выше степень сульфонирования лигнина, тем выше его растворимость.

Но так как низкомолекулярные лигносульфовые кислоты, несмотря на их более высокую степень сульфонирования, переходят в раствор позже высокомолекулярных, это подтверждает их связь с высокомолекулярными углеводами, о чем уже было сказано выше.

Растворение лигнина начинается в межклеточном веществе, где сосредоточено основное количество лигнина древесины. В результате сульфонирования лигнина сначала происходит его набухание, а затем пептизация, сопровождающаяся образованием

коллоидного раствора высокомолекулярных лигносульфонowych кислот. Лигносульфонowe кислоты обладают пептизирующими свойствами и в свою очередь ускоряют процесс растворения лигнина.

При известной степени сульфирования, когда уже почти весь лигнин межклеточного вещества перешел в раствор, лигнин теряет способность присоединять радикал (SO_3H) и начинает развиваться процесс окисления HSO_3^+ в SO_4^{++} .

Так как лигнин в этой стадии уже значительно окислен, он не задерживает развитие процессов окисления органических веществ.

Приведенная схема растворения лигнина согласуется с представлениями Берлина^{3,41)} о химической структуре древесины, приведенной выше.

По Берлину^{3,41)}, лигнин межклеточного вещества более высокомолекулярен и не связан с полисахаридами древесины, в то время, как низкомолекулярный лигнин первичной и вторичной стенки клетки связан с неориентированной частью целлюлозы и гемицеллюлозами.

Подобно Элиашбергу, Н.А. Розенбергер⁴⁶⁾ рассматривает процесс делигнификации древесины, как поверхностно-гетерогенный, при котором реакция

начинается на внешней поверхности отдельных цепочек и на поверхности внутренних полостей древесины, куда проникла пропитывающая жидкость. Процесс делигнификации (по его мнению) в масштабе одной цепочки продвигается постепенно от ее периферийных частей к центру, а в масштабе клетки - протекает, главным образом, в периферийных слоях ее стенок, продвигаясь, по мере их растворения, в более глуболежащие слои.

III. ПРЕДГИДРОЛИЗ ПЕРЕД СУЛЬФИТНОЙ ВАРКОЙ

Под предгидролизом обычно понимается процесс гидролиза растительного сырья перед получением из него целлюлозы ⁴³⁾ или глюкозы.

Предгидролиз должен вестись таким образом, чтобы перевести в раствор возможно большее количество гемицеллюлоз, не затронув при этом целлюлозы.

Термин "гемицеллюлозы" впервые применен в 1891 г. ⁴⁴⁾. Под этим названием подразумевали группу углеводов древесины, нерастворимых или мало растворимых в воде, но растворимых в раз-

бавленных щелочах и легко гидролизуемых кислотами.

В настоящее время Н.И. Никитин ⁴⁵⁾ включает в понятие гемицеллюлоз пентозаны, гексозаны, а также урановые кислоты, т.е. полисахариды с карбоксильными группами.

Характерным свойством большинства гемицеллюлоз является легкость их гидролиза по сравнению с целлюлозой. Однако, известно, что некоторая часть пентозанов и гексозанов трудно гидролизуется, что, как полагает Н.И. Никитин ⁴⁵⁾, зависит от коллоидного и химического состояния гемицеллюлоз в растительной ткани и от того, как они залегают в клеточной стенке.

Впервые мысль о предварительном выделении путем гидролиза и использовании гемицеллюлоз с одновременным получением из гидролизованного остатка целлюлозы или бумаги, как указывает Н.А. Розенбергер ⁴²⁾, была высказана, повидимому, еще в 1894 г.

Однако, наибольшее развитие работы по предгидролизу получили лишь в последние два десятилетия, а реальное осуществление в промышленности, по литературным данным, предгидролиз нашел только в предвоенные годы.

У нас, в Советском Союзе, работы по предгидролизу начаты еще в 1928 году Л.П. Жеребовым⁴⁶⁾ и в дальнейшем успешно развиваются В.И. Шарковым, П.Н. Одинцовым⁴⁷⁾, Н.А. Розенбергером⁴²⁾ и целым рядом других ученых.

Толчком в развитии предгидролиза послужило быстрое развертывание промышленности искусственного волокна, требовавшее расширения сырьевой базы,

в то время как в Западной Европе ощущался недостаток еловой древесины для производства сульфитной целлюлозы, единственно пригодной для переработки на искусственное волокно. У нас не было недостатка в этом виде сырья.

Развитию предгидролиза способствовали также усиленные поиски путей получения глюкозы из древесины.

Работы по предгидролизу показали, что предгидролиз растительного сырья и последующая сульфатная варка дают возможность получать высокосортную целлюлозу, пригодную для химической переработки из сосны, лиственных пород, соломы, тростника, картофельной ботвы и т.п.

Это объясняется тем, что при предгидролизе удаляются вещества, мешающие химической переработке

целлюлозы, главным образом, пентозаны, повышенным содержанием которых отличается сульфатная целлюлоза от сульфитной.

Расширяя сырьевые ресурсы целлюлозной промышленности, предгидролиз вместе с тем повышает коэффициент использования древесины, так как улучшает использование гemicеллюлозных сахаров.

Полученные при предгидролизе гидролизаты более однородны и легче перерабатываются на дрожжи, спирт, фурфурол или другие продукты, чем сульфитные щелока.

В настоящее время предложено очень много режимов предгидролиза перед сульфатной варкой, некоторые из которых осуществлены в промышленном масштабе.

Полный список литературы по этому вопросу имеется в работе Н.А. Розенбергера ⁴²⁾ "О гидролизе еловой древесины перед сульфатной варкой".

В качестве примеров промышленного применения предгидролиза перед сульфатной варкой за границей можно указать на завод искусственной шерсти фирмы "Фрикс" в Виттенберге ^{42, 43)}, получавший целлюлозу из соломы.

Предгидролиз осуществлялся 0,5% раствором

серной кислоты при температуре 130° Ц. Гидролизат перерабатывался на дрожжи.

В 1944 г. была закончена постройка комбината в Кюстрине ⁴²⁾, на котором на целлюлозу сульфатным методом должна была перерабатываться сосновая древесина.

В качестве гидролизующего агента при предгидролизе, как указывает Смирнов ⁴⁸⁾, большинство исследователей предлагает разбавленную серную кислоту, но имеются также предложения использовать для этой цели соляную кислоту, обработку горячей водой, пропарку.

В настоящее время большая часть вырабатываемой в мире целлюлозы получается по сульфитному способу.

Поэтому очень важным является вопрос проведения предгидролиза перед сульфитной варкой.

Разработка этого вопроса долгое время не давала положительных результатов и большинство ученых ⁴²⁾ считало, что предгидролиз для сульфитной варки противопоказан, так как во время предгидролиза древесина испытывает изменения, тормозящие процесс делигнификации древесины сульфитным методом.

Уже давно найдено, что изолированные из древесины действием различных реагентов лигнины, труднее поддаются растворению в растворах бисульфитов, чем лигнин, заключенный в древесине.

Хегглюнд ^{49,50)}, изучая сульфонирование лигнина ели, нашел, что солянокислотный лигнин не растворяется совсем или растворяется с трудом в кислых сульфитах в условиях сульфитной варки. При этом оказалось, что чем осторожнее изолирован лигнин, чем меньше время воздействия на древесину соляной кислоты, тем больше растворимость лигнина в сульфитной кислоте.

Целлюлоза и гемицеллюлоза, по мнению Хегглюнда, не влияют на скорость растворения лигнина.

Фрейденберг ⁵¹⁾ обрабатывал древесину 5% раствором едкого натра при комнатной температуре, а другой образец древесины после такой же обработки дополнительно кипятил в течение 4-х часов с 1% раствором серной кислоты. Полученные образцы вместе с образцом исходной древесины были подвергнуты сульфитной варке, в результате которой оказалось, что уже действие щелочи замедляет растворение лигнина, дополнительное же кипячение с разбавленной кислотой еще в большей степени затрудняет процесс делигнификации древесины при сульфитной варке.

Фрейденберг объясняет это тем, что свободно лежащие, по его представлениям, молекулярные цепи лигнина, под действием кислот или щелочей реагируют друг с другом по месту образования двойных связей, конденсируясь или полимеризуясь.

Возникшие таким образом высокомолекулярные соединения труднее реагируют с сернистой кислотой и требуют вступления большего числа сульфогрупп для перехода в раствор.

Гибберт и Стевенс⁵²⁾ отмечают, что лигнины, экстрагированные из древесины органическими растворителями в присутствии кислых катализаторов, также не поддаются растворению в растворах кислых сульфитов, что показывает глубокие изменения в их структуре, которые они претерпели при изолировании из древесины.

Мысль о проведении предварительного гидролиза древесины перед сульфитной варкой впервые возникла у А. Буевского⁵³⁾, который опубликовал в 1940 г. наиболее полное исследование в этом направлении.

А. Буевский и Подгорных проводили предгидролиз еловой древесины в относительно мягких условиях нагреванием опилок в колбе с обратным

холодильником при 100° Ц с 2,5% раствором серной кислоты в течение 3-х часов. При этом растворилось 16,42% древесины, а в гидролизате было обнаружено 14,88% сахаров от веса древесины.

Остаток после предгидролиза был подвергнут параллельно с исходной древесиной сульфитной варке с кислотой, содержащей 4,8% (всего) сернистого ангидрида, 1,0% окиси кальция при конечной температуре варки 145° Ц. В то время, как при варке древесины получилась нормальная целлюлоза, содержащая 1,42% лигнина, при варке древесины, подвергнутой предварительной обработке, в остатке было найдено еще 15,5% лигнина, а в раствор перешло всего 56,5% первоначального лигнина древесины.

При этом Буевской и Подгорных наблюдали, что при варке древесины лигнин переходит в раствор в первый период в значительных количествах и только после достижения 140° начинается быстрое его растворение. В отличие от этого, лигнин предгидролизованного образца растворяется в течение всего времени варки равномерно.

Удлинение времени варки с 11 до 14 часов не привело к дальнейшей делигнификации остатка.

Интересно, что расходование сернистого ангидрида в опытах Буевского и Подгорных соответствовало количеству растворявшегося лигнина.

Из этого они делают вывод, что часть лигнина непросульфоновалась, вследствие каких-то нарушений в структуре, прошедших в процессе гидролиза.

Буевской и Подгорных проводили также обработку древесины при температуре 125° Ц сернистой кислотой с последующей варкой в обычной сульфитной кислоте.

В результате предварительной обработки в раствор перешло 7,18% лигнина, а при последующей варке растворилось всего 2,5% лигнина от веса древесины.

Ими же были проведена сульфитная варка солянокислотного лигнина и лигнина, выделенного 72% серной кислотой. За 11-ти часовую варку перешло в раствор только 2,35% первого лигнина и, значительно больше, хотя и мало по абсолютной величине, второго.

Все это подтверждает вывод, что в результате кислотного гидролиза природа лигнина сильно изменяется, в результате чего он теряет, по мнению Буевского и Подгорных, способность сульфонироваться и переходить в раствор в условиях сульфитной варки.

К таким же выводам пришли и ряд других исследователей, пытавшихся провести сульфитную варку предгидролизованной древесины.

Корей и Маас ⁵⁴⁾ наблюдали, что подвергнутая кислотной обработке древесина с трудом поддается сульфитной варке.

В 1942 г. появилась работа Лауча ⁵⁵⁾, в которой он показал, что еловая древесина после кислотного предгидролиза не поддается сульфитной варке, в то время как сульфитная варка буковой и сосновой древесины идет нормально, если предгидролиз вести при $\text{pH} = 1 - 1,6$ и температуре $100-120^{\circ} \text{C}$ с минеральными кислотами, за исключением сернистой кислоты.

В дальнейшем работы Лауча, Джейма, Лауэра показали возможность предгидролиза сернистой кислотой с последующей ступенчатой сульфитной варкой ⁵⁶⁾.

У нас, в Советском Союзе, под руководством А. Буевского проведена большая работа, показавшая пути проведения предгидролиза древесины сернистой кислотой в сочетании с последующей сульфитной варкой.

Миллер ⁵⁷⁾, изучавший действие "перегретой" воды на древесину, показал, что если варить различную древесину с водой при температуре $130-170^{\circ} \text{C}$

значительная часть гемицеллюлоз при этом растворяется. Из полученного остатка можно часть лигнина извлекать спиртом, часть - щелочью.

Оставшийся лигнин нерастворим при сульфитной варке.

Если же варку вести по щелочному способу, получается нормальная целлюлоза.

Это показывает, что даже в условиях водной обработки при высокой температуре лигнин претерпевает глубокие изменения, которые Миллер объясняет следующим образом.

Отщепляющиеся при действии перегретой воды уксусная и муравьиная кислоты вызывают гидролитическое расщепление эфирного мостика в лигнине. Часть лигнина, имеющая строение в виде открытой цепи ($-C-O-C-$ связь) переходит в более мелкие частицы, растворимые в спирте.

Часть лигнина, образованная посредством циклических промежуточных членов (кроме $C-O-C$, также и $-C-C-$ связь) сохраняет величину своей молекулы и образует только свободные гидроксилы, в результате чего становится растворимой в щелочи. Но часть этого лигнина может конденсироваться, что приводит к образованию нерастворимого лигнина.

Миллер считает, что сначала лигнин переходит

в раствор в виде лигниноуглеводных соединений, но в дальнейшем, появление в растворе кислот вызывает расщепление лигнино-углеводных связей в растительной ткани.

Подводя итог сказанному, можно сделать вывод, что предгидролиз перед сульфитной варкой еловой древесины пока еще не осуществлен, в то время как ведение предгидролиза в строго определенных пределах лиственной древесины делает возможным последующую сульфитную варку.

Это явление можно легко объяснить с точки зрения современных воззрений на лигнин, по которым лигнин хвойной древесины, построенный, в основном, из остатков гваяцила более реакционноспособен и склонен к конденсации, чем менее высокомолекулярный лиственный лигнин, включающий значительное количество химически менее активных остатков сирингила.

Однако, из литературных данных известно, что удастся осуществить сульфитную варку и еловой древесины, предварительно обработанную раствором сернистой кислоты, при условии, если эта обработка велась при определенном температурном режиме.

В современной литературе до сих пор нет еще более или менее полного теоретического толкования изменений лигнина, происходящих при воздействии

на древесину различных химических реагентов и ведущих к торможению его растворимости в кислых растворах бисульфита.

Большинство склонно думать, что это вызывается конденсацией или полимеризацией лигнина.

Новые взгляды Элиашберга на химизм сульфитной варки, заставляют по другому подходить к этому вопросу.

Если принять его точку зрения на процесс сульфонирования лигнина, то затруднение варки предгидролизованной древесины объясняется отсутствием гemicеллюлозных сахаров. Это, по Элиашбергу, исключает окисление, а стало быть, и сульфонирование лигнина.

Так как сульфонирование Элиашберг не считает необходимым для растворения лигнина, а лишь способствующим этому процессу, то лигнин все же растворяется, но крайне медленно.

Ясно, что в рассматриваемом процессе имеется сложная цепь взаимосвязанных и взаимно обуславливающих явлений, зависящих от многих, действующих одновременно, факторов.

Выяснению роли одного из них - присутствия сахаров, в свете новой теории Элиашберга, и была посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В целях изучения способности елового лигнина растворяться при сульфитной варке в зависимости от жесткости предварительного воздействия на него и выяснения роли сахаров при этом процессе, была проведена серия опытов.

Для исследования применялась древесина 90-летней ели, определенного состава, содержащая 54,75% целлюлозы Кюршнера, 29,45% лигнина Кенига, 9,06% пентозанов (по Толленсу), 0,35% золы и 2,32% веществ, растворимых в спиртобензольной смеси. Ель взята из Елгавского лесничества в 1946 г. Часть опытов проводилась с приготовлением из этой еловой древесины медноаммиачным лигнином и биолигнином.

Указанные лигнины были взяты исходя из того, что многие исследователи считают их менее измененными и более близкими по химической природе к природному лигнину, заключенному в древесине.

Подготовка древесины для исследования

Древесина с помощью пилы была превращена в опилки. Еловые опилки в количестве около 1-го килограмма в виде средней пробы, взятой обычным способом из общего количества имеющихся опилок (около

16 килограмм), были тщательно просеяны через сито, имеющее 225 отверстий на 1 см², для получения более или менее однородного по размерам образца, или, вернее, для удаления слишком крупных частичек.

Полученные таким образом опилки экстрагировались спиртом в течение 10 часов для удаления смолы, жиров и других экстрактивных веществ.

Экстрагированные опилки в течение двух суток подсушивались на открытом воздухе, а затем были помещены в банку с притертой пробкой для хранения. В опилках определена влажность.

Приготовление медноаммиачного лигнина.

Медноаммиачный лигнин готовился попеременной обработкой еловой древесины, при кипячении, в однопроцентным раствором серной кислоты и медноаммиачным раствором⁵⁹⁾

При этом способе растворяются не только целлюлоза, но и некоторая часть лигнина, поэтому выход лигнина получается несколько заниженный.

Измельченные и экстрагированные спирто-бензольной смесью опилки настаивались на холоду в течение суток с 5% раствором едкого натра, при модуле 1 : 50. Затем щелочь сливалась и остаток еще дважды обрабатывался таким же образом свежей щелочью.

Полученный остаток отфильтровывался, промывался

водой, слабой уксусной кислотой и затем снова водой.

Для удаления пентозанов и других гемицеллюлоз, его кипятили с однопроцентным раствором серной кислоты.

После этого полученный продукт взбалтывался на болталке с медноаммиачным раствором.

Медноаммиачный раствор готовился следующим образом.

20 грамм свежессажденного гидрата окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворялись при нормальной температуре в 750 мл 25% NH_4OH .

К раствору прибавлялось 50 грамм приготовленных описанным выше способом опилок и смесь взбалтывалась в течение 12 часов.

После взбалтывания остаток в бутылке декантировался водой и к нему добавлялся слабый раствор уксусной кислоты до кислой реакции. Затем остаток фильтровался и промывался водой на фильтре.

Промытый осадок кипятился с однопроцентным раствором серной кислоты в течение 3-4-х часов.

Процедура кипячения с однопроцентным раствором серной кислоты и обработка медноаммиачным раствором повторялась 4 раза.

Полученный медноаммиачный лигнин содержал 89,87% лигнина Кенига, 13,66% метоксильных групп, 6,9% пен-

тозанов, 0,166% золь.

Подготовка биолигниня

Биолигнин был получен в лаборатории с помощью грибка *Coniophora-Cerebella*.

Питательная среда для грибка готовилась из солодового экстракта, содержащего сахар и другие необходимые для его развития вещества, в частности, ионы калия, магния и т.д. В субстрат было добавлено некоторое количество CaH_2PO_4 .

Субстрат с помощью желатины был превращен в желеобразное состояние, куда в стерильных условиях перенесен мицелий *Coniophora Cerebella*.

Культивирование грибка проводилось в термостате при температуре 25°C в течение двух недель.

К этому времени почти вся питательная среда оказывается использованной и в колбу насыпались кубики из еловой древесины, размером $10 \times 10 \times 10$ мм.

Количество кубиков составляло около $2/3$ объема колбы. Закрытая колба помещалась в термостат, в котором поддерживалась температура 30°C .

Периодически кубики обрызгивались небольшим количеством воды.

Древесина разрушалась грибком в течение двух месяцев. После этого кубики очищались от грибницы,

отбирались хорошо разрушившиеся и после измельчения просеивались через сито, имеющее 900 отверстий на 1 см². Полученный сырой "биолигнин" экстрагировался эфиром, спиртом и водой. В готовом продукте определена влажность, содержание лигнина по Кенигу, содержание метоксидов.

Часть "биолигнина" дополнительно обрабатывалась 4% раствором бикарбоната натрия, при модуле 1 : 20 в течение 20 часов. После этого остаток экстрагировался 4% раствором едкого натра при модуле 1 : 20 в течение также 20 часов. Остаток промывался водой.

После такой обработки содержание лигнина Кенига в биолигнине составляло 93,30%.

Именно этот продукт, обработанный щелочью, в литературе принято называть биолигнином.

Приготовление варочной кислоты.

Для получения сравнимых результатов с данными различных исследователей, в частности, Элиашберга, был принят часто применяемый для опытных варок состав кислоты: содержание всего сернистого ангидрида - около 5%, содержание основания - окиси кальция - 1%.

Рассчитанное количество извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ засыпалось в 3-х литровую бутылку, заполненную дистиллированной водой.

Через полученную суспензию пропускался равномер-

ный ток сернистого газа из баллона.

Время от времени концентрация получаемой кислоты проверялась титрованием раствором иода (методику смотри далее).

При достижении заданной концентрации, насыщение раствора сернистым газом прекращено.

Окончательный анализ сернистой кислоты показал ее состав: содержание всего сернистого ангидрида - 4,86%, окиси кальция - 1,10%.

Выбор режимов предгидролиза и сульфитной варки.

Режим предгидролиза был выбран на основании работ П.Н. Одинцова⁵⁸⁾, а также данных Жауча⁵⁵⁾ с таким расчетом, чтобы при наиболее мягких условиях удалить большее количество гемицеллюлозных сахаров из древесины. В качестве катализатора использована серная кислота. Были выбраны условия:

Для 1-го предгидролиза -

Концентрация серной кислоты - 0,5%, температура 120° Ц, модуль 1 : 10 (на 1 весовую часть опилок - 10 весовых частей кислоты), время предгидролиза - 40 минут.

Для II-го предгидролиза -

Концентрация серной кислоты - 2,0%, температура 120° Ц, модуль 1 : 10, время - 40 минут.

Для III-го предгидролиза -

Концентрация серной кислоты - 0,5%, температура 110° Ц, модуль - 1 : 10, время 40 минут.

Для выбора режима сульфитной варки было проведено три опытных варки. Во всех варках на одну весовую часть древесины бралось 10-ти кратное количество варочной кислоты, указанного выше состава. Первая варка проведена по температурному графику: под'ем температуры до 145° - 20 минут, варка при 145° Ц - 4,5 часа.

Была получена сильно переваренная бурая масса, не обнаруживающая присутствия лигнина.

Вторая варка проведена по графику: под'ем температуры до 130° Ц - 20 минут, варка при 130° - 3,5 часа.

Получена непроваренная, жесткая масса.

Третья варка проведена по графику: под'ем температуры до 135° Ц - 20 минут, варка при 135° Ц - 4 часа.

Получена нормальная жесткая целлюлоза.

Этот температурный режим был выбран для всех последующих варок. Температурный график варок изображен на рисунке 5.

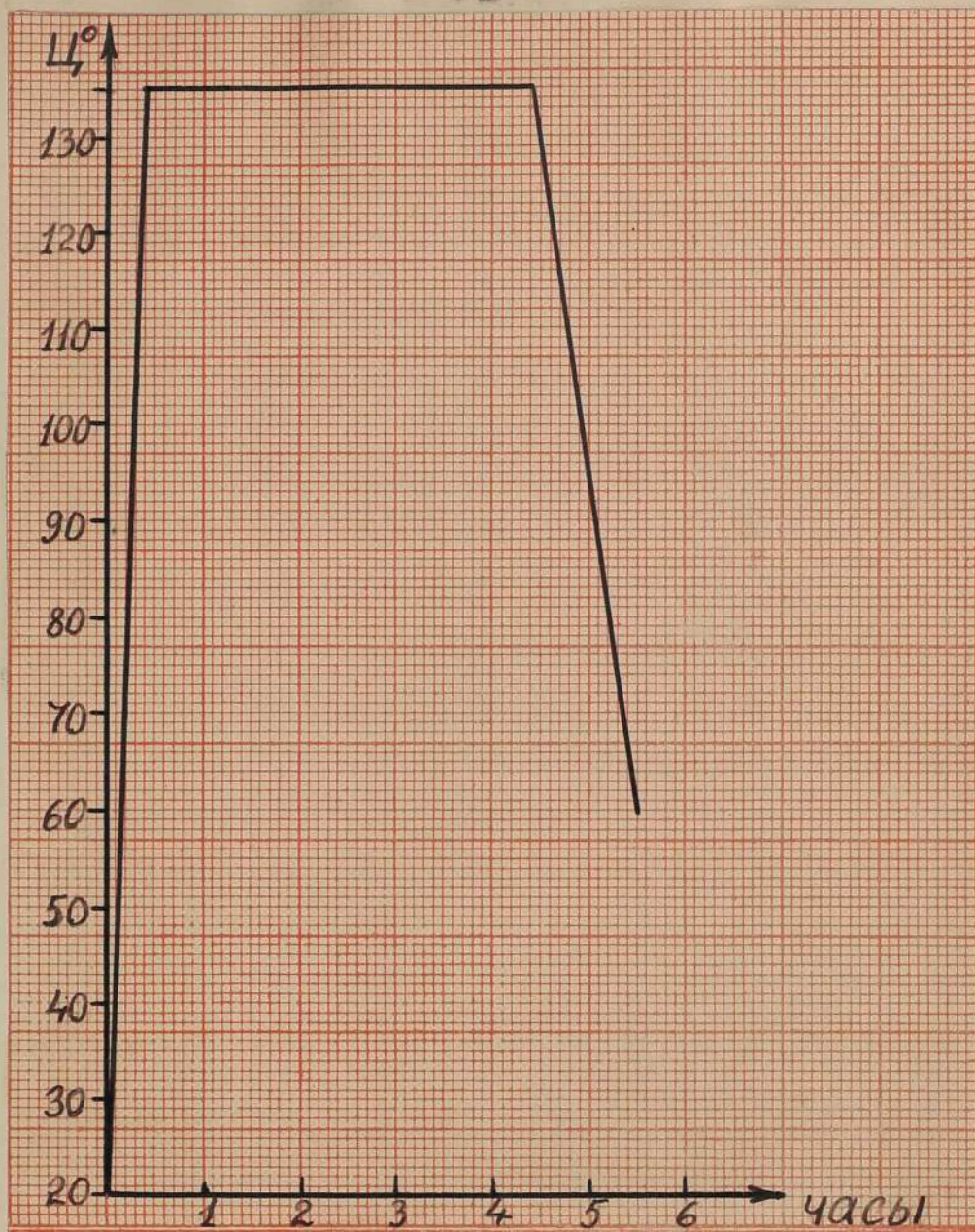


Рис. 5. Температурный график варки.

Предгидролиз перед сульфитной варкой.

Предгидролиз проводился в стальном автоклаве с электрообогревом, изображенном на рис. 6.

Внутренний диаметр автоклава - 20 см, высота - 25 см. Емкость автоклава - 314 см³.

Навески еловых опилок помещались в фарфоровые стаканчики и заливались соответствующим количеством серной кислоты нужной концентрации.



Рис. 6. Автоклав, в котором проводился предгидролиз.

Стаканчики помещались в автоклав, куда приливалось некоторое количество раствора поваренной соли.

Молярная концентрация раствора поваренной соли была эквивалентна концентрации серной кислоты, чем достигалось равное парциальное давление паров над жидкостью в фарфоровом стакане и во всем автоклаве и исключалась тем самым возможность изменения концентрации серной кислоты за счет разбавления или испарения воды.

Одновременно в автоклав помещалось два стакана, чем достигалась идентичность условий предгидролиза в параллельных опытах.

После включения обогрева под'ем температуры продолжался 30 минут. Затем автоклав выдерживался при постоянной, выбранной по режиму температуре, установленное время, выключался обогрев и автоклав остывал в течение одного часа. Остывший автоклав открывался, полученные образцы брались для исследования.

Содержимое стаканов фильтровалось через обычные бумажные фильтры. Остаток на фильтре тщательно промывался дистиллированной водой до исчезновения реакции в промывных водах на серную кислоту.

В фильтрате определялось содержание Р.В. по Бертрану.

Остаток после предгидролиза подсушивался на открытом воздухе в течение двух суток, затем взвешивался и помещался в сылянку с притертой пробкой, в которой сохранялся для дальнейших исследований.

Одновременно определялась его влажность, что позволяло рассчитать выход остатка от взятой древесины и количество растворившейся древесины.

В остатке после предгидролиза определено также содержание лигнина по Кенигу.

Результаты предгидролиза сведены в таблицу 1.

Все данные пересчитаны на вес абсолютно сухой обессмоленной древесины.

Таблица 1.

	№№ предгидролиза					
	I		II		III	
	№№ опыта	№№ опыта	№№ опыта	№№ опыта	№№ опыта	№№ опыта
	1	2	1	2	1	2
Концентрация сер- ной кислоты в %	0,5	0,5	2,0	2,0	0,5	0,5
Модуль	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10
Температура в ° Ц	120	120	120	120	110	110
Время в минутах	40	40	40	40	40	40
Выход остатка в % от древесины..	80,4	81,2	75,7	76,2	91,3	92,2
Растворилось в % от древесины	19,6	18,8	24,3	23,8	8,7	7,8
Содержание Р.В. в гидролизате в % от древесины	17,45	16,25	21,39	21,53	4,28	3,90
Содержание лигни- на в остатке в % от веса остатка..	36,10	36,68	38,73	39,85	31,45	31,20
Лигнин в остатке в % от взятой древесины	30,04	30,32	31,16	31,34	28,20	28,85

Как и следовало ожидать, повышение жесткости предгидролиза вызвало увеличение количества растворенных веществ и Р.В. в гидрализате. Особенно сильное влияние оказывает температура.

(Редуцирующие вещества определены в пересчете на глюкозу).

При аналогичных условиях студенткой Якушевой А. был проведен предгидролиз осиновой древесины, результаты которого помещены в таблице 2.

Таблица 2.

	№ предгидролиза					
	I		II		III	
	№ опыта		№ опыта		№ опыта	
	1	2	1	2	1	2
Концентрация серной кислоты в %	0,5	0,5	2,0	2,0	0,5	0,5
Модуль	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10
Температура в °C	120	120	120	120	110	110
Время в минутах..	40	40	40	40	40	40
Выход остатка в % от древесины..	78,0		69,1		87,0	89,8
Растворилось в % от древесины	22,0	20,2	30,9	31,6	13,0	9,0
Содержание Р.В. в гидролизате в % от древесины	17,60	16,8	23,3	23,5	3,86	3,77
Содержание лигнина в остатке в % от веса остатка	28,87	28,07	29,51	29,55	25,9	26,89
Лигнин в остатке в % от взятой древесины	23,70	23,40	22,57	22,85	23,06	24,10

Предгидролиз древесины осины, содержащей большее количество гемицеллюлоз, чем еловая древесина, привел в первых двух случаях к большему количеству растворившихся веществ и Р.В. в растворе по сравнению с еловой

древесиной, но предгидролиз в более мягких условиях при 110° и с 0,5% серной кислотой дал, примерно, одинаковый выход Р.В., хотя количество растворенных веществ и в этом случае больше у осиновой древесины.

Разность между количеством растворившихся веществ и количеством редуцирующих веществ в гидролизате у еловой древесины составляет 3-4%, а у осиновой - 7-9%.

Эта разность включает растворимые углеводы: метиловый спирт, уксусную кислоту и т.д., а также небольшую часть разложившихся при гидролизе сахаров⁶⁰⁾.

Сульфитная варка.

Остатки еловых опилок после предгидролиза подвергались сульфитной варке в запаянных стеклянных ампулах, установленных в автоклав с помощью специального штативчика.

Автоклав, в котором производилась сульфитная варка, изображен на рис. 7.

Автоклав имеет внутреннюю высоту 260 мм, внутренний диаметр 68 мм, объем 874 см^3 .

Ампулы выполнены из стеклянных трубок с внутренним диаметром 13 мм, наружным - 16 мм; высота ампул - 250 мм. Емкость ампул 32 см^3 .

Автоклав обогревается с помощью электрического

муфеля.

На снимке, рядом с автоклавом, слева виден штатив с вставленными в него двумя заполненными опилками и запаянными ампулами.

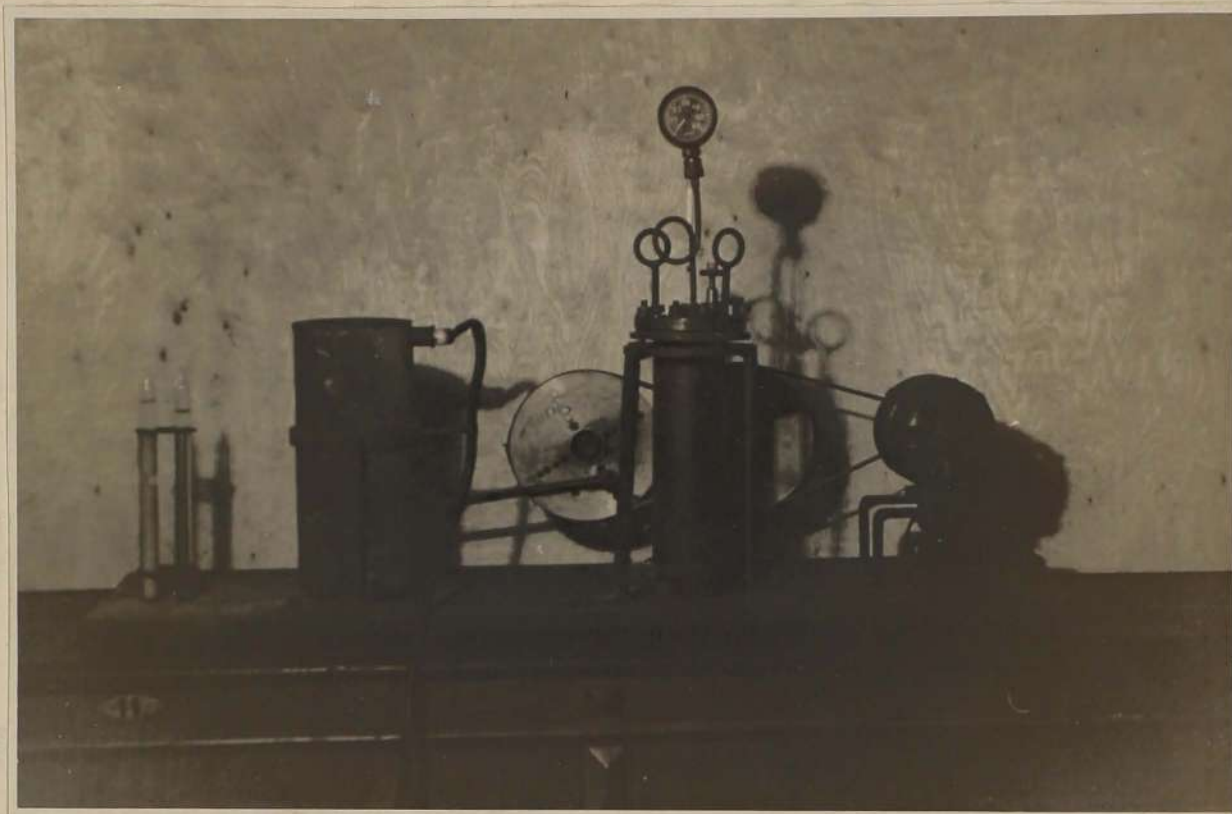


Рис. 7. Автоклав, в котором проводилась сульфитная варка.

Вес взятого для варки образца определялся взвешиванием ампул до и после их заполнения.

Чтобы исключить участие кислорода воздуха, заключенного в опилках, в окислительных процессах, происходящих при варке, воздух из насыпанных в ампулу опилок вытеснялся с помощью углекислого газа.

Для этого в заполненные опилками ампулы вставлялась тонкая стеклянная трубка, доходящая до дна ампулы и через нее в течение 6 минут пропускался равномерный ток углекислого газа из баллона.

Между баллоном со сжатой углекислотой и ампулой была установлена промывалка, что позволяло по скорости прохождения через воду пузырьков контролировать количество углекислого газа, поступающего в ампулу.

Ток газа был отрегулирован таким образом, что за 6 минут через слой опилок проходил объем газа, равный десятикратному размеру объема ампулы,

Заполнение ампул варочной кислотой производилось через ту же трубку, через которую вводился углекислый газ. Количество варочной кислоты бралось в 10 раз больше навески опилок.

На рисунке 8 показан момент вытеснения воздуха углекислым газом.

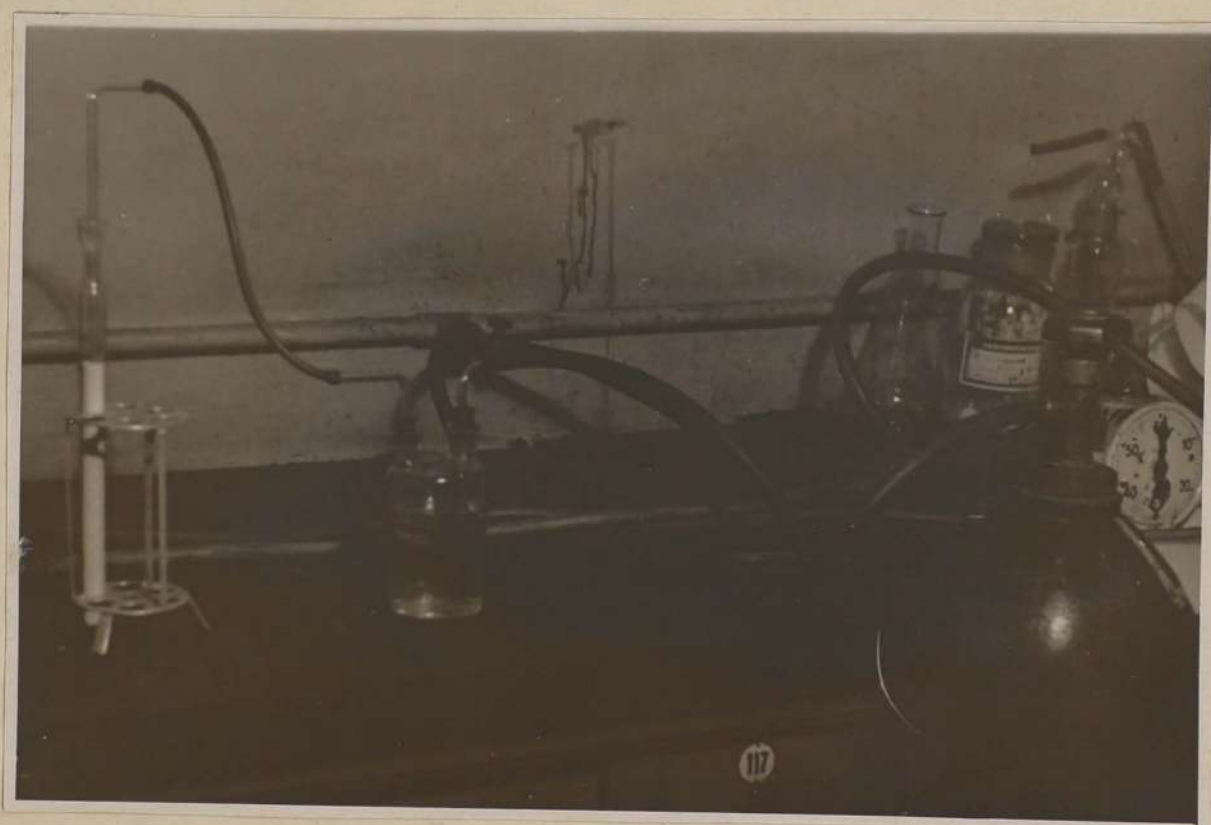


Рис. 8. Вытеснение воздуха из опилок углекислым газом.

Перед окончанием заполнения ампулы кислотой, из нее вынималась трубка, с которой прилипшие к ней опилки смывались остатком кислоты в ампулу.

После этого ампула запаивалась и была готова к варке.

Одновременно в автоклав помещалось 6 ампул, что обеспечивало совершенно одинаковый температурный режим для всех образцов.

В автоклав было прилито некоторое количество воды, равное около 1/3 об'ема автоклава.

Наблюдение за варкой велось по термометру и манометру.

Для сравнения прежде всего была проведена варка еловых опилок.

Полученные данные помещены в таблице 3.

Таблица 3.

	Испытания		
	1	2	3
Температура в ° Ц	135	135	135
Время варки при максимальной температуре в часах	4	4	4
Состав варочной кислоты:			
всего SO ₂ %	4,86	4,86	4,86
CaO %	1,10	1,10	1,10
Цвет щелока	Светло-желтый прозрач.	Светло-желтый прозрач.	Светло-желтый прозрач.

	№№ О П Ы Т О В		
	1	2	3
Внешний вид целлюлозы	Белая	Белая	Белая
Выход целлюлозы в % от древесины	50,8	51,1	52,0
Содержание лигнина в целлюлозе в %	4,9	5,2	5,8
Содержание лигнина в целлюлозе в % от ис- ходной древесины	2,7	2,8	3,1
Растворилось лигнина в % от древесины	26,7	26,6	26,3
Растворилось лигнина в % от его количества в исходной древесине..	90,6	90,2	89,2

По окончании варки автоклав вынимался из муфеля, охлаждался в течение часа и открывался.

В результате варки еловых опилок в ампулах оказалась желтоватая масса, цвет щелока - светложелтый.

Ампулы вскрывались и их содержимое фильтровалось через бумажный фильтр. Масса на фильтрате тщательно промывалась водой, в результате чего получилась совершенно белая, чистая целлюлоза.

Для определения выхода она высушивалась в сушильном шкафу при 105° Ц, до постоянного веса.

В высушенной целлюлозе определялся лигнин по Кенигу. Содержание лигнина в среднем составило 5,3% от веса целлюлозы.

Далее варке был подвергнут остаток после первого предгидролиза еловых опилок, в результате которого из древесины удалено около 17% моносахаридов от веса древесины.

При этой варке две ампулы содержали опилки, заполненные обычной варочной кислотой, в две другие была добавлена глюкоза в количестве, равном весу удаленных из древесины при предгидролизе сахаров. После варки остатки обрабатывались также, как и в первом случае.

Результаты второй варки показаны в таблице 4.

Таблица 4.

	№ опыта			
	1	2	3	4
Температура в ° Ц ...	135	135	135	135
Время варки при макс. темп. ° в часах	4	4	4	4
Состав варочной кислоты:				
всего SO ₂ % ...	4,86	4,86	4,86	4,86
CaO % ...	1,1	1,1	1,1	1,1
Добавлено глюкозы ...	-	-	16,85%	16,85%
			от веса опилок	от веса опилок
Внешний вид шелока..	Светло-желтый	Светло-желтый	Желтый буроватый	Желтый буроватый

	ЛЮБ О П Ы Т А			
	1	2	3	4
Внешний вид целлюлозы	Светло-желтая	Светло-желтая	Серовато-желт.	Серовато-желтая
			В мас-се кру-пники гипса	В массе крупинки гипса
Выход целлюлозы в % от остатка	78,5	78,2	80,0	78,7
Выход целлюлозы в % от древесины	65,9	65,7	66,9	65,8
Содержание лигнина в целлюлозе в %	22,4	22,2	23,2	22,3
Содержание лигнина в целлюлозе в % от исходной древесины ...	14,8	14,6	15,2	14,7
Растворилось в % лигнина от древесины	14,6	14,8	14,1	14,7
Растворилось лигнина в % от его количества в исходной древесине	49,5	50,2	48,1	50,1

Всего при этой варке растворилось лишь около половины лигнина, заключенного в древесине.

Добавление глюкозы не вызвало повышения растворимости лигнина.

В ампулах, куда была добавлена глюкоза, образовалось заметное количество гипса.

Цвет щелока и полученной массы в этих ампулах темнее, чем в тех, в которых не была добавлена глюкоза.

В последних, в свою очередь, цвет массы несколько темнее массы, полученной при варке необработанных опилок

Похожую картину дала и третья варка, где варке были подвергнуты опилки после второго предгидролиза.

Данные по этой варке помещены в таблице 5.

Таблица 5.

	№ опыта			
	1	2	3	4
Температура в ° Ц ..	135	135	135	135
Время варки в часах.	4	4	4	4
Состав варочной кислоты:				
всего SO_2 в %.	4,86	4,86	4,86	4,86
CaO в %.	1,10	1,10	1,10	1,10
Добавлено глюкозы..				
Внешний вид щелока.	Желтый	Желтый	Желто-коричн.	Желто-коричн.
Внешний вид целлюлозы	Желтов. Светлая	Желто-ватая светл.	Желтая, крупинки гипса	Желтая крупинк гипса
Выход целлюлозы в % от остатка и....	92,72	93,06	94,11	92,93
Выход целлюлозы в % от древесины....	74,9	75,2	76,8	74,6
Содержание лигнина в целлюлозе в % ::	31,71	32,38	33,29	32,82
Содержание лигнина в целлюлозе в % от исходной древесины	25,62	26,30	27,11	26,43
Растворилось лигнина в % от древесины	3,84	3,16	2,35	3,03
Раствор. лигнина в % от его кол-ва в исх. древесине	13,03	10,7	7,9	10,2

В этой варке сульфитной обработке были подвергнуты еловые опилки, предварительно гидролизованные при более жестком режиме, чем во второй варке. Концентрация серной кислоты здесь составляла 2,0% , вместо 0,5% при первом предгидролизе.

Как видно из таблицы, при этом из древесины удалено около 21,5% редуцирующих веществ в пересчете на глюкозу, т.е. почти все гемицеллюлозы переведены в раствор.

Растворение лигнина в третьей варке шло еще хуже, чем во второй варке. Это позволяет сделать вывод, что чем жестче режим предгидролиза, тем труднее идет делигнификация предгидролизованной древесины при сульфитной варке.

В ампулах, куда была добавлена глюкоза, растворение лигнина было такое же, как и без добавления глюкозы, но цвет щелока здесь, как и во второй варке, был темнее и выпало некоторое количество гипса.

Так как очень жесткий режим, очевидно, вызвал слишком сильные изменения в лигнине, тормозящие сульфитную варку, был проведен более мягкий предгидролиз, с 0,5% серной кислотой, при температуре 110° Ц, т.е. при условиях, при которых Лаучу удавалось последующая сульфитная варка буковой древесины. Снижение температуры предгидролиза на 10° привело к резкому замедлению гидролиза гемицеллюлоз. В раствор перешло всего около 4% редуцирующих веществ.

Данные варки после этого предгидролиза помещены в таблице 6.

Таблица 6.

	№ опыта	
	1	2
Температура в ° Ц	135	135
Время варки в часах	4	4
Состав варочной кислоты:		
всего SO ₂ в %%	4,86	4,86
СаО в %%	1,1	1,1
Внешний вид шелока	Желтый	Желтый
Внешний вид целлюлозы	Белая, слегка желтоватая	Белая, слегка желтоватая
Выход целлюлозы в % от остатка	62,2	63,3
Выход целлюлозы в % от древесины	57,4	58,5
Содержание лигнина в целлюлозе в %	8,02	8,98
Содержание лигнина в целлюлозе в % от исходной древесины	4,59	5,01
Растворимость лигнина в %% от древесины	24,87	24,45
Растворилось лигнина в %% от его количества в исходной древесине	84,4	83,1

Из этой таблицы видно, что делигнификация древесины, взятой после третьего предгидролиза, шла значительно лучше, чем в предыдущих двух варках, но нес-

колько хуже, чем при варке обычной еловой древесины.

В раствор перешло около 24,5% заключенного в древесине лигнина, в то время как при варке древесины, не подвергнутой предварительному гидролизу в сульфитной кислоте, растворилось около 26,5% лигнина, т.е. на 2% больше.

Проведенные варки позволяют думать, что существенным тормазом для делигнификации являются химические изменения, происшедшие в лигнине при воздействии на него раствора серной кислоты в различных условиях.

Для подтверждения этого мнения были проведены варки выделенных из древесины при относительно мягких условиях елового биолигнина и медноаммиачного лигнина.

Заполнение ампул производилось таким же образом, как при варке опилок, но количество варочной кислоты для равности условий бралось в 3 раза большее, исходя из того, что в древесине содержится лишь около 1/3 лигнина. Варка проводилась также в атмосфере углекислого газа.

Сульфитная варка производилась как с сырым биолигнином, так и с биолигнином, обработанным щелочью.

Каждый образец варился в 4 ампулах, в две из которых добавлялась глюкоза. Количество глюкозы рассчитывалось, исходя из соотношения лигнина и гемицеллюлоз в еловой древесине и бралось равным количеству гемицеллю-

доз, соответствующих взятому количеству лигнина.

Данные по варкам лигнинов помещены в таблицах 7, 8, 9.

В таблице 7 показаны результаты варки не обработанного биолигнина, в таблице 8 - биолигнина, обработанного щелочью и в 9 таблице - результаты варки медноаммиачного лигнина.

Таблица 7

	№ опыта			
	1	2	3	4
Температура варки в градусах Цельсия....	135	135	135	135
Время варки в часах.	4	4	4	4
Состав варочной кислоты:				
всего SO_2 %	4,86	4,86	4,86	4,86
CaO %	1,10	1,10	1,10	1,10
Добавленом глюкозы..	—	—	35% от веса "биолигнина"	
Внешний вид щелока..	Желтый	Желтый	Светло-коричн.	Светло-коричнев
Внешний вид остатка..	Бурый	Бурый	Бурый Светлые крист. гипса	Светлые кристалл гипса. Бурый
Выход остатка в % от взятого "биолигн."	39,1	43,1	47,5	46,2
Содержание лигнина в остатке в %% от веса остатка	49,8	58,4	49,7	49,6
Содержание лигнина в остатке в % от исходного "биолигнина"	18,5	23,1	23,6	22,9
Растворилось лигнина в % от начальн. кол-ва	67,1	59,2	57,4	58,6

Таблица 8.

	О П Ы Т А			
	1	2	3	4
Температура варки ° Ц	135	135	135	135
Время варки в часах	4	4	4	4
Состав варочной кислоты	всего	O ₂ %	4,86	4,86
Добавлено глюкозы...			65% от веса биолигнина.	65% от веса биолигнина.
Внешний вид щелока..	Желто-бурый	Темно-желтый	Желто-коричн.	Желто-к-коричн.
Внешний вид остатка	Коричн.	Коричн.	Темно-коричн. крист. гипса	Темно-коричн. крист. гипса
Выход остатка в % от взятого биолигнина	86,2	84,8	87,2	86,9
Содержание лигнина в остатке в % от веса остатка	89,4	90,8	88,8	89,1
Содержание лигнина в остатке в %% от исходного биолигнина...	77,1	76,0	78,1	76,9
Растворилось лигнина в % от первоначального количества	16,2	17,2	15,2	16,4

Таблица 9.

	О П Ы Т А			
	1	2	3	4
Температура варки в ° Ц	135	135	135	135
Время варки в часах ...	4	4	4	4
Состав варочной кислоты:				
всего SO ₂ %	4,86	4,86	4,86	4,86
CaO%	1,10	1,10	1,10	1,10
Добавлено глюкозы			60% от веса медно- ам. лиг- нина	60% от веса медно- ам. лиг- нина.
Внешний вид шелока	Бесцвет- ный проз- рачный	Бесцвет- ный проз- рачный	Светло- желтый	Жел- тый
Выход остатка в % от взятого биолигнина	76,4	76,0	77,2	78,0
Содержание лигнина в % от остатка	93,0	94,1	93,8	93,3
Содержание лигнина в ос- татке в % от исходного биолигнина	71,2	71,8	71,0	71,5
Растворилось лигнина в % от первоначального коли- чества	18,7	18,0	18,8	18,3

Сравнивая результаты варки сырого "биолигнина" (таблица 7) с варками его после обработки щелочью (таблица 8), видим, что в варочной кислоте растворяется всего около половины лигнина Кенига, заключенного в сыром "биолигнине", а дополнительная обработка его щелочью ведет к дальнейшему резкому снижению его растворимости

в варочной кислоте.

При варке этого биолигнина растворилось в среднем 16,7% лигнина.

Это говорит о том, что даже биолигнин, вопреки мнению многих исследователей, является в значительной степени измененным лигнином.

Добавление глюкозы не оказало влияния на растворимость лигнина, но вызвало некоторое потемнение щелока и выпадение небольшого количества гипса.

Варка медноаммиачного лигнина (таблица 9) показала также его неспособность растворяться в условиях сульфитной варки.

В раствор при варке перешло только около 18,5% лигнина Кенига, заключенного в выделенном медноаммиачным способом из древесины продукте, в то время как лигнин, заключенный в древесине, в тех же условиях растворялся на 90%.

Глюкоза и в этом случае не оказала влияния на растворимость лигнина.

Растворимости медноаммиачного лигнина и биолигнина при сульфитной варке оказались по существу равными.

Полученные данные о растворимости лигнина при сульфитной варке в зависимости от предварительного воздействия на него сведены в таблицу 10.

В эту же таблицу внесены сведения по растворимости лигнина осины в тех же условиях, полученные студенткой Якушевой.

(Приведенные цифры являются средними из полученных данных).

Таблица 10.

	Условия предварительной обработки	Растворимость лигнина при сульфитной варке в %	
		Ель	Осина
Необработанная древесина	-	90,4	91,8
Древесина после 1-го гидролиза	0,5% серная к-та, М 1:10, темп. 120° Ц, время 40 минут.	49,8	74,2
Древесина после 2-го гидролиза	2,0% серная к-та, М 1:10, темп. 120° Ц, время 40 минут.	11,8	37,9
Древесина после 3-го гидролиза	0,5% серная к-та, М 1:10, темп. 110° Ц, время 40 минут.	83,7	86,3
Сырой "биолигнин"	-	63,3	-
Биолигнин	-	16,7	
Медноаммиачный лигнин М	-	18,4	

Таблица наглядно показывает, что увеличение жесткости предварительного гидролиза, т.е. увеличение концентрации серной кислоты и особенно повышение температуры ведет к сильному снижению растворимости лигнина при сульфитной варке.

Однако, растворимость лигнина после третьего предгидролиза была значительной, и в результате варки была получена жесткая целлюлоза.

Это говорит о принципиальной возможности ведения предгидролиза еловой древесины перед сульфитной варкой, но для этого необходимо найти оптимальный режим предгидролиза.

Варка необработанного „биолигнина“ показывает, что уже ферментативное воздействие на древесину грибка изменяет лигнин таким образом, что его растворимость в сульфитной кислоте падает на половину.

Дополнительная щелочная обработка этого лигнина привела к тому, что при сульфитной варке растворялось всего 16-17% биолигнина.

Медноаммиачный лигнин также лишь незначительно растворялся при сульфитной варке. В то время как лигнин еловой древесины при варке на 90% переходил в раствор, у медноаммиачного лигнина в тех же условиях растворялось всего 18% заключенного в нем лигнина Кенига.

Существует мнение, что медноаммиачный лигнин близок по химическому строению в биолигнину.

Это подтверждается в наших опытах одинаковой растворимостью при сульфитной варке.

Сравнивая результаты опытов с еловой древесиной с результатами аналогичных опытов с осиновой древеси-

ной, видим, что растворимость осинового лигнина во всех случаях больше.

Это легко можно об'яснить различием в составе елового и лиственного лигнина.

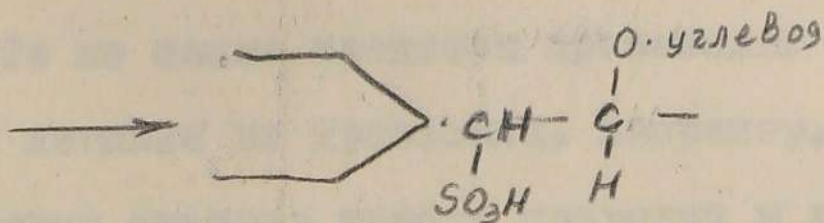
Как уже указывалось выше, лигнины хвойных пород состоят, в основном, из более реакционноспособных остатков гваяцила, имеющих в ядре ортоположение, активизированное гидроксильной группой, в то время как в лигнии лиственных пород, наряду с остатками гваяцила, входят менее реакционноспособные соединения сиреневого ряда (до 50% от лигнина).

Отсюда существует мнение, что в лигнии хвойных пород, большая часть входящих в него ароматических кетонов и оксикетонов находится в форме нерастворимых в воде поликонденсатов, в то время как лигнин лиственных пород содержит большее количество низкомолекулярных соединений.

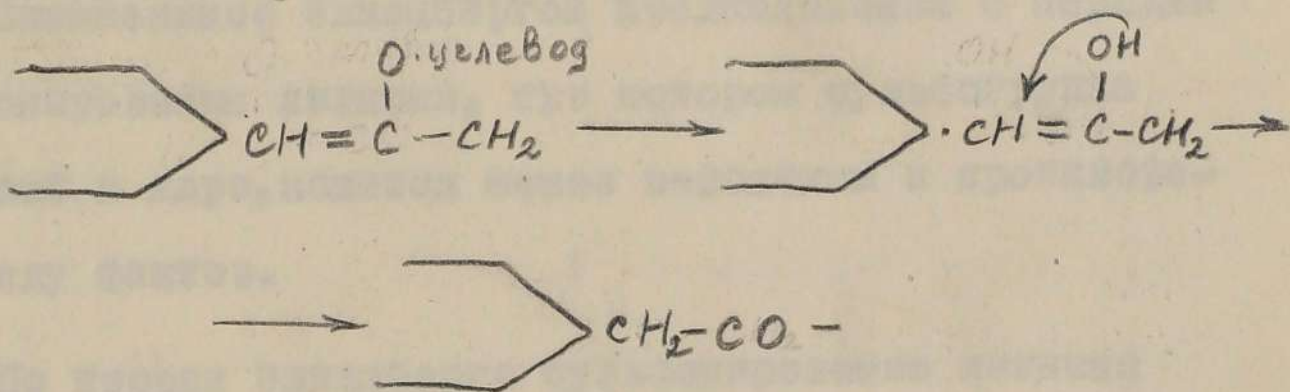
Это подтверждается большей растворимостью в воде и в концентрированных кислотах лигнина лиственной древесины по сравнению с хвойным.

В результате предварительного гидролиза и других воздействий на древесину происходит расщепление лигнинуглеводного комплекса и идет его дальнейшая поликонденсация.

Поликонденсация может идти различными путями.

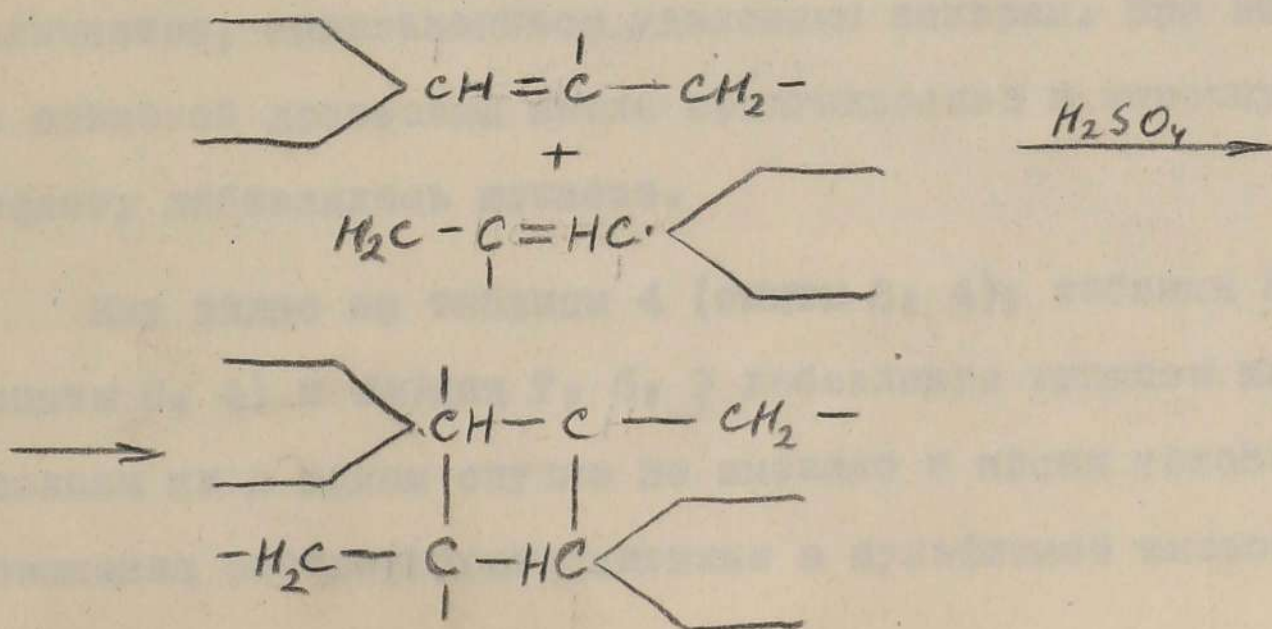


В случае предварительного гидролиза древесины под действием кислоты происходит отщепление углевода, за которым немедленно следует перегруппировка с образованием кетогруппы и исчезновением ненасыщенной связи в молекуле лигнина.



С исчезновением двойных связей лигнин теряет способность сульфонироваться, а следовательно, и растворяться в сульфитной кислоте.

При действии минеральных кислот может также идти полимеризация лигнина за счет двойных связей, ведущая к прекращению сульфонирования лигнина и снижению его растворимости.



Те же самые процессы происходят и при изолировании лигнина из древесины. Например, действие на древесину энзимов грибка приводит к расщеплению лигнинуглеводного комплекса, к исчезновению двойных связей, к потере лигнином способности сульфонироваться. То же, примерно, происходит и при получении медно-аммиачного лигнина.

Высказанное Элиашбергом предположение о порядке сульфонирования лигнина, при котором сульфогруппа вступает в ядро, кажется менее вероятным и противоречит ряду фактов.

По теории Элиашберга сульфонированию лигнина должно предшествовать его окисление, которое происходит, якобы, за счет сахаров. Отсюда удаление легкогидролизуемых полисахаридов при предгидролизе должно вести к понижению способности лигнина сульфонироваться и растворяться при сульфитной варке.

Поэтому к остаткам после предгидролиза еловой древесины в варочную кислоту добавлялась глюкоза в количестве, эквивалентном удаленным сахарам. При варке осиновой древесины после предгидролиза в варочную кислоту добавлялась ксилоза.

Как видно из таблицы 4 (опыты 3, 4), таблицы 5 (опыты 3, 4) и таблиц 7, 8, 9 добавление глюкозы или кселозы ни в одном случае не вызвало в наших условиях повышения растворимости лигнина в сульфитной кислоте.

В отличие от данных Элиашберга, добавление глюкозы в варочную жидкость при варке древесины и лигнинов в наших условиях вело к образованию повышенного количества гипса в щелоке, т.е. предгидролизованная древесина и выделенные лигнины не обнаружили заметного ингибирующего действия лигнина на окислительные процессы.

Нами была проведена также варка раствора глюкозы в варочной кислоте.

Концентрация раствора глюкозы составляла 10%, температура варки была 140° Ц, время варки 4 часа. Варка проводилась в фарфоровом стаканчике, покрытом часовым стеклом, помещенном в автоклав, в котором проводился предгидролиз.

В результате варки бесцветный до этого раствор получил темнобурю окраску. На дне стакана оказалось значительное количество черного осадка - гуминовых веществ и серых кристаллов гипса.

Осадок был отфильтрован, промыт водой. Промытый осадок был обработан соляной кислотой для удаления гипса и снова отфильтрован через стеклянный фильтр.

Анализ фильтрата позволил определить количество окислившейся сернистой кислоты, связанной в гипсе. В гипсе оказалось связанным около 47% растворенного в варочной кислоте СаО и около 11% S O₂. Количество ионов сульфата, находящееся в варочной жидкости,

не определялось, но и эти данные показывают наличие заметных окислительных процессов. Количество образовавшихся гуминовых веществ составило 4,8% от веса взятой глюкозы.

Проведенный в органической лаборатории факультета анализ гуминовых веществ не согласуется с мнением о том, что окисление сернистой кислоты в серную происходит за счет сахаров и что гуминовые вещества являются продуктом их восстановления.

По данным В.И. Шаркова ⁶¹⁾, гуминовые вещества, полученные при нагревании кислых растворов глюкозы, содержат: 62-68% С, 3,2-4,6% Н₂ и 27-33% О₂.

Полученные в наших условиях гумины содержали: 47,63% С, 1,02% Н₂ и 51,35% О₂, т.е. являются продуктами более окисленными.

Предположение Элиашберга, что сульфонирование лигнина происходит в ароматическом ядре, кажется мало вероятным.

Известно ⁶²⁾, что при кипячении лигносульфоновых кислот в растворе едкого натра получается 8,6% ванилина.

При этом, чем более сульфонирован лигнин, тем выше выход ванилина.

С другой стороны, ванилин из ароматических соединений, в ядре которых имеется сульфогруппа, в указанных

условиях получен быть не может.

При сплавлении ароматических сульфокислот со щелочью сульфогруппа замещается на гидроксил. Значит, следовало бы ожидать, что с повышением степени сульфонирования лигнина, выход ванилина из лигносульфоновых кислот должен был бы уменьшаться, что противоречит фактам.

В заключение следует отметить, что недостаток времени не позволил провести более или менее всестороннего и глубокого изучения процесса сульфонирования лигнина, но полученные результаты уже позволяют сделать определенные выводы, дающие ответ на поставленные перед работой задачи.

ВЫВОДЫ

На основании проведенной работы, можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением жесткости предварительного гидролиза древесины, снижается растворимость заключенного в ней лигнина при сульфитной варке.

2. Удаление углеводов из древесины ведет всегда за собой глубокое изменение лигнина, какими бы способами они ни были удалены.

3. Биолигнин является также сильно измененным лигнином.

4. Добавление сахаров при сульфитной варке предгидролизованной древесины и выделенных лигнинов не повышает растворимости лигнина.

5. Растворимость лигнина осевой древесины при равных условиях предварительной обработки, при сульфитной варке выше, чем у елового лигнина.

6. По нашим представлениям сульфонирование лигнина заключается в присоединении сернистой кислоты по месту двойных связей.

Предварительное воздействие на лигнин ведет к удалению этих связей, к прекращению сульфонирования лигнина.

7. Сульфонирование лигнина тормозят процессы поликонденсации, происходящие при действии на лигнин химических реагентов.

8. Возможность сульфонирования лигнина в ароматическое ядро мало вероятно, так как противоречит повышению выхода ванилина из лигносульфоновых кислот с повышением степени сульфонирования.

М Е Т О Д И К А

Определение влажности 63)

Навеску древесины или лигнина около 2-х грамм помещал в предварительно высушенный до постоянного веса бюкс и высушивал в сушильном шкафу при 105° Ц до постоянного веса.

Содержание влаги рассчитывал по формуле:

$$X_{в} \% = \frac{(a - в) \cdot 100}{a} ,$$

где а - навеска древесины в граммах

в - вес высушенной древесины.

Пример:

а - 1,7370 грамм

в - 1,5373 грамма

$$X = \frac{(1,7370 - 1,5373) \cdot 100}{1,7370} = 11,49\%$$

Определение золы 63)

Навеску древесины или лигнина помещал в прокаленный до постоянного веса тигель.

Тигель, закрытый крышкой, постепенно нагревал на газовой горелке, понемногу увеличивая пламя.

После обугливания вещества, тигель с золою прокачивал до постоянного веса в муфельной печи.

Содержание золы рассчитывал по формуле:

$$X_z \% = \frac{c \cdot 100 \cdot 100}{a (100 - x_v)} =$$

где: c - вес золы

a - навеска вещества

x_v - влажность вещества.

Пример:

a - 2,0121 грамм;

c - 0,0189 грамм;

x_v - 11,49%;

$$X_z = \frac{0,0189 \cdot 100 \cdot 100}{2,0121 (100 - 11,49)} = 1,06\%$$

Определение редуцирующих веществ 63)

Гидролизат после предгидролиза помещал в мерную колбу на 500 мл; туда же присоединял промывные воды и разбавлял дистиллированной водой до метки.

Из мерной колбы брал пипеткой 20 мл полученного раствора и переносил в коническую колбу емкостью около 150 мл.

Туда же приливал 20 мл раствора, содержащего: 40 грамм медного купороса в одном литре воды и 20 мл раствора, содержащего 200 грамм сегнетовой соли и 150 грамм едкого кали в одном литре.

Полученный раствор кипятил ровно три минуты,

затем фильтровал через стеклянную фильтровальную воронку, в которую предварительно положил слой асбеста.

Осадок промывал горячей водой и затем растворял в 20 мл раствора сернокислой окиси железа.

Фильтр промывал холодной дистиллированной водой.

Полученный раствор титровал 0,1 и раствором перманганата до появления розового окрашивания.

1 мл 0,1н раствора перманганата соответствует 0,006357 грамм меди.

Умножая это число на число миллилитров перманганата, ушедшего на титрование (a), определял вес всей выделившейся меди и находил по таблице, какому количеству глюкозы это соответствует.

Выход Р.В. рассчитывался по формуле:

$$X_{\text{р.в.}} \% = \frac{a \cdot 20 \cdot 100 \cdot 100}{a (100 - x_{\text{в}}) \cdot 500} ,$$

где: a - содержание р.в. в пересчете на глюкозу в 20 мл в граммах;

a - навеска древесины, подвергшаяся предгидролизу;

$x_{\text{в}}$ - влажность древесины в процентах.

Пример:

a - 10,4914 грамм

$x_{\text{в}}$ - 11,49%

a - 0,0656 грамм

$$X_{p.v.} = \frac{0,0656 \cdot 20 \cdot 100 \cdot 100}{10,4914 \cdot (100 - 11,49)} = 17,7\%$$

в пересчете на глюкозу.

Определение лигнина по Кенигу ⁶³⁾

Высушенную при 105° Ц хорошо измельченную навеску материала в 1-2 грамма помещал в эрленмейеровскую колбу, содержащую 10-20 мл 7% серной кислоты, и оставлял стоять при комнатной температуре в течение 48 часов. После этого раствор разбавлял 10-ти кратным объемом воды и фильтровал через стеклянную фильтровальную воронку № 2. Осадок на фильтре промывал до исчезновения реакции на серную кислоту.

Промытый лигнин высушивал до постоянного веса при 105° Ц.

В остатке определялось содержание золы, вес которой вычитался из веса лигнина. Расчет содержания лигнина велся по формуле:

$$X_L\% = \frac{(k - e) \cdot 100}{a_c} ,$$

где: k - вес лигнина с золой,

e - вес золы;

a_c - абсолютно сухая навеска материала.

Пример: k - 0,0620 грамм;

e - 0,0030 грамм;

a_c - 0,9550 грамм.

$$X_{\text{л}} = \frac{(0,0620 - 0,0030) \cdot 100}{0,9550} = 5,86\%$$

Определение всего сернистого ангидрида в
варочной кислоте 64)

10 мл варочной кислоты пипеткой помещалось в мерную колбу на 100 мл и разбавлялось дистиллированной водой до метки.

Из полученного раствора) бралось 10 мл и помещалось в эрленмейеровскую колбу на 250 мл, куда перед этим было налито 100 мл дистиллированной воды.

Полученный раствор титровался 1,1 и раствором иода в присутствии 1-2 капель раствора крахмала до появления синего окрашивания.

Содержание всего сернистого ангидрида рассчитывалось по формуле:

$$\text{вс. } O_2\% = \frac{a \cdot 0,0032 \cdot 100}{E}$$

где: а - количество мл помещенного на титрование раствора иода;

Е - количество миллилитров варочного раствора, взятого для титрования.

Пример: а - 15,2 мл;

Е - 1 мл

$$\text{вс } O_2\% = \frac{15,2 \cdot 0,0032 \cdot 100}{1} = 4,86\%$$

Определение содержания окиси кальция в
варочной кислоте 64)

Полученный после определения всего сернистого ангидрида раствор обесцвечивался одной каплей тиосульфата и оттитровывался 0,1н раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до розового окрашивания.

Расчет содержания окиси кальция велся по формуле:

$$\text{CaO}\% = \frac{(2a - b) \cdot 0,0028 \cdot 100}{E} =$$

где а - количество мл 0,1 н раствора иода, пошедшего на титрование;

в - количество мл 0,1 н едкого натра, пошедшего на титрование;

Е - количество мл взятой варочной кислоты.

Пример: а - 15,2 мл

в - 26,5 мл

Е - 1 мл

$$\text{CaO}\% = \frac{(2 \cdot 15,2 - 26,5) \cdot 0,0028 \cdot 100}{1} = 1,09\%$$

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ПРЕДГИДРОЛИЗА

Как указывалось выше, проведение предгидролиза перед сульфатной варкой несет за собой огромные преимущества.

В результате предгидролиза удаляется значительная часть гемицеллюлоз, что ведет к получению сульфатной целлюлозы, пригодной для химической переработки.

В результате предгидролиза содержание альфа-целлюлозы в сульфатной целлюлозе из сосны повышается с 88% до 95%, а у березы, бука, соломы достигает 97%⁴³⁾.

При этом значительно повышается коэффициент использования древесины, так как в результате предгидролиза получают чистые, сравнительно однородные, гидролизаты, употребляемые для биохимической переработки или для получения кристаллической ксилозы и других ценных продуктов.

Например, без особенно сложной предварительной очистки гидролизатов, из них можно получать: фурфурол, кормовые и пищевые дрожжи, этиловый спирт, метилглюкозаль, эритроновую и глицериновую кислоты, эритрит, уроновые кислоты, глицерин, гликоль, пропиленгликоль и другие продукты.

Предварительный гидролиз дает возможность полу-

чать из однолетних растений, даже при одновременной загрузке в варочный котел сырья, сильно различающегося по химическому составу и по морфологическому строению, получать хорошую, пригодную для химической переработки сульфатную целлюлозу.

Все это значительно расширяет сырьевую базу целлюлозной промышленности.

Как уже указывалось, основная масса целлюлозы пока еще получается сульфитным способом. Поэтому понятно какой интерес вызывает возможность предгидролиза древесины перед сульфитной варкой.

Но введение этой операции тормозит процесс делигнификации древесины при получении целлюлозы этим способом.

Из немногих литературных данных известно, что для некоторых древесных пород, в частности, бука и сосны, возможно проведение предгидролиза в строго определенных условиях перед сульфитной варкой 56).

Наши опыты также показывают, что предгидролиз перед сульфитной варкой возможен и для еловой древесины, но для этого необходимо найти оптимальный режим, при котором наименее будет затронута химическая структура ^{лигнина} при наибольшем растворении гемицеллюлоз.

По литературным данным (56, 65) предгидролиз перед сульфитной варкой повышает выход альфа-целлюлозы из буковой и сосновой древесины примерно на 3%, а выход спирта получается на 20-25% выше, чем из сульфитных щелоков.

Так, если из 1 м³ щелока получается 6-8 литров спирта, то проведение предгидролиза дает возможность получить 7-10 литров спирта при повышении качества вырабатываемой целлюлозы.

В 1951 г. появилась интересная работа Ю.Н. Непенина (66), который нашел, что можно проводить нормальную сульфитную варку древесины, применяя варочную кислоту, в которой вместо основания растворен сульфат натрия.

Применение этого способа дало бы возможность исключить довольно долгую операцию промывки древесины после предгидролиза и заменить ее нейтрализацией серной кислоты соединениями натрия.

В заключение нужно отметить, что никаких более или менее обоснованных данных по предгидролизу перед сульфитной варкой нет, поэтому сделать какие-либо определенные расчеты пока не представляется возможным.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.И. Шарков, "Гидролизное производство", ч. II-я, 1948 г., стр. 295.
2. Л.Хаулей и Л.Уайз, "Химия древесины", 1931 г., стр. 29.
3. А.А. Берлин, "Исследования в области химии и технологии облагороженной древесины и древесных пластических масс", 1950 г. стр.19.
4. П.П. Шорыгин, "Химия целлюлозы", 1939 г. стр. 103.
5. П.Н. Одинцов, "Труды института лесохозяйственных проблем", выпуск 1-ый 1949 г., стр.162.
6. И.Г. Шетле, "Химия лигнина", 1938 г.,стр.151.
7. Л.П. Жеребов, "Бумажная промышленность" № 5, 6, 7, 1947 г.
8. Л.П. Жеребов, "Бумажная промышленность", № 3-4, 1946 г., стр. 14.
9. П.Н. Одинцов, "Лесохимическая промышленность", № 3, 1936 г., стр. 6
10. Н.И. Никитин и И.М. Орлова, "Лесохимическая промышленность" № 8(44) 1936 г., стр. 15 и № 9(45), 1936 г. стр. 6.
11. П.Н. Одинцов, "Лесохимическая промышленность", № 10, 1936 г.,стр. 16, № 1, 1939 г.,стр. 10.

12. Н.Н. Шорыгина, Т.Я. Кефели, "Журнал общей химии" 17, 2058 (1947). "Журнал общей химии", 18, 528 (1948). "Журнал общей химии" 20, 1199 (1950).
13. Н.Н. Шорыгина, А.Ф. Семечкина, "Журнал общей химии", 19, 1101, 1558 (1949).
14. Н.Н. Шорыгина, Т.Я. Кефели и А.Ф. Семечкина, "Доклады Академии Наук СССР", том 64, 5, 689, 1949.
15. П.П. Шорыгин и Н.Н. Макарова-Землянская (Шорыгина), "Журнал общей химии", 7, 283, (1937).
16. П.П. Шорыгин, *Bez.*, 57, 1627 (1924).
17. С.М. Манская, "Доклады АН СССР", 62, № 3, 1948.
18. *Bell, Kamer, Rait u. Hibbert, Bez.*
71, 746, 1938.
19. *Freudenberg u. Keller, Bez.*
72, 331, 1939.
20. *Friese u. Stekk, Bez.*
73, 1135, 1940.
21. А.А. Берлин, "Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям", 1948, стр. 1727.
22. Н.И. Никитин, "Химия древесины", 1935, стр. 312.

23. Н.Н. Непенин, "Производство целлюлозы", 1940, стр. 224.
24. *Tollens, Lindsey, Ann.*
267, 341, 1892.
25. Л.П. Жеребов, "Химическая сторона сульфитного производства", журнал И.Р.Т. об-ва, 1893.
26. *E. Hägglund, Holzchemie*
1939, 2 aufl., стр. 277.
27. *E. Hägglund, Holzchemie, 1927.*
1927, русский перевод 1933 г. стр. 189.
28. М.Г. Элиашберг, "Журнал бумажной промышленности" № 2, 1948, стр. 9.
29. П.П. Шорыгин, "Химия целлюлозы", 1939, стр. 386.
30. *Friedenberg, Ber* 66, 262, 1933.
31. *Erdtman H., Lidgren B.O., Peterson J., Acta Chem. Scand.*
4, № 2, 228, 1950, цитировано по "Химия и химическая технология" выпуск 1 (XV), 1951, стр. 209.
32. *Hägglund u. Karlsson, Biochem. ztschr.* 254, 467, 1933.
33. М.Г. Элиашберг, "Журнал бумажной промышленности" № 3, 1950.
34. М.Г. Элиашберг, М.Н. Ципкина, "Материалы ЦНИИБ 'а", выпуск 38, 3, 1950.
35. Элиашберг М.Ф. и Мартынов М.Ф., "Материалы института бумаги", выпск 1У, 1931.

36. П.Н. ОДИНЦОВ, "Лесохимическая промышленность" № 10, 16, 1936.
37. П.Н. Одинцов, "Журнал прикладной химии" том. XIX № 1, 119, 1936.
38. *Adler, Svensk Papperstidn.*, № 11, 26, 1947.
39. Л.П. Жеребов, "Бумажная промышленность", том. 1У, выпуск 1, 1, 141, 1923, "Журнал бум.промышл." № 7, 387, 1927.
40. С.В. Богданов, "Журнал общей химии", 15, 967, 1945.
41. А.А. Берлин, "Труды четвертой конференции" по высокомолекулярным соединениям", стр.172, 1948.
42. Н.А. Розенбергер, "Материалы ЦНИИБ", выпуск 34-35, 1947 г., стр. 77.
43. В.И. Шарков, "Гидролизное производство", часть II-я, 1948, стр. 152.
44. Л. Хаулей, Л.Уайз, "Химия древесины", 1931, стр. 25.
45. Н.И. Никитин, "Химия древесины", 1935, стр.87.
46. Л.П. Жеребов, "Труды ЦНИЛХИ", 4, 43, 1934.
47. П.Н. Одинцов и М.Э.Путныня, "Известия АН Лат. ССР" № 8, стр. 87 (1948).
П.Н.Одинцов, В.К. Калинин, М.Э.Путныня, "Известия АН Лат.ССР", № 2, стр. 117 (1950),

- П.Н. Одинцов, К.В. Кудинов, А.Г.Игнатюк,
"Труды Института лесохозяйственных проблем"
АН Лат.ССР, выпуск II-й, стр. 68 (1950).
48. В.А. Смирнов, "Журнал успехи химии", 18,
468, 1948.
49. E. Hägglund u. Forsten, *Biochem. Ztschr.*
B. 202, 4-6 H., 1928.
50. Э.Хегглюнд, "Химия древесины", 1933, стр.118
(перевод с немецкого).
51. *Freudenberg, Locher, Durr, Bez.*,
62, 1814 (1929).
52. H. Hibbert a. Stevens, *Journ. Amer. Chem. Soc.*,
61, 2194, 1939. Цитирую по статье П.Н. Одинцо-
ва "Труды института лесохозяйственных проблем"
АН Лат.ССР, выпуск 1, 1949, стр. 162.
53. А. Буевской, А. Подгорных, "Журнал бумажной
промышленности" № 11, 1940, стр. 49.
54. H. Corey, O Maas, *Canad. J. Res.* т. 13, Sect B, стр.289.
Цитирую по В.И. Шаркову, "Гидролизное производ-
ство", 1948, ч. II-я, стр. 306.
55. W. Lautsch, *Cell.* ,20, 119, 1942.
56. В.И. Шарков, "Гидролизное производство", ч.2-я,
1948, стр. 306.
57. H. Müller, *Pap.-Fabr.*, № 33/34, 1942, стр.136.

58. П.Н. Одинцов, В.К. Калнина, М.Э.Путныня,
"Известия АН Лат.ССР" № 2 (31) 1950.
59. *Freudenberg, Bez61, 1762 (1928);
Bez62, 1814 (1929).*
60. В.И. Шарков, В.А. Ефимов, "Журнал приклад-
ной химии" том 21, выпуск 10, 1948, стр.1045.
61. В.И. Шарков, "Гидролизное производство" том. 1,
1945, стр. 203.
62. *Hägglund, E. u. Brutt, L.C. Socensk Pappers Tjedn.
39 (1936), 347.*
63. Н.Я. Демьянов и Н.Л. Прянишников, "Общие прие-
мы анализа растительных веществ", 1934.
64. *Schwalbe, C.G. und Sieber, R., Die chemische
Betriebs-Kontrolle in der Zellstoff und Papier-Industrie,
1931.*
65. Ладэр, "Chemie", 1943, № 41/42, стр.290.
Материалы ЦНИИБ, выпуск 34-35, 1947.
66. Ю.Н. Непенин, "Журнал Бумажная промышленность"
№ 2, 1951, стр. 6.

Защита на заседании кафедры
ленинградской технологии древесины.
Протокол № 26 от 14. ноября 1951 г.
с оценкой „отлично“.

Завед. кафедрой
Проф. А. Кантшина