

Профессор В. М. НИКИТИН
доктор химических наук

ЛИГНИН



ГОСЛЕСБУМИЗДАТ

Москва

1961

Ленинград

В монографии освещены основные исследования лигнина, имеющие теоретическое и практическое значение в промышленности. Особое внимание уделяется новым работам по исследованию лигнина.

Монография рассчитана на инженеров-химиков и исследователей, а также на студентов лесотехнических вузов.

ВВЕДЕНИЕ

Лигнином называется часть древесины (неуглеводного характера), которая в противоположность целлюлозной и гемицеллюлозной частям древесины не гидролизуетсЯ под влиянием минеральных кислот.

Понятие лигнина как составной части древесины было предложено около 120 лет тому назад. С тех пор проделана большая работа для того, чтобы разобраться, что такое лигнин, изучить его свойства и определить его химическое строение. Исследованиям лигнина занимались многие химики как в прошлом столетии, так и особенно много за последние пятьдесят лет. Этим вопросом интенсивно занимаются и теперь, однако полной ясности в понимании строения лигнина еще не достигнуто. В силу некоторых обстоятельств органическая химия, справившаяся с многочисленными, очень трудными задачами изучения строения белков, целлюлозы, многих сложных алкалоидов, терпенов и смоляных кислот, витаминов, стерина, половых гормонов и пр., до сих пор еще не решила задачу определения химического строения лигнина. А необходимость в этом несомненна.

Важнейшие процессы химической переработки древесины, в том числе различные способы получения целлюлозы из древесины, гидролиз растительных материалов и другие процессы, связанные с использованием колоссальных запасов растительного сырья, вследствие отсутствия точных знаний в области химического строения лигнина являются до сих пор эмпирическими, лишены серьезной теоретической базы. Особенно это относится к целлюлозному производству, когда в результате воздействия на древесину тех или иных химикалиев целлюлоза освобождается от лигнина и гемицеллюлоз.

Вследствие того, что до сих пор нет полной ясности в том, что же такое лигнин, неизвестно его химическое строение, недостаточно ясны с химической точки зрения и процессы делигнификации. Сто лет назад способы производственного получения целлюлозы из древесины разрабатывались чисто опытным путем. БрАли древесину и варили ее с тем или иным химикалием (не задаваясь определенной схемой химического процесса), пока не получали целлюлозу. Затем разрабатывались условия наилуч-

шего выделения и очистки целлюлозы и найденный метод применяли в производстве.

Такими методами, разработанными вслепую и до сих пор широко применяемыми в технике, являются сульфитный, щелочной, сульфатный, хлорно-щелочной и азотно-щелочной способы получения целлюлозы. При сульфитном методе древесина обрабатывается раствором бисульфита кальция в присутствии избыточного количества SO_2 . При натронном методе древесина обрабатывается чистой щелочью, а при сульфатном — смесью едкого натра и сернистого натра. При хлорно-щелочном способе получения целлюлозы применяется попеременная обработка древесины хлором и щелочью, а при азотно-щелочном — разбавленной азотной кислотой и щелочью. Во всех этих случаях обработки древесины в раствор переходят лигнин и гемицеллюлозы, а целлюлоза остается практически неизменной. Все эти химически различные реагенты при действии на древесину переводят в раствор лигнин, однако химизм их взаимодействия с лигнином не одинаков.

Было сделано много попыток объяснить механизм делигнификации. Это необходимо, во-первых, для правильного управления процессом делигнификации, процессом варки целлюлозы и, во-вторых, для разработки новых способов получения целлюлозы, более экономичных, чем существующие, найденные опытным путем, без ясной перспективы с точки зрения теории.

Наконец, познание химической природы и строения лигнина даст возможность правильно указать пути применения технических лигнинов. Этот вопрос имеет решающее значение по нескольким причинам. Лигнин, составляющий примерно 30% древесины, является производственным отходом при большинстве технических процессов, например в производстве целлюлозы, при гидролизе древесины.

Главная масса древесины, поступающей в химическую переработку, применяется для получения целлюлозы по сульфитному методу. В этом процессе выход целлюлозы составляет только 45—50% от древесины, остальные же 50—55% вещества древесины переходят в раствор сульфитного щелока.

Углеводная часть этих щелоков теперь эффективно используется для получения дешевого этилового спирта. Хотя для лигнинной части сульфитных щелоков (бардяные концентраты) и разработаны многочисленные методы использования, однако малая химическая изученность лигносульфоновых кислот позволяет использовать только некоторые свойства бардяных концентратов (клейкость, высокое поверхностное натяжение и пр.) и обеспечивает их применение лишь в качестве крепителя в литейном производстве, дубителей для кожи, клеящих веществ в производстве абразивов и безобжигового кирпича и т. д.

Лигносульфоновые кислоты как источник химических продуктов практически не используется промышленностью, если не

считать небольшого, по сути говоря, еще опытного производства ванилина из сульфитных щелоков.

Когда будут хорошо известны химическая природа и строение лигносульфоновых кислот, их легче будет использовать в качестве сырья для химической промышленности, чем теперь, когда к вопросу использования бардяных концентратов еще подходят чисто опытным путем. Пока используются для различных целей всего только 10—12% бардяных концентратов, получаемых промышленностью. Использование же остальных 90% дало бы возможность дать социалистической промышленности миллионы тонн сырья, сконцентрированного в немногих местах в виде раствора лигносульфоновых кислот.

Вторым по значению источником промышленного лигнина является производство сульфатной целлюлозы. В результате обработки древесины смесью щелочи и сернистого натра используется немногим более 40% древесины, остальные 60% переходят в раствор в виде черного щелока. Основные компоненты черного щелока — это щелочной лигнин, лактоны оксикислот (продукты превращения различных углеводов древесины) и значительные количества жирных кислот (уксусной и муравьиной).

На каждую тонну получаемой целлюлозы расходуется около 200 кг едкого натра, значительная часть которого возвращается в производственный цикл путем упаривания и сжигания черного щелока, с последующей каустификацией получающейся при этом соды. В результате процесса регенерации едкого натра на каждую тонну получаемой целлюлозы уничтожается (сжигается) около 800 кг щелочного лигнина, около 450 кг оксикислот и около 125 кг уксусной и муравьиной кислот.

При существующей в настоящее время технологии регенерация едкого натра в сульфатцеллюлозном производстве является расточительным расходом ценнейших сырьевых материалов — щелочного лигнина, уксусной и муравьиной кислот, сконцентрированных в одном месте.

В результате химической переработки десятков тысяч тонн щелочного лигнина, получаемого на каждом крупном сульфатцеллюлозном заводе, страна могла бы получить громадные количества химической продукции. Щелочной лигнин, весьма активный в химическом отношении, можно использовать для многих целей. При производстве пластических масс лигнин может заменить фенол, в резиновой промышленности щелочной лигнин может быть с успехом использован в качестве заменителя сажи. Из лигнина получают краситель для дерева, он может быть использован в качестве стабилизатора асфальтовых эмульсий и т. д. Однако и здесь познание химической природы лигнина могло бы указать новые пути его технического использования.

При получении лигнина из черного щелока сульфатцеллюлозных заводов может быть решена и задача выделения значительного количества летучих органических кислот. В процессе реге-

нерации щелочи (при сжигании щелоков на одном из средних по величине заводов производительностью 60 000 т целлюлозы в год) сгорает свыше 7000 т органических кислот, из которых наибольшую долю составляет уксусная — необходимое сырье для социалистического народного хозяйства.

На третьем месте по количеству перерабатываемой древесины стоит гидролизная промышленность. Отходы гидролизного производства — гидролизный лигнин — являются предметом постоянного внимания исследователей, ищущих пути химического использования этого сырья. Однако и здесь правильному использованию лигнина препятствует его малая химическая изученность.

Изучение лигнина, его свойств и, особенно, его химического строения является не только теоретической проблемой органической химии. Оно практически необходимо для развития промышленности и для вовлечения в сферу социалистического производства ценного химического сырья, являющегося в настоящее время тягостным отбросом.

Эти причины и побуждают многих исследователей работать над изучением строения лигнина. Кроме того, и чисто научные интересы здесь весьма велики, так как определение строения лигнина дало бы возможность уничтожить одно из «белых пятен» органической химии.

Глава I

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

Методы выделения лигнина могут быть разделены на пять больших групп, причем в зависимости от способа выделения получается лигнин той или иной степени чистоты и с той или иной степенью сохранности строения молекулы.

1. Действие веществ, растворяющих в древесине все, кроме лигнина. При этом методе под влиянием веществ, обычно кислого характера, лигнин получается в нерастворимой форме, в результате, видимо, каких-то внутримолекулярных перегруппировок, не сказывающихся на элементарном составе лигнина.

Остальные методы выделения лигнина основаны на переводе лигнина в раствор, с последующим его выделением из раствора путем прибавки тех или иных веществ.

2. Действие органических растворителей на древесину. При этом методе в раствор переходит лигнин, а вещества углеводного характера не растворяются. В раствор переходят также смолы, жиры и воски. При осаждении лигнина из раствора они могут также выпасть в осадок, поэтому целесообразно предварительно удалять эти вещества из древесины.

3. Действие оснований, в результате которого лигнин превращается в растворимые соли. Это происходит в случае применения гидратов окисей одновалентных металлов, широко используемых в лабораторной и заводской практике. При действии же гидратов окисей двух- и поливалентных металлов всегда получаются нерастворимые соли, поэтому эти основания не пригодны для выделения лигнина из древесины.

4. Несколько особо стоит метод выделения лигнина под влиянием сернистой кислоты и ее солей, в частности бисульфита. Этот метод нельзя отнести к действию на древесину кислот. Здесь хотя и применяются кислые растворы бисульфитов, но в результате взаимодействия лигнина с бисульфитом получаются его соединения с сернистой кислотой — лигносульфоновые кислоты, растворимые в воде, в отличие от лигнинов, образующихся при действии всех остальных или, вернее, большинства остальных кислот.

5. Наконец, лигнин может быть выделен из древесины под влиянием окисляющих веществ.

Выделению лигнинов из растительных материалов всегда предшествует предварительная обработка их, способствующая более полному выделению лигнина и обеспечивающая наибольшую чистоту получаемых продуктов.

ПОДГОТОВКА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Растительный материал — опилки, соломенную резку и т. д. — сначала измельчают. Чем мельче измельчен материал, тем быстрее и полнее проходит извлечение лигнина.

В древесине наряду с лигнином и полисахаридами содержатся некоторые вещества, которые могут сопутствовать выделенному из древесины лигнину. К таким веществам относятся таниды, смолы, жиры и воски. Эти вещества трудно отделить от лигнина, если они его загрязняют.

Для получения более чистых препаратов лигнина измельченный растительный материал обычно подвергают экстракции такими растворителями, как этиловый эфир, уксусноэтиловый эфир, спирто-бензольная смесь, дихлорэтан, ацетон. Следует отметить, что многие растворители, особенно ацетон, этилацетат, спирт и многие другие полярные растворители, вместе с примесями частично растворяют и сам лигнин.

По некоторым данным [6], хорошо для удаления таннидов, красителей, смол и жиров пользоваться экстракцией разбавленной щелочью в атмосфере азота (воздух в присутствии щелочи вызывает сильное окисление лигнина). В этих условиях наряду с упомянутыми выше веществами удаляется некоторая часть гемицеллюлоз и все моносахариды, а в некоторых случаях (например, солома) и значительная часть лигнина.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ

Одним из самых распространенных методов выделения лигнина является кислотный гидролиз полисахаридов и полиуроновых кислот, содержащихся в древесине, и происходящее в результате его растворение этих веществ; при этом получается лигнин, нерастворимый как в кислотах, так и в других растворителях.

Для выделения лигнина по этому методу используют различные кислоты.

Например, Класоном [7, 8] лигнин был получен гидролизом древесины серной кислотой. Его способ был усовершенствован некоторыми исследователями [9, 10, 11, 12]. Этот способ в несколько измененном виде широко используется для количественного определения лигнина в растительных материалах.

Для получения лигнина сернокислотным способом применяют обычно 72—66%-ную серную кислоту. Из многочисленных модификаций этого способа можно указать на следующую, дающую сравнительно хорошие результаты в смысле чистоты получающегося лигнина [13].

Из воздушно-сухих опилок эфиром или спирто-бензольной смесью экстрагируют смолистые вещества, а затем горячей водой удаляют таниды, пектиновые вещества, красящие вещества и другие растворимые в воде соединения. Обработанные таким образом опилки вносят в 70%-ную серную кислоту, охлажденную до 10°. На каждый грамм опилок берут 10 мл кислоты. Затем смесь в течение нескольких минут взбалтывают на машинке для взбалтывания, пока древесина не подвергнется желатинированию. После этого реакционную массу охлаждают в ледяной воде до 10° и через час, когда вся масса начнет разжижаться, ее снова встряхивают в течение нескольких минут, чтобы древесина пришла в соприкосновение с серной кислотой. Затем смесь оставляют на 15 часов в охлаждающей ванне. Вслед за этим ее разбавляют в 30—40 раз водой и кипятят с обратным холодильником 4 часа. Лигнин отфильтровывают и промывают горячей водой.

В процессе выделения лигнина под действием концентрированных кислот от него может отщепиться часть метоксильных групп и произойти некоторое осмоление. Препараты лигнина, полученные этим путем, всегда несколько загрязнены продуктами гумификации моносахаридов, образующихся при гидролизе. Кроме того, полученный лигнин содержит некоторое количество адсорбированной серной кислоты.

В результате действия концентрированных кислот растворяется частично и лигнин. Для полного выделения лигнина продукт взаимодействия древесины с крепкими кислотами разбавляют водой; часть лигнина, растворяемая в кислотах, выпадает в осадок.

Для гидролиза и растворения образующихся при этом процессе целлодекстринов и олигосахаридов и для разрушения эфиров серной кислоты, получающихся при ее действии на углеводы, растворы после разбавления водой кипятятся с обратным холодильником.

Полученный по этому методу сернокислотный лигнин представляет собой коричневый аморфный легко растирающийся порошок, обладающий, по-видимому, трехмерной структурой. Он не растворяется в органических растворителях и плохо растворяется даже в условиях щелочной варки древесины. При нагревании такого сернокислотного лигнина с 20%-ной или даже с 50%-ной щелочью до температуры 170° при давлении 10 атмосфер в течение 10—12 часов получается около 50% растворимого в щелочи лигнина, а около половины лигнина в этих условиях не переходит в раствор. Кислотные лигнины очень плохо растворяются и в условиях сульфитной варки.

Другим способом получения кислотного лигнина является метод Вильштеттера [14], основанный на взаимодействии древесины со сверхконцентрированной соляной кислотой. Этот способ,

как и первый, применяют для количественного определения лигнина.

Для получения лигнина по этому способу 200 г экстрагированных водюю и ацетоном сосновых опилок обрабатывают в течение 4 часов при комнатной температуре 4 л 42%-ной соляной кислоты (удельный вес 1,21—1,22). После этого постепенно прибавляют 1300 г льда, оставляют стоять еще 18 часов, затем разбавляют 1300 г воды и отсасывают через хлопчатобумажную ткань. Лигнин на фильтре промывают сначала разбавленной (1:1) соляной кислотой, потом большим количеством воды, затем кипятят с 8 л воды, нейтрализуя жидкость содой до исчезновения соляной кислоты. Таким путем получают препарат лигнина, содержащий очень небольшое количество ионов хлора и около 1,3% золы.

Считается, что полученный описанным способом лигнин (лигнин Вильштеттера) представляет собою сравнительно мало разрушенный продукт. Однако многие исследователи сомневаются в чистоте препаратов лигнина, получаемых этим путем, указывая на присутствие в них некоторого количества углеводов. Лигнин Вильштеттера нерастворим в воде, феноле, пиридине, спирте и других органических растворителях и слабых щелочах. Нерастворим он и в варочной кислоте в условиях сульфитной варки целлюлозы.

Иногда для получения лигнина пользуются не сверхконцентрированной соляной кислотой, а смесью концентрированной 36%-ной соляной и фосфорной (удельный вес 1,7) кислот, взятых в объемном соотношении 3:1 [15]. Полученный лигнин по свойствам мало отличается от продуктов, получаемых в результате действия 70%-ной серной или 42%-ной соляной кислот на древесину.

Безводная фтористоводородная кислота также способна растворять целлюлозу. Это ее свойство было использовано для выделения лигнина [16].

Необходимо отметить новый способ получения препаратов лигнина из древесины, предложенный Поповым [60]. Он заключается в обработке древесных опилок концентрированным раствором хлористого цинка и 37%-ной соляной кислотой.

К первой группе способов получения лигнина относится также способ Фрейденберга [7], который исключает действие концентрированных кислот и, по мнению этого исследователя, дает возможность получить лигнин, близкий по свойствам к природному.

Для получения лигнина по этому способу измельченную древесину предварительно освобождают от смол, жиров и восков, настаивают с 5%-ным раствором едкого натра в течение суток, затем сливают щелочь, заливают свежую и оставляют еще на сутки, затем фильтруют, промывают сначала водой, потом разбавленной уксусной кислотой и опять водой. Для удаления гемицеллюлоз кипятят с 1%-ной серной кислотой. Затем в течение 12 часов взбалтывают с медноаммиачным раствором для удаления целлюлозы, центрифугируют, осадок промывают сначала медноаммиачным раствором, потом аммиаком, потом разбавленной соляной кислотой и, наконец, водой. Кипячение с 1%-ной серной кислотой и взбалтывание с медноаммиачным раствором по-

вторяют несколько раз. В результате получают лигнин светло-бурого цвета, содержащий 16% метоксильов.

Выход лигнина, получаемого из растительных материалов по методу Фрейденберга, составляет около 15% от абсолютно сухого растительного материала.

Позднее Фрейденберг [55] усовершенствовал свой метод. По усовершенствованной методике обработка древесины медноаммиачным раствором производится при 0° и без доступа воздуха. В результате выход лигнина из еловой древесины повышается до 26%.

Свойства получаемого лигнина (нерастворимость в разбавленных щелочах и органических растворителях, трудность варки с сульфитной варочной кислотой и т. д.) свидетельствуют о близости медноаммиачного лигнина к кислотным лигнинам.

Очищенный от загрязнений промышленный гидролизный лигнин практически не отличается по своим свойствам от сернокислотного лигнина.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕРИДАТНОГО ЛИГНИНА

При выделении периодатного лигнина полисахариды древесины окисляются и превращаются в растворимые в воде продукты, а лигнин не растворяется и может быть выделен после реакции.

Выделение периодатного лигнина проводится по следующей методике [78, 79]: 226 г древесной муки (в пересчете на абсолютно сухую древесину) и 2 л 4,5%-ного раствора периодата натрия (рН 4,1) непрерывно перемешиваются в стеклянном стакане в течение суток при нормальной температуре. Остаток древесины после этого отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. После промывки остаток кипятят с обратным холодильником с большим количеством дистиллированной воды в течение 3 часов, затем фильтруют. Все операции (обработка периодатом, промывка и экстракция горячей водой) повторяются еще 6 раз. В результате получается периодатный лигнин, нерастворимый в метиловом и этиловом спиртах, диоксане и других органических растворителях. Периодатный лигнин растворим в растворах бисульфита в противоположность многим другим выделенным лигнинам, поэтому некоторые исследователи считают, что периодатный лигнин близок по своим свойствам к природному лигнину.

Однако, как показали исследования Адлера и Хернестам [56, 57], периодат натрия специфически действует на лигнин, окисляя его с отщеплением метилового спирта.

Поэтому периодатный лигнин является измененным и не может рассматриваться как лигнин, обладающий свойствами природного. Об этом говорит пониженное содержание в нем метоксильных групп.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Большая группа методов выделения лигнина основана на растворении в древесной ткани самого лигнина, при этом целлюлоза и другие углеводы остаются неизменными. Обычно редко

удается растворить только один лигнин, что имеет место, например, при получении холоцеллюлозы. Как правило, вместе с лигнином растворяются и некоторые другие вещества, особенно легко полиуроновые кислоты и некоторые гемицеллюлозы. Поэтому выделенный в результате растворения лигнин приходится подвергать очистке.

Из методов получения лигнина следует отметить способы извлечения его из древесины при помощи спиртов или других органических растворителей. Обычно это удается сделать при нагревании древесины с органическим растворителем в присутствии небольшого количества хлористого водорода [18, 19].

В качестве примера приводим одну из методик выделения лигнина при помощи метилового спирта [20]. Для этой цели 250 г еловой древесной муки нагревается в течение 80 часов при 90—100° в автоклаве с 2 л безводного метилового спирта, содержащего 2% безводного хлористого водорода. При реакции полезно производить перемешивание. После охлаждения жидкость (раствор) отделяется центрифугированием или фильтрацией, остаток промывается смесью метилового спирта и ацетона (1:1), спиртовый экстракт упаривается до 250 мл и при перемешивании выливается в 5 л воды, содержащей немного бикарбоната натрия. Выделяется светло-коричневый продукт, который тщательно промывается водой и высушивается в эксикаторе. Выход его составляет 18 г, или 25% от лигнина, содержащегося в древесине. В полученном продукте содержится 21,5% метоксильных групп. Оставшийся в древесине лигнин выделить дальнейшим нагреванием с метанолом и соляной кислотой не удастся.

По сравнению с природным еловым лигнином, который содержит 14,5—14,8% метоксильных групп, извлеченный метиловым спиртом продукт содержит метоксильных групп почти на 7% больше. Это объясняется химическим взаимодействием лигнина с метиловым спиртом. Поэтому этот препарат лигнина называют метаноллигнином.

Можно выделять лигнин и с помощью этилового спирта [21]. Получают так называемый этаноллигнин.

При нагревании древесины с другими спиртами в присутствии HCl также происходит делигнификация, причем лигнин переходит в спиртовый раствор, а в молекулу лигнина внедряются те радикалы, которые соответствуют примененному спирту. Так может быть получен бутаноллигнин и др. [22, 23].

Лигнин может быть выделен из древесины растворением в спиртах и при нагревании в присутствии щелочей, для чего берут разбавленный водой раствор спирта, в котором растворено некоторое количество щелочи. Опыты по выделению лигнина спиртами в присутствии щелочей проводились с этиловым, метиловым и бутиловым спиртами [70].

Лигнин был выделен из древесины и действием циклогексанола и соляной кислоты [24], бензилового спирта и соляной кислоты [25] и других спиртов (например, амилового спирта, этаноламина и т. д.).

Кроме различных одноатомных спиртов, в качестве раствори-

телей лигнина, с целью выделения его из древесины, оказались пригодными также этиленгликоль и глицерин.

Как и в случае одноатомных спиртов, нагревание древесины с гликолем в присутствии небольшого количества соляной кислоты позволяет извлекать из древесины большую часть лигнина (около 80%) [26, 27]. Позднее, в результате совершенствования методики удалось извлечь из древесины до 95% лигнина. Здесь использовалось комбинированное действие этиленгликоля как растворителя и йода, действующего как окислитель.

Неоднократно использовался для выделения лигнина диоксан. В противоположность спиртам он не содержит активных групп, способных реагировать с лигнином, поэтому следует ожидать, что диоксан будет действовать только как растворитель, не вызывая химических превращений лигнина [29, 30, 31].

Хорошие результаты дает обработка древесины по Штумпфу и Фрейденбергу [3, 4], когда древесина в течение 20 дней обрабатывается диоксаном, содержащим 3% воды и 2,5% соляной кислоты, при нормальной температуре (21°). В этих условиях извлекается около 15% содержащегося в древесине лигнина. Такой лигнин, по-видимому, меньше изменен, чем лигнин, полученный в результате горячей экстракции.

Подробно изучено извлечение из древесины лигнина фенолами. Для этого может быть использован сам фенол и его различные производные. Этот метод был применен для количественного определения целлюлозы и предложен как способ делигнификации растительных материалов. Оказывается, что, как и при делигнификации спиртами и диоксаном, на процесс извлечения лигнина из древесины хорошо влияет добавка минеральных кислот, причем установлено, что на процесс извлечения лигнина фенолом каталитически действуют ионы водорода [33, 34, 35, 36].

Один из методов приготовления феноллигнина описан ниже [37].

250 г воздушно-сухих еловых опилок смешиваются с 2500 г безводного расплавленного фенола и под вакуумом при температуре 95—98° отгоняется примерно 500 мл фенола вместе с водой, содержащейся в опилках.

В охлажденную смесь добавляется 50 мл безводного эфира, содержащего 5 г HCl. После нагревания на водяной бане (95—98°) добавляется еще 50 мл эфира и 5 г HCl и нагревание продолжается еще 30 минут. Избыток фенола отгоняется под вакуумом, а из продуктов реакции смесью диоксана и ацетона (1:1) извлекается феноллигнин. Из экстракта выпаривается растворитель, отгоняется в вакууме фенол, лигнин снова растворяется в смеси диоксана и ацетона и после выливания в 8 л воды выделяется в виде коричневого осадка.

В реакции выделения лигнина из древесины могут быть использованы и производные фенола [38], двухатомные фенолы, галонидофенолы, эфиры фенола и т. д.

Кроме спиртов и фенолов, лигнин извлекается из древесины и аналогами спиртов меркаптанами — бутилмеркаптаном и бензилмеркаптаном [39].

К этой же группе лигнинов следует отнести и лигнины, выделенные из древесины действием уксусной, муравьиной, тиогликолевой, тиомолочной и других органических кислот. Кислоты действуют как органические растворители и переводят лигнин в раствор, подобно тому, как это происходит под влиянием спиртов, диоксана и других веществ, хорошо делигнифицирующих древесину в присутствии минеральных кислот. Так как органические кислоты являются слабыми кислотами, добавка серной, соляной, фосфорной и других кислот увеличивает концентрацию ионов водорода в реагирующей массе и ускоряет растворение лигнина в органических кислотах.

Из таких лигнинов можно отметить лигнин, выделенный действием муравьиной кислоты [40, 41]. В этом случае нет необходимости добавлять минеральную кислоту, так как муравьиная кислота, являясь кислотой средней силы, создает достаточную концентрацию ионов водорода, необходимую для извлечения лигнина из древесины.

Много работ посвящено извлечению лигнина из древесины уксусной кислотой [42, 43, 44]. Для извлечения лигнина уксусной кислотой обязательно присутствие катализаторов [45]. Извлекают лигнин и тиогликолевая [46], хлоруксусная [47], тиомолочная и другие кислоты.

Как установил Холмберг [77], тиогликолевая кислота химически взаимодействует с лигнином и лигнин выделяется в виде так называемой лигнотиогликолевой кислоты. Эмпирическая формула лигнотиогликолевой кислоты, выделенной из еловой древесины, $C_{40}H_{40}O_{12} \cdot nHS - CH_2 - COOH$.

Из веществ, способных извлекать лигнин из древесины, исследованы также этиленхлоргидрин [48], формальдегид [49], хлоралгидрат [50], ацетуксусный эфир [51] и др.

Хорошие выходы лигнина получают при нагревании древесной муки со смесями растворителей. Об этом свидетельствуют работы последних лет. Смесь хлороформа с метиловым или этиловым спиртом в присутствии HCl дает возможность более полного извлечения лигнина, чем чистые спирты [1]. Хорошим растворителем лигнина оказалась также смесь диоксана с водой (9:1) в присутствии небольших количеств соляной кислоты [2]. Как правило, процессы выделения лигнина органическими растворителями в присутствии кислот протекают при повышенных температурах. Поэтому не может быть уверенности в том, что полученный лигнин не изменен.

Чтобы получить лигнин в менее измененном состоянии, были предложены способы осторожного выделения лигнина из древесины без сильных катализаторов. К таким способам относится получение так называемого «нативного лигнина» Браунса [5], который выделял лигнин экстракцией древесной муки 95% этиловым спиртом без добавки минеральной кислоты (с выходом 1—2% от содержащегося в древесине лигнина). Позднее так на-

зывается «растворимый лигнин» выделялся Фрейденбергом смесью ацетона и воды (5—7% воды) из древесной муки, также без добавки минеральных кислот [21].

Однако чистые индифферентные растворители извлекают лишь небольшую часть лигнина (1—2%). Получающийся при этом продукт несколько отличается по свойствам от лигнина, остающегося в древесине [85]. Он имеет увеличенное число свободных фенольных гидроксильных групп по сравнению с другими выделенными лигнинами. «Нативный лигнин» Браунса, по-видимому, не может рассматриваться как природный лигнин. Следует предполагать, что он содержит примесь ароматических веществ — лигнанов, присутствующих в хвойной древесине.

Из других появившихся в последнее время методов выделения лигнина индифферентными растворителями можно указать метод Асплунда [86], который заключается в обработке измельченной древесины водяным паром в течение 1—1,5 минуты при температуре 170—180° и давлении 7—8 атм, с последующей экстракцией лигнина. В результате такой обработки срединная пластинка клеток размягчается и плавится, а древесина распадается на отдельные волокна. Лигнин из этих волокон легко экстрагируется подходящими растворителями. Полученный по этому методу лигнин еще недостаточно изучен, однако он вряд ли идентичен природному, так как жесткая обработка древесины не может не вызвать изменений в лабильном природном лигнине. В последнее время предложили использовать размельчение древесины механическим путем с целью улучшения экстракции лигнина индифферентными растворителями. Измельчение необходимо для увеличения поверхности древесины, так как индифферентные растворители не диффундируют в глубь древесины и растворение лигнина идет только с поверхности.

Браунс [87] для этой цели использовал измельчение еловой древесины в коллоидной мельнице. В качестве разбавляющей среды была использована вода. Но опыты показали, что спирт и диоксан плохо извлекали лигнин из размельченной древесины. По-видимому, вода — неподходящая среда для размельчения. Значительно больших успехов в этом направлении добился шведский исследователь Бьеркман [88, 89], который в специальной вибрационной мельнице размалывал древесину в толуоле, а затем экстрагировал размолотую древесину водным диоксаном.

Исходным материалом служили высушенные еловые или другие опилки, измельченные до 20 меш. В течение 2 дней они экстрагировались смесью спирта и бензола для удаления смол, размалывались сначала в мельнице Лампена и в течение 48 часов — в специальной вибрационной мельнице. В качестве среды для дисперсии использовался толуол. Размолотая древесина центрифугировалась и экстрагировалась водным диоксаном. Растворитель испарялся, а оставшийся лигнин растворялся в 90%-ной уксусной кислоте и высаживался из раствора водой. После центрифугирования лигнин высушивался. По этому методу из древесины ели выделяется около 50% лигнина по отношению к лигнину Класона.

Этот лигнин, содержащий небольшое (до 2%) количество полисахаридов, вероятно, является наименее измененным из всех известных до сих пор препаратов лигнина, так как при его получении не применяются кислоты, основания или другие сильные электролиты и процесс выделения протекает без воздействия высокой температуры и давления.

Однако полной уверенности в том, что лигнин Бьеркмана является неизменным природным лигнином, в настоящее время еще нет.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА БИОХИМИЧЕСКИМИ СПОСОБАМИ

Весьма интересным является метод выделения лигнина из растительных материалов биохимическим путем и, в частности, при помощи некоторых грибов. Из грибов, разрушающих углеводную часть дерева и оставляющих мало измененным лигнин, следует указать в первую очередь так называемые бурые гнили. Белые же гнили вызывают распад лигнина и такое гниение обогащает древесину целлюлозой и другими углеводами.

Из продуктов разрушения древесины грибами лигнин может быть выделен или экстракцией органическими растворителями, или разбавленным едким натром.

Чудаков [80, 97] получил биолигнин из древесины широко распространенного на Дальнем Востоке корейского кедра, подвергнутой разрушению грибом *Poria variegata*.

Разрушенная гнилью древесина перед извлечением лигнина подвергалась предварительной обработке. Сначала образцы экстрагировались спирто-бензольной смесью для удаления смол, жиров и восков. Экстрагирование производилось на холоду в перколяторе в течение 10 дней. Экстрагированная древесина кипятилась с дистиллированной водой в течение 16 часов, а затем нагревалась на водяной бане с 5%-ным раствором двууглекислой соды и после промывки водой высушивалась сначала на воздухе, а затем при 75° в термостате. Обработанные таким образом пробы гнилой древесины экстрагировались ацетоном, метиловым или этиловым спиртами при температуре их кипения при интенсивном перемешивании, в результате чего около 15% лигнина, содержащегося в древесине, переходило в раствор. Как отмечает автор, все три указанные выше растворителя одинаково пригодны для извлечения лигнина из пораженной гнилью древесины. В отличие от экстракции лигнина из здоровой древесины здесь нет необходимости в добавке кислоты, действующей как катализатор при извлечении лигнина. Чтобы из гнилой древесины извлечь не 15%, а 50% лигнина, следует проводить экстракцию метиловым спиртом при 90° (в автоклаве и при повышенном давлении).

Из спиртового раствора, после упаривания части спирта, лигнин высаживается добавкой избытка дистиллированной воды. Лигнин, полученный в этих условиях, очень трудно оседает и трудно фильтруется.

Экстрагированный из пораженной гнилью древесины кедра лигнин содержит 11,6% метоксильных групп, тогда как лигнин, выделенный из здоровой древесины серной кислотой, содержит 16,6% метоксильных групп.

В более позднее время З. Н. Крейцберг [81] подробно изучила методы выделения лигнина из древесины, пораженной бурыми

гнилями. Она использовала определенные грибки для взаимодействия с древесиной и применяла более точную методику выделения лигнина. Исследования получения биолигнина ели под действием *Coniophora cerebella* показали, что лигнин, полученный при этом, неоднороден. После полуторалетнего воздействия этого гриба на древесину ели последняя разрушалась. Продукт разрушения содержал около 55% лигнина, около 30% целлюлозы, 8% пентозанов и 40% холоцеллюлозы. Из этого продукта был выделен спирторастворимый лигнин и лигнин, нерастворимый в спирте. По данным автора, спирторастворимый лигнин отличается от природного лигнина. С другой стороны, некоторые авторы утверждают [82], что спирторастворимый лигнин, выделенный из гнилой древесины, похож по свойствам на природный лигнин.

Вопросу выделения лигнина биохимическими методами и изучению свойств выделенных лигнинов посвящено значительное число исследований Норда и сотрудников [82, 90, 91, 92 93].

Они нашли, что дереворазрушающие грибки *Lentinus lepideus*, *Poria vaillantia* и *Lenzites sepiaria* в древесине сосны и пихты разрушали целлюлозу и, увеличивая относительное содержание лигнина, увеличивали и выход лигнина, экстрагируемого спиртом (до 18—22%). Этим же способом были выделены лигнины из дуба, березы и клена. По мнению авторов, энзиматически выделенный лигнин идентичен с нативным лигнином. Идентичность выделенных препаратов лигнина с нативным лигнином доказывалась с помощью элементарного анализа, сравнения ультрафиолетовых и инфракрасных спектров поглощения, окисления нитробензолом в щелочной среде и т. д.

Однако многие другие исследователи [98, 99, 100, 101] считают, что лигнин, накапливающийся в гнилой древесине, частично претерпевает изменения — деметоксилируется и деполимеризуется. Об этом говорит, например, снижение выхода ароматических альдегидов при нитробензольном окислении гнилой древесины по сравнению с окислением здоровой древесины.

ВЫДЕЛЕНИЕ ГИДРОТРОПНОГО ЛИГНИНА

Можно извлекать лигнин из древесины гидротропными растворами [102]. В качестве гидротропных растворов применяют главным образом водные растворы бензойнокислого натрия, ксиолсульфоната натрия, толуолсульфоната натрия и др. с концентрацией соли 40—50%. Древесину варят с гидротропным раствором при 150—180° в течение нескольких часов. Полученный раствор разбавляют большим количеством воды, в результате чего в осадок выпадает гидротропный лигнин.

Гидротропный лигнин — коричневый порошок, растворимый в спирте, уксусной кислоте, щелочи.

Одинцов и Громов [103], изучив варку с гидротропными растворами, пришли к выводу, что этот способ варки повышает выход целлюлозы. Поэтому он может оказаться пригодным для практического применения. Гидротропный лигнин благодаря высокой реакционной способности также сможет найти практическое применение.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ

Весьма важным методом выделения лигнина древесины является метод взаимодействия со щелочью. В практике наиболее часто применяется нагревание древесины со щелочью при температуре 165—170° и соответствующем давлении.

Из щелочных растворов лигнин выделяется при подкислении минеральными кислотами (серной, соляной, фосфорной и др.), при добавке органических кислот и даже при пропускании углекислоты (правда, с меньшим выходом, чем при подкислении минеральными кислотами). Выделенный лигнин представляет собою коричневатый порошок, растворимый в щелочах, аммиаке, спирте, ацетоне, этилацетате и нерастворимый в бензине, бензоле, эфире, дихлорэтаноле и других неполярных растворителях.

Очень похожий на такой щелочной лигнин продукт выделяется при подкислении черного щелока сульфатцеллюлозного производства, где древесина нагревается с раствором, содержащим едкий натр и сернистый натр. В этом случае лигнин похож на обычный щелочной лигнин. Он содержит некоторое количество серы (до 3—4%).

Самый процесс взаимодействия щелочи с древесиной является гетерогенным. Щелочь довольно хорошо диффундирует в глубь клеток, вызывает набухание целлюлозы и гемицеллюлоз, взаимодействует с лигнином химически и переводит его в раствор. Вместе с лигнином в раствор переходят полиуроновые кислоты и какое-то количество гемицеллюлоз и целлюлозы (в зависимости от концентрации щелочи и температуры реакции). Углеводы, растворяясь, в зависимости от температуры и времени реакции претерпевают более или менее глубокие изменения, причем при низких температурах (20—30°) полисахариды изменяются мало, при высоких же температурах (160—180°) и особенно при совместном действии высокой температуры и щелочи они превращаются в оксикислоты, состав которых еще недостаточно исследован. Присутствие кислорода при щелочной варке древесины приводит к частичной деструкции лигнина.

Следует заметить, что из древесины лигнин может быть извлечен только при продолжительном нагревании со щелочью при высокой температуре и под давлением. Из соломы же он выделяется гораздо легче, уже при настаивании при нормальной температуре или при нагревании с раствором щелочи до кипения.

Выделение лигнина производилось с различными видами солом (рожь, ячмень, овес, рис), с древесиной лиственных пород (клен и красный дуб) и хвойных пород (сосна и ель) [52, 53].

Условия выделения лигнина из древесины, влияние концентрации щелочи и времени варки изучались многими исследователями, причем некоторые из них [54] считают, что очищенный от примесей щелочной лигнин, полученный в разных условиях из одной породы дерева, приблизительно одинаков.

Из многочисленных рецептов, разработанных различными исследователями для получения щелочных лигнинов в лабораторных условиях, приводим некоторые.

Для получения лигнина из соломы в мягких условиях была, например, рекомендована следующая методика [52, 53].

Мелконарезанная солома обрабатывается восьмикратным по весу количеством 1,5%-ного едкого натра в течение 48 часов при комнатной температуре. Затем раствор сливается и солома со свежим щелочным раствором кипятится с обратным холодильником в течение 6 часов. Для окончательного удаления лигнина из соломы щелочной раствор лигнина сливается, еще раз заливается свежий раствор и производится нагревание при давлении 3 атм и соответствующей температуре (130°). После трех обработок щелочью (при 20°, 100° и 130°) из соломы извлекается весь лигнин. При подкислении соединенных вместе растворов выпадает осадок, который отфильтровывается. При кратковременном кипячении осадка с 2%-ной соляной кислотой из осадка удаляются гемицеллюлозы.

Значительно труднее извлекается лигнин из древесины хвойных пород. Для примера приводим одну из методик [17]. 300 г еловых опилок нагревается с 1750 мл 5%-ного раствора едкого натра в течение 1 часа до 142°. Затем температура поднимается до 170° в течение 2 часов и при этой температуре производится выдержка в течение 3 часов. Целлюлоза затем отфильтровывается и промывается примерно 7 л воды. Из раствора, имеющего темный цвет, лигнин осаждается добавкой соляной кислоты при температуре 40—50°. Осадок фильтруется, промывается водой до исчезновения ионов хлора в фильтрате и высушивается в эксикаторе. Выход получается около 73 г (23,2%).

В лаборатории Лесотехнической академии щелочной лигнин для различных исследований получался нагреванием проэкстрагированных спирто-бензолом древесных опилок (еловых) в автоклаве из нержавеющей стали в течение 3 часов, при температуре 170°, при концентрации щелочи 4%. Затем целлюлоза отфильтровывалась, промывалась водой и соединенные фильтраты осаждались серной кислотой. Для лучшей коагуляции лигнина производилось нагревание кислого раствора до 90°. Осадок затем отфильтровывался. После промывания горячей водой до исчезновения в промывных водах реакции на серную кислоту осадок на фильтре высушивался при 100°. Продукт практически не содержал углеводов и содержал очень немного смол, жиров и восков, о чем свидетельствовали проведенные анализы.

Лигнин, выделенный из черного щелока сульфатцеллюлозных заводов, более загрязнен смолами, жирами и восками, однако он содержит небольшое количество полисахаридов (не более 1% от веса лигнина). Кроме того, в сульфатцеллюлозном производстве обычно используют смешанную древесину (сосну, ель, пихту), поэтому в черном щелоке содержится лигнин не одной породы дерева, а смесь лигнинов.

Из черного щелока сульфатцеллюлозных заводов можно выделить лигнин действием углекислоты. Это лучше делать не пропуская углекислого газа через черный щелок, как это рекомендовали некоторые исследователи [84, 94, 95], а путем обработки щелочи углекислотой под давлением 3—5 атм и при температуре 80—85°, в течение 15—20 минут. Выход лигнина в этих условиях достигает 80% от лигнина, осаждаемого из щелоков серной кислотой, тогда как при осаждении без давления выход не бывает более 70% [96].

Кроме того, лигнин, осажденный углекислотой под давлением, значительно легче фильтруется и промывается, чем лигнин, осажденный без давления.

Можно осадить лигнин из черного щелока и действием соединений поливалентных металлов, например действием известкового молока. Но при этом вместе с лигнином могут выпадать в осадок CaCO_3 и некоторые другие нерастворимые в воде кальциевые соли. Поэтому при действии поливалентных металлов осаждается менее чистый лигнин, загрязненный различными кальциевыми солями, которые трудно отделить от лигнина.

Более чистыми являются продукты, выделяемые действием минеральных кислот и углекислоты.

При осаждении лигнина вместе с ним выпадает в осадок и некоторое количество углеводов. При нагревании осажденного лигнина с разбавленной серной или соляной кислотой эти углеводы гидролизуются и удаляются. Иногда рекомендуют полученный лигнин переосаждать из диоксана для того, чтобы полностью освободить его от полисахаридов [32].

Некоторые исследователи считали, что при помощи водно-спиртовых растворов едкого натра извлекаются наиболее чистые лигнины. Предлагалось, например, использовать 2%-ный раствор едкого натра в 60% спирте [52]. Однако одни органические растворители без воды и щелочи не могут растворять лигнин.

Кроме едкого натра, лигнин может быть выделен и действием других щелочей (едких кали, цезия, рубидия), а также аммиака.

Были поставлены опыты по извлечению лигнина аммиаком из овсяной шелухи. Получился продукт с выходом 5%, содержащий 13,1% метоксиров и около 3% азота [58]. Аммиачный лигнин выделялся также из стеблей кукурузы. Продукт содержал 14,8% метоксиров.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ПРИ ПОМОЩИ СУЛЬФИТА, БИСУЛЬФИТА ИЛИ ЖЕ ЧИСТОЙ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ

При действии на древесину варочной кислоты, содержащей бисульфит кальция и избыток свободной сернистой кислоты, при повышенной температуре и давлении лигнин, значительная часть гемицеллюлоз и часть целлюлозы переходят в раствор, называемый сульфитным щелоком.

В сульфитном щелоке растворенный лигнин содержится в виде кальциевых солей лигносульфоновых кислот. Кроме того, в сульфитном щелоке содержатся углеводы в виде моносахаридов, получающихся при гидролизе гемицеллюлоз и целлюлозы, уроновые кислоты, образующиеся в результате гидролиза полиуронидов, органические летучие и нелетучие кислоты, метиловый спирт, цимол, а также ряд неорганических веществ.

Выделение лигносульфоновых кислот из сульфитных щелоков является довольно сложной задачей. Весьма трудно получить лигносульфоновые кислоты в состоянии, свободном от примесей, присутствующих в сульфитном щелоке, так как лигносульфоновые кислоты и лигносульфонаты являются коллоидными веществами и трудно поддаются очистке.

Можно указать на несколько способов выделения лигносульфонатов из сульфитного щелока.

Технические лигносульфоновые кислоты в виде упаренных сульфитных щелоков или чаще в виде бардяных концентратов получают из сульфитного щелока после использования углеводной части щелока. Для этого щелок нейтрализуют и сбраживают при добавке дрожжей, причем моносахариды, способные сбраживаться (гексозы), превращаются в спирт, после отгонки которого остается барда. В этой барде наряду с лигносульфоновыми кислотами содержатся и все органические вещества (кроме гексоз). Поэтому бардяные концентраты, которые получают упариванием барды, хотя они и могут быть с успехом использованы для получения лигносульфоновых кислот, не являются чистыми лигносульфонатами. Бардяные концентраты в больших количествах получают целлюлозной промышленностью и широко используются в технике (см. главу 8).

Из сульфитного щелока лигносульфонаты могут быть выделены путем высаливания. К высаливающим агентам могут быть отнесены хлористый натрий, хлористый кальций или калий, сульфат натрия и ряд других нейтральных солей. Следует заметить, что добавка к сульфитному щелоку концентрированных растворов солей приводит не к полному, а только частичному высаливанию лигносульфонатов, что позволило некоторым исследователям утверждать, что существуют α -лигносульфоновая и β -лигносульфоновая кислоты, отличающиеся по растворимости (первая растворяется хуже, чем вторая).

Обычные лигносульфонаты являются смесью полимерго мологов. Низшие члены этого ряда лучше растворимы, чем высшие, что и дает возможность их фракционирования.

В качестве примера высаливания приводим следующую методику [59]. К 100 г щелока добавляют 21 г поваренной соли в виде насыщенного при 65—75° раствора. Выпадает осадок, который отфильтровывают. При этом процессе удается извлекать немногим более половины лигнина, содержащегося в щелоке.

Хорошим способом извлечения лигносульфонатов является метод, разработанный в лаборатории химии древесины Лесотехнической академии [61].

Если взять 800 мл насыщенного раствора NaCl и добавить к нему 200 мл сульфитного щелока, то выпадает около 14 г лигносульфонатов. Если от раствора отогнать 200 мл воды и добавить еще 200 мл сульфитного щелока, то выпадает в осадок еще 14 г лигносульфонатов. Такая операция была проведена 15 раз, и каждый раз выделялось примерно одинаковое количество лигносульфонатов. В результате из 3 л сульфитного щелока было получено свыше 200 г лигносульфонатов, а затрачено было только 800 мл насыщенного раствора поваренной соли, который можно было в дальнейшем использовать. Полученные лигносульфонаты могут быть очищены от минеральных примесей путем диализа.

Высаливанием хлористым кальцием удавалось осадить около половины лигносульфоновых кислот, содержащихся в щелоке [62]. Полученный в результате осаждения продукт обрабатывался серной кислотой, при этом осаждался сернокислый кальций, который отфильтровывался, а фильтрат упаривался под вакуумом. Из раствора лигносульфоната была затем приготовлена бариевая соль, в которой на каждые 10 углеродных атомов приходилась одна метоксильная группа.

Осаждение лигносульфонатов возможно и при добавке соединений свинца, бария и ряда других многовалентных металлов. Этот метод был впервые применен в 1892 г. [83]. Им иногда пользуются и теперь.

По этому методу лигносульфоновая кислота осаждается после овождения сульфитного щелока от ионов сульфита и сульфата раствором основного ацетата свинца ($Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2 \cdot H_2O$). Выпадающий желтый осадок основного лигносульфоната свинца отфильтровывается, промывается и высушивается. При действии рассчитанного количества серной кислоты в раствор переходит лигносульфоновая кислота, в осадке же остается сернокислый свинец. Выделение из раствора лигносульфоновой кислоты дает довольно чистый продукт. Можно высаживать лигносульфоновые кислоты и действием гидрата окиси бария. Состав соли бария отвечает эмпирической формуле $C_{18}H_{28}O_{11}Ba$.

В заводской практике основной лигносульфонат кальция может выделяться по способу Говарда [64]. Для этого сульфитный щелок из сжежи смешивается с известковым молоком до получения pH 10,5. Неорганическая часть щелока выпадает в виде моносulfита кальция и отделяется. Отстоявшийся щелок смешивают с новой порцией известкового молока до pH 11, в результате чего выпадает в осадок лигносульфоновый комплекс в виде кальциевой соли, которая отделяется от щелока фильтрацией.

Для осаждения лигносульфоновых кислот пригодны многие ароматические амины и среди них анилин, α - и β -нафтиламины, орто- и паратолуидины, фенилгидразин, хинолин, фуксин (основной), разнообразные алкалоиды (стрихнин, бруцин, хинин и др.), производные пиперидина, 4,4'-диметилдиаминодифенилметан, бензакридин, акридин и другие основания, получаемые из каменноугольной смолы, и т. д. [65, 66, 67, 68, 69].

Приведем некоторые рецепты выделения лигносульфоновых кислот из сульфитного щелока при помощи оснований.

Один из способов, примененных для осаждения лигносульфонатов, основан на использовании β -нафтиламина. Сульфитный щелок упаривается в 2 раза, слегка подкисляется соляной кислотой и к нему добавляется раствор солянокислого β -нафтиламина 0,2 молярной концентрации до прекращения выпадения осадка. Осадок желтого цвета выдерживают некоторое время. Осветленный раствор осторожно сливают и осадок суспендируют в свежем 0,2 молярном растворе β -нафтиламина. Затем осадок отфильтровывают, промывают раствором β -нафтиламина и небольшим количеством ледяной воды, а затем разлагают небольшим избытком 2 н раствора едкого натра. β -нафтиламин отфильтровывают и фильтрат для удаления β -нафтиламина экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета. Экстрагированный раствор упаривают под вакуумом в атмосфере азота и для уменьшения зольности подвергают диализу в целлофановом мешочке. Раствор упаривают до густого сиропа и выделяют α -лигносульфонат натрия вливанием сиропа по каплям в этиловый спирт при перемешивании. Натриевая соль отделяется на центрифуге или фильтрованием. Таким образом выделяется высокомолекулярная часть лигносульфоновых кислот, содержащихся в растворе. Она называется α -лигносульфоновой кислотой, в растворе же остается β -лигносульфоновая кислота (или ее соль) с меньшим молекулярным весом.

Выделение лигносульфоновых кислот в последнее время осуществляют также методом диализа.

Сущность процесса состоит в том, что лигносульфоновые кислоты и их производные являются высокомолекулярными веществами и поэтому не проходят через полупроницаемую перегородку. Минеральные же соли, сахара, кислоты, метанол и другие низкомолекулярные соединения проходят через полупроницаемую перегородку в растворитель. Если в растворе есть высокомолекулярные углеводы, то они могут остаться вместе с лигносульфоновыми кислотами и загрязнить их. Диализ может быть ускорен пропусканием электрического тока (электродиализ).

Диализ был применен во многих случаях для выделения и очистки лигносульфоновых кислот [59, 71, 72]. Раствор, подвергнутый диализу, упаривается и остаток высушивается. Лигносульфонаты освобождаются от углеводов также обработкой ацетоном. В этом случае сахара удаляются в виде ди-о-изопропилidenовых производных.

Пропусканием раствора через ионообменные смолы (катионообменные смолы) можно получить чистые растворы лигносульфоновой кислоты, лишенные катионов.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ДЕЙСТВИЕМ ОКИСЛЯЮЩИХ АГЕНТОВ

Под влиянием окислителей (азотной кислоты, хлора, брома, двуокиси хлора, кислорода, озона, перманганата калия и многих других) лигнин, как природный, так и выделенный, переходит в форму, способную растворяться в различных органических растворителях, разбавленных щелочах, растворах сульфита и бисульфита и иногда даже в воде.

Изменения, которые при этом происходят с лигнином, еще недостаточно изучены, однако следует заметить, что окисляющие агенты, действуя на лигнин, вызывают более или менее глубокие

изменения в молекуле лигнина и превращение его в растворимые продукты.

Эти методы находят применение главным образом для делигнификации растительного сырья, а не для получения препаратов лигнина.

Подробнее о действии на лигнин окислителей см. в главе о химических свойствах лигнина. Остановимся лишь на действии азотной кислоты.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ДЕЙСТВИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Уже давно известно, что под действием на древесину азотной кислоты лигнин переходит в состояние, при котором он особенно легко извлекается разбавленными щелочами, растворами сульфита натрия, органическими растворителями и т. д. Большая или меньшая часть лигнина в зависимости от условий обработки при действии азотной кислоты превращается в продукты глубокого окислительного распада (уксусную и щавелевую кислоты и др.), растворимые в воде, часть же остается в воде нерастворимой.

Эта нерастворимая в воде часть окисленного лигнина выделяется и рассматривается как «нитролигнин».

Методика выделения лигнина из древесины может быть различной:

1. Для выделения лигнина из древесины можно, например, использовать следующую методику. В фарфоровый или стеклянный стакан загружают древесину в виде стружек или опилок. Заливают 3%-ным раствором азотной кислоты и кипятят в течение 1 часа. Для ускорения реакции добавляют несколько десятых долей грамма нитрита натрия. В результате этой обработки часть лигнина окисляется и переходит в раствор вместе с гидролизованной гемицеллюлозами и частью целлюлозы, часть же его остается в нерастворимом состоянии вместе с нерастворенной целлюлозой. Желтую жидкость, полученную при кипячении, сливают, остаток промывают горячей водой, помещают в стакан и заливают 3%-ным едким натром. После часового кипячения практически чистую целлюлозу отфильтровывают на воронке Бюхнера без фильтра и промывают горячей водой. Фильтрат подкисляют серной кислотой. Выпадает желтого цвета продукт, хорошо растворимый в щелочах, аммиаке, спирте, ацетоне, пиридине, но нерастворимый в эфире, бензоле, воде и кислотах.

2. Для получения нитролигнина из нерастворимых препаратов лигнина, например, сернокислотного, солянокислотного или технического гидролизного лигнина, поступают следующим образом. 150 г лигнина обливают 1 л 5 н раствора азотной кислоты. После некоторого нагревания лигнин становится оранжево-красным. Тогда продукт отсасывают, промывают водой и высушивают. Получается желтого цвета порошок с выходом не более 60%. Его свойства похожи на свойства нитролигнина, полученного из древесины.

3. Из древесины, а также и из выделенных кислотных лигнинов нитролигнин может быть получен действием спиртового раствора азотной кислоты. Для этой цели материал, из которого хотят получить нитролигнин, кипятят с обратным холодильником со спиртовым раствором азотной кислоты, в котором на 1 часть концентрированной кислоты приходится 4 части спирта.

Сущность процесса заключается в том, что при действии азотной кислоты лигнин древесины переходит в растворимый в спирте нитролигнин. После отфильтровывания целлюлозы фильтрат выливается в большое количество горячей воды, лигнин отфильтровывается и высушивается. Нитролигнин содержит

некоторое количество (до 4—4,5%) азота, характер которого пока недостаточно изучен [76].

На этом основан способ количественного определения целлюлозы в древесине, разработанный Кюршнером [104].

ЛИТЕРАТУРА

1. Arlt H., Sarkanen K., Schuerch C., J. Am. Chem. Soc. **78**, 1904 (1956).
2. Adler E., Pepper J., Eriksoo E., Am. Chem. Soc. Meet. Atlantic City 16—21, Sept. 1956.
3. Stumpf W., Freudenberg K., Angew. Chem. **62**, 537, (1950).
4. Freudenberg K., Modern Methods of Plant Analysis. Vol. 111. (1955).
5. Brauns F., J. org. Chem. **10**, 211, (1945).
6. Friedrich A., Diwald J., Monatsh. **46**, 31 (1925).
7. Klason P., Arkiv Kemi Mineral. Geol. **3**, N 5, 17 (1908).
8. Klason P., Segerfelt B., Arkiv Kemi, **4**, N 6 (1911).
9. Kalb L., Lieser., Ber. **61**, 1007 (1928).
10. Freudenberg K., Ploetz Th., Ber. **73**, 754 (1940).
11. Paloheimo L., Cellulosechem. **9**, 35 (1928).
12. Комаров Ф. П., Руководство к лабораторным работам по химии древесины и целлюлозы, Гослестехиздат, Ленинград (1934).
13. Никитин В. М., Химия древесины и целлюлозы. Гослесбумиздат, Москва—Ленинград, (1951).
14. Willstätter R., Kalb L., Ber. **55**, 2637 (1922).
15. Urban H., Cellulosechem. **7**, 73, (1926).
16. Fredenhagen K., Cadenbach G., Z. angew. Chem. **46**, 113 (1933).
17. Freudenberg K., Zocher H., Dürr W., Ber. **62**, 1814, (1929).
18. Holmberg B., Runius S., Svensk Kem. Tid. **37**, 189 (1925).
19. Holmberg B., Runius S., Papier Fabr. **26**, 506 (1928).
20. Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research, **28**, 1313, (1935).
21. Freudenberg K., Angew. Chem. **68**, 508 (1956).
22. Charbonnier H., Paper Trade J. **114**, N 11, 31 (1942).
23. Häggglund E., Urban H., Cellulosechem. **8**, 69 (1927).
24. Brauns F., The Chemistry of Lignin. p. 70, Now York, (1952).
25. Freudenberg K., Tannin, Cellulose, Lignin. Berlin, 1933.
26. Rassow B., Gabriel H., Cellulosechem. **12**, 227, 290, 318 (1931).
27. Rassow B., Neumann P., Papierfabrik. **66**, 25 (1925).
28. Höning M., Chem. Ztg. **14**, 868, 902 (1890).
29. Engel O., Wedekind E., репм. пат. 581806 (1933).
30. Никитин Н. И., Орлова И. М., Веч. **69**, 2434, (1936).
31. Storch K., Cellulosechem. **17**, 49, (1936).
32. Brauns F., The chemistry of Lignin. New York (1952).
33. Bühler T., репм. пат. 94467 (1897).
34. Hartmuth R., репм. пат. 326705 (1919).
35. Legeler E., Cellulosechem. **4**, 61 (1923).
36. Fuchs W., J. Am. Chem. Soc. **58**, 673 (1936).
37. Clark J., Brauns F., Paper Trade J. **119**, N 6, 33 (1944).
38. Hilmer A., Cellulosechem. **6**, 169 (1925).
39. Brauns F., Buchmann M., Paper Trade J. **122**, N 21, 49 (1946).
40. Ernsberger F., France W., J. Phys. Chem. **52**, 267, (1948).
41. Staudinger H., Dreher E., Ber. **69**, 17, 29 (1936).
42. Pauly H., репм. пат. 309551 (1916).
43. Routala O., Sevón J., Ann. Acad. Sci. Fennica **29 A**, N 11, 48 (1927).
44. Friedrich A., Z. Physical. Chem. **176**, 127 (1928).
45. Schüts F., Knackstedt W., Cellulosechem. **20**, 15 (1942).
46. Holmberg B., Ing. Vetenskaps Acad. Handl., N 103, (1930).

47. Schütz F., Cellulosechem. 18, 76 (1940).
48. Schütz F., Cellulosechem. 19, 33 (1941).
49. Ross J., Hill A., Pulp Paper Mag. Can. 27, 541 (1929).
50. Ogait A., Cellulosechem. 22, 15 (1944).
51. Virasoro E., Anales soc. cient. Argentina 133, 191 (1942).
52. Beckmann E., Liesche O., Lehmann F., Z. ang. Chem. 34, 285 (1921).
53. Beckmann E., Liesche O., Lehmann F., Biochem. Z. 139, 491 (1923).
54. Mehta M., Biochem. J. 19, 958 (1925).
55. Freudenberg K., Engler, Flickinger. Sobek, Klink, Ber., 71, 1810 (1938).
56. Adler E., Hernestam S., Acta Chem. Scand. 9, 319 (1955).
57. Hernestam S., Sv. Kem. Tidskr. 67, 37 (1955).
58. Walde A., Nixon R., J. Am. Chem. Soc. 56, 2656 (1934).
59. Фукс, Химия лигнина, ОНТИ, Ленинград (1936).
60. Попов И., Z. Tierernähr. Futtermittelk., 1, 245 (1938).
61. Никитин В. М., Технич. Информ., ЛТА, № 7, 26 (1954).
62. Klason P., Ber. Ver. Zellstoff und Papierchemiker, 52—53 (1908).
63. Lindsey L., Tollens B., Ann. 267, 341 (1892).
64. Howard G., пат. США 1848292 (1932).
65. Procter H., Hirst S., J. Soc. Cem. Ind. 28, 293 (1909).
66. Klason P., Ber. 13, 706 (1920).
67. Erdtman H., Svensk Papperstidn. 45, 315 (1942).
68. Melander K., Cellulosechem. 2, 41 (1921).
69. Kullgren C., Svensk Kem. Tid. 44, 15 (1932).
70. Bailey A., Paper Trade J. N 1, 29, N 2, 29, N 6, 27, N 7, 27, N 9, 86 (1940).
71. Peniston Q., Mc Carty J., J. Am. Chem. Soc. 70, 1325 (1948).
72. Samec M., Ribaric I., Kolloischem. Beihefte, 24, 157 (1927).
73. Doree C., Hall L. J. Soc. Chem. Ind. 43, 257 T (1924).
74. Никитин В. М., Красовская О. Н., Бум. пром. № 1, 14 (1955).
75. Fischer F., Tropsch H., Abh. Cöhl, 6, 279, (1923).
76. Kürschner K., Peikert H., Tech. Chem. Papier Zellstoff. Fabr. 31, 1 (1934).
77. Holmberg B., Skrift. Utgivna Ingeniör svetskapsakadem, 131 (1934).
78. Ritchie P., Purves C., Pulp Paper Mag. Can. 48, N 12, 74 (1947).
79. Wald W., Ritchie P., Purves C., J. Am. Chem. Soc. 69, 1371 (1947).
80. Чудаков М. И., ЖПХ, 20, 393, (1949).
81. Крейцберг З. Н., Диссертация, АН Латв. ССР, (1953).
82. Schubert W., Nord F., J. Am. Chem. Soc. 72, 977, 3835 (1950).
83. Scholler H., Zellstoff-Faser., 70, 1935.
84. Одинцов П. Н., Винокурова, Бюлл. АН Узб. ССР, № 5 (1945).
85. Alder E., Gierer J., Die Chemie der Pflanzenzellwand. 455, Springer Verlag, Berlin (1957).
86. Fuchs W., Brennstoff Chemie. 36, 353 (1955). 38, 136 (1957).
87. Brauns F., Das Papier, 23/24, 446 (1953).
88. Björkman A., Svensk Papperstidn., 59, 477 (1956); 60, 243, 329 (1957).
89. Björkman A., Ind. Eng. Chem. 49, 1395 (1957).
90. Kudzin S., De Baun R., Nord F., J. Am. Chem. Soc. 73, 4615 (1951).
91. Kudzin S., Nord F., J. Am. Chem. Soc. 73, 690, 4619 (1951).
92. Stevens G., Nord F., J. Am. Chem. Soc. 74, 3326 (1952).
93. Nord F., Schubert W., Holzforsch. 5, 1 (1951).
94. Plungian M., Ind. Eng. Chem. 32, 1399 (1940).
95. Tomlinson G. H., Пат. США 2406867 (1946).
96. Никитин В. М., Оболенская А. В., Труды ЛТА, № 85, 13. (1960).
97. Чудаков М. И., ДАН ССР, 22, № 6, 783, (1948).
98. Arenitis A., Erdtman H., Leopold B., Svensk-Kem. Tid., 63, 195 (1951).

99. Leopold B., Svensk. Kem. Tid., 63, 260 (1951).
100. Enkvist T., Solin E., Maunula U., Papperi ja Puh. 36, N 3, 65, 86 (1954).
101. Одинцов П. Н., Крейцберг З., Изв. АН Латв. ССР, № 12, 69 (1953); № 1, 67 (1954).
102. McKee R. H., Ind. Eng. Chem., 38, 382 (1946).
103. Громов В. С., Одинцов П. Н., Бум. пром. № 6, 11 (1957); Труды Института лесохоз. проблем АН Латв. ССР, 17, 93 (1959).
104. Kürschner K., Hoffer A., Teck Chem. Pap. u Zellstoff-Fabr., 26, 125 (1929).

Глава 2

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНА

Изучая физические свойства лигнина, необходимо исследовать каждый конкретный препарат, так как физические свойства лигнинов, полученных из древесины различными способами, весьма сильно различаются. Так, кислотные лигнины, выделенные из древесины действием минеральных кислот, значительно отличаются от лигнинов, выделенных действием органических растворителей или щелочей.

Лигнины, выделенные из растительных материалов минеральными кислотами, медноаммиачный лигнин, периодатный лигнин и многие другие являются аморфными продуктами. Хотя эти препараты лигнина и сохраняют морфологическую структуру растительной ткани, из которой они были выделены, они отличаются от природного лигнина как в химическом, так и в физическом отношении.

Природный лигнин древесины не растворяется в растворителях, за исключением небольшой его части. Рассматривая растворимость выделенных лигнинов, можно заметить, что одни препараты лигнина, выделенного из древесины, легко растворяются в разбавленных щелочах, другие — очень плохо. Равным образом, многие препараты лигнина хорошо растворимы во многих органических растворителях, а многие в органических растворителях не растворяются.

В табл. 1 приводятся данные растворимости еловых лигнинов, выделенных из древесины разнообразными способами, в некоторых органических растворителях, а также в воде и разбавленной щелочи.

Данные таблицы говорят о каких-то различиях в физическом, а возможно и в химическом состоянии этих препаратов лигнина ели. Хотя в таблице отсутствуют данные растворимости лигнинов, полученных из древесины других пород, следует отметить, что лигнины, полученные одним и тем же способом из разных пород древесины, близки по некоторым свойствам, в частности — по растворимости.

Слабая растворимость кислотных лигнинов объясняется, по мнению некоторых исследователей [2, 44, 46], тем, что эти лиг-

Растворимость различных препаратов елового лигнина

№ по пор.	Препарат лигнина	Этиловый спирт	Ацетон	Раствор бисульфита	Разбавленная щелочь на холоду	Эфир	Вода	Авторы
1	Сернокислотный лигнин	-	-	-	-	-	-	1
2	Солянокислотный лигнин	-	-	-	-	-	-	2
3	Гидролизный (технический) лигнин	-	-	-	-	-	-	2
4	Фтористоводородный лигнин	-	-	-	-	-	-	3
5	Медноаммиачный лигнин	-	-	-	-	-	-	4
6	„Нативный“ лигнин Браунса	+	+	+	+	-	-	5
7	Этаноллигнин	+	+	-	+	-	-	6
8	Гликольлигнин	+	+	-	+	-	-	7
9	Феноллигнин	+	+	-	+	+	-	8
10	Диоксанлигнин	-	+	-	+	-	-	9
11	Муравьинокислотный лигнин	+	+	-	+	-	-	10
12	Уксуснокислотный лигнин	+	+	-	+	-	-	11
13	Тиогликолевокислотный лигнин	+	+	-	+	-	-	12
14	Бутилмеркаптановый лигнин	+	-	-	+	-	-	12
15	Щелочной лигнин (холодная экстракция)	+	+	-	+	-	-	2
16	Щелочной лигнин (варка под давлением)	+	+	-	+	-	-	2
17	Щелочной (сульфатный) лигнин	+	+	-	+	-	-	2
18	Аммиачный лигнин	+	+	-	+	-	-	13
19	Лигносультфоновая кислота	+	+	+	+	-	+	2
20	Азотнокислотный лигнин	+	+	+	+	-	-	2
21	Хлорный лигнин	+	+	+	+	-	-	2
22	Периодатный лигнин	-	-	+	-	-	-	14
23	Биологический (спирторастворимый) лигнин	+	+	+	+	-	-	15
24	Биологический (нерастворимый в спирте) лигнин	-	-	-	+	-	-	15

нины имеют структуру трехмерных полимеров, не способных в чем-либо растворяться. Только химические воздействия, в частности окисление или обработка щелочью, способны возвращать этим лигнинам свойство растворяться в органических растворителях и в щелочах

Следует отметить, что растворимость лигнинов может изменяться в результате обработки их какими-либо реагентами. Так, при обработке лигносульфоновых кислот сильными кислотами (серной, соляной) резко ухудшается их растворимость вследствие каких-то химических изменений (по-видимому, процесса конденсации). Если спиртовые растворы этанолигнина и тому подобных препаратов лигнина нагревать с кислотами, то они также перестают растворяться в щелочах и в спирте. Наоборот, при нагревании кислотных лигнинов со щелочами в жестких условиях (например, при температуре 175—180° в течение нескольких часов) часть кислотного лигнина превращается в лигнин, растворимый в щелочах и в спирте. Переходы из нерастворимого состояния в растворимое до некоторой степени обратимы.

Изменение растворимости лигнина (обычно уменьшение растворимости) наступает и при длительном хранении как выделенных его препаратов, так и самой древесины. Лигнин долго хранившейся древесины значительно труднее растворим, чем свежесрубленной. Длительная сушка древесины, особенно при повышенных температурах, также может ухудшить растворимость лигнинов как вследствие изменения коллоидной структуры древесины и лигнина, так и вследствие возможных химических изменений под влиянием длительного воздействия высокой температуры.

Для понимания природы лигнина весьма важно знать характер растворов лигнина, т. е. необходимо установить, обладают ли эти растворы коллоидным характером или они являются истинными. Многочисленные исследования в этой области показали, что некоторые растворы лигнина обладают коллоидными свойствами. Растворы щелочного лигнина в органических растворителях имеют характер золей. Они проходят через плотные фильтры и показывают явление Тиндаля. Коагуляция золя происходит под влиянием кислот или солей, при этом образуется гель. Под влиянием едкого натра и едкого кали гели лигнина легко набухают. Щелочь в метанольном растворе почти не вызывает набухания. Следует при этом заметить, что лигнин ведет себя не как эйколлоид, а как вещество гемиколлоидного характера.

В разбавленных щелочах щелочной лигнин, по-видимому, дает истинные растворы. Нативный лигнин Браунса, феноллигнин и некоторые другие дают истинные растворы и в органических растворителях [42].

Причины различной растворимости лигнина в разных растворителях окончательно не выяснены. Замечено, что лигнины главным образом растворяются в полярных растворителях и не растворяются в неполярных. Часто препараты лигнина не растворяются в безводных растворителях, но легко растворяются после добавления небольшого количества воды или спирта. Так, гли-

коллигнин, выделенный из сосны, имеет наиболее высокую растворимость в водном (70—80%-ном) этиловом спирте [43]. Не растворяясь в чистом бензоле, этот препарат лигнина растворяется в смеси бензола и абсолютного этилового спирта (2:3).

Исследованием растворимости лигнина занимался Шюрх [44]. Он нашел, что растворимость лигнина возрастает с увеличением способности растворителя к образованию водородных связей и по мере приближения параметра растворимости Гильдебранда к 11. Растворители, параметр растворимости которых много ниже 11, плохо растворяют лигнин.

Параметр растворимости можно вычислить по уравнению

$$\delta \approx \left[\frac{\Delta H - RT}{V} \right]^{1/2}.$$

где:

δ — параметр растворимости Гильдебранда;

$T = 462,1^\circ \text{K}$;

V — молярный объем жидкости, мл;

$R = 1,98 \frac{\text{кал}}{\text{моль}^\circ \text{K}}$.

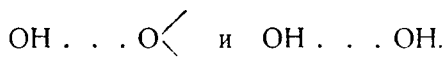
Фракции лигнина с более низким молекулярным весом растворимы в растворителях с широким интервалом δ . Хорошими растворителями лигнина являются, например, пиридин ($\delta = 10,7$) и диоксан ($\delta = 10,0$), а этиловый эфир ($\delta = 7,5$) и четыреххлористый углерод ($\delta = 8,6$) плохо растворяют лигнин.

В последнее время в химии лигнина стали широко применяться диметилформамид ($\delta = 9,9$) и диметилсульфоксид ($\delta = 13,4$), которые очень хорошо растворяют лигнин [45]. Способность растворителя к образованию водородных связей определяется с помощью инфракрасной спектроскопии, путем установления смещения максимума поглощения ($\Delta\mu$) при смешении растворителя с тяжелым метанолом (CH_3OD). Хорошие растворители те, у которых $\Delta\mu$ больше 0,14 μ .

По Шюрху [44], хороший растворитель лигнина должен удовлетворять обоим этим условиям.

В связи с этими исследованиями возник интерес к изучению характера групп в лигнине, которые могут обуславливать возникновение водородных связей и этим самым влиять на растворимость.

Известно, что лигнин содержит в большом количестве фенольные и спиртовые гидроксилы, которые могут отдавать и присоединять протоны с образованием водородных связей. Имеющиеся в лигнине простые эфирные связи и карбонильные группы также могут участвовать в образовании водородных связей. Отсюда можно предположить, что в лигнине существуют два типа водородных связей [46]:



Эти водородные связи могут приводить к образованию трехмерной (сетчатой) структуры.

С точки зрения влияния водородных связей на растворимость можно объяснить тот факт, что незначительная примесь

в лигнине углеводов, содержащих большое количество гидроксильных групп, может оказывать очень сильное влияние на растворимость лигнина.

Существование водородных связей в лигнине было подтверждено изучением инфракрасных спектров поглощения (см. ниже).

Ряд исследователей, изучая высокомолекулярную природу лигнина, проводили измерения вязкости растворов лигнина.

Растворы лигнина, как указывают некоторые исследователи, имеют сравнительно невысокую вязкость. В табл. 2 даны результаты определения относительной вязкости феноллигнина в ацетоне при 22° [16].

Таблица 2
Вязкость ацетонового раствора
феноллигнина

Концентрация раствора, %	Относительная вязкость
0,00	1,00
2,53	1,13
4,63	1,27
7,33	1,48
11,24	1,90

Удельная вязкость 1 %-ных растворов лигнина тоже невелика и не превышает 0,024—0,077 [17, 26]. Удельная вязкость невелика как в случае щелочных растворов, так и в случае растворов в метиловом спирте, этиловом спирте и ацетоне. Это указывает на то, что растворимые лигнины, по-видимому, не содержат молекул в виде очень длинных цепей, содержащих более 6—10 остатков фенилпропана. Иначе говоря, лигнин по этим данным не имеет большого молекулярного веса. Другие же данные показывают, что по своим свойствам лигнин является высокомолекулярным соединением. Некоторые исследователи предполагают, что молекулы лигнина имеют сферическую форму [43] или же сильно разветвлены. По некоторым данным [74], частицы лигносульфонатов имеют форму эллипсоидов.

Молекулярный вес лигнина определялся рядом исследователей. Исходя из предположения, что, как и у всех высокомолекулярных веществ, большая молекула лигнина состоит из каких-то повторяющихся структурных единиц, имеющих молекулярный вес M , эти исследователи пытались установить молекулярный вес структурной единицы M . Однако величина этих структурных единиц, по данным различных авторов, различна.

При определении молекулярного веса применялись различные химические и физические методы. С помощью химических методов можно определять наименьший возможный молекулярный

вес. Однако в случае высокомолекулярных соединений химические методы не дают удовлетворительных результатов, причем они позволяют в этом случае определять лишь эквивалентный вес какой-то структурной единицы.

Фрейденберг [47] определил, что молекулярный вес фенол-пропанового звена лигнина C_6-C_3 равен 180. Путем проведения различных реакций с введением или отщеплением определенных групп определяли наименьший молекулярный вес. Так, например, при нитровании щелочного лигнина, извлеченного едким натром на холоду из соломенной резки, было установлено, что молекулярный вес структурной единицы лигнина равен 764,4 [18]. По содержанию азота в еловом нитролигнине было вычислено, что структурная единица лигнина имеет минимальный молекулярный вес 422 [20].

Путем титрования щелочью и некоторыми другими способами определяли наименьший эквивалентный вес, который составляет около 200.

Гибберт и Браунс [21] вычислили, что молекулярный вес структурной единицы нативного елового лигнина составляет около 840. Эти вычисления были основаны на реакции метилирования лигнина диазометаном, при которой новая метоксильная группа входила в единицу лигнина весом 840.

Следует подчеркнуть, что все эти величины, полученные с помощью различных химических методов, не дают представления о истинном молекулярном весе лигнина.

Истинный молекулярный вес определяли различными физическими методами. В результате были получены самые разнообразные значения молекулярного веса в зависимости от применяемого метода и от исследуемого препарата лигнина. Из физических методов использовались криоскопический и эбулиоскопический методы, методы диффузии, осмотического давления и ультрацентрифуги. Криоскопический метод не рекомендуется для определения молекулярного веса высокомолекулярных соединений, так как самые малейшие неучтенные неточности приводят к значительным отклонениям от истинного молекулярного веса. Обычно получают заниженные значения молекулярных весов. Некоторые данные определений молекулярного веса лигнина криоскопическим методом приведены в табл. 3.

Такие же недостатки имеет и эбулиоскопический метод.

Применение криоскопического и эбулиоскопического методов требует получения истинных молекулярных растворов. В случае же растворов лигнина всегда встает вопрос, являются ли они истинными или коллоидными.

Более правильные результаты дают некоторые другие методы определения молекулярного веса, в том числе метод осмотического давления, метод диффузии и ультрацентрифуги.

В табл. 4 приводятся данные определений молекулярных весов осмотическим методом.

Таблица 3

Определение молекулярного веса лигнинов криоскопическим методом

Препарат лигнина	Древесина	Растворитель	Молекулярный вес	Автор
Спиртовый лигнин	Ель	Уксусная кислота	427—840	23
Гликольлигнин	Тополь	Фенол	721	24
Гликольлигнин	Ель	"	569	7
Муравьинокислотный лигнин	"	Диоксан	1000	17
Щелочной лигнин	"	Уксусная кислота	341	25
Щелочной лигнин	Солома озимой ржи	Фенол	772—874	18
Нитролигнин	Ель	"	777—810	20

Таблица 4

Определение молекулярного веса лигнинов осмотическим методом

Препарат лигнина	Древесина	Растворитель	Молекулярный вес	Автор
Этаноллигнин	Ель	Метиловый спирт	3510	26
Метаноллигнин	Клен	То же	3870	26
Щелочной лигнин	"	"	4500	26
Сернокислотный лигнин	"	"	4100	26
Нитрованный солянокислотный лигнин	"	Этиловый спирт	3940	26

Некоторые данные определения молекулярного веса различных лигнинов методом диффузии приведены в табл. 5.

Таблица 5

Определение молекулярного веса лигнинов методом диффузии

Препарат лигнина	Древесина	Растворитель	Молекулярный вес	Автор
Нативный лигнин	Ель	Диоксан	860	30
Метаноллигнин	"	Метиловый спирт	7350 ± 300	26
Щелочной лигнин	"	Вода	7000	29
То же	Клен	Метиловый или этиловый спирт	9500 ± 500	26
Сернокислотный лигнин	"	—	11 000 ± 900	26

Определенный с помощью ультрацентрифуги молекулярный вес лигнина, полученного с тиогликолевой кислотой, составляет около 7000 [29]. Тот же молекулярный вес имеет и щелочной лигнин, полученный нагреванием еловой древесины с 1 н. едким натром при 170° в течение 2—5 часов, причем исследования показали, что различная продолжительность нагревания не влияет на величину молекулярного веса.

Таким образом, по данным метода осмотического давления молекулярный вес составляет около 4000, а степень полимеризации — около 20. Методы диффузии и ультрацентрифуги дают более высокое значение молекулярного веса — 7000—10 000, т. е. степень полимеризации — 35—50.

В настоящее время трудно отдать предпочтение какому-нибудь из этих методов. Во всяком случае наиболее достоверные методы, применяемые в химии высокомолекулярных соединений, дают право считать, что молекулярный вес растворимых лигнинов достигает 4000—7000. При этом обращает на себя внимание тот факт, что при применении одного и того же метода определения лигнины, полученные из разных пород древесины, имеют примерно одинаковый молекулярный вес.

Большой интерес представляет определение молекулярного веса лигнина Бьеркмана, который в настоящее время считается наиболее близким к природному препаратом лигнина. Оказалось, что лигнин Бьеркмана, полученный из ели, имеет молекулярный вес около 11 000 (определения производились методами диффузии и ультрацентрифуги) [48]. Такой молекулярный вес соответствует содержанию примерно 60 фенилпропановых звеньев в молекуле лигнина. Эксперименты, проведенные при помощи ультрацентрифуги, показали, что молекулы лигнина сильно вытянуты, однако окончательно установить их форму не удалось.

Из исследований, посвященных определению молекулярных весов лигносульфоновых кислот, отметим одно из недавних [75], в котором использовался метод светорассеяния. В результате было вычислено, что молекулярный вес лигносульфонатов колеблется от 12 300 до 122 000.

Приведенные выше данные относятся к растворимым лигнинам. Современная физическая химия не знает еще методов определения молекулярных весов нерастворимых веществ. Нерастворимые лигнины (кислотные, медноаммиачный, периодатный), возможно, имеют структуру трехмерных полимеров, и вероятно поэтому они нерастворимы, неплавки, неэластичны, т. е. обладают свойствами сшитых молекул.

Растворимые лигнины, имеющие сравнительно небольшие молекулярные веса, неэластичны. Однако они способны размягчаться и плавиться с разложением при температуре 140—160° [42, 49].

Лигнин считается оптически недеятельным. Большинство попыток определения оптической активности лигнина не увенчались

успехом [52, 59]. Однако явление оптической активности для лигнина не исключается [32]. Возможно, что при образовании лигнина и отложении его в течение ряда лет жизни дерева он теряет свою оптическую активность.

По данным Фрейденберга [4], лигнин имеет коэффициент преломления 1,61. Следует отметить, что некоторые авторы [33] не соглашались с мнением Фрейденберга о том, что высокий коэффициент преломления отражает ароматическую природу лигнина, так как показатели преломления целлюлозы и гемицеллюлоз близки к показателям преломления лигнина и эта близость лишает возможности делать подобного рода выводы.

Удельный вес различных препаратов лигнина, определенный при 25°, по данным разных исследователей, колеблется от 1,45 [34] до 1,33 [35].

Лигнин имеет рыхлую, пористую структуру, поэтому его объемный, или насыпной вес значительно меньше удельного веса. Например, насыпной вес медноаммиачного лигнина 0,345—0,352 [50].

Рентгеновские исследования, сыгравшие большую роль в изучении структуры целлюлозы, в химии лигнина имеют значительно меньшее значение. Результаты рентгеновских исследований лигнина очень противоречивы. Возможно, что причиной этого было большое различие исследуемых препаратов лигнина, а также примеси в них углеводов и минеральных веществ. По данным некоторых исследователей [16, 35, 51, 52], лигнин дает рентгенограммы, типичные для аморфных веществ. Другие же исследователи утверждали, что на рентгенограммах лигнина имеются определенные интерференционные кольца, отражающие определенные расстояния в пространственной решетке [53, 54, 55]. Возможно, если при выделении из древесины лигнин не подвергается очень жесткой обработке, он сохраняет форму исходного образца древесины, будучи аморфным [56].

Замечено, что древесина дает такую же рентгенограмму, как и выделенная из нее целлюлоза. Это говорит о том, что лигнин, не оказывающий влияния на рентгенограмму древесины, является аморфным веществом.

Были осуществлены попытки определения размеров элементарной кристаллической ячейки лигнина. Определены были длины ребер ячейки ($a = 4,29 \text{ \AA}$, $b = 2,48 \text{ \AA}$ и $c = 7,8 \text{ \AA}$), которая является составной частью слоистой решетки лигнина, похожей на пространственную решетку графита [57]. Некоторые исследователи [73] подтверждают эти результаты, другие же [58] опровергают их.

Очень важное значение для установления структуры лигнина имеют исследования его ультрафиолетовых спектров поглощения. Лигнин дает характерные полосы поглощения ультрафиолетового света. Это явление было обнаружено Герцогом и Гильме-

ром еще в 1927 г. [41]. Они установили, что лигносульфоновые кислоты дают характерные кривые поглощения с максимумом при 276 мμ и минимумом при 260 мμ. Причем эти кривые очень похожи на кривые ультрафиолетового поглощения изовенгола, кониферина, ванилина, ванилинового спирта и т. д.

В дальнейшем было опубликовано множество работ, посвященных изучению ультрафиолетовых спектров поглощения лигнина [36, 37, 38, 39, 40, 41, 60, 61]. Результаты некоторых исследований представлены в табл. 6. Из таблицы ясно видно сходство спектров поглощения лигнина и некоторых родственных соединений.

Таблица 6

Ультрафиолетовые спектры поглощения елового лигнина и некоторых родственных соединений

Исследуемое вещество	Растворитель	Максимум		Автор
		м μ	log ε	
Нативный еловый лигнин . .	99% C ₂ H ₅ OH	280	3,58	60,61
То же	90% диоксан	280	3,72	38
Метанолигнин еловый . . .	C ₂ H ₅ OH	281,5	4,20	36
Этаноллигнин еловый	C ₂ H ₅ OH	283	4,23	36
Гликольлигнин еловый	90% диоксан	284	3,82	38
Щелочной лигнин еловый . .	90% диоксан	285	4,10	38
Ванилин	50% C ₂ H ₅ OH	281	4,12	39
„	абсолютный C ₂ H ₅ OH	278	4,09	40
Ванилиновый спирт	„ C ₂ H ₅ OH	279	3,68	40
Эвгенол	50% C ₂ H ₅ OH	282	3,46	39
„	абсолютный C ₂ H ₅ OH	281	3,76	40
Кониферилловый спирт . . .	50% C ₂ H ₅ OH	280	3,79	41
Полимеризованный кониферилловый спирт	50% C ₂ H ₅ OH	280,5	4,38	41
Кислота Эрдмана	абсолютный C ₂ H ₅ OH	273	4,16	60

Герцог и Гильмер [62], а позднее Гильмер с сотрудниками определили ультрафиолетовые спектры поглощения 60 различных ароматических соединений и сравнили их со спектрами поглощения лигнина. Максимум поглощения в этих спектрах около 280 мμ является характерным для ароматических соединений.

На рис. 1 представлены кривые ультрафиолетового поглощения для нативного елового лигнина и лигносульфоновой кислоты [38].

Все исследователи, определявшие ультрафиолетовые спектры поглощения лигнина, пришли к единому выводу о том, что в лиг-

нине содержится фенольное ядро. Однако взгляды на характер боковой цепи расходятся. Некоторые исследователи [38, 47, 60, 61] считают, что боковые цепи могут образовать гетероциклическое кольцо и содержать карбонильные группы [30, 38, 40]. Другие же [39, 41] полагают, что боковая цепь не должна содержать двойные связи или карбонильные группы.

Исследование ультрафиолетовых спектров поглощения лигнина непосредственно в еловой древесине подтвердило ароматическую природу природного лигнина и позволило изучить распределение лигнина в клеточной стенке [19].

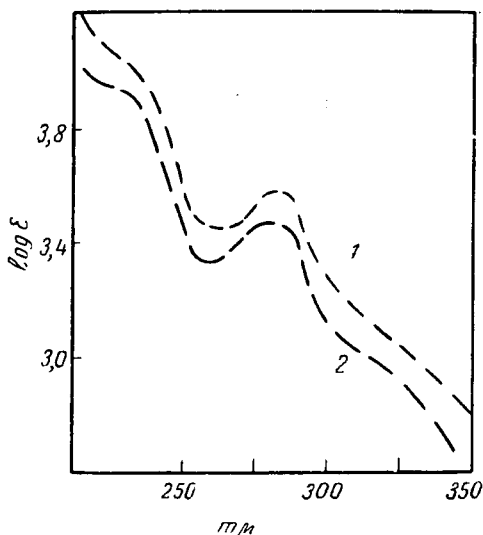


Рис. 1. Ультрафиолетовый спектр поглощения нативного елового лигнина (кривая 1) и елового лигносульфоната бария (кривая 2)

При исследовании биосинтеза лигнина известным подтверждением подобия искусственного лигнина (DHP) природному лигнину явилось сходство их ультрафиолетовых спектров поглощения [22].

Определение ультрафиолетового поглощения предлагают использовать для определения содержания лигнина в сульфитных щелоках [71] и в технической целлюлозе [72].

Ультрафиолетовая спектроскопия нашла применение и для определения некоторых функциональных групп в лигнине. Аулин-Эрдтман [76, 77, 78, 79] разработала спектроскопический метод определения содержания фенольных гидроксидов в лигнине, основанный на свойстве изменения ультрафиолетового поглощения в щелочной среде.

Аулин-Эрдтман исходила из известного уже явления, что фенолятные ионы дают более высокий по сравнению с соответствующими неионизирован-

ными фенолами максимум ультрафиолетового поглощения, смещенный в сторону более длинных волн. Проведенные исследования подтвердили, что и в случае лигнинов, содержащих свободные фенольные гидроксилы, при увеличении pH раствора наблюдается изменение и сдвиг максимума поглощения. При этом была установлена количественная зависимость между содержанием фенольных гидроксидов и изменениями в ультрафиолетовом поглощении. Исследовано было также поведение модельных соединений — производных гваякола, некоторые из которых имели в боковой цепи двойные связи, конъюгированные с ароматическим ядром.

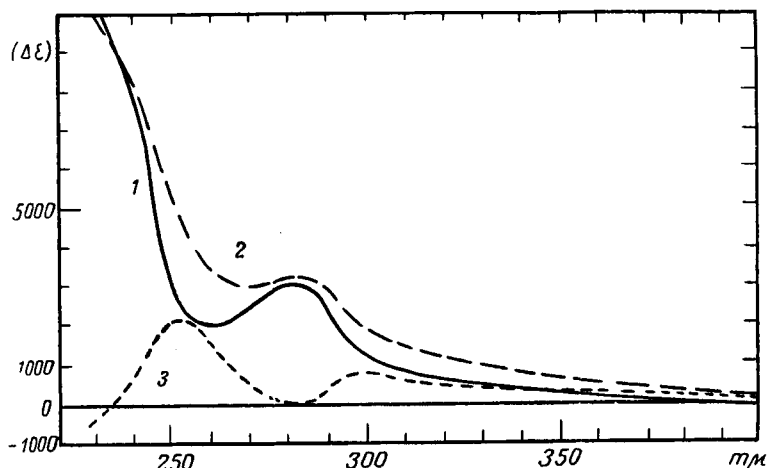


Рис. 2. Кривые ультрафиолетового поглощения еловой лигносульфоновой кислоты в водном растворе при pH 5 (кривая 1) и pH 14 (кривая 2) и $\Delta\epsilon$ — кривая для pH 5 \rightarrow 14 того же препарата (кривая 3)

В каждом случае общее поглощение являлось суммой поглощений, вызываемых ионизируемыми и неионизируемыми хромофорами. Для облегчения расшифровки спектров из кривой поглощения в сильно щелочном растворе вычитали кривую поглощения в кислом или нейтральном растворе и строили график изменения $\epsilon(\Delta\epsilon)$ в зависимости от длины волны. Путем вычитания исключается поглощение, вызываемое неионизируемыми группами, одинаковое как в кислом, так и в щелочном растворе. Поэтому новая кривая (« $\Delta\epsilon$ -кривая») зависит только от ионизируемых хромофоров и позволяет изучать их в присутствии неионизируемых хромофоров, а величина $\Delta\epsilon$ является новой характеристикой ионизируемых хромофоров.

В качестве примера на рис. 2 приводим кривые поглощения лигносульфоновой кислоты.

Для расшифровки $\Delta\epsilon$ -кривой неизвестного продукта ее сравнивают с кривыми модельных соединений. Сходство кривых означает наличие одинаковых ионизируемых хромофоров. Содержание этих хромофоров в исследуемом образце можно получить делением $\Delta\epsilon$ исследуемого образца на $\Delta\epsilon$ соответствующего модельного соединения при той же длине волны. Теоретически, это частное от деления не должно зависеть от длины волны. Практически же, более точные результаты получаются в результате вычисления при тех длинах волн, для которых $\Delta\epsilon$ является большой величиной, по сравнению с ϵ .

При исследовании модельных соединений было установлено, что неконъюгированные гваяколы имеют на $\Delta\epsilon$ -кривой один максимум при 250 mμ и другой (примерно в 2 раза ниже первого) — при 300 mμ. Конъюгированные фенолы имели $\Delta\epsilon$ — максимумы около 300 mμ (иногда очень высокие).

С помощью $\Delta\epsilon$ -метода был исследован ряд препаратов елового лигнина, в том числе лигносульфоновые кислоты, нативный лигнин Браунса, соляно-

кислотный, тиогликолевокислотный и другие лигнины. Все лигнины имели ионизационные $\Delta\epsilon$ -максимумы при 250 и 300 м μ , т. е. все они содержали неконъюгированные гваяколовые группы (максимально до 30 таких групп на 100 фенилпропановых звеньев). Содержание конъюгированных фенольных хромофоров было сравнительно небольшим.

Некоторые препараты лигнина имели различное содержание фенольных гидроксидов, если они определялись при pH 12 и pH 14. Это явление, по мнению автора исследования, можно объяснить пространственными затруднениями, а именно присутствием больших заместителей в орто-положении к фенольному гидроксиду, в результате чего последний при pH 12 диссоциирует слабо.

В результате исследования искусственного лигнина (ДНР) обнаружено более высокое содержание в нем фенольных групп, в том числе конъюгированных, по сравнению с препаратами лигнина, выделенными из еловой древесины. Эти конъюгированные хромофоры представляют собой группы типа кониферилового альдегида и содержатся примерно по одной группе на 100 групп ОСН₃. Однако после сульфирования $\Delta\epsilon$ -кривая ДНР становилась похожей на кривую лигносульфоновой кислоты. Вероятно при сульфитной варке сернистая кислота присоединялась к двойным связям боковых цепей и превращала конъюгированные группировки в группировки типа неконъюгированного гваякола.

Еще более высокое содержание фенольных групп было обнаружено в нативном лигнине Браунса: от 30 до 70 на 100 групп ОСН₃.

По мнению Аулин-Эрдтман, $\Delta\epsilon$ -метод можно применять не только для исследования ионизации, но и для исследования химических реакций хромофоров, причем могут использоваться и $\Delta\epsilon$ -кривые для видимого и инфракрасного участков спектра поглощения. При помощи этого метода можно, например, изучать гидрогенизацию и другие реакции присоединения, реакции комплексообразования, дегидратации, дегидрогенизации и т. п.

Точность анализа по $\Delta\epsilon$ -методу можно установить с помощью так называемой «остаточной» $\Delta\epsilon$ -кривой, которая получается после поправки на все найденные хромофоры. В идеальном случае «остаточная» кривая должна быть прямой линией с $\Delta\epsilon = 0$.

Подобное исследование было проведено также Гольдшмидом [83]. Он сравнивал кривые поглощения лигнинов и модельных веществ в сильно щелочной и сильно кислой средах и изучал природу фенольных хромофоров, а также разработал быстрый метод с использованием $\Delta\epsilon$ -кривых для приблизительного определения фенольных групп в лигнине путем сравнения с кривыми модельных соединений — эвгенола и конидендрина [84].

$\Delta\epsilon$ -кривые могут получаться не только при ионизации фенольных групп, но также и при ионизации карбоксильных групп [85].

С помощью специально разработанного метода производилось также исследование ультрафиолетовых спектров отражения лигнина [80]. Были получены кривые отражения для нативного лигнина Браунса, солянокислотного и медноаммиачного лигнинов, а также для ряда модельных соединений (дегидродиизоэвгенола, β -оксипропиовератрона и др.). Полосы поглощения в спектрах отражения были подобны полосам в обычных ультрафиолетовых спектрах поглощения, но смещены на 20—30 м μ в сторону красного участка. Максимум наблюдался при 340—350 м μ .

Так же исследуется [81, 82] ультрафиолетовое поглощение лигнинов и родственных соединений в области более коротких волн (205 м μ), причем показано, что в этой области лигнины имеют характерный максимум поглощения. Это свойство лигнина может быть использовано для его количественного определения в сульфитных и сульфатных щелоках.

В последнее время большое значение в химии лигнина стали приобретать исследования инфракрасных спектров поглощения.

Выяснено, что спектры различных лигнинов, полученных из одного вида древесины, но разными путями, являются практически одинаковыми и подтверждают ароматический характер лигнина [30, 63, 64, 65, 66]. На рис. 3 изображен инфракрасный спектр поглощения нативного елового лигнина. Спектр нативного лигнина оказался очень похожим на спектры медноаммиачного, периодатного, солянокислотного и сернокислотного лигнинов, за исключением некоторых особенностей. Так, в спектре сернокис-

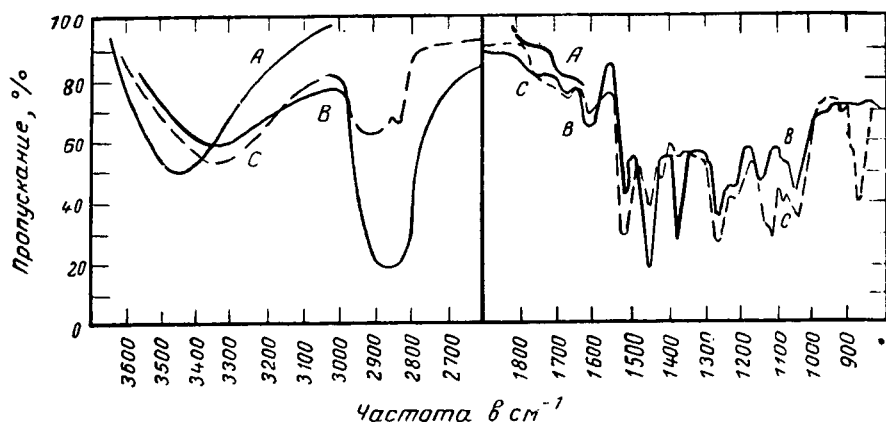


Рис. 3. Инфракрасный спектр поглощения нативного елового лигнина:

А — 3-ный раствор в диоксане; В — 10—15-ная дисперсия; С — пленка из диоксан-этанола

лотного лигнина почти полностью отсутствовали полосы поглощения, соответствующие гидроксильным и карбонильным группам. Характерная полоса поглощения нативного лигнина (для образца в виде пленки) лежит в области частоты 3350 см⁻¹. Для раствора в диоксане полоса поглощения смещается к более высоким частотам, что, по-видимому, указывает на образование водородных связей [63]. Карбонильные группы дают полосу поглощения при частоте 1663 см⁻¹ [65].

Изучение спектров поглощения тиолигнинов показало, что их спектры похожи на спектры нативного лигнина [67]. При этом было замечено, что с увеличением температуры варки увеличивается интенсивность полосы поглощения при 1720 см⁻¹, обусловленной карбоксильными группами. В диоксановом растворе, по данным инфракрасной спектроскопии, тиолигнин образует, по-видимому «трехмерные» агрегаты, удерживаемые водородными связями [68].

С помощью исследования инфракрасных спектров удалось получить и количественное представление об энергии водородных

связей в лигнине [46]. В твердом состоянии лигнины имеют обычно широкую полосу поглощения в участке частот от 3000 см^{-1} до 3600 см^{-1} с максимумом около $3400\text{—}3500\text{ см}^{-1}$. В диоксановом растворе максимум смещается в сторону более высоких частот. Было вычислено, что энергия водородной связи составляет в среднем $2\text{—}3\text{ ккал/моль}$.

По мнению Бьеркмана [48], водородные связи могут иметь важное значение в образовании связей между лигнином и углеводами.

Исследования инфракрасных спектров, как и исследования ультрафиолетовых спектров, также сыграли большую роль в изучении процесса биосинтеза лигнина — синтеза искусственного лигнина из кониферилового спирта [69, 70].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kalb L., Lieser T., Ber. **61**, 1007 (1928).
2. Никитин В. М., Химия древесины и целлюлозы, М.—Л., Гослесбумиздат (1951).
3. Fredenhagen K., Cadenbach G., Z. ang. Chem. **46**, 113 (1933).
4. Freudenberg K., Zocher H., Dürr W., Ber. **62**, 1814 (1929).
5. Brauns F., J. Am. Chem. Soc. **61**, 2120 (1939).
6. Holmberg B., Runius S., Svensk. Kem. Tid. **37**, 189 (1925).
7. Rasso B., Gabriel H., Cellulosechem. **12**, 227, 290, 318 (1931).
8. Bühler F., герм. пат. 94467 (1897).
9. Engel O., Wedekind E., герм. пат. 581806 (1933).
10. Halse O., Papier-J., **10**, 121 (1926).
11. Pauly H., герм. пат. 309551 (1916).
12. Holmberg B., Ing. Veteriskaps Acad. Handl. N 103 (1930).
13. Walde A., Hixon R., J. Am. Chem. Soc. **56**, 2656 (1934).
14. Ritchie P., Purves C., Pap. Paper Mag. Can. **48**, N 12, 74 (1947).
15. Крейцберг З., диссертация АН Латв. ССР (1953).
16. Wedekind E., Katz J., Ber. **62**, 1172 (1929).
17. Staudinger H., Dreher E., Ber. **69**, 1729 (1936).
18. Beckman E., Liesche O., Lehmann F., Z. ang. Chem. **34**, 285 (1921).
19. Lange P. W., Svensk Pappersidn. **48**, 241 (1948).
20. Kürschner K., Peikert H., Wochbl. Papierfabrik. **31**, 53 (1934).
21. Brauns F., Hibbert H., Can J. Reaserch, **131**, 28 (1935).
22. Freudenberg K., Schuchmacher G., Sitzber. Heidelberg. Akad. Wiss. Math.-naturw. Kl. **127** (1953/1955).
23. Hägglund E., Urban H., Cellulosechem. **9**, 49 (1928).
24. Rasso B., Neumann P., Wochenbl. Papierfabrik. **66**, 25 (1935).
25. Doree C., Barton-Wright E., Biochem. J. **21**, 290 (1927).
26. Loughborough D., Stamm A., J. Phys. Chem. **40**, 1113 (1936). **45**, 1137 (1941).
27. Samec M., Pirkmaier B., Kolloid. Z. **51**, 96 (1930).
28. Шорыгина Н., Кефели, ЖОХ, **18**, 528 (1948).
29. Grahn N., J. Colloid. Sci. **1**, 43 (1946).
30. Jones E., Tappi **32**, 311 (1949).
31. Schwalbe K., Hasner L., Cellulosechem. **20**, 61 (1948).
32. Wedekind E., Garre, Z. ang. Chem. **41**, 107 (1928).
33. Schutz F., Sarten P., Cellulosenchem. **22**, 114 (1944).
34. Stamm A., J. Phys. Chem. **33**, 389 (1929).
35. Junker E., Kolloid-Z. **95**, 213 (1941).

36. Hägglund E., Klingstedt F., Svensk. Kem. Tid. **41**, 185 (1929).
37. Goslawski W., Marchlewski L., Bull. intern. Acad. polon. Sci. A. **261** (1934).
38. Glading R., Paper Trade J. **111**, N 23, 32 (1940).
39. Herzog R., Hilmer A., Ber. **64**, 1288 (1931).
40. Patterson R., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **65**, 1862 (1943).
41. Herzog R., Hilmer A., Z. physiol. Chem. **168**, 117 (1927).
42. Brauns F. E., Chemistry of Lignin, New York (1952).
43. Erbring H., Peter H., Kolloid-Z., **96**, 47 (1941).
44. Schuerch C., J. Am. Chem. Soc. **74**, 5061 (1952).
45. Clermont L. P., Bender F., Pulp Paper Mag. Can. **62**, N 1, T 28 (1961).
46. Lindberg J. J., Papperi ja Puu, **42** N 4a, 193 (1960).
47. Freudenberg K., Ann. Rev. Biochem. **8**, 81 (1939).
48. Björkman A., Person B., Svensk Papperstidn. **60**, 158 (1957).
49. Perrenoud H., Kolloid-Z. **107**, 16 (1944).
50. Sächting H. J., Zocher H., Kolloid-Beihefte **40**, 413 (1934).
51. Fuchs W., Biochem. Z. **192**, 165 (1928).
52. Pauly H., Foulon A., Hanson O., Haberstroh O., Bailom H., Sextl J., Ber. **67**, 1177 (1934).
53. Rassow B., Lude R., Z. angew. Chem. **44**, 827 (1931).
54. Sedletzky J., Brunowsky B., Kolloid-Z. **73**, 90 (1935).
55. Harris E. E., Parker E. A., Sherrard E. C., Clark G. I., Biodynamica **N 3**, 12 (1937—1938).
56. Nilakantan P., J. Indian Inst. Sci., A, **5**, 166 (1937).
57. Jodl R., Brennstoff-Chem. **23**, 163 (1942).
58. Zahn H., Lautsch W., Kolloid-Z., **110**, 82 (1948).
59. Freudenberg K., Sohns F., Ber. **66**, 262 (1938).
60. Aulin-Erdtman G., Svensk Papperstidn. **47**, 91 (1944).
61. Aulin-Erdtman G., Tappi, **32**, 160 (1949).
62. Herzog R. O., Hilmer A., Papier — Fabr. **30**, 205 (1932).
63. Jones E. J., Am. Chem. Soc. **70**, 1984 (1948).
64. Schubert W. J., Nord F. F., J. Am. Chem. Soc. **72**, 3835 (1950).
65. Jones E. J., Tappi, **32**, 167 (1949).
66. Kratzl K., Tschamber H., Monatsh. **83**, 786 (1952).
67. Lindberg J. J., Finska Kemistamfundets Medd. **64**, 23 (1955).
68. Lindberg J. J., Papperi ja Puu, **37**, 206, 222 (1955).
69. Freudenberg K., Siebert W., Heimberger W., Kraft R., Ber. **83**, 533 (1950).
70. Freudenberg K., Dietrich H., Siebert W., Ber. **84**, 961 (1951).
71. Patterson R. F., Keays J. L., Hart J. S., Strapp R. K., Luner P., Pulp Paper Mag. Can. **52**, N 12, 105 (1951).
72. Bland D. E., Austral. Pulp Paper Ind. Tech. Assoc. Proc. **10**, 287 (1956).
73. Bechrer G., Voigtlaender — Tetzner G., Naturwiss. **42**, 577 (1955).
74. Browning W. C., Ind. Eng. Chem. **49**, 1401 (1957).
75. Moacanin J., Felicetta V. F., Haller W., McCarthy J. L., J. Am. Chem. Soc. **77**, 3470 (1955).
76. Aulin-Erdtman G., Svensk Papperstidn. **55**, 745 (1952); **56**, 91, 287 (1953); **57**, 745 (1954).
77. Aulin-Erdtman G., Hegbom L., Svensk Papperstidn. **59**, 363 (1956); **60**, 671 (1957); **61**, 187 (1958).
78. Aulin-Erdtman G., Hegbom L., Acta Chem. Scand. **11**, 1550 (1957).
79. Aulin-Erdtman G., Svensk Kemisk Tidskrift, **70**, N 4, 147 (1958).
80. Lautsch W., Kurth G., Broser W., Z. Naturforsch. **640** (1953).
81. Kleinert T. N., Joyce C. S., Pulp Paper Mag. Can. **58**, N 5, 154. N 6, 131, N 7, 215; N 11, 147 (1957).
82. Kleinert T. N., Joyce C. S., Tappi **40**, 813 (1957).
83. Goldschmid O., J. Am. Chem. Soc. **75**, 3780 (1953).
84. Goldschmid O., Anal. Chem. **26**, 1421 (1954).
85. Ekman K. H., Finska Kemistamfundets Medd. **66**, 115 (1957).

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА

Изучение химических реакций позволяет установить характер функциональных групп и на основании этого определить элементы строения лигнина.

Более чем столетние исследования химических свойств лигнина позволили накопить большой экспериментальный материал, который лег в основу важнейших технологических процессов, например, получения целлюлозы из древесины, облагораживания и отбеливания целлюлозы в процессе получения ее из древесины и т. д.

ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИНА

Реакция окисления является одним из наиболее обычных способов выяснения строения органических веществ. Для этой цели применяются различные, обычно мягко действующие окислители и изучаются продукты окисления — кислоты, альдегиды, кетоны, спирты или окиси. В результате окислительного расщепления образуются обломки молекул, по которым иногда удается установить строение сложных соединений.

Однако, если это удавалось при решении многих сложных проблем органической химии (например, определение строения терпеновых углеводов путем окисления их по методу Е. Е. Вагнера перманганатом калия, или строения каучука путем обработки его озоном по методу Гарриеса и т. д.), то для установления строения лигнина эти методы окисления дали пока еще немного. При действии ряда окислителей в качестве конечных продуктов реакции часто получается смесь низкомолекулярных продуктов окислительного распада лигнина и сравнительно мало измененных молекул исходного лигнина. По строению этих продуктов не удастся сделать какие-либо определенные выводы относительно строения лигнина. Однако применение некоторых окислителей (например, нитробензола в щелочной среде) позволяет делать некоторые теоретические заключения.

Кроме того, реакция окисления лигнина применяется во многих производственных процессах и поэтому имеет важное техническое значение.

Продукты окисления лигнина в щелочной среде

Кислоты	Выход, г	Выход, % к „чистому лигнину“
Алифатические кислоты		
Муравьиная	3,1	0,19
Уксусная	111,6	6,70
Щавелевая	18,54	1,11
Янтарная	3,40	0,20
Фумаровая	1,29	0,08
Итого	137,93	8,28
Ароматические кислоты		
Бензойная	1,0	0,06
Фталевая	следы	
Изофталевая	0,82	0,05
Гемимеллитовая	8,76	0,58
Бензолпентакарбоновая	27,54	1,65
Другие кислоты	13,0	0,85
Итого	51,0	3,14

В данном разделе будут рассмотрены реакции окисления лигнина под влиянием различных окислителей. Описание реакций окисления лигнина начнем с описания действия кислорода.

В кислой и нейтральной среде кислород сравнительно слабо действует на изолированные лигнины, однако природный лигнин в таких условиях постепенно изменяется.

Что касается окисления лигнина кислородом в щелочной среде, то эта реакция идет чрезвычайно легко.

Одними из первых работ по окислению лигнина кислородом в щелочной среде были исследования Фишера и Шрадера [1, 2, 3, 4], которые показали, что если еловый лигнин Вильштеттера смочить 5 н. раствором едкого натра и оставить на воздухе, то за 1000 часов каждый грамм лигнина поглощает 72 мл кислорода. Лигнин при этом примерно на 40% становится растворимым в разбавленной щелочи. В другом опыте этих же авторов 450 г технического солянокислотного лигнина, в котором по способу Класона было определено 375 г «чистого лигнина», смачивалось 1330 мл 9 н. раствора едкого натра и в тонком слое подвергалось

действию воздуха в течение 240 дней, в результате чего лигнин поглотил значительное количество кислорода, и около половины лигнина стало растворимым в щелочи.

В растворимых продуктах окисления были обнаружены щавелевая, янтарная, некоторые бензолкарбоновые, муравьиная и уксусная кислоты. Содержание метоксильных групп в остаточном лигнине снизилось до 9,8%, что, как указывают авторы, объясняется деметилированием лигнина при его окислении.

Эти же авторы изучили и окисление лигнина кислородом под давлением при повышенных температурах в специальном автоклаве. В одном из опытов 2 кг лигнина Вильштеттера, содержащего 1665 г «чистого лигнина», окислялось в содовом растворе при 200° и давлении кислорода 55 атм. Через 16 часов весь лигнин переходил в раствор. Продукты окисления были тщательно изучены. Результаты исследования даны в табл. 7.

Из щелочного раствора при подкислении выделялось лишь 9—10% гуминовых кислот.

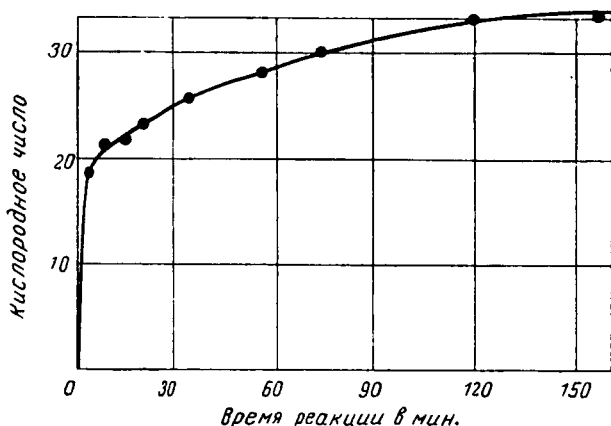


Рис. 4. Поглощение кислорода 1 граммом лигнина

Сравнивая действие щелочи на лигнин на воздухе и при отсутствии кислорода, авторы пришли к выводу, что образование гуминовых кислот из лигнина имеет место при обычной температуре только при совместном действии кислорода и щелочи.

Окисление лигнина кислородом представляет интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Поэтому было проведено исследование этого процесса [5, 6, 7, 8, 178], касающееся главным образом зависимости окисления от действия щелочи.

Для исследования был взят щелочной лигнин, выделенный из сульфатцеллюлозного черного щелока путем подкисления его серной кислотой. Лигнин очищался от примесей полисахаридов

гидролизом с разбавленной серной кислотой, тщательно промы-
вался водой и экстрагировался эфиром.

Поглощение кислорода проводилось в обогреваемом сосуде
при механическом встряхивании. Количество поглощенного кис-
лорода определялось с помощью бюретки.

На рис. 4 дана кривая скорости поглощения кислорода щелоч-
ным лигнином в щелочном растворе (кислородным числом
условно названо количество мл кислорода, поглощенное 1 г лиг-
нина). Поглощение кислорода, быстро идущее в первые 5 минут,
затем уменьшается и через 2—3 часа становится почти незамет-
ным. Реакция проводилась при нормальной температуре (20°).

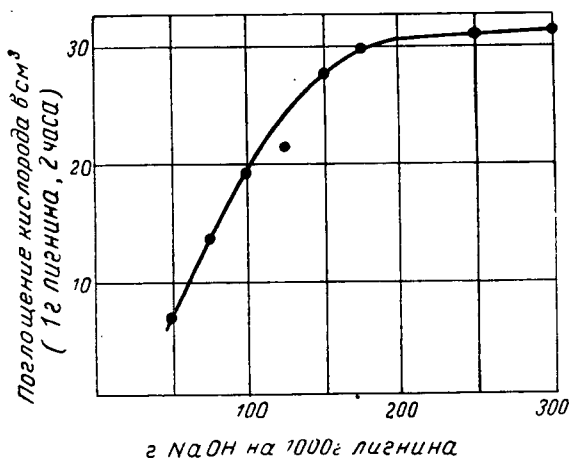


Рис. 5. Зависимость поглощения кислорода от ко-
личества добавленной щелочи

Количество поглощенного при нормальной температуре кисло-
рода зависит от количества взятой щелочи, как это видно из кри-
вой (рис. 5).

Увеличение количества добавляемой при окислении щелочи
особенно сказывается в пределах до 200 г едкого натра на 1000 г
лигнина, при дальнейшем повышении количества щелочи значи-
тельного увеличения поглощения кислорода не наблюдается. Это
явление становится понятным с точки зрения кето-энольной тауто-
мерии, как это будет показано ниже, в главе о функциональных
группах лигнина.

Применение едкого кали вместо едкого натра приводит к та-
ким же результатам (рис. 6). Щелочь в эквимолекулярных коли-
чествах оказывает на степень поглощения кислорода одинаковое
действие.

Но, как видно из рис. 7, различные вещества, являющиеся
обычно катализаторами процесса окисления, не влияют на про-
цесс окисления лигнина в щелочной среде кислородом.

Выход лигнина, выпадающего в осадок при подкислении щелочного раствора после окисления, непрерывно падает с увеличением количества добавленной щелочи. Одновременно растет и общий расход щелочи.

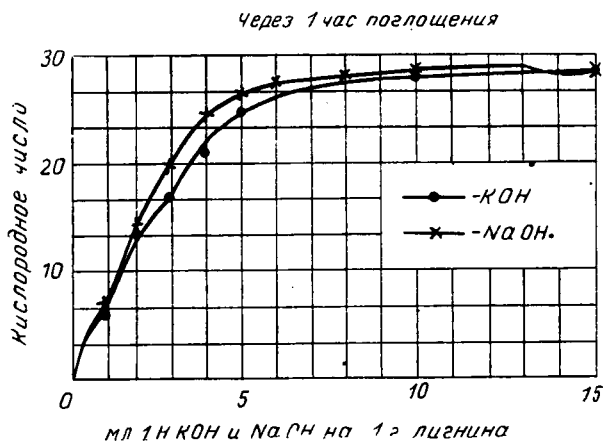


Рис. 6. Поглощение кислорода лигнином в растворах NaOH и KOH

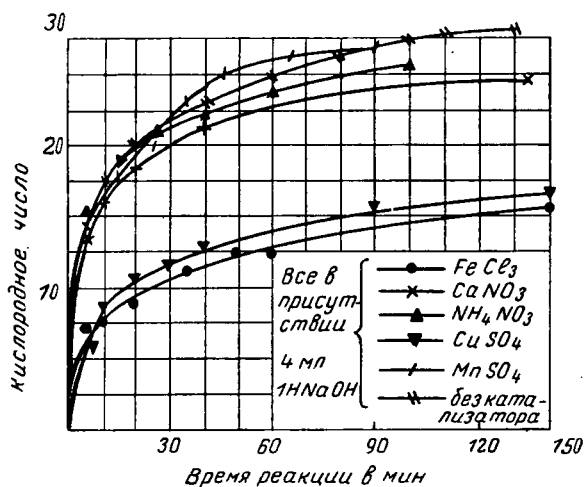


Рис. 7. Поглощение кислорода 1 граммом лигнина в присутствии различных веществ

Из рис. 8 видно, что расход щелочи и выход лигнина находятся в прямой зависимости от количества поглощенного кислорода, т. е. от степени окисления, причем расход щелочи прямо пропорционален, а выход осажденного кислотой окисленного лигнина обратно пропорционален количеству поглощенного кислорода.

Изучалось также влияние температуры на процесс окисления лигнина кислородом в присутствии щелочи. С этой целью измерялось поглощение кислорода при нагревании до определенной температуры.

Реакционная смесь подкислялась серной кислотой и выделившийся лигнин отфильтровывался, высушивался и взвешивался. Результаты опыта представлены графически на рис. 9. Кривая *а* показывает зависимость поглощения кислорода от температуры, а кривая *б* — выход в процентах осаждающегося при подкислении лигнина, указывающий на глубину его распада в зависимости от температуры реакции.

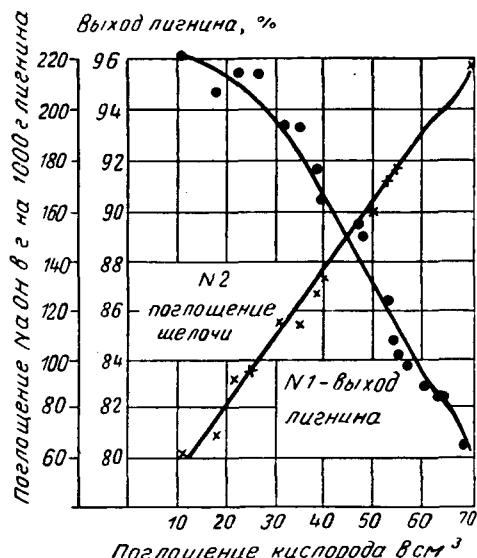


Рис. 8. Зависимость выхода окисленного лигнина и расхода щелочи от степени окисления

При окислении при повышенной температуре, как и при нормальной, количество взятой щелочи является чрезвычайно важным фактором, определяющим глубину распада лигнина и степень поглощения лигнином кислорода.

Было изучено также влияние времени на процесс окисления лигнина при температуре 80° (количество NaOH — 200 г на 1000 г лигнина, время нагревания до 80° — 1 час).

При 80° основное количество кислорода лигнин поглощает за первые 5 минут (77,5 мл O₂ на 1 г лигнина). Увеличение времени обработки в 60 раз (до 300 минут) увеличивает количество поглощенного кислорода только в полтора раза (117,0 мл O₂ на 1 г лигнина).

На степень перехода лигнина в растворимое в кислотах состояние время обработки влияет очень мало. Выход осаждаемого при подкислении лигнина после 5 минут и 300 минут окисления практически одинаков.

80% лигнина остается в высокомолекулярном состоянии и при действии кислоты высаживается из щелочного раствора. Как уже говорилось, выход осаждаемого лигнина зависит от количества щелочи, взятой для окисления.

Если окисление происходит при более высокой температуре (90°) и количество щелочи увеличено (800 г NaOH на 1000 г щелочного лигнина), то поглощение кислорода достигает в среднем 290 мл на 1 г лигнина. Определение расхода щелочи с помощью титрования показало, что в этих условиях с лигнином и продуктами окисления связывалось в среднем около 550 г NaOH на

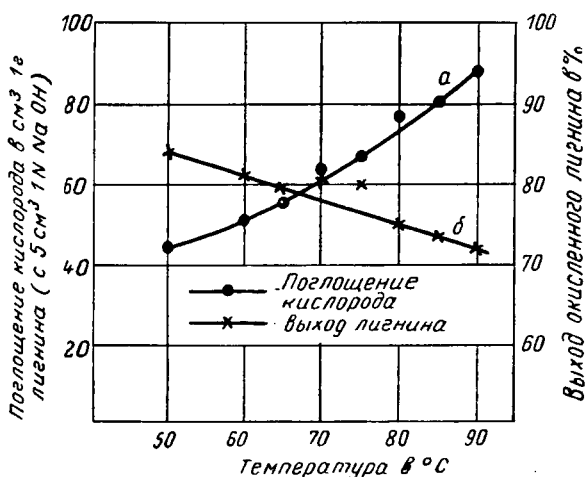


Рис. 9. Зависимость поглощения кислорода от температуры реакции

1000 г лигнина. Контрольный опыт в среде азота показал, что неокисленный лигнин может связать примерно 120 г NaOH на 1000 г лигнина. Таким образом, на нейтрализацию продуктов окисления в описанных выше условиях обработки было израсходовано 430 г NaOH в расчете на 1000 г лигнина.

Интересно отметить, что на процесс окисления влияет количество щелочи, приходящееся на единицу веса лигнина, и мало влияет ее концентрация. Окисление лигнина в течение 3 часов при 90°С с добавкой щелочи (800 г NaOH на 1000 г лигнина) в виде растворов различной концентрации (от 1 до 8%-ного) показало, что изменение концентрации в 8 раз не повлияло на поглощение кислорода, которое было практически одинаковым и составляло около 290 мл/г лигнина.

Окисленный щелочной лигнин, выделявшийся при подкислении из щелочного раствора, отличался от исходного лигнина элементарным составом, пониженным содержанием метоксильных групп и повышенным содержанием карбоксильных групп (см. табл. 8).

Таблица 8

Состав окисленного и исходного щелочного лигнина

	Элементарный состав				ОСН ₃ %	СООН мг · экв г
	С, %	Н, %	О, %	О, %		
Исходный щелочной лигнин .	64,7	5,6	3,2	26,5	12,65	0,58
Окисленный щелочной лигнин*	61,3	5,4	1,3	32,0	11,30	2,75

* Окисление производилось при 90° в течение 6 часов с 600 г NaOH на 1000 г лигнина. Поглощение кислорода составило 198 мл/г лигнина. Выход окисленного лигнина 59,7% от исходного щелочного лигнина.

Из других продуктов окисления были получены водорастворимый окисленный лигнин (выход — около 10%), содержащий 7,6% ОСН₃ и $3,20 \frac{\text{мг. экв}}{\text{г}}$ карбоксильных групп, уксусная кислота (5,86%), щавелевая кислота (2,6%) и ванилин (0,76%). Образовалось также довольно значительное количество углекислоты (около 20% от веса исходного лигнина), в которую перешло примерно 8,8% углерода, содержавшегося в лигнине.

Кроме окисления щелочного лигнина, проводились опыты по окислению технического гидролизного лигнина гидролизного завода № 3, гидролизных лигнинов из подсолнечной лузги и кукурузных початков. Оказалось, что при повышенной температуре (90°) в щелочной среде гидролизные лигнины окислялись почти так же хорошо, как и щелочной лигнин. При нормальной температуре гидролизный лигнин, менее активный в химическом отношении, окисляется значительно слабее, чем щелочной. С повышением температуры это различие почти исчезает. При этом было замечено, что степень окисления гидролизного лигнина зависит не только от количества взятой щелочи, но и от степени измельчения лигнина. Измельченный в муку гидролизный лигнин при температуре окисления 90° поглощает до 230 мл кислорода на 1 г лигнина.

В результате окисления в щелочной раствор переходит от 80 до 87% гидролизного лигнина, а 13—20% лигнина не растворяется, что приблизительно соответствует загрязнению гидролизного лигнина углеводами и другими примесями.

Продукт взаимодействия гидролизного лигнина с кислородом в щелочной среде подвергался фильтрации. Фильтрат темного цвета подкислялся серной кислотой, в результате чего выпадал

осадок, по своим свойствам похожий на окисленный щелочной лигнин. Полученный продукт хорошо растворялся в разбавленных щелочах, аммиаке, спирте, ацетоне, этилацетате и был нерастворим в эфире и углеводородах. Выход его достигал 50% от исходного гидролизного лигнина.

Возможно, что реакция окисления гидролизного лигнина кислородом в щелочной среде в будущем найдет применение для получения из нерастворимого гидролизного лигнина продукта, растворимого в разбавленных щелочах.

К реакции с кислородом в присутствии щелочи способны и лигнины, содержащиеся в древесине, а также лигнин, находящийся в технических небеленых целлюлозах. Последнее свойство лигнина было использовано при разработке нового метода отбелки целлюлозы кислородом в щелочной среде [177].

Окисление лигнина озоном проходит лучше, чем окисление кислородом. Для окисления лигнина озоном нет необходимости в щелочной среде, реакция идет хорошо и в нейтральной, и в кислой среде.

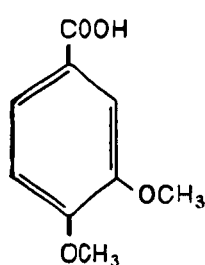
Например, при обработке древесных стружек озоном около 40% древесины растворяется. В растворе были обнаружены уксусная, муравьиная, щавелевая и другие кислоты. При окислении озоном в нейтральной среде 80—95% солянокислотного лигнина переходит в раствор [9]. Продукты окисления в этом исследовании не идентифицировались. При действии на лигнин в древесине озон образует угольную и летучие кислоты [10, 11]. При озонировании лигносульфоновой кислоты получаются муравьиная и щавелевая кислоты [12]. При окислении лигнина озоном в суспензии в уксусной кислоте получается главным образом щавелевая кислота [13]. При действии озона на лигнин, выделенный из березовой древесины действием муравьиной кислоты, 47% лигнина превращается в растворимые в воде продукты. Остаток, составляющий более половины взятого лигнина, почти полностью растворялся в бисульфите при 130° [14, 15].

При действии на лигнин перекиси водорода или перекиси натрия образуются щавелевая и летучие органические кислоты (уксусная и муравьиная), т. е. продукты, не представляющие интереса для установления строения лигнина. Значительное количество лигнина, как и в случае действия озона, превращается в угольную кислоту и воду.

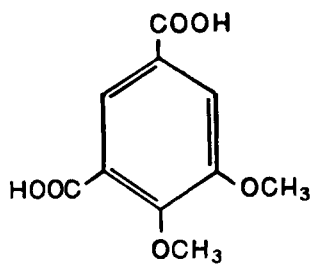
Есть указания, что щелочной лигнин плохо окисляется перекисью водорода [16]. Возможно, что содержащиеся в щелочном лигнине вещества являются ингибиторами процесса окисления лигнина перекисью водорода и одновременно стабилизаторами перекиси водорода.

По данным ранних исследований, окисление лигнина перманганатом калия не давало ароматических кислот, получалась только щавелевая кислота и другие продукты глубокого распада лигнина [17, 18].

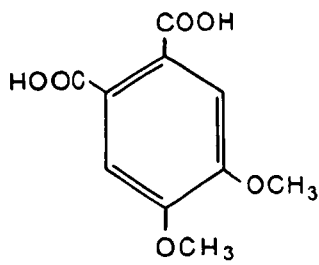
Однако позднее при окислении перманганатом калия в щелочной среде метилированного природного лигнина (в еловой древесине) удалось получить вератровую кислоту (с выходом 4,9% от лигнина) и изогемипиновую кислоту (0,9%). При окислении в этих же условиях метилированного солянокислотного лигнина, кроме вератровой кислоты (выход 2,9% от лигнина) и изогемипиновой кислоты (1,9%), была получена также метатегемипиновая кислота (1,3%) [62].



вератровая
кислота

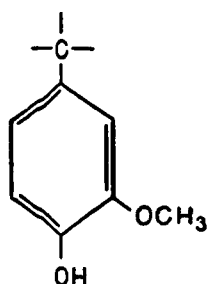


изогемипиновая
кислота

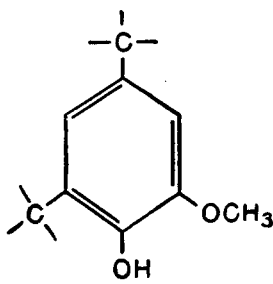


метатегемипиновая
кислота

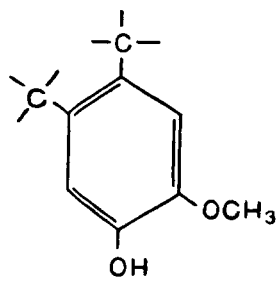
На основании этих опытов был сделан вывод, что природный лигнин содержит лишь группировки I и II, а группировка III образуется только в результате обработки природного лигнина минеральной кислотой.



I

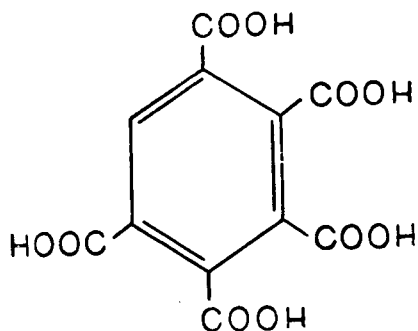


II



III

В результате проведенных в последние годы работ по окислению лигнинов перманганатом получены и идентифицированы некоторые количества бензолкарбоновых кислот и главным образом бензолпентакарбоновой кислоты.



При этом из древесной муки эти кислоты получались в количестве 0,14% от лигнина, из солянокислотного лигнина выход кислот составлял 1%, из сернокислотного лигнина — 2,4%, из щелочного лигнина — 4% и из гидролизного лигнина, обработанного щелочью при 180°, — 8%. Эти данные, по мнению авторов [304, 305, 306], указывают на то, что при различных способах обработки природного лигнина с целью его выделения между бензольными ядрами образуются связи С—С, которые и приводят к образованию бензолполикарбоновых кислот.

Некоторый интерес представляет окисление лигнина фелинговой жидкостью. Известно, что ею окисляются альдегидные группы, и с этой точки зрения определение «медного числа» важно для установления характера функциональных групп лигнина (медным числом лигнина называют количество граммов меди, выделенной из фелинговой жидкости 100 г лигнина). Так, у солянокислотного лигнина медное число оказалось равным 7,9 [19]. При предварительном кипячении лигнина с обратным холодильником с 5%-ной серной кислотой в течение 3 часов медное число повышалось до 25,9. Щелочной лигнин, полученный из льна, имел медное число 3,1 [20]. У лигносульфоновой кислоты медное число может достигать 30,5 [12].

Выводы из этих исследований будут сделаны при рассмотрении возможности существования у лигнина альдегидных групп.

Очень важным и интересным является получение из лигнина ванилина, которое дает возможность делать некоторые выводы о строении лигнина.

Следует отметить, что первые серьезные опыты по получению ванилина из лигнина были поставлены К. Кюршнером [21], который изучил и тщательно исследовал возможность получения ванилина из сульфитного щелока, указанную Графе [22]. Подробный обзор этих и последующих работ был сделан Кюршнером недавно [21 а].

Несмотря на критические высказывания некоторых исследователей, отрицавших возможность получения значительных количеств ванилина из лигнина [23], все же известный успех в этом

направлении достигнут. Теперь можно с уверенностью сказать, что превращение лигнина в ванилин является одним из наиболее перспективных методов химической переработки лигнина.

Первые опыты по получению ванилина заключались в нагревании сульфитного щелока со щелочью, причем добавка катализаторов (окиси кальция, меди, ртути, губчатой меди) не дала положительных результатов. Пропускание воздуха через щелочной раствор лигносульфоновой кислоты вначале тоже не увеличило выход ванилина.

Значительных успехов удалось добиться тогда, когда стали применять в качестве окисляющего средства нитробензол [24, 25] и некоторые другие нитросоединения.

Материалом для получения ванилина служил солянокислотный лигнин, медноаммиачный лигнин, сернокислотный лигнин (в том числе и технический гидролизный), природный лигнин, содержащийся в древесине, и т. д. Было изучено и окисление периодатного лигнина [26].

Получение ванилина можно осуществить по следующей методике [25]: 15 г елового лигнина или 56 г проэкстрагированной и высушенной еловой древесной муки нагревают в течение 3 часов при 160° с 600 мл 2 н. раствора NaOH и 35 мл (40 г) нитробензола при энергичном перемешивании. Лигнин при этом растворяется. После отгонки с водяным паром летучих продуктов и фильтрации нерастворимых веществ производят нейтрализацию кислотой и экстракцию ванилина бензолом. В бензольном экстракте ванилин определяют по одной из обычных методик. По данному способу удается превратить в ванилин до 25% лигнина еловой древесины.

Выделенные лигнины дают меньшие выходы ванилина.

В результате окисления лигнина в еловой древесной муке воздухом в присутствии $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде при 100° в течение 2 суток получен ванилин с выходом 12—13% от лигнина, содержащегося в древесине. Такой же выход ванилина был получен при окислении в этих же условиях медноаммиачного лигнина [27].

В качестве окислителей были исследованы окислы различных металлов (меди, серебра, ртути, свинца), при этом удавалось получать выход ванилина до 9% от взятого в реакцию лигнина [27].

Использовалось также окисление лигнина кислородом в щелочной среде в присутствии катализаторов (Mn_2O_3 , CeO , Pt, Pd). В этих условиях получается ванилин с выходом до 10—12% от исходного лигнина.

Щелочной лигнин и некоторые другие растворимые лигнины при нагревании до 120° в атмосфере кислорода (давление 10 атм) в присутствии щелочи дают до 10% ванилина без катализаторов.

Нагревание сульфитного щелока с едким натром под давлением может дать до 12% ванилина [28]. На выход ванилина из сульфитного щелока оказывает влияние степень сульфирования последнего [29]. Из сульфитного щелока, который давал при окислении нитробензолом 17% ванилина от сухого остатка, выделено

осаждением 8 фракций лигносульфоновых кислот с различным содержанием серы.

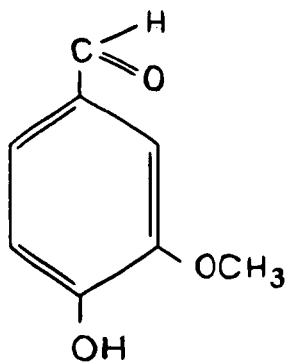
Результаты окисления этих фракций нитробензолом приведены в табл. 9.

Таблица 9

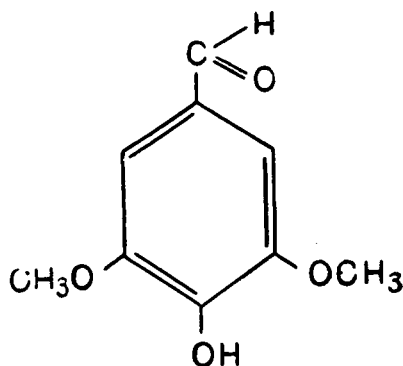
Окисление нитробензолом лигносульфонатов

Фракция	% метоксильов	% серы	Выход ванилина от взятого лигнина, %
1	11,3	6,37	14,81
2	—	6,67	16,51
3	11,7	7,97	13,84
4	10,3	6,54	14,52
5	11,4	7,45	19,75
6	10,4	9,11	22,9
7	8,9	9,21	19,6
8	9,1	10,95	26,7

Из лигнина древесины хвойных (голосемянных) пород получается только ванилин, а из лигнина покрытосемянных получается смесь ванилина и сиреневого альдегида.



ванилин



сиреневый альдегид

Из лигнина кукурузных початков было получено 4,5% ванилина, 2,6% сиреневого альдегида и 1,4% п-оксибензальдегида.

Окисление лигнина, а также лигносульфоновых кислот осуществлялось и электролитическим способом. В одной из недавних работ указано, что при окислении лигнина, выделенного бутиловым спиртом из западного хемлока, удалось идентифицировать

большое количество продуктов окисления [30]. Выходы этих продуктов были следующие:

метилэтилкетон	23,3%
ацетон	15,2%
уксусная кислота	15,1%
β -резорциловая кислота	7,8%
протокатеховая кислота	7,6%
п-оксибензойная кислота	4,2%
м-толуиловая кислота	3,9%
щавелевая кислота	3,1%
изобутилметилкетон	1,4%

В целом идентифицированные продукты составляли 81,6% от лигнина.

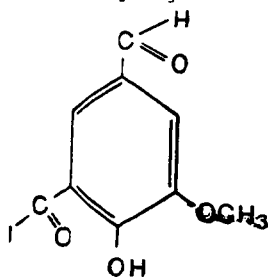
Следует отметить, что некоторые из этих продуктов образовались из бутанола, связанного лигнином при выделении (метилэтилкетон, ацетон, изобутилметилкетон).

Недавно были проведены опыты по окислению биохимического лигнина и для сравнения некоторых других лигнинов. Оказалось, что природные лигнины и более близкие к ним изолированные лигнины дают более высокие выходы ванилина, чем сильно измененные лигнины [31].

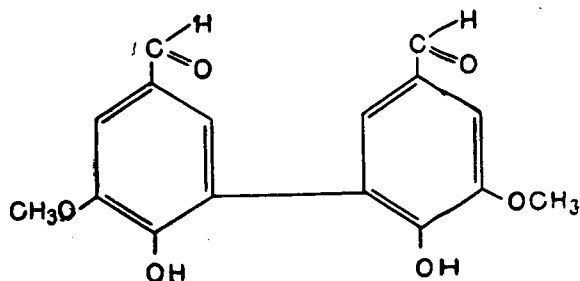
	Выход ванилина, %
Древесина ели	21,8
Медноаммиачный лигнин	17,2
Биохимический лигнин	14,2
Щелочной лигнин	13,8
Сернокислотный лигнин	1,5

Наряду с ванилином и сиреневым альдегидом при окислении лигнина соломы и других однолетних растений был получен п-оксибензальдегид [288]. Последний был найден и в продуктах окисления лигнина древесины лиственных пород [289].

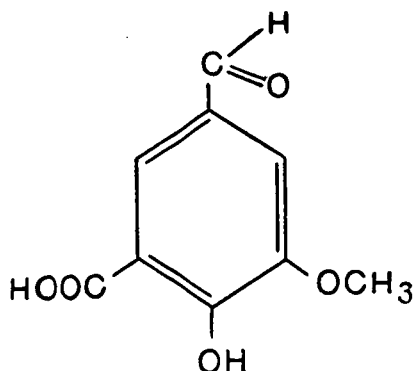
В последние годы в результате тщательного изучения альдегидов, получающихся при окислении еловой древесины нитробензолом, методом хроматографии были найдены небольшие количества 5-формилванилина, 5-карбоксиванилина и дегидродиванилина [290].



5-формилванилин

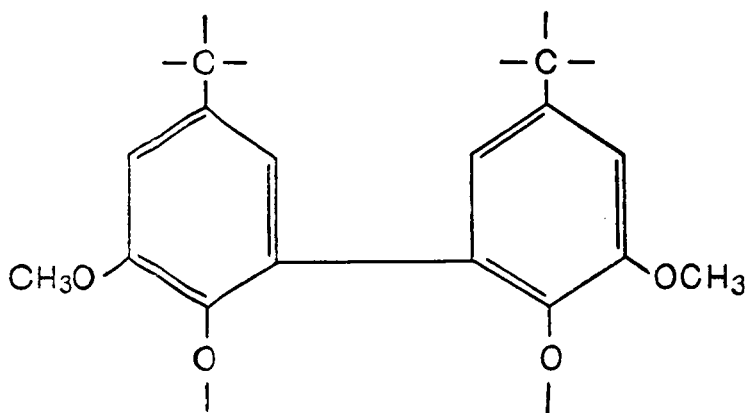


дегидродиванилин



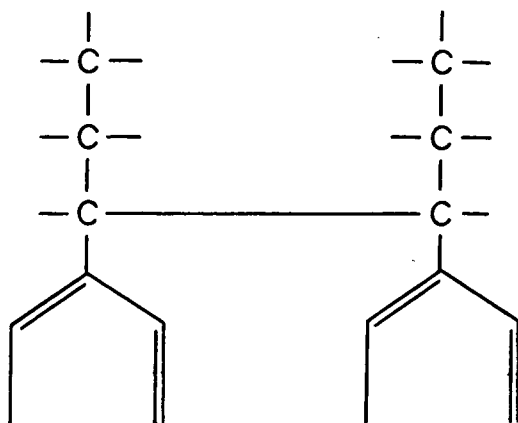
5-карбоксиванилин

Получение дегидродиванилина было подтверждено Пью [291], который, исследуя окисление модельных веществ, установил, что дегидродиванилин образуется только из таких веществ, которые уже имели дифениловую структуру. Поэтому дегидродиванилин не может рассматриваться как вторичный продукт. Он указывает на наличие в лигнине структурных элементов дифенилового типа.



При окислении лигносульфоновых кислот при помощи $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде при температуре 170° наряду с указанными выше альдегидами были получены соединения, имеющие связь между пропановыми боковыми цепями [292]. Это свидетельствует о присутствии в лигносульфоновых кислотах структур следующего типа:

Адлер [293] считает, что такого рода структуры являются вторичными и образуются в результате сульфитной варки, т. е. они не характерны для природного лигнина.



Работы по окислению, подтверждая ароматическую природу лигнина, указывают на очень интересный путь его превращения в ценный продукт, который может быть использован для различных целей.

Окисление другими окислителями (хлор, хлорная вода, гипохлориты), а также окисление азотной кислотой рассматриваются особо в соответствующих разделах данной главы.

ДЕЙСТВИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействие древесины с азотной кислотой было одной из первых реакций, изученных химиками при исследовании древесины. При действии на древесину азотной кислоты лигнин, гемицеллюлозы и пектиновые вещества растворяются, а целлюлоза остается менее затронутой. Этим способом и была впервые выделена целлюлоза из древесины [32].

Для выделения лигнина наиболее пригодна азотная кислота с концентрацией 3—5%. Такая кислота почти не разрушает целлюлозу и действует на лигнин главным образом как окислитель [33].

Азотная кислота реагирует не только с природным, но и с различными выделенными лигнинами, в том числе и с нерастворимыми (техническим гидролизным, сернокислотным, солянокислотным, медноаммиачным и пр.).

Как показали исследования [34], при действии разбавленной азотной кислоты на древесину при 100° реагирует и растворяется не весь лигнин. Примерно только одна треть лигнина превращается в низкомолекулярные растворимые в воде продукты. Среди них были найдены щавелевая и уксусная кислоты. Кроме того, образуются газы и среди них окись и двуокись углерода и цианистый водород. Установлено, что нерастворимый в воде нитролигнин содержит азот.

Более ранние работы [35], посвященные исследованию вопроса образования газообразных веществ, показали, что при действии на буковую древесину 9,6%-ной азотной кислоты в течение 4 часов при 95—100° образуются 48% целлюлозы, 15,64% кислот (уксусной и щавелевой), 21,16% воднорастворимых продуктов и 10,2% газа.

Газообразные продукты содержали, согласно данным анализа, 18,3% азота, 9,4% закиси азота, 9,3% окиси азота, 33,2% двуокиси азота, 8,3% цианистого водорода, 17,2% двуокиси углерода и 4,3% окиси углерода.

По данным других исследователей, изучавших газы, получаемые при действии азотной кислоты на древесину, около 42,2% азота прореагировавшей азотной кислоты выделяется в виде газов, причем последние содержат: 5,5% окиси азота, 9,35% аммиака, 23,5%—23% азота и 2,92% цианистого водорода.

Остальные 57,8% азота прореагировавшей азотной кислоты органически связываются с древесиной. При этой обработке 25% древесины переходит в раствор.

В зависимости от условий реакции (время реакции, температура, концентрация кислоты, применяемый растворитель — вода или спирт, порода древесины, присутствие катализаторов или ингибиторов реакции и т. д.) получаются различные количества растворимых в воде продуктов распада лигнина и газов. А в целлюлозе остается нерастворимый остаток лигнина, который может быть удален растворением в спирте или в разбавленной щелочи.

Чтобы извлечь из целлюлозы трудно растворимый в воде лигнин, Кюршнер [21] предложил использовать спиртовой раствор азотной кислоты. Целлюлоза при этом остается мало затронутой, а лигнин, который при реакции с водной кислотой остается нерастворимым, в спиртовом растворе азотной кислоты нитруется и переходит в раствор. Метод извлечения из древесины лигнина и других веществ (кроме целлюлозы) спиртовым раствором азотной кислоты применяется довольно широко для количественного определения целлюлозы. Из спиртовых растворов нитролигнина может быть выделен путем сильного разбавления водой. Раствор, имеющий характер золя, коагулируется нагреванием на водяной бане. После фильтрации и высушивания получается порошок желтого цвета, хорошо растворимый в спирте, разбавленных щелочах, аммиаке, ацетоне, этилацетате и нерастворимый в эфире, дихлорэтаноле и углеводородах.

Состав нитролигнинов, по данным Кюршнера, примерно следующий: 57—58% углерода, около 5% водорода, 3—3,6% азота, причем весь азот содержится в виде нитрогрупп.

При изучении действия разбавленной (3—5%-ной) азотной кислоты на древесину наблюдались интересные факты [37, 179]. При действии растворов азотной кислоты невысокой концентрации идет в основном процесс окисления лигнина и лишь очень слабо — его нитрация. Нагревание древесины с разбавленной

азотной кислотой делает лигнин легко растворимым в разбавленных щелочах. Обработка древесных опилок 3%-ной азотной кислотой при кипячении с обратным холодильником в течение получаса, промывка опилок горячей водой и кипячение промытых опилок с 3%-ным раствором едкого натра дают выходы целлюлозы, практически не отличающиеся от выходов, получающихся при определении целлюлозы по методу Кюршнера [33].

Из щелочного раствора лигнин при подкислении легко выделяется в виде геля, коагулирующего от добавки избыточной кислоты или при нагревании на водяной бане до 80—85°. Лигнин, выделенный по этому методу, легко растворим в различных щелочах, спирте, ацетоне, этилацетате и нерастворим в эфире и углеводородах.

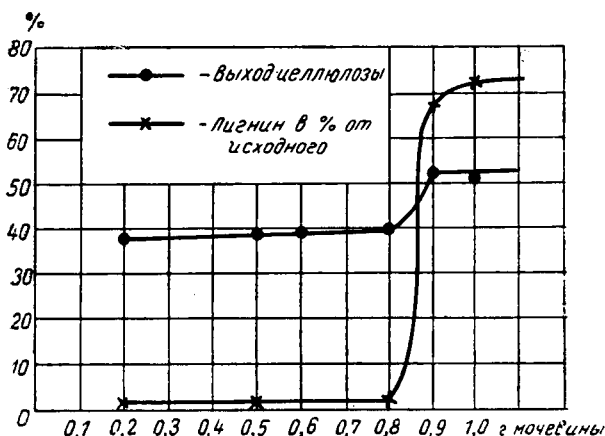


Рис. 10. Влияние мочевины на окисление лигнина березы

Наиболее легко с разбавленной азотной кислотой реагирует древесина лиственных пород, давая целлюлозу высокого качества. Целлюлоза же, получающаяся из древесины хвойных пород, содержит больше примесей.

Процесс окисления является цепной реакцией, на которую действуют ингибиторы и катализаторы. Действие ингибиторов на этот процесс было изучено на примере очень многих соединений. Так, добавка в реагирующую смесь, состоящую из 200 г 5%-ной азотной кислоты и 15 г березовой древесины, 0,9 г мочевины полностью предотвращала реакцию. Древесина после кипячения в течение 1—2 часов с этой смесью содержала 28,5% лигнина (при исходном содержании лигнина в березовых опилках 21,2%).

Увеличение относительного содержания лигнина по сравнению с исходным объясняется гидролизом и переходом в раствор гемицеллюлоз и, в частности, большого количества имеющихся

в березовой древесине пентозанов (см. рис. 10). Добавка меньшего количества мочевины (0,8 г и меньше) не прекращала реакцию между лигнином и азотной кислотой.

При повышении концентрации реагировавшей с древесиной азотной кислоты до 20% задержать растворение лигнина, в результате реакции с азотной кислотой, было невозможно. В этом случае мочевины уже не действовала как ингибитор, даже при увеличении ее количества с 0,9 до 10 г.

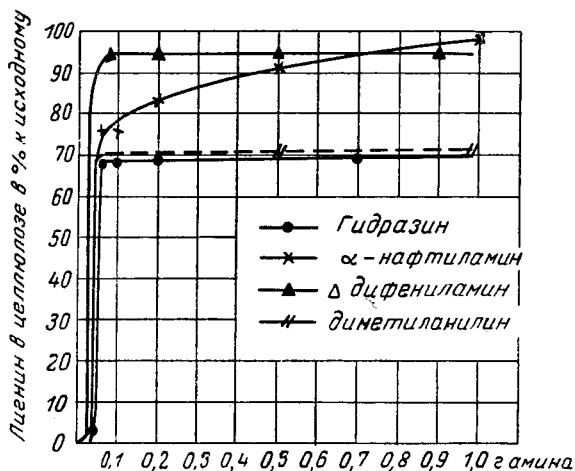


Рис. 11. Ингибирующее влияние аминов

Изучение поведения других аминов (α -нафтиламина, β -нафтиламина, гидразина, гидроксиламина, сульфаниловой и антрахиновой кислот, фенилгидразина, диметиланилина и дифениламина) показало, что в качестве ингибиторов реакции лигнина с азотной кислотой все эти амины обладали способностью задерживать окисление лигнина, причем эта способность оказалась значительно выше, чем у мочевины, так как для прекращения реакции требовались гораздо меньшие добавки ингибирующего вещества (рис. 11).

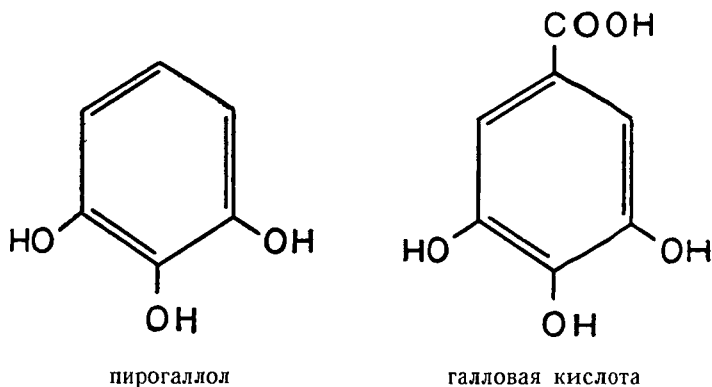
Например, добавка 0,1 г α -нафтиламина полностью задерживала в вышеописанных условиях окисление лигнина березовой древесины азотной кислотой при кипячении в течение 2 часов. После такой обработки содержание лигнина в остатке древесины повысилось с 21,2% до 32,8%. Но уменьшение количества α -нафтиламина до 0,05 г (т. е. всего вдвое) уже вызвало интенсивное окисление. В результате такой обработки получалась целлюлоза, содержащая 0,18% лигнина.

Добавка 0,2 г дифениламина тормозит окисление лигнина в древесине при кипячении с азотной кислотой в течение 4 часов.

При этом после четырехчасовой обработки березовых опилок азотной кислотой получается продукт, содержащий 42,2% лигнина.

Оказалось, что многие фенолы также обладают способностью задерживать процесс окисления лигнина разбавленной 5 %-ной азотной кислотой. Сам фенол, правда, не является ингибитором окисления лигнина, но двухатомные фенолы (гидрохинон, пирокатехин, резорцин) являются сильными ингибиторами реакции окисления. При добавке всего только 0,05 г гидрохинона (условия опыта описаны выше) реакция полностью останавливалась и оставался продукт, содержащий 36,6% лигнина. Но при уменьшении количества добавленного гидрохинона вдвое (до 0,025 г) реакция шла нормально и получалась целлюлоза, содержащая только 0,37% лигнина. Аналогичные результаты дали опыты с резорцином. Пирокатехин и его производное гваякол также замедляют процесс окисления.

Весьма трудно объяснить поведение пирогаллола, который совершенно не замедляет реакцию окисления даже при добавке в количестве 8 г, тогда как галловая кислота, добавленная в количестве 0,2 г, оказалась хорошим ингибитором.



На рис. 12 показаны результаты опытов по изучению ингибирующего влияния фенолов на реакцию лигнина с азотной кислотой.

В реакции окисления лигнина азотной кислотой важную роль играет азотистая кислота, являющаяся катализатором процесса.

Как показали опыты, химически чистая азотная кислота, не содержащая окислов азота, очень слабо окисляет лигнин. Только после продолжительного нагревания, когда в результате разложения азотной кислоты появляется некоторое количество окислов азота, в древесине начинается окисление лигнина. Техническая азотная кислота, содержащая большое количество окислов азота, хорошо окисляет древесину.

Чистая азотная кислота может стать химически активной по отношению к лигнину, если добавить к ней небольшое количество нитрита натрия. Сущность каталитического действия нитрита заключается в том, что при взаимодействии его с азотной кислотой выделяются окислы азота, дающие начало цепной реакции окисления лигнина:

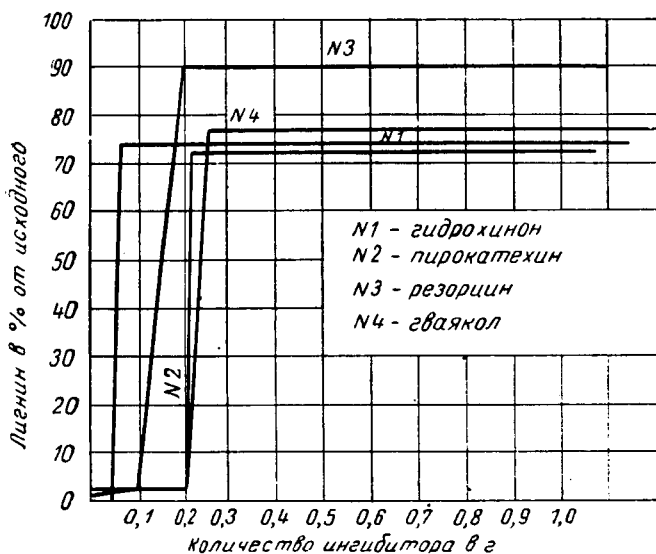
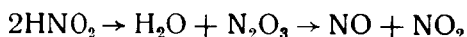


Рис. 12. Ингибирующее влияние фенолов

Ингибирующее действие аминов и фенолов заключается в том, что они связывают окислы азота и ликвидируют возможность возникновения окислительного цепного процесса.

Некоторый интерес представляет тот факт, что в древесине содержатся вещества, являющиеся ингибиторами окисления лигнина азотной кислотой. При этом разные виды древесины, в зависимости от содержания в них ингибирующих веществ, по-разному вступают в эту реакцию. Березовая и еловая древесины реагируют с азотной кислотой легко, а древесина сосны и дуба трудно, хотя лигнины ели и сосны и, в свою очередь, лигнины дуба и березы очень похожи друг на друга.

Если древесину сосны или дуба предварительно проэкстрагировать горячей водой, то она также окисляется разбавленной азотной кислотой, как это имеет место в случае древесины березы и ели. Если же экстракт сосны или дуба добавить при варке березы или ели с азотной кислотой, то оба эти вида древесины,

очень легко окисляемые разбавленной азотной кислотой, становятся такими же трудно окисляемыми, какими являются дуб и сосна, не экстрагированные горячей водой. Таким образом, экстрагируемые водой вещества (дубильные вещества, растворимый в воде лигнин и другие соединения) являются ингибиторами процесса окисления природного лигнина разбавленной азотной кислотой.

Оцепном характере реакции окисления азотной кислотой свидетельствуют и данные наблюдения над влиянием перемешивания при проведении этой реакции. Оказалось, что интенсивное перемешивание может полностью предотвратить реакцию между лигнином древесины и разбавленной азотной кислотой.

Так, при нагревании 15 г воздушно-сухих березовых опилок с 200 мл 5% химически чистой (без окислов азота) азотной кислоты до 80—90° начиналась интенсивная химическая реакция окисления, сопровождаемая выделением газов и покраснением реакционной массы. Если же нагревание сопровождалось перемешиванием стеклянной мешалкой с числом оборотов 300—500 в минуту, то реакция окисления не начиналась даже при температуре 95—98° и нагревании при этой температуре в течение 2—3 часов. Подобные опыты были проведены не только с березовыми опилками, но и с опилками сосны, ели, дуба, бука и пихты.

Во всех случаях после трехчасовой обработки 5%-ной азотной кислотой при температуре 90—95° с перемешиванием остаток древесины содержал значительное количество лигнина (табл. 10).

Таблица 10

Результаты обработки древесины азотной кислотой при перемешивании

Древесина	% лигнина в остатке	Условия обработки
Береза	29,5	Нагревание с 5% HNO_3 3 часа
Сосна	38,3	"
Ель	37,5	"
Пихта	39,8	"
Бук	30,7	"
Дуб	29,5	Нагревание с 10% HNO_3 3 часа
Сосна	37,9	" с 10% HNO_3 1,5 часа

Обычно интенсивное перемешивание, увеличивая скорость соприкосновения реагирующих веществ, приводит к общему увеличению скорости реакции. В случае реакции древесины с азот-

ной кислотой происходит замедление процесса и даже полное прекращение реакции. Вероятно, в этом случае перемешивание, особенно интенсивное, способствует более частому соприкосновению частиц реагирующей жидкости со стенками реакционного сосуда, а известно, что цепные реакции могут обрываться на стенках. Поэтому энергичное перемешивание приводит к замедлению или даже к прекращению цепной реакции.

В реакцию с азотной кислотой может вступать не только природный лигнин, содержащийся в древесине, но также и самые разнообразные выделенные лигнины. Можно, пожалуй, сказать, что все известные лигнины, и растворимые и нерастворимые, способны реагировать с азотной кислотой, причем в зависимости от концентрации азотной кислоты и условий обработки характер реакции может быть различным.

При обработке изолированных лигнинов дымящей азотной кислотой или же нитрующей смесью, состоящей из азотной и серной кислот и воды, происходит бурная реакция с выделением окислов азота и переходом лигнина в раствор.

Из многочисленных работ, посвященных действию азотной кислоты на нерастворимые лигнины с целью получения нитрованного лигнина, приведем одну, в которой опыт проводился в достаточно больших масштабах [38].

150 г елового солянокислотного лигнина обливали 1 л 5 н. азотной кислоты при комнатной температуре. Через некоторое время смесь становилась сначала теплой, потом горячей и, наконец, начиналась бурная реакция с энергичным выделением газов — окислов азота. Чтобы умирить течение реакции, колба охлаждалась струей холодной воды. После прекращения бурной реакции колба подогревалась в течение нескольких минут на водяной бане. Цвет реакционной массы становился оранжево-красным. После охлаждения полученный нитролигнин отфильтровывался, промывался 5 н. азотной кислотой, а затем холодной водой до нейтральной реакции.

Выход составлял 40—60% от взятого солянокислотного лигнина. Полученный нитролигнин — продукт желто-коричневого цвета. Он может быть очищен растворением в этиловом спирте, с последующим выделением путем разбавления водой или насыщения газообразным хлористым водородом.

Очищенный нитролигнин содержит 52,4% углерода, 3,9% водорода, 9,6% метоксилов и 4,3% азота, частично в виде нитрогрупп, а частично в виде нитратного азота. Сернокислотный лигнин при нитровании дает продукты такого же характера [39, 40]. В другом исследовании [41], при нитровании солянокислотного лигнина концентрированной азотной кислотой в уксусной кислоте, был получен продукт, содержащий 3% азота.

Кюршнер растворял еловый солянокислотный лигнин в обычной азотноспиртовой смеси (1:4). Из полученного раствора при сильном разбавлении водой выделялось 60—70% лигнина от исходного. Нитролигнин, полученный из нерастворимого лигнина, практически не отличался по элементарному составу и всем

остальным свойствам от нитролигнинов, выделенных непосредственно из древесины ели.

При обработке лигнина азотной кислотой часть его (иногда до 30—50%), окисляясь, переходит в раствор, образуя щавелевую кислоту, уксусную и муравьиные кислоты и в значительных количествах угольную кислоту.

Лигнин может реагировать и с окислами азота [42, 43].

При нитровании щелочного лигнина смесью концентрированной азотной кислоты и серной кислоты получается продукт, который содержит около 4% азота, как и нитрованные нерастворимые лигнины, однако нитрованный щелочной лигнин содержал только 3% метоксилов [58]. При действии азотной кислоты на лигносульфоновые кислоты сера полностью отщепляется. Продукт нитрования содержит около 4% азота и 4,5% метоксилов [12].

Следует отметить, что несмотря на значительное число работ, посвященных нитрованию лигнина, до сих пор нет полной ясности в представлениях о характере этого процесса, несмотря на множество попыток установить, какой процесс лежит в основе взаимодействия лигнина с азотной кислотой.

Предполагают, что при действии на лигнин разбавленной азотной кислоты основной реакцией является окисление, но одновременно происходит и частичное нитрование. При действии же концентрированной азотной кислоты в условиях, применяемых при обычном нитровании, главным образом идет реакция нитрования ароматических колец лигнина, сопровождающаяся частичным окислением.

По легкости, с которой лигнин реагирует с азотной кислотой, он напоминает фенолы. Известно, что фенолы легко дают нитропроизводные, одновременно частично окисляясь. Характер же производных, получаемых при действии азотной кислоты на лигнин, до сих пор окончательно не выяснен, причем следует подчеркнуть, что условия реакции нитрования должны оказывать значительное влияние.

Были сделаны многочисленные попытки восстановления нитрогрупп, наличие которых предполагается в лигнине, в аминогруппы. Эти аминогруппы диазотировались, затем при сочетании с нафтолами получались азокрасители, которые не были исследованы достаточно подробно [38, 44]. Окрашенные продукты, полученные в результате восстановления и сочетания с аминами и фенолами, могли получаться и вследствие восстановления и сочетания очень малого количества нитрогрупп, имеющихся в продуктах взаимодействия лигнина с азотной кислотой. Вполне возможно, что азот, содержащийся в этих продуктах, входит в состав каких-либо других групп и лишь в небольшой степени принадлежит нитрогруппам, дающим при восстановлении и сочетании цветные реакции.

Таким образом, опыты по восстановлению и сочетанию продуктов взаимодействия лигнинов с азотной кислотой не являются

еще окончательным доказательством того, что азот, содержащийся в этих продуктах, является азотом нитрогрупп. Они указывают только на то, что такие нитрогруппы присутствуют в этих продуктах.

В самом деле, рядом опытов было показано, что при нагревании нитролигнинов с разбавленной щелочью выделяются значительные количества аммиака. Это указывает на сложно-эфирный характер связанного азота, так как известно, что реакция между щелочью и сложными эфирами азотной или азотистой кислоты и спиртов может протекать с выделением окислов азота и даже аммиака, как это бывает, например, в случае денитрации нитроцеллюлозы щелочами.

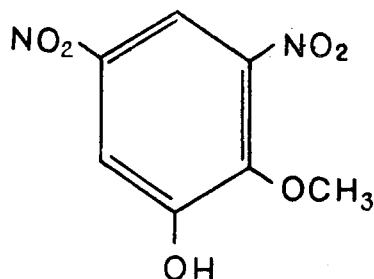
Таким образом, рассматривая вопрос взаимодействия лигнина с азотной кислотой, следует отметить, что основной реакцией, протекающей между лигнином и разбавленной азотной кислотой, является окисление, на что указывают выделяющиеся при реакции окислы азота и цианистый водород. Наряду с этим основным процессом, вероятно, происходит и образование сложных эфиров азотной кислоты и лигнина, в котором реагируют гидроксильные группы. При взаимодействии лигнина с азотной кислотой происходит и отщепление метоксильных групп. Лигнины, подвергнутые действию азотной кислоты, содержат меньшее количество метоксильных групп, чем до взаимодействия с азотной кислотой. Вообще следует заметить, что окислительные процессы, происходящие с лигнином, почти всегда сопровождаются отщеплением метоксидов.

Как отмечалось выше, при взаимодействии лигнина с разбавленной кислотой образуются и нитрозогруппы. Наконец, в небольших количествах получаются и нитрогруппы, определяемые восстановлением их в амины, с последующим диазотированием и сочетанием. Однако следует отметить, что при действии разбавленной азотной кислоты на различные лигнины нитрование ароматических колец не является преимущественным процессом, как на это указывают некоторые исследователи, в частности Фрейденберг [42], а протекает процесс, затрагивающий как ароматические кольца лигнина, так и его боковые цепи. Сложность процесса взаимодействия лигнина с азотной кислотой заключается в том, что указанные выше реакции идут одновременно и в результате получается смесь продуктов, которую весьма трудно разделить, а получающиеся продукты очень трудно идентифицировать.

Большое значение для практического использования лигнинов при помощи их нитрации, вызывающей изменение химических и физических свойств лигнинов, имеют работы, опубликованные в последние годы [307, 308, 309, 310].

Авторы этих работ исследовали механизм действия разбавленной азотной кислоты.

Образцы солянокислотного соснового лигнина и технического гидролизного лигнина нагревались с 3%-ной азотной кислотой с добавкой и без добавки нитрита натрия [307, 308, 309]. Обработка производилась также 5%-ной и 7%-ной азотной кислотой. Авторы предполагают, что реакция шла с участием окислов азота. Содержание азота в нитрованных продуктах не превышало 3%. Установлено, что при нитрации отщепляются метоксильные группы и образуются карбоксильные группы. В числе продуктов реакции были обнаружены 3,5-динитрогваякол и щавелевая кислота.



3,5-динитрогваякол

В результате другого исследования [311] при обработке древесины сосны 3%-ной азотной кислотой при 95° в течение 3 часов был получен нитролигнин с 2,52% азота и 11,89% метоксильных групп. Этот нитролигнин был восстановлен в аминлигнин (содержащий 1,44% NH_2 -групп), который путем диазотирования и обработки йодистым калием был превращен в йодлигнин.

Технический гидролизный лигнин в обычных условиях нитрования, например при обработке концентрированной азотной кислотой (уд. вес 1,52), а также смесями азотной и серной кислот, азотной и фосфорной кислот, азотной кислоты с уксусным ангидридом, дает нитролигнин с 7,5—8% азота [312]. Преобладающей была реакция нитрования ароматического кольца, но она сопровождалась значительной деструкцией лигнина. Одновременно с нитрованием снижалось содержание метоксильных групп и повышалось содержание карбоксильных групп.

Упомянутые выше работы уже вносят некоторую ясность в вопросы нитрования лигнина. Однако механизм реакции взаимодействия лигнина с азотной кислотой до сих пор не может считаться установленным и требует дальнейшего изучения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГАЛОИДАМИ

Вопрос взаимодействия лигнина с хлором и другими галоидами является таким же сложным и сравнительно мало изученным, как и нитрование лигнина, так как галогенирование, как

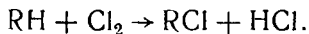
и в случае нитрования, имеет место ряд одновременно протекающих реакций, которые трудно отграничить одну от другой. Так же как и при нитровании, где одновременно с реакцией окисления лигнина азотной кислотой идет и нитрование и нитрозирование, при действии хлора, брома и йода на лигнин происходит окисление лигнина (когда процесс идет в водной среде) и его галоидирование. Реакция галоидирования может протекать также весьма различно: или по типу присоединения к двойной связи, или по реакции замещения как в ароматическом ядре, так и в боковой цепи.

Процесс взаимодействия лигнина с галоидами постоянно привлекает внимание исследователей из-за своей технической важности, так как с хлорированием лигнина связаны процессы отбелки технических целлюлоз и хлорно-щелочной способ получения целлюлозы из древесины и соломы.

Еще в ранних работах было установлено [45], что хлор реагирует с древесиной, образуя продукты желтого цвета. Желтое окрашивание древесины превращается в красное при добавке аммиака. Позднее [46] было установлено, что если древесину обработать хлором, то часть ее становится растворимой в щелочи, что дает возможность выделять целлюлозу из лигнинсодержащих материалов.

Эти работы были использованы английскими исследователями Кроссом и Бивеном [47], создавшими свой метод освобождения целлюлозы от лигнина. Метод Кросса и Бивена похож на известный ранее способ количественного определения целлюлозы в растительных материалах путем попеременной обработки их бромной водой и щелочью [48]. Свой метод количественного определения целлюлозы Кросс и Бивен применили для многих видов растительных материалов, в том числе для древесины ели, бука и березы, джута и др. [49]. Изучение ими реакции хлорирования и получающегося хлорлигнина, который переводился в раствор 5%-ного едкого натра, 1%-ного едкого кали или спирта, было первым систематическим исследованием хлорирования природных лигнинов.

По Кроссу и Бивену, примерно половина взятого для реакции хлора выделяется в виде хлористого водорода, что указывает на процесс хлорирования по реакции замещения:



Они считали, что в случае древесных пород некоторая часть хлора расходуется на процесс окисления лигнина, что видно из сравнения расхода хлора с количеством выделяющегося хлористого водорода.

Попытки Кросса и Бивена связать расход хлора с образованием хлорпроизводных, которые они пытались идентифицировать, не увенчались успехом. Как показали более поздние опыты

[50], при хлорировании еловой древесины расходуется около 40,5% хлора от ее абсолютно сухого веса, из которых около 25% связывается химически, а 75% выделяется в виде хлористого водорода. Это указывает, по мнению авторов исследования, на то, что около половины хлора при взаимодействии с древесиной расходуется на реакцию окисления лигнина. При хлорировании опилок значительная часть лигнина превращается в воднорастворимые продукты, поэтому в виде хлорлигнина удастся выделить только около 5—10% лигнина (вместо 30% лигнина, содержащегося в древесине).

Хлорирование древесины применялось не только для количественного определения целлюлозы, но и для количественного определения лигнина в разнообразных растительных материалах [51], причем для этого определялись хлорные числа этих растительных материалов (количество граммов хлора, связывающегося со 100 граммами растительного материала). Оказалось, что хлорное число выделенных лигнинов равно 143, а с растительными материалами связываются количества хлора, пропорциональные количеству содержащегося в них лигнина.

В табл. 11 приводятся данные, касающиеся поглощения хлора различными материалами, полученные в результате некоторых исследований [51, 52].

Таблица 11

Хлорные числа различных растительных материалов

Материал	Хлорное число	Примечание
Солянокислотный лигнин (еловый) .	143,0	Все определения хлорных чисел древесины проведены при содержании 200—250% влаги
Древесина ели	47,5	
„ сосны	47,0	
„ пихты	47,4	
„ тополя	36,6	
„ березы	42,0	
„ бука	37,0	
„ дуба	43,4	
„ ольхи	43,4	

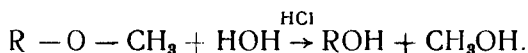
Очень большое влияние на количество поглощенного лигнином хлора имеет влажность взятой для реакции древесины, т. е. количество воды, участвующей в реакции.

Попытка применить метод хлорных чисел для определения содержания лигнина в лигнифицированных материалах не является очень удачной, так как точность этого метода довольно

невелика и обычные методы определения лигнина дают более точные результаты. Однако при небольшом содержании лигнина в лигнифицированном материале, например в случае определения лигнина в технических целлюлозах, этот способ в виде многочисленных модификаций определения «жесткости» целлюлозы широко применяется как экспрессный метод количественного определения лигнина (см. раздел об ускоренных методах определения лигнинов в главе 7).

При хлорировании лигнина в присутствии воды содержание метоксильных групп обычно сильно снижается и доходит до 4—5% (вместо имевшихся в лигнинах хвойных пород 12—15%). Это относится как к природным лигнинам, содержащимся в древесине, так и ко всем выделенным лигнинам, включая и лигно-сульфоновые кислоты.

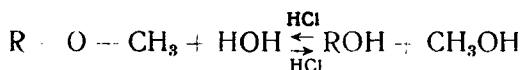
Возможно, это объясняется тем, что при взаимодействии лигнина с хлором по реакции замещения (см. выше) выделяется хлористый водород, который в момент выделения каталитически действует на процесс гидролиза простого эфира, каким является метоксильная группа:



Однако более вероятным кажется другое объяснение.

При хлорировании в водной среде образуется хлорноватистая кислота, действующая как окислитель и, по аналогии с другими реакциями окисления (периодатом натрия, кислородом), вызывающая отщепление метоксильных групп, как об этом упоминается в цитируемой работе Адлера [285].

В случае проведения реакции хлорирования в метанольном растворе равновесие



сдвигается влево и получается продукт, который метилирован значительно больше, чем обычный хлорлигнин. При хлорировании в метанольном растворе [53] получили хлорлигнин, содержащий 28,8% хлора и 15,9% метоксиров. Если содержание метоксиров пересчитать на продукт, лишенный хлора, то оно оказывается примерно равным 22%. Столько же метоксиров содержал и спиртовый лигнин, выделенный из древесины экстракцией метиловым спиртом в присутствии небольших количеств соляной кислоты [54].

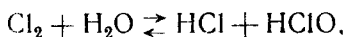
В результате реакции с хлором как растворимые, так и нерастворимые лигнины становятся растворимыми в щелочах, спирте, сульфите натрия, ацетоне и многих других растворителях. Возможно, что это объясняется расщеплением молекул лигнина, а возможно и появлением в результате хлорирования

каких-то новых групп, способствующих растворимости лигнина, например фенольных гидроксидов. Вероятно, важны оба этих фактора. Если действовать на влажный лигнин газообразным хлором, то цвет лигнина меняется из светло-коричневого в оранжевый. Это происходит и в том случае, когда растворенный в щелочи щелочной лигнин или спиртовой лигнин обрабатывается хлором. При этом цвет раствора из темно-коричневого переходит сначала в оранжевый, а затем в оранжево-желтый.

При хлорировании солянокислотного лигнина хлором получают растворимые в спирте продукты, содержащие 41,2% хлора [55].

Однако такой высокий процент хлора в хлорированном лигнине удалось получить не всем исследователям. В лучшем случае удавалось получить хлорированные лигнины с содержанием хлора до 33% [56]. Содержание метоксидов в хлорированных лигнинах снижалось с 20,7% до 2,1% [57].

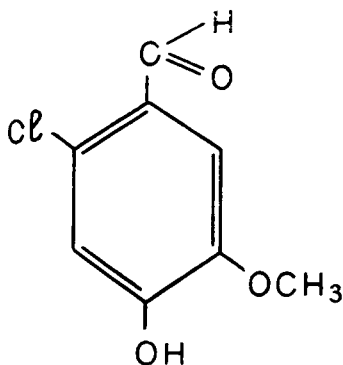
Интересно отметить, что при хлорировании лигнина в условиях, более или менее устраняющих окисление, например при хлорировании солянокислотного лигнина, суспендированного в уксусной кислоте, сухим хлором [56] образуется продукт, не растворимый в органических растворителях (этиловый спирт, уксусная кислота, ацетон и т. д.). Во всех же других случаях, когда в реакции присутствует вода, которая реагирует с хлором с образованием хлорноватистой кислоты



происходит реакция окисления лигнина, вследствие чего лигнин становится растворимым в щелочах и органических растворителях, указанных выше. Именно так действуют и другие реагирующие с лигнином окислители (кислород, озон, азотная кислота, перекись водорода и др.). Таким образом, только в условиях, обеспечивающих образование хлорноватистой кислоты при действии хлора, лигнин становится растворимым в различных растворителях, когда же исключена возможность образования хлорноватистой кислоты, хлор не действует как окислитель и образуются хлорпроизводные: из растворимых лигнинов — растворимые, а из нерастворимых лигнинов — нерастворимые [58].

Многочисленные попытки выделить из продуктов хлорирования индивидуальные хлорпроизводные до последнего времени не давали положительных результатов. Данные Кросса и Бивена о том, что в результате хлорирования лигнина получается какой-то индивидуальный продукт, названный ими хлорлигноном [59], не были подтверждены другими исследователями. Так, исследования Хегглунда [55] показали, что при возгонке хлорированного лигнина не получается хлорлигнона, а при восстановлении сублимированного хлорированного лигнина не удалось найти пирогаллол.

Однако изменение условий хлорирования привело к более определенным результатам. При хлорировании гидролизного лигнина в четыреххлористом углероде при комнатной температуре был получен хлорлигнин, содержащий около 20% хлора. В результате его окисления кислородом в щелочной среде в присутствии гидроокиси кобальта был выделен 6-хлорванилин [69].



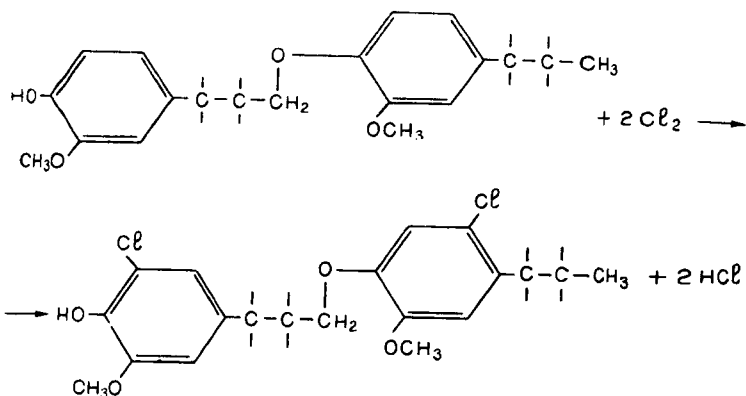
Следует отметить, что при хлорировании лигносульфоновых кислот не происходит значительного отщепления серы, за исключением легко отщепляемой серы. Трудно отщепляемая сера при действии хлора на лигносульфоновую кислоту не отщепляется, в противоположность окислительному действию более сильного окислителя — азотной кислоты, при действии которой от лигносульфоновых кислот отщепляется вся сера. Сера в лигносульфоновых кислотах не замещается хлором.

При хлорировании водного раствора лигносульфоновой кислоты получается продукт, который содержит 34,36% углерода, 2,5—3,2% водорода, 25,28% серы и 0,5% золы [60].

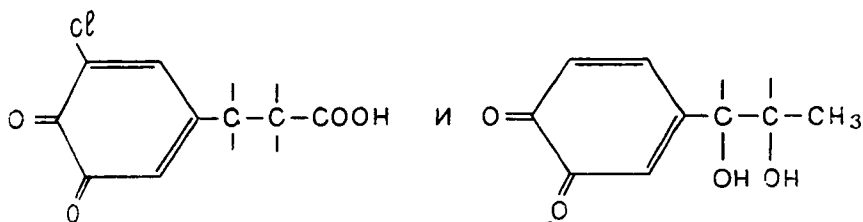
В пересчете на лигносульфоновую кислоту, не содержащую хлора, содержание серы составляет около 3%, что соответствует количеству трудно отщепляемой серы.

Наблюдая процесс хлорирования, многие исследователи обнаружили, что взаимодействие лигнина с хлором протекает в две стадии. Предложен следующий механизм реакции хлорирования [118, 131]. В первой стадии хлорирования, которая протекает очень быстро, происходит замещение водорода на хлор в бензольном кольце. Вторая стадия, медленная, вероятно заключается в реакции окисления, в результате которой разрушаются боковые алифатические цепи, отщепляются метоксильные группы, освобождаются фенольные гидроксильные группы и молекулы лигнина расщепляются на более мелкие осколки.

Хлор в первой стадии реакции встает в 5-е или 6-е положение кольца.

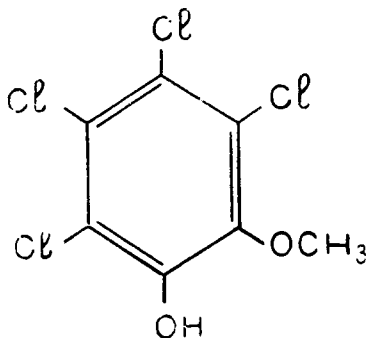


Во второй стадии происходит окисление, сопровождающееся деметоксилированием и деполимеризацией и приводящее к образованию хинонов:



Подобные реакции могут объяснить переход в растворимое состояние остаточного лигнина в целлюлозах при отбелке. Отмечают, что лигнин сульфитной целлюлозы становится растворим в кислотах, а лигнин сульфатной целлюлозы — в щелочах.

Предложенный механизм нашел подтверждение в исследовании хлорирования различных модельных соединений [139]. При хлорировании при pH 1 и 5 ванилинового и вератрового спиртов хлор вставал в 6-е положение ароматического кольца, затем начиналось окисление с образованием хиноидной структуры, что установлено на основании данных спектроскопии. При хлорировании лигнина в кислой среде происходит отщепление боковой цепи, о чем свидетельствует получение тетрахлоргваякола



Судя по работам некоторых исследователей [57], при хлорировании происходит уменьшение содержания гидроксильных групп лигнина, т. е. лигнин при хлорировании теряет свои гидроксильные группы в результате обмена на хлор. Эти исследователи считают, что галогидированные лигнины вследствие потери гидроксильных групп не способны метилироваться или ацетилироваться.

Другими же исследователями было установлено [61], что при хлорировании гидролизных лигнинов как в водной среде, так и в среде четыреххлористого углерода количество гидроксильных групп после хлорирования изменяется очень мало, даже без учета количества вошедшего в лигнин хлора. Если же учесть количество содержащегося в лигнине хлора и пересчитать содержание гидроксильных групп в хлорированном лигнине даже несколько выше, чем в исходном гидролизном лигнине. Это объясняется освобождением гидроксильных групп при окислительном разрушении метоксильных групп, которое обязательно происходит при хлорировании.

Сухой лигнин не хлорируется. Присутствие же влаги способствует окислению [159] и приводит к увеличению содержания карбоксильных групп и одновременному снижению количества метоксильных групп. Омыление хлорированного лигнина 0,5%-ным раствором едкого натра приводит к отщеплению части хлора. Не отщепляющийся хлор связан с ароматическим кольцом.

Изучение кинетики отщепления хлора от хлорированного лигнина [160] подтвердило, что характер связи хлора в лигнине различен. Часть хлора отщепляется легко — это хлор, связанный с боковой цепью. Другая часть хлора связана очень прочно и может удаляться щелочью лишь при нагревании под давлением — это хлор, связанный с ароматическим кольцом.

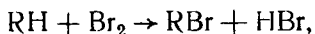
Бромирование лигнина также неоднократно использовалось для выяснения некоторых вопросов, связанных с изучением строения лигнина.

Так, одним из первых методов анализа древесины был способ обработки древесины бромной водой с последующим удалением бромированного лигнина раствором аммиака [48].

При бромировании лигнина получается продукт, содержащий значительное количество брома. Из солянокислотного лигнина был получен бромлигнин с содержанием 64,4% брома [55], из медноаммиачного лигнина — бромлигнин, содержащий только 30% брома [29]. При бромировании спиртового лигнина (лигнина, извлеченного из древесины этиловым спиртом в присутствии небольшого количества хлористого водорода), растворенного в ледяной уксусной кислоте, получился продукт, содержащий 39,4% брома [63].

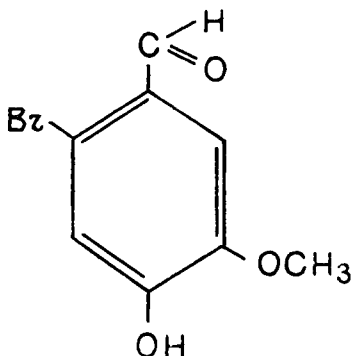
При бромировании содержание метоксильных групп в лигнине уменьшается и в отдельных случаях может снижаться с 21% до 6,6% [63].

По мнению ряда исследователей [64, 62], процесс взаимодействия лигнина с бромом протекает по реакции замещения:



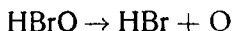
так как примерно половина брома, вступившего в реакцию, выделяется в виде бромистого водорода. Другая половина брома реагирует с лигнином и остается связанной с ним.

При бромировании лигнина в четыреххлористом углероде [166] количество выделившегося бромистого водорода было эквивалентно количеству брома, вошедшего в лигнин. При окислении гидроокисью кобальта из бромированного лигнина был получен 6-бромванилин



Это говорит о том, что бром входит в ароматическое кольцо в орто-положение по отношению к боковой цепи.

В некоторых случаях, когда реакция с бромом идет в водной среде и образуется бромноватистая кислота, идет процесс окисления лигнина этой бромноватистой кислотой по реакции:



Кислород взаимодействует с лигнином и выделяется бромистый водород. Поэтому при бромировании в водной среде количество выделяющегося бромистого водорода всегда больше, чем при бромировании в неводной среде. Таким образом, было установлено, что при бромировании в водной среде идет процесс окисления, дающий качественно другие продукты, чем при процессе присоединения брома к двойной связи или при взаимодействии лигнина с бромом по методу замещения.

По мнению Кюршнера [168], взаимодействие брома с лигнином может происходить и за счет реакции присоединения по двойным связям. Присоединение брома удается осуществить при проведении бромирования в вакууме. На основе этой реакции был разработан метод количественного определения лигнина в растительных материалах, о котором говорится при рассмотрении методов количественного определения лигнина (см. главу 7).

Ниже дается толкование процесса бромирования с позиций кето-энольной таутомерии, которое дает возможность, на наш взгляд, объяснить механизм этой реакции (см. главу 4 «Функциональные группы лигнина». Раздел о кето-энольной таутомерии).

В процессе бромирования лигнина наряду с бромированием ароматического кольца идет бромирование боковых цепей и отщепление их в результате окислительных реакций. При бромировании лигносульфоновых кислот [169] избытком брома в хлороформе при нагревании сульфогруппы отщеплялись. При этом было получено большое количество бромоформа, который образовывался из отщеплявшихся боковых цепей лигносульфоновых кислот [170].

ГИДРИРОВАНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЛИГНИНА

Процессы восстановления связаны или с отнятием кислорода, как это происходит при восстановлении спиртов



или же с ликвидацией двойной связи под действием водорода или восстановителей.

Восстановление протекает под влиянием веществ, способных отдавать свои электроны (доноров электронов), при этом восстанавливаемое вещество приобретает электроны. Как частный случай может рассматриваться получение электронов тем или иным восстанавливающимся соединением под действием водорода. В данном случае мы будем иметь гидрирование — частный случай общей реакции восстановления.

При изучении лигнина более интересные данные получены при гидрировании лигнина, а не при его восстановлении под влиянием восстановителей. Результаты исследований описаны ниже.

Прежде всего следует упомянуть опыты по гидрированию лигнина при повышенных температурах и повышенных давлениях. Эти опыты преследовали различные цели, а результаты оказались очень похожими. Так как процесс гидрирования проходил при повышенной температуре, то каталитическое гидрирование сопровождалось реакциями крекинга — деструкции. Такое гидрирование можно охарактеризовать широко применяющимся в советской научной литературе термином — деструктивная гидрогенизация. В результате такой деструктивной гидрогенизации из больших молекул лигнина получают малые молекулы ароматических, а чаще всего гидроароматических соединений. Не следует называть эту реакцию новым термином «гидрогенолиз», так как этот термин не дает ничего нового по сравнению с точным термином «деструктивная гидрогенизация», частным случаем которой и является часто описываемый в литературе о лигнине процесс гидрогенолиза.

Бобров и Колотова [65] занимались гидрированием лигнинов, в том числе лигносульфоновых кислот сульфитного щелока и гидролизного лигнина. Для гидрогенизации лигносульфоновых кислот они брали сульфитный щелок, добавляли к нему немного серной кислоты и продували водяной пар для удаления SO_2 . При этом удавалось удалять до 50% связанного с лигнином сернистого газа.

Наилучшие выходы масла (около 50% от прореагировавшей лигносульфоновой кислоты) получались при гидрировании без катализаторов при 350—450°. Около 40% этого масла кипело при температуре ниже 150°. Хорошо гидрировался и гидролизный лигнин, давая нефтеподобные масла.

Гидрирование гидролизного елового лигнина проводилось и другими авторами [66]. Донором водорода в этих опытах являлся декалин, который при 440° превращал лигнин на 35—40% в жидкое вещество. Около 15% лигнина превращалось в воду и газы. Таким образом, гидрирование лигнина и таких его производных, как лигносульфоновая кислота, с образованием нефтеподобных масел может протекать и без добавки катализатора.

В качестве катализатора при гидрировании лигнина при высоких температурах (400—500°) применялись многие вещества и в том числе окись железа [67], при помощи которой при действии водорода удавалось превращать в жидкие продукты до 45% лигнина.

Применение сернистого молибдена [68] в качестве катализатора гидрирования гидролизного лигнина дало возможность, при использовании в качестве растворителя фенола и «лигнинового дегтя», около 54% лигнина превратить в жидкие ароматические и гидроароматические вещества.

В качестве катализатора неоднократно использовались окись молибдена, окись никеля и многие другие вещества. Особенно много было сделано в этом направлении патентных заявок, которые здесь не приводятся.

Гидрировались различные технические лигнины, в том числе солянокислотный и щелочной, упаренный сульфитный щелок и лигносульфонат натрия [25, 70]. Установлено, что технические лигнины в результате гидрирования при температуре выше 340° в присутствии никелевого катализатора и без него дают примерно одинаковые количества жидких масел (около 45—50% от взятого лигнина). Соотношение между нейтральными продуктами (ароматические и гидроароматические углеводороды) и фенолами тоже примерно одинаковое — 3:1. Это происходит, видимо, потому что при высоких температурах осуществляется крекинг больших молекул лигнина и образуются химически весьма активные свободные радикалы, легко соединяющиеся с молекулярным водородом. Поэтому нет необходимости в активации водорода, как в случае каталитического гидрирования при низких температурах.

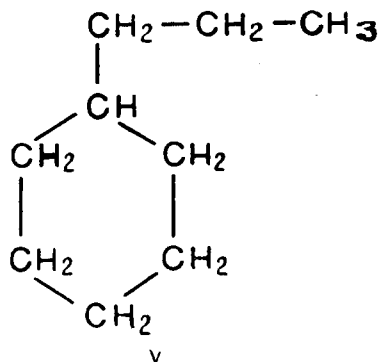
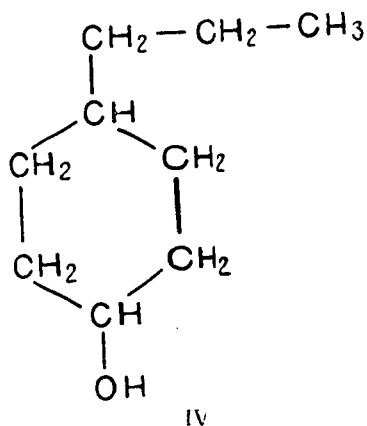
Таким образом, деструктивная гидрогенизация при высоких температурах приводит к образованию жидких нефтеподобных продуктов. Однако экономические исследования показали, что превращение лигнина в технически ценные продукты путем гидрогенизации не является экономически выгодным.

В результате деструктивной гидрогенизации лигнина получают сильно разрушенные вещества, лишенные первоначальной структуры, свойственной лигнину. Но получающиеся при этом процессе простые вещества носят или ароматический, или гидроароматический характер, что указывает на ароматическую природу лигнина. При деструктивной гидрогенизации таких веществ, как углеводы, не получается ароматических соединений.

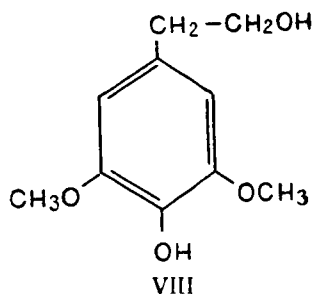
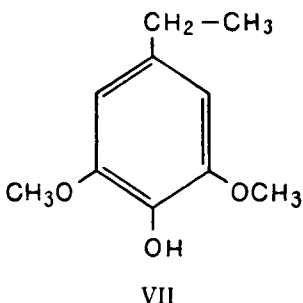
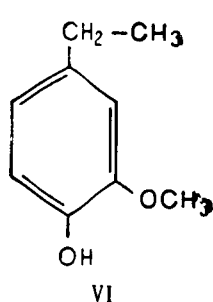
Гидрирование при температурах ниже 300° (150—300°) проводилось в поисках применения технического лигнина, получаемого в гидролизной и целлюлозной промышленности, а также получения продуктов, которые могли бы помочь выяснить строение лигнина. Большинство этих опытов, проведенных в присутствии катализаторов (гидрогенизация без катализаторов в этих условиях совершенно не идет), показало, что каталитическая гидрогенизация проходит с одновременным разрывом больших молекул лигнина, т. е. происходит деструктивная гидрогенизация, приводящая к образованию ароматических и гидроароматических продуктов. Изучение продуктов деструктивной гидрогенизации дало возможность установить элементы строения лигнина.

Приведем наиболее интересные сведения о гидрировании и назовем выделенные при этой реакции продукты.

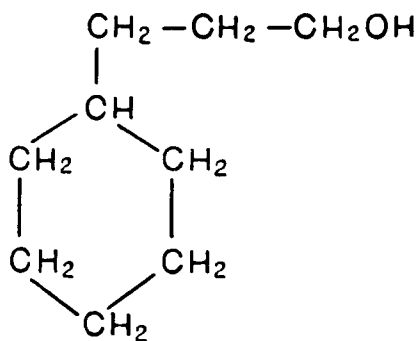
При гидрировании ряда лигнинов (натронного лигнина, метанолигнина и сернокислотного лигнина) [71] в 1%-ном растворе щелочи при 250° в присутствии никеля Ренея получалась смесь продуктов, которая при вакуумной разгонке дала 4-пропилциклогексанол (IV), пропилциклогексан (V) и некоторые другие соединения



Гидрирование кленовой древесины в несколько более мягких условиях (при температуре 173°) [72], в присутствии щелочи и значительного количества никеля Ренея (55 г катализатора на 75,5 г древесины в виде суспензии в 450 мл воды и 450 мл диоксана) в течение 6 часов дало смесь продуктов, содержащую 4-окси-3-метоксифенилэтан (VI) (2,16% от лигнина Класона), 4-окси-3,5-диметоксифенилэтан (VII) (15,3% от лигнина Класона) и 2-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-этанол (VIII) (6,2% от лигнина Класона).



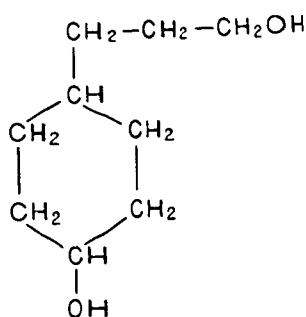
Кроме этих продуктов, были идентифицированы 4-пропил-циклогексанол (IV) и 3-циклогексил-1-пропанол (IX).



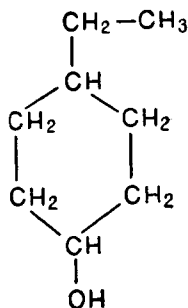
Общее количество продуктов, которые удалось идентифицировать, превышало 27% в пересчете на лигнин, содержащийся в древесине.

При гидрировании спиртового (метанольного) лигнина, полученного из осины [73], в присутствии никеля Ренея (1 г никеля Ренея на 1 г лигнина) при температуре 250° в водной суспензии каждые 33 г лигнина поглощали 22,4 л водорода (1 моль). Из продуктов деструктивной гидрогенизации лигнина были выде-

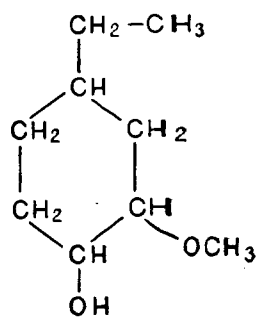
лены 3-(4-окси-циклогексил)-1-пропанол (X), 4-этилциклогексано́л (XI), 4-пропилциклогексано́л (IV) и 2-метокси-4-этилциклогексано́л (XII).



X

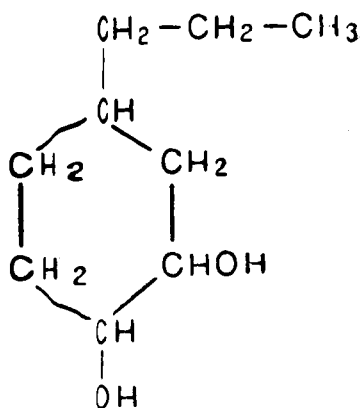


XI



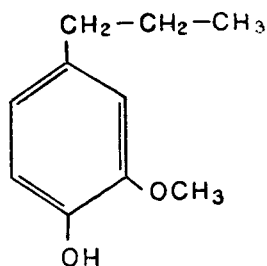
XII

При гидрировании периодатного лигнина в диоксановом растворе при 250° [74] с медно-хромовым катализатором 22,4 л водорода присоединялось к 35,9 г лигнина, причем из лигнина получалось около 10% метанола, 8% 4-пропилциклогексанола (IV) и 2,3% 4-пропилциклогексан-1,2-диола (XIII).

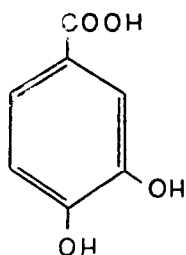


XIII

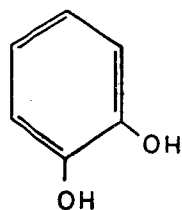
Солянокислотный лигнин [75] при гидрировании с никелевым катализатором при 260° поглощал на каждые 40 г 22,4 л водорода. Из продуктов деструктивной гидрогенизации, полученных в этих условиях, были выделены дигидроэвгенол (XIV), протокатаеховая кислота (XV) и пирокатаехин (XVI).



XIV



XV

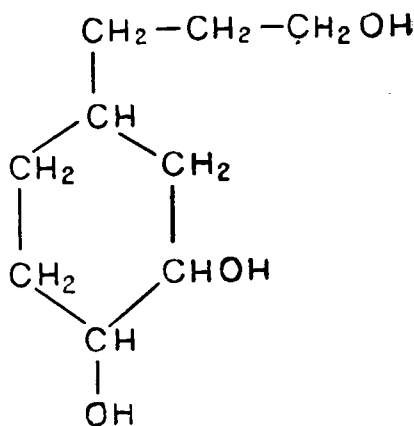


XVI

Щелочной лигнин, растворенный в диоксане, при гидрировании с медно-хромовым катализатором при температуре 250° [76] дал почти те же самые продукты деструктивной гидрогенизации, какие получались при гидрогенизации других лигнинов.

При гидрогенизации кленовой древесины (температура реакции 280°, катализатор медно-хромовый) в больших количествах получились производные пропилциклогексана со значительным выходом идентифицированных продуктов [77].

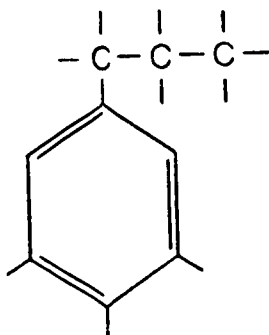
Интересные данные получены при гидрировании спиртового (метанольного) лигнина в присутствии медно-хромового катализатора [78, 79], в результате чего были идентифицированы 4-пропилциклогексан-1,2-диол (XIII), 3,4-диоксициклогексил-1-пропанол (XVII) и ряд других веществ. Метанол при гидрировании почти количественно отщепляется в виде метилового спирта.



XVII

В результате изучения идентифицированных продуктов каталитической деструктивной гидрогенизации установлено, что

главной составной частью скелета лигнина является группа фенилпропана, модифицированная различными заместителями в положении 3,4, а в некоторых случаях и в положении 5 (на пример, у лиственных лигнинов).

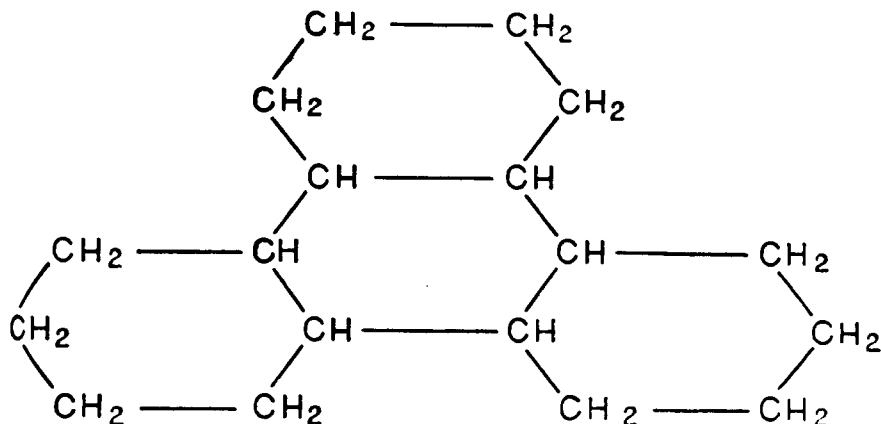


Эта фенилпропановая группировка сохраняется в процессе гидрогенизации и оказывается устойчивой как при действии катализаторов, так и под влиянием высокой температуры.

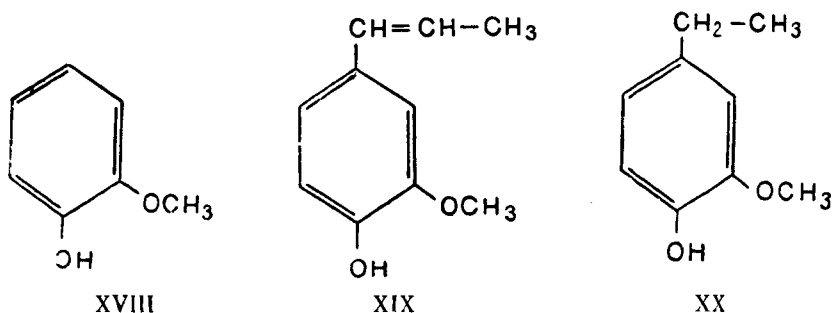
Первые опыты по каталитическому гидрированию лигнина водородом при нормальной температуре были проведены В. М. Никитиным [80]. До этого времени считалось, что лигнин при нормальной температуре не гидрируется водородом. В результате опытов по гидрированию щелочного лигнина в присутствии палладиевого катализатора было установлено, что щелочной лигнин (натронный лигнин, не содержащий серы), гидрируется в нейтральной среде значительно хуже, чем в присутствии щелочи. Разницу в поглощении лигнином водорода в присутствии щелочи и без нее можно объяснить кето-энольной таутомерией лигнина (см. глава 4 «Функциональные группы лигнина», раздел о кето-энольной таутомерии. В этом разделе подробно описаны опыты по гидрированию).

Хотя при действии водорода на лигнин при нормальной температуре количество присоединившегося водорода невелико по сравнению с количеством водорода, которое присоединяется при повышенной температуре под давлением, оно находится в соответствии с современными представлениями о строении лигнина.

Из других веществ, примененных для восстановления лигнина, нужно указать йодистоводородную кислоту, которая является хорошим восстановителем для многих веществ. Длительное воздействие соляной кислоты при повышенной температуре обычно приводит к конденсации лигнина. Так, при обработке лигнина йодистоводородной кислотой из лигнина образуются полициклические соединения и, в частности, гидрированное производное фенантрена—пергидробензофенантрен [81]:



В результате восстановления гидразингидратом [70] получены продукты, содержащие следы гваякола (XVIII), изоэвгенола (XIX) и этилгваякола (XX).



В разделе о термическом разложении лигнина главы 4 описаны опыты по сухой перегонке лигнина в присутствии цинковой пыли, которая является хорошим и часто используемым в препаративной органической химии восстановителем. Опыты по перегонке лигнина с цинковой пылью проводились неоднократно [68, 70, 82, 83]. Из продуктов восстановительной сухой перегонки лигнина был выделен гваякол (XVIII) и другие продукты, дающие хороший выход и при других способах восстановления и гидрирования лигнина.

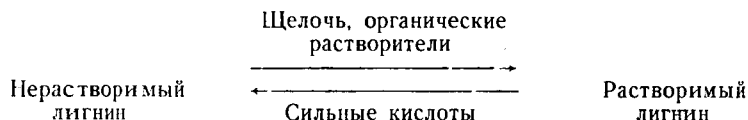
ДЕЙСТВИЕ НА ЛИГНИН КИСЛОТ И ИХ АНГИДРИДОВ

Действие минеральных (сильных) кислот

Лигнины, выделенные из древесины в результате кислотного гидролиза при невысоких температурах, ни в чем не растворяются. Однако, как показали опыты, эти нерастворимые кислот-

ные лигнины в результате длительного действия щелочей при повышенной температуре становятся растворимыми. Это же происходит и при длительном действии некоторых органических растворителей при высокой температуре. Из растворимого состояния лигнин может опять перейти в нерастворимое под действием сильных минеральных кислот.

Таким образом, изменяя условия, нерастворимые лигнины можно превращать в растворимые и наоборот. Этот процесс может протекать неоднократно, он частично обратим.



Были проведены опыты по изучению этих взаимных превращений. Оказалось, что такие переходы практически осуществимы. В чем заключается сущность перехода нерастворимой формы в растворимую и наоборот, в настоящее время сказать еще трудно.

Минеральные кислоты не вызывают гидролиза лигнина. Однако, если они действуют на лигнин при высоких температурах или в течение длительного времени, то происходит отщепление метоксильных групп.

Метоксильные группы лигнина, являющиеся простыми эфирами метилового спирта и лигнина, представляющего собой вещество фенольного характера, очень устойчивы к гидролизу, как любые простые эфиры фенолов [85, 86]. Поэтому только в результате жесткого воздействия отщепляются метоксильные группы. Основная же часть молекулы лигнина не гидролизуеться.

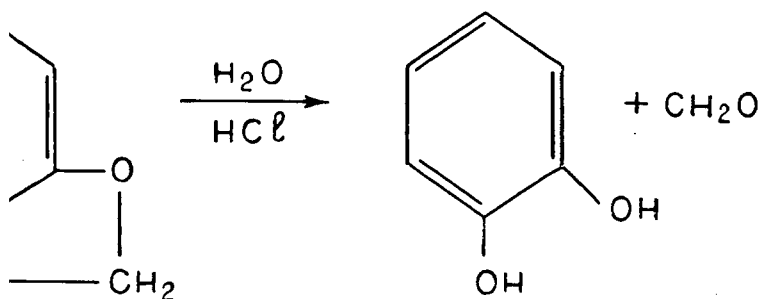
Как показали специальные исследования [87], нагревание солянокислотного елового лигнина в течение 3,5 часа при 150—160° с соляной кислотой не привело к уменьшению количества метоксильных групп. Содержание их осталось равным 14,65%. В случае же повышения температуры обработки до 180° удалось добиться полного деметилирования. Полученный деметилированный лигнин содержал 68,7% углерода и 4,2% водорода. Однако лигнин при таком деметилировании претерпевает глубокие изменения. Выход его составлял менее 60% от исходного лигнина. Получающиеся при отщеплении метилового спирта гидроксильные группы реагировали, по-видимому, дальше вступали в реакцию конденсации. При метилировании такого деметилированного лигнина получался продукт, содержащий только около 6% метоксидов. Следует отметить, что осторожное деметилирование [88] дает продукт, который после метилирования содержит 21% ОСН₃.

В практике деметилирование производят обычно для аналитического определения количества метоксильных групп. Для

и применяется предложенная еще Цейзелем концентрированная йодистоводородная кислота. Последняя при нагревании существенно отщепляет от лигнина метоксильные группы. Все среды для проведения этой реакции можно применять и другие подходящие вещества.

Скорости деметилирования лигнина близок к ванилину, отвергает связь метоксильных групп с ароматическим, не с алифатической боковой цепью [85, 86].

Большой интерес вызвало открытие в продуктах нагревания с минеральными кислотами (в частности, с 12%-ной или с 28%-ной серной кислотой) летучего альдегида [90]. Оказалось, что этот летучий с водяным паром выделяется формальдегидом [91, 92, 86]. Согласно этим исследованиям формальдегид является продуктом, образующимся при пирролизе диоксиметиленовой — пипероналевой группировки.



Механизм реакции был предложен по аналогии с реакцией нарцеина и нарцеина, которые при нагревании с 12%-ной серной кислотой за счет разрушения своих пипероналевых групп дают эквимолекулярные количества формальдегида. Для идентификации формальдегида использовалась барбитуровая кислота, а также димедон.

В настоящее время вопрос образования формальдегида из лигнина является спорным, так как многие химики считали, что метоксильная группировка является непременной составной частью лигнинов [86, 91], в то время как другие считали эту группировку сомнительной [93, 94, 95]. Результаты исследования в лигнине пипероналевой группировки побудили некоторых исследователей пересмотреть свою первоначальную точку зрения в пользу утверждения, что в лигнине содержится пиперональная группа. Появление формальдегида в продуктах нагревания лигнина с минеральными кислотами некоторые исследователи в числе и Фрейденберг приписывают теперь первичной метоксильной группе [96, 173]. Другая же группа ученых объясняет образование формальдегида загрязнением лигнинов углеводами, которые трудно

удаляются и, возможно, являются постоянными спутниками лигнина, вызывающими образование формальдегида при нагревании лигнина с минеральными кислотами.

Действие органических (слабых) кислот

Органические кислоты (уксусная, муравьиная и др.) действуют на лигнин как обычные органические растворители. Так как органические кислоты являются слабыми кислотами, мало диссоциированными в водных и других растворах, они не превращают растворимые лигнины в нерастворимые. Для этого необходима значительная концентрация ионов водорода, которая не может быть создана органическими кислотами. Так, для растворения лигнина древесины и для получения уксуснокислотного лигнина необходима добавка небольших количеств минеральной кислоты, которая способствует переходу природного лигнина, содержащегося в древесине, в уксуснокислотный раствор.

Некоторые исследователи считают, что под влиянием органических кислот происходит деградация, расщепление крупных молекул лигнина на более мелкие и сравнивают, хотя и с некоторыми оговорками, действие органических кислот на лигнин с ацетилизацией целлюлозы [84]. Но, пожалуй, более правильно рассматривать взаимодействие лигнина с органическими кислотами как физический процесс — простое растворение лигнина в подходящем органическом растворителе.

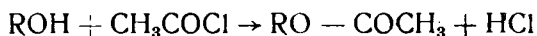
Однако лигнин может и химически взаимодействовать с органическими кислотами своими гидроксильными группами, образуя сложные эфиры. Учитывая характер гидроксильных групп лигнина, можно предвидеть, что сложные эфиры получаются при действии кислот с большим трудом. Эти эфиры будут хорошо получаться только при действии ангидридов и хлорангидридов кислот.

Успешные исследования в области ацетилирования лигнина были проведены Гейзером и Аккерманом [97], они изучили пять ацетилирующих агентов для ацетилирования солянокислотного елового лигнина в различных условиях.

Наибольшее количество ацетильных групп им удалось ввести после 18 операций ацетилирования лигнина. Для каждого ацетилирования брали 2 г лигнина, 20 мл уксусного ангидрида и 20 мл уксусной кислоты, к которым добавлялось в качестве катализатора ацетилирования 3 капли дымящей азотной кислоты. Полученная смесь нагревалась в течение 7 часов с обратным холодильником. В общей сложности нагревание продолжалось более 125 часов. После такой длительной обработки был получен ацетиллигнин, содержащий 30,3% ацетильных групп. В результате однократной обработки в течение 1 часа при 25° получался продукт, содержащий только 9,6% ацетильных групп, а при на-

гревании с обратным холодильником в течение 1 часа — продукт, содержащий уже 22,2% ацетилов.

Применение хлористого ацетила для целей ацетилирования дало продукт, содержащий 23,2% ацетилов. При этом солянокислотный лигнин нагревался в течение 2 часов с избытком хлористого ацетила с обратным холодильником. Катализатором реакции являлся выделяющийся в этом процессе хлористый водород:



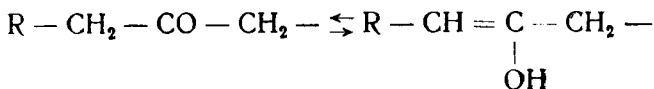
В качестве катализатора реакции применялась и серная кислота [98]. При ацетилировании уксусным ангидридом, содержащим 0,16% серной кислоты, был получен продукт, содержащий 19,2% ацетилов.

Высокое содержание ацетильных групп в ацетилированном лигнине, превышающее 33%, было достигнуто Комаровым [99], который также использовал реакцию между лигнином и уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты.

Для реакции ацетилирования лигнина была использована и реакция с уксусным ангидридом и пиридином [100] и т. д.

Ацетилированию подвергался и щелочной лигнин, который обрабатывался, например, уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты. В результате получался продукт, содержащий 19,6—19,9% ацетильных групп [101]. Другие лигнины — спиртовые (метанол- и этаноллигнины), феноллигнин, медноаммиачный лигнин и т. д., также способны ацетилироваться сильными ацетилирующими агентами — уксусным ангидридом и хлористым ацетилом в присутствии катализаторов процесса ацетилирования.

Ацетилирование с последующим определением ацетилов дает возможность определить число реакционноспособных гидроксильных групп, находящихся в свободном состоянии, в том числе имеющихся в лигнине энольных гидроксидов



Возникшая в результате кето-энольной таутомерии гидроксильная группа может ацетилироваться уксусным ангидридом в присутствии пиридина и других катализаторов, поэтому возможность кето-энольной таутомерии никогда не следует забывать при расчете числа гидроксильных групп на основании ацетилирования.

Кроме сложного эфира уксусной кислоты, были приготовлены многочисленные эфиры лигнина [102], в том числе эфиры масляной, изомасляной, валериановой, каприловой, пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и ряда других кислот. Но они не представляют большого теоретического и практического интереса.

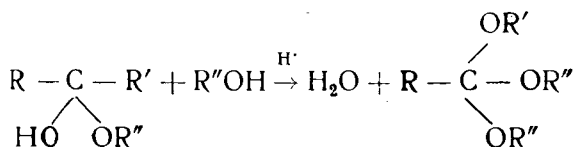
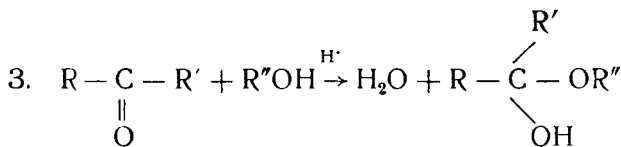
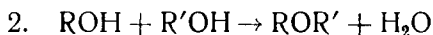
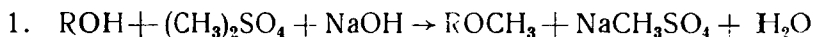
При ацетилировании лигнина в самой древесине (природного лигнина) получается ацетилированная древесина, которая наряду с ацетилированным лигнином содержит и ацетилированные углеводы (целлюлозу и гемицеллюлозы), а также ацетилированные полиуроновые кислоты. Разделение такой ацетилдревесины на составные части предпринималось многими исследователями [103, 104, 105, 106, 107, 108], однако их попытки были практически безуспешными. Обогащение ацетилированным лигнином имело место, однако очистить ацетиллигнин от ацетилированных углеводов не удавалось.

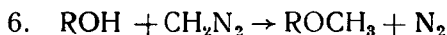
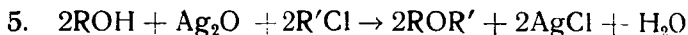
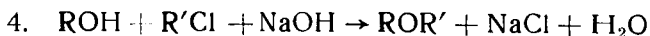
Причиной трудного разделения ацетилированной древесины на составные части могут быть одинаковые физические свойства этих продуктов. Однако более вероятной причиной является появление ацетилированных групп у углеводов и у лигнина, что делает их одинаково заряженными коллоидами, которые по принципу адсорбции коллоидов связываются друг с другом и очень трудно разделяются при действии различных растворителей. Известно, что коллоидно-адсорбционные связи очень прочны и обычные методы разделения растворителями здесь мало эффективны.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЛИГНИНОВ

Реакция образования простых эфиров лигнина широко используется для определения количества и характера свободных гидроксильных групп. От типа гидроксильной группы зависит, с какой легкостью вступает она в эту реакцию. Например, диазо-метан хорошо реагирует с кислыми гидроксильными группами (фенолы, карбоксилы, энолы) и не реагирует со спиртовыми группами.

Применяемые для получения простых эфиров вещества могут реагировать с лигнином по следующим направлениям:





Таким образом, для введения в молекулу лигнина алкоксильных групп можно пользоваться многими веществами. Рассмотрим некоторые из этих реакций в применении к лигнину в указанном выше порядке.

Метилирование диметилсульфатом — это часто применяемая в органической химии реакция. К алкилируемому веществу добавляется необходимое количество раствора едкого натра и затем постепенно при перемешивании добавляется диметилсульфат. Реакция может протекать как при нормальной температуре, так и при нагревании до 80—100°. Степень метилирования зависит от многих факторов, в том числе от концентрации применяемого едкого натра, от температуры реакции, от времени метилирования и т. д.

Если, например, метилировать солянокислотный лигнин диметилсульфатом в присутствии 1%-ного раствора едкого натра, получается лигнин с 20,9% метоксидов. Применение 45%-ного раствора едкого натра уже при температуре 25° дает продукт, содержащий 32,4% метоксидов [109].

В другой работе удалось повысить содержание метоксидов в солянокислотном лигнине до 32,9% путем применения 30%-ного раствора едкого натра. Наибольшее количество метоксидов в солянокислотный лигнин джута удалось ввести Саркару [110], который, метилируя диметилсульфатом и 45%-ным едким натром, получил метилированный лигнин, содержащий 35,7% метоксидов.

Таким образом, в нерастворимых кислотных лигнинах при метилировании диметилсульфатом удается довести содержание метоксидов до 33—35,7%. Растворимые лигнины ничем не отличаются в этом отношении от нерастворимых кислотных лигнинов.

При создании необходимых концентраций едкого натра и диметилсульфата и при достаточном времени реакции, а также при многократном метилировании получают продукты, содержащие такое же количество метоксидов, как и метилированные кислотные лигнины. Например, при обработке щелочного лигнина ели диметилсульфатом в присутствии 2,5%-ного раствора едкого натра был получен продукт, содержащий 23,4% метоксидов [111]. Применение же 30%-ного едкого натра и трехкратное метилирование позволили повысить содержание метоксидов в еловом щелочном лигнине до 31,4% [101]. В щелочном лигнине ржаной соломы [112] после 17 обработок диметилсульфатом и 40%-ным едким натром содержание метоксильных групп удалось повысить до 33,5%, а в щелочном лигнине, полу-

ченным из джута, после обработки диметилсульфатом и 45%-ным едким натром содержание метоксилов увеличилось до 36,6%.

В лигнине, полученном экстракцией еловой древесины метанолом и содержащем 24,6% метоксилов, после метилирования диметилсульфатом содержание метоксилов повысилось до 32,3% [113], т. е. оно соответствовало содержанию метоксилов, получающемуся при максимальном введении их в солянокислотный, гидролизный и щелочной лигнины. В другой работе содержание метоксилов в метанольном лигнине, полученном из ели, удалось довести под действием диметилсульфата и 30%-ного едкого натра до 34,8% [114].

В лигнине, полученном из еловой древесины экстракцией уксусной кислотой, при действии диметилсульфата и 15%-ного едкого натра содержание метоксилов было доведено до 31,8% [115]. Такое же количество метоксилов удалось ввести и в лигносульфоновую кислоту, из которой предварительно была получена натриевая соль. В результате метилирования натриевой соли лигносульфоновой кислоты диметилсульфатом и 45%-ным раствором едкого натра [115] получен продукт, содержащий 32,0% метоксилов (в пересчете на лигнин без сульфогрупп, для получения данных, сравнимых с остальными данными, приведенными выше).

Таким образом, результаты анализа полностью метилированных лигнинов различного происхождения дают право утверждать, что все эти лигнины — кислотные, щелочные, выделенные при помощи спирта (в том числе и нативный лигнин Браунса), а также уксуснокислотный лигнин, лигносульфоновая кислота и многие другие лигнины, выделенные из древесины ели, содержат 32—33% метоксилов.

Лигнины, полученные из других растительных материалов, например из джута, после полного метилирования содержат до 37% метоксилов. Видимо, конечное содержание метоксилов в полностью метилированных лигнинах зависит от природы взятого лигнина, от вида растения, из которого выделен лигнин, так как в различных растениях может находиться лигнин, содержащий различное количество метоксильных групп и разное количество гидроксильных групп, способных метилироваться под влиянием диметилсульфата и щелочи. Из этих опытов видно также, что количество гидроксильных групп, способных превращаться в метоксильные группы, одинаково в пределах одного вида растения и мало зависит от способа выделения лигнина.

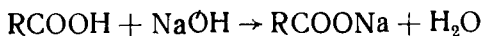
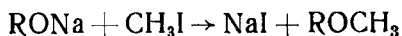
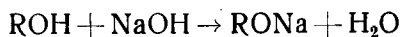
Рассматривая вторую и третью реакции, заключающиеся во взаимодействии спиртов с лигнином в присутствии кислот, следует отметить, что все методы выделения лигнина из растительных материалов при помощи спиртов и HCl, описанные выше (глава I, раздел о выделении лигнина органическими веществами), дают лигнины, в которых в той или иной степени присут-

ствуют радикалы спиртов, примененных для выделения. Если для выделения лигнина берется этиловый спирт, то в лигнине содержатся этоксильные группы; если берется амиловый спирт — группы OC_5H_{11} и т. д. При выделении лигнина метанолом в присутствии небольшого количества соляной кислоты получается спиртовый (метанольный) лигнин, содержащий 21,5% метоксиров [113].

Механизм этой реакции будет более подробно описан ниже.

Четвертая реакция заключается во взаимодействии лигнина с едким натром, а затем уже с галоидным алкилом. Для метилирования щелочного, сульфатного, спиртового и других лигнинов, растворимых в щелочах, применяют специальную методику. Лигнин растворяется в водном или спиртовом едком натре (без избытка щелочи), а затем раствор обрабатывается небольшим избытком йодистого метила при кипячении с обратным холодильником.

В реакцию вступают при этом только кислые группы — фенольные и энольные гидроксилы и карбоксильные группы



С одного раза метилирование не идет полностью. Получается продукт, содержащий 21% метоксиров. Их начальное содержание в щелочном лигнине — 12%. После повторного метилирования содержание метоксиров можно несколько повысить. Максимальное количество метоксиров, полученное в щелочном лигнине этим способом, было равно 27%. Метод не дает возможности метилировать все гидроксильные группы. Первичные, вторичные и третичные спиртовые гидроксилы, не имеющие кислого характера, в эту реакцию не вступают.

Пятая реакция почти не использовалась для метилирования лигнинов, за исключением одного случая [119]. Недостатком этого способа является введение в реакцию окиси серебра, являющейся окислителем, способным реагировать с лигнином. Так как лигнин очень хорошо окисляется при реакции метилирования и вообще алкилирования, здесь могут возникать вредные окислительные процессы.

Интересные и ценные материалы для изучения лигнина получены в результате метилирования его при помощи диазометана. Известно, что в реакцию с диазометаном вступают только кислые или слабокислые гидроксилы (фенолы, энолы и карбоксильные группы), а спиртовые не реагируют.

Приведем некоторые данные из работ, посвященных изучению реакции алкилирования лигнина диазометаном.

Были проведены опыты по метилированию диазометаном как растворимых, так и нерастворимых лигнинов, причем результаты оказались не очень близкими. Так, при метилировании нерастворимого елового солянокислотного лигнина с первоначальным содержанием метоксильных групп 15,5% удалось добиться конечного содержания метоксильных групп 21,3% [120]. По данным этой же работы, при метилировании нерастворимого медноаммиачного елового лигнина Фрейденберга из продукта, содержащего 15,1% метоксильных групп, получается продукт, содержащий 20,3% метоксильных групп.

При метилировании диазометаном растворимого лигнина, выделенного из еловой древесины метанолом, содержащего 21,5% метоксильных групп, получается продукт, содержащий 24,6% метоксильных групп [121]. Выделенный из ели при помощи уксусной кислоты лигнин, содержащий 14,5% метоксильных групп, при метилировании диазометаном дал продукт, содержащий 21% метоксильных групп [122]. Этот же лигнин после омыления щелочью содержащихся в нем ацетильных групп и освобождения дополнительных гидроксильных групп



в результате обработки диазометаном дал продукт, в котором содержалось уже 24,4% метоксильных групп. Лигнин, выделенный уксусной кислотой из древесины березы, содержащий 19,7% метоксильных групп, после действия диазометана дал продукт с 23,2% метоксильных групп [174].

Лигнин, выделенный из ели фенолом, после действия диазометана содержал 21,6% метоксильных групп [123]. Щелочной лигнин, полученный из еловой древесины, содержащий 14,9% метоксильных групп, после метилирования диазометаном содержал 22,2% метоксильных групп [101].

Из этих данных видно, что конечное содержание метоксильных групп после однократного метилирования диазометаном может быть различным и колеблется от 20,3% до 24,6%, т. е. довольно в широких пределах. Дело здесь заключается в том, что реакция метилирования диазометаном является довольно капризной, длительной и для своего осуществления требует подходящего растворителя. В случае нерастворимых лигнинов, из-за гетерогенности реакции, получают продукты менее метилированные, чем из растворимых лигнинов. Для растворимых лигнинов следует рекомендовать диоксан, как один из наиболее подходящих растворителей для метилирования диазометаном. Он сам не реагирует с диазометаном и хорошо растворяет как исходные лигнины, так и получающиеся метилированные продукты. Интересные опыты ступенчатого метилирования «нативного» елового лигнина были

проведены Браунсом [116, 117]. При обработке сначала диазометаном, а затем диметилсульфатом и щелочью процент метоксидов в лигнине все повышался. На основании этого Браунс сделал вывод, что гидроксильные группы в еловом лигнине неравноценны. Однако следует учитывать, что при метилировании диазометаном возникают какие-то затруднения. Возможно, это энолизация карбонильных групп, протекающая не сразу, а очень медленно в условиях обработки диазометаном, а возможно, существуют и какие-то другие причины, которые пока не выяснены. Поэтому выводы из таких опытов следует делать с осторожностью, особенно, если учесть возражения Адлера [190], показавшего, что метиловый спирт в присутствии HCl метилирует спиртовые гидроксилы в α -положении боковой цепи, а не образует ацетали с кетонной группой (см. ниже раздел о действии спиртов на лигнин).

Получающиеся при метилировании лигнины растворяются в органических растворителях, но не растворяются в щелочах, так как метоксильные группы защищают кислые группы (фенолы, енолы, карбоксилы), которые обуславливают растворимость лигнина в щелочах.

Попытки метилирования лигнинов в самой древесине предпринимались неоднократно [124, 125, 126, 127, 128 и т. д.]. В результате действия диазометана, а также диметилсульфата и щелочи получалась метилированная древесина, в которой оказались метилированными как гидроксилы лигнина, так и гидроксилы целлюлозы и гемицеллюлоз. Из такой метилированной древесины, содержащей 30—40% метоксидов, путем кислотного гидролиза можно удалить метилированные углеводы, лигнин же при этом остается нерастворимым. Следует заметить, что кислотный гидролиз приводит к некоторому отщеплению метоксидов. Так, при действии 72%-ной серной кислоты на метилированный лигнин получается продукт, содержащий около 15% метоксидов.

Лигнин, выделенный из метилированной древесины бука 42%-ной соляной кислотой с выходом около 27%, содержит 25,6% метоксидов, а при выделении лигнина из метилированной древесины метанолом получается продукт, содержащий 31% метоксидов.

Обсуждение опытов метилирования и свойств полученных метилированных лигнинов дает известные соображения о характере и количестве гидроксидов и будет приведено в главе 4 (раздел «Гидроксильные группы»).

ДЕЙСТВИЕ НА ЛИГНИН ФЕНОЛОВ

В главе 1, посвященной методам выделения лигнина, есть раздел о выделении лигнинов при помощи фенолов. Сущность этого метода заключается в нагревании древесины с фенолом

в присутствии небольших количеств минеральной кислоты, например хлористого водорода. При этом лигнин растворяется в избытке фенола, а целлюлоза остается неизменной. Растворение лигнина в феноле заканчивается через несколько минут. Из раствора лигнина избыток фенола отгоняют с водяным паром, в результате чего остается феноллигнин, выход которого достигает 140% от лигнина (сернокислотного), содержащегося в древесине. Это указывает на то, что фенол реагирует с лигнином, образуя соединение, которое не разрушается при отгонке с водяным паром. Это соединение является настолько прочным, что не разрушается и при метилировании диметилсульфатом [123], которое обычно осуществляется в присутствии концентрированной (часто 25—40%-ной) щелочи.

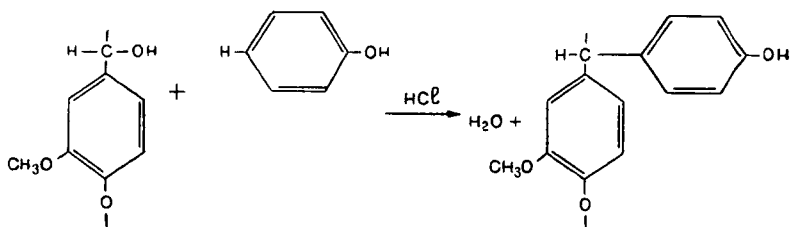
Устойчивость феноллигнина при реакции метилирования диметилсульфатом указывает на исключительную прочность получаемого соединения к щелочам. Феноллигнины устойчивы и к действию кислот, как указывает большинство исследователей [130, 84]. Так, при кипячении с обратным холодильником в течение 5 часов феноллигнина с 1%-ной соляной кислотой не было замечено отщепления фенола. Смесь двух частей уксусной кислоты и одной части 25%-ной серной кислоты при кипячении с обратным холодильником не отщепляет фенол от феноллигнина. Обработка феноллигнина 12%-ной соляной кислотой в условиях определения пентозанов по Толленсу в течение нескольких часов также не вызвала отщепления фенола. Однако имеются указания и на то, что при нагревании с соляной кислотой часть фенола отщепляется [132]. Существует предположение, что часть фенола связывается с лигнином, по-видимому, по типу простого эфира.

В реакцию с лигнином, находящимся в древесине, вступает не только сам фенол, но и многочисленные другие фенолы, содержащие свободный фенольный гидроксил. Анизол и его производные (о-нитроанизол, п-азоксианизол, фенетол), а также некоторые другие соединения, в которых фенольная группа замещена, не реагировали с лигнином. Фенолы же, содержащие свободный гидроксил, и особенно хлорпроизводные фенолов реагировали хорошо. По-видимому, это происходило потому, что хлорпроизводные отщепляют HCl, небольшие количества которого ускоряют процесс растворения лигнина в фенолах.

Следует заметить, что не только лигнины, содержащиеся в древесине, но и выделенные из древесины способны взаимодействовать с фенолом. Это относится и к нерастворимым кислотным лигнинам. В результате взаимодействия выделенных лигнинов с фенолами получают такие же феноллигнины, как из древесины [133]. Вступление фенола в молекулу лигнина вызывает увеличение количества свободных фенольных гидроксильных групп, что сказывается на способности лигнина к реакции ацетилирования и метилирования и растворимости в щелочах.

Были приготовлены многочисленные производные лигнина и замещенных фенолов. Они содержали легко обнаруживающиеся аналитически заместители, что давало возможность установить количество вступившего в реакцию фенола. Для этого использовались салициловый альдегид, салициловый спирт, ванилин, флороглюцин, о-хлорфенол, о-бромфенол и др. [84]. В продукте конденсации лигнина с о-хлорфенолом было найдено 4,2% хлора, а в метилированном диазометаном — 3,9% хлора. В продукте реакции лигнина с о-бромфенолом было обнаружено 6,7%, а в метилированном продукте — 6,2% брома. Но изучение этих продуктов дало очень немного для понимания механизма этой реакции. Существовало много различных мнений относительно механизма процесса [134, 135, 136, 137, 138, 192]. Однако точного объяснения механизма реакции долгое время не находили.

Более поздние исследования [124] показали, что в результате взаимодействия фенола с лигнином возникают углерод-углеродные связи в орто-положении по отношению к гидроксильной группе фенола. В последнее время была высказана мысль [129, 176], что при взаимодействии лигнина с фенолом происходит конденсация фенола с группой бензильного спирта (за счет водорода фенола, находящегося в орто- или паразположении к фенольному гидроксилу, и гидроксила или простой эфирной группировки у α -углеродного атома боковой цепочки) с образованием дифенилметановой структуры:



Поэтому наблюдается определенная связь между фенолированием и сульфированием лигнина [181]. Оказалось, что фенол-лигнин не сульфировается при сульфитной варке. Фенолирование лигнина после метилирования диметилсульфатом в присутствии щелочи затрудняется. При обработке же лигносульфоновых кислот фенолом происходит дисульфирование и образуется фенол-лигнин. Все это привело авторов к заключению, что в реакциях сульфирования и фенолирования участвуют одни и те же спиртовые группы бензильного спирта.

ДЕЙСТВИЕ НА ЛИГНИН СПИРТОВ

Действие различных спиртов на лигнин рассматривалось в первой главе, при описании методов выделения лигнинов действием органических растворителей, в частности спиртов. Этот же

вопрос затронут и в главе о химических свойствах лигнина, в разделе об алкилировании лигнина, так как действие спиртов является одним из методов получения простых эфиров лигнина.

При действии этилового спирта на еловую муку получается лигнин, содержащий 19,56% алкоксилов. Эти алкоксины содержат 13,14% метоксиловых и 6,42% этоксиловых групп, внедрившихся в лигнин в результате действия этилового спирта и соляной кислоты в качестве катализатора. С бутиловым спиртом и соляной кислотой был получен бутанолигнин, содержащий 16,4% буюксилов и 9,62% метоксилов [146]. С амиловым спиртом был получен амилоспиртовый лигнин, содержащий 20,21% пентоксилов и 7,89% метоксилов [146].

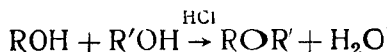
Интересно отметить, что при действии 72%-ной серной кислоты и сверхконцентрированной соляной кислоты на спиртовые лигнины образуются кислотные лигнины с обычным для них содержанием метоксилов — 15,5%, т. е. при действии крепких кислот отщепляется значительное количество метоксилов.

И, наоборот, если взять нерастворимые кислотные лигнины и подвергнуть их спиртам в присутствии небольшого количества кислот, то получатся соответствующие спиртовые лигнины, с содержанием, например, метоксилов 22,4% (при варке елового солянокислотного лигнина с метанолом и HCl).

Таким образом, рассматривая вопрос о выделении спиртовых лигнинов, следует отметить, что наряду с физическим процессом растворения лигнина в спиртах имеет место и химическое их взаимодействие с лигнином.

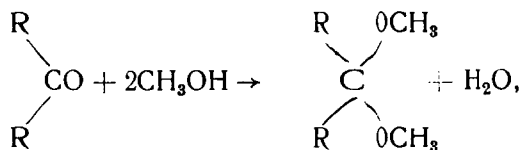
Какие же группы лигнина могут здесь реагировать и в каком направлении протекают реакции?

Во-первых, может идти и идет процесс образования простых эфиров по уравнению



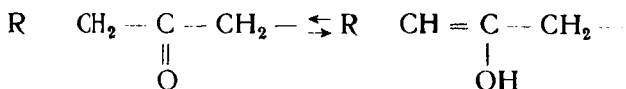
Так как выделение лигнина обычно ведут при очень большом избытке спирта, то процесс всегда бывает сдвинут вправо и, как правило, происходит сильное алкоксилирование лигнинов. В этой реакции участвуют первичные и вторичные спиртовые, фенольные и энольные гидроксилы лигнина.

Кетонные группы лигнина могут реагировать двумя путями. Во-первых, могут получаться кетали по уравнению

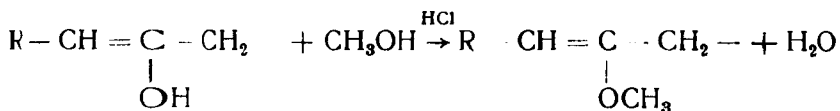


т. е. могут получаться метоксиловы группы, устойчивые к действию щелочей и неустойчивые к действию кислот, а во-вторых,

существующие за счет энолизации¹ этих карбонильных групп по уравнению

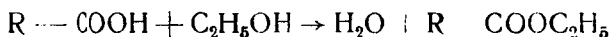


энольные группы могут реагировать со спиртом по реакции



В этом случае получают метоксильные группы, гораздо более прочные к действию кислот, чем кетальные группы.

В случае нагревания щелочного лигнина с метиловым или этиловым спиртом в присутствии кислоты получают лигнины с повышенным содержанием метоксильных и этоксильных [236]. При нагревании с раствором едкого натра часть метоксильных и этоксильных отщеплялась, что указывает на то, что часть метилового спирта связалась с лигнином в виде сложного эфира:



Этим, а также и другими способами удалось установить, что щелочной лигнин, приготовленный варкой еловой древесины с едким натром, а также и лигнин, выделенный из черных щелоков сульфатцеллюлозного производства, содержит примерно одну карбоксильную группу на единицу лигнина с молекулярным весом около 1000.

Появление карбоксильной группы в щелочном лигнине, видимо, объясняется побочным процессом окисления, который наблюдается всегда при соприкосновении лигнина с воздухом, особенно в присутствии щелочи, а также и кислотным расщеплением кето-энольных групп, которое происходит при нагревании последних с растворами щелочей.

В последнее время было показано [190], что вторичный спиртовой гидроксил, стоящий в α -положении к ароматическому кольцу, метилируется метиловым спиртом в присутствии HCl даже на холоду.

Необходимо отметить, что взаимодействие спиртов с лигнином не ограничивается процессом образования простых эфиров или ацеталей. В результате действия спиртов в присутствии HCl протекает процесс превращения части лигнина в простые низкомолекулярные вещества.

¹ Энолизации способствует щелочная среда, однако и в кислой среде существует некоторое количество энольных гидроксильных групп в соответствии с равновесием реакции кето-энольной таутомерии.

Впервые эти наблюдения были сделаны при выделении лигнина из древесины метанолом в присутствии соляной кислоты. Как уже отмечалось, при действии метанола на древесину удается извлечь не весь лигнин. Часть его под влиянием спиртового раствора хлористого водорода переходит в нерастворимое состояние и трудно извлекается из древесины, часть же переходит в раствор. Когда этот спиртовой раствор выливается в воду, в виде спиртового лигнина выпадает не весь лигнин. Около половины перешедшего в раствор лигнина не выпадает в осадок и остается в спирто-водном растворе [191].

Таким образом было установлено, что при нагревании с метанолом в присутствии HCl природный лигнин каким-то образом деполимеризуется, подобно тому, как при действии водорода происходит деструктивная гидрогенизация.

Примерно такая же картина наблюдалась при выделении лигнина из еловой древесной муки путем нагревания с гликолем в присутствии небольшого количества хлористого водорода. Часть лигнина переходила в раствор. При выливании в воду в виде гликолевого лигнина выпала примерно половина растворившегося лигнина. Другая же, не осаждающаяся часть лигнина представляла собою низкомолекулярные продукты ароматического характера, содержащие метоксильные группы.

Гибберт с многочисленными сотрудниками [140, 141, 142, 143 и др.] подробно изучил это интересное явление разрушения лигнина под влиянием нагревания со спиртом в присутствии HCl на примере взаимодействия еловой и кленовой древесины с этиловым спиртом. Исследования проводились по разработанной ими методике.

1000 г еловой древесной муки, предварительно проэкстрагированной спирто-бензольной смесью, а затем спиртом и дистиллированной водой (каждая экстракция длилась сутки), помещалась в колбу, заливалась 8 л абсолютного спирта, который содержал 160 г безводного хлористого водорода, и нагревалась в течение 2 суток. Затем смесь фильтровалась, фильтрат упаривался до объема 1,5 л и выливался в 9—10 л дистиллированной воды. При этом выпадало 40 г этанолигнина. Водный фильтрат затем упаривался в вакууме и экстрагировался бензолом. Этаноллигнин тоже экстрагировался бензолом. Бензольные экстракты соединялись и упаривались в вакууме, в результате чего оставалось 52 г масла, что составляло около 20% от лигнина, содержащегося в еловой древесине. При подобной обработке кленовой древесины удалось превратить в растворимые масла 53% содержащегося в древесине лигнина.

При обработке в описанных выше условиях джута в растворимые низкомолекулярные масла переходило около 75% содержащегося в нем лигнина.

Эти исследования много дали для изучения структуры лигнина.

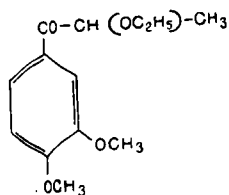
Удалось установить, что процессу превращения лигнина в низкомолекулярные соединения способствуют катализаторы, кото-

рыми являются или ионы водорода (хлористый водород и другие кислоты) или гидроксильные ионы. Оказалось, что вовсе нет необходимости пользоваться абсолютным этиловым спиртом. Лучше даже для растворения (деполимеризации) лигнина применять смесь воды и спирта (1 : 1), в которой растворено немного (0,1 %) соляной кислоты или едкого натра (2 %). Без катализаторов, с одним этиловым спиртом, реакция выделения лигнина протекает гораздо хуже и почти не идет процесс превращения лигнина в низкомолекулярные продукты.

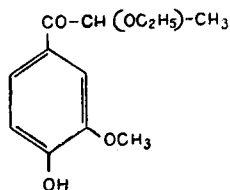
Масло, полученное после нагревания лигнина со спиртом в присутствии HCl, было собрано и изучено. Обработкой масла 20%-ным раствором бисульфита натрия были выделены кетоны. В среднем их оказалось около 15% от общего количества масла. Насыщенным раствором бикарбоната натрия были выделены в небольшом количестве кислые вещества (всего около 3% от полученного масла). 20%-ным раствором едкого натра из масла были извлечены фенолы. Они составляли наибольшую часть выделенного масла — около 60%. И, наконец, около 20% составляли нейтральные вещества.

Такое же масло, полученное из кленовой древесины, имело следующий состав: кетонов 22%, кислот 1,5%, фенолов 60% и нейтральных веществ 16,5%.

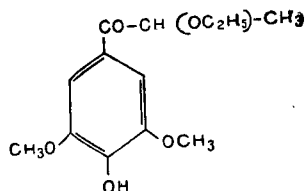
В кетонной части масла, полученного из древесины ели, после выделения определенной фракции фенолов и метилирования этой фракции был найден α -этоксипропиовратрон. Этот продукт был получен и при метилировании фенола — α -этоксипропиованилона, который содержался в фенольной фракции масла, полученного из елового и кленового лигнина. Из кленового лигнина он был выделен вместе с α -этоксипропиосирингоном. Последний не получается из лигнина хвойных пород.



α -этоксипропиовратрон



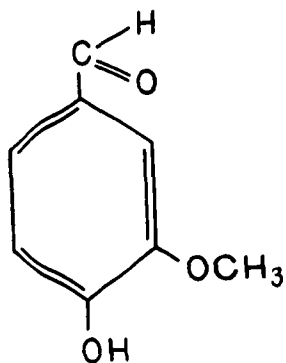
α -этоксипропиованилон



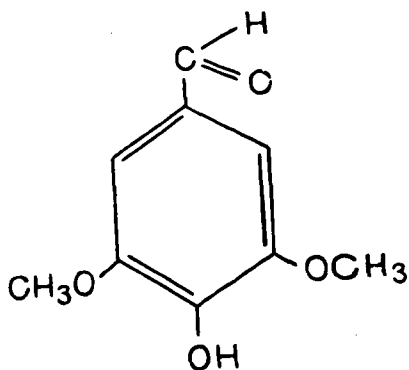
α -этоксипропиосирингон

Из других карбонильных соединений, которые удалось идентифицировать, были найдены ванилин, сиреневый альдегид (последний удалось найти только в маслах, полученных из лигнинов лиственных пород), ванилоилметилкетон, найденный во всех мас-

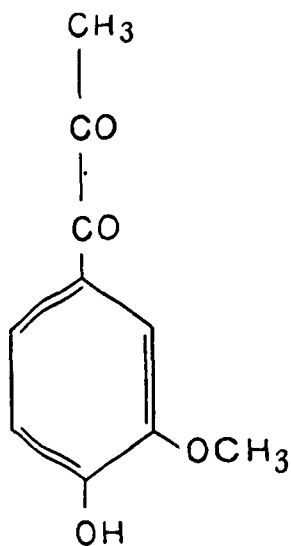
лах, а также сирингоилметилкетон, содержащийся в маслах от спиртовой обработки лиственных пород.



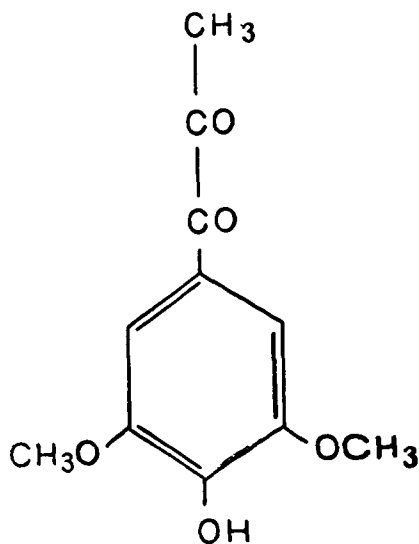
Ванилин



Сиреневый альдегид

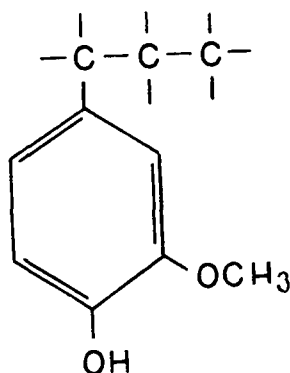


Ванилоилметилкетон

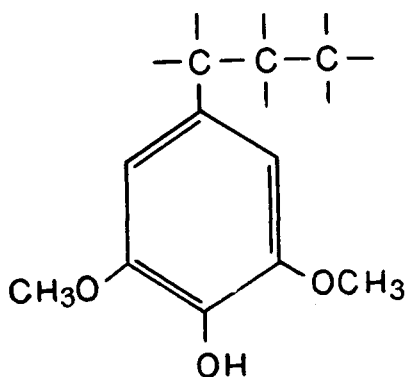


Сирингоилметилкетон

Эти исследования показали, что структурными элементами лигнина являются производные гваякола, содержащие группировку



и входящие в состав всех лигнинов, и производные сирингового ряда, содержащие группировку,



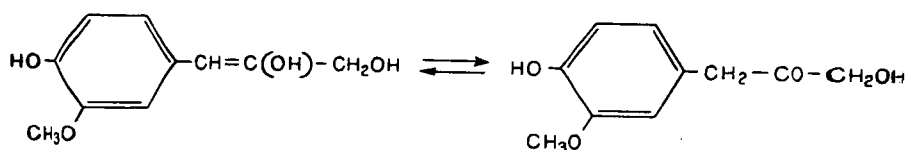
которые входят только в лиственный лигнин и не входят в состав хвойного лигнина. Конечно, под влиянием обработки спиртом вещества, которые удалось выделить из лигнинов, претерпевали какие-то превращения, в частности, под действием этилового спирта они этилировались. Однако изучение продуктов, выделенных из древесины, привело к интересным выводам, помогающим установить строение лигнина.

Установлено [144, 145], что и выделенные лигнины могут при нагревании со спиртом, содержащим хлористый водород, превращаться в продукты, названные кетонами Гибберта, строение которых приведено выше. Установлено также, что при действии спиртов часть лигнина превращается в низкомолекулярные про-

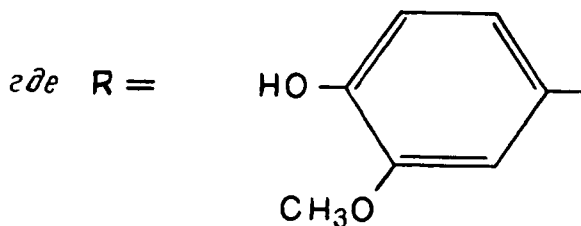
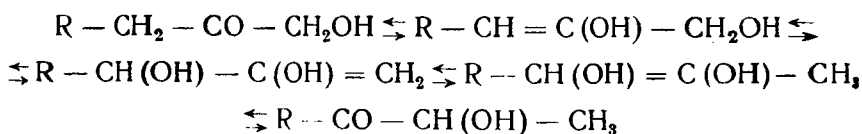
дукты, причем для этого процесса нужны катализаторы — кислота или щелочь, которые помогли бы разрушить или нарушить те связи, которые имеются между лигнином и другими веществами древесины. Кроме того, кислоты способствуют превращению растворимого лигнина в нерастворимый, поэтому в результате действия спирта и кислоты на древесину в древесине остается некоторая часть лигнина, по своим свойствам идентичная с кислотными лигнинами, например, с солянокислотным лигнином Вильштеттера.

Таким образом, под действием спиртов в присутствии катализаторов природный лигнин, находящийся в древесине, превращается в три модификации: первая — остается в древесине в виде нерастворимого лигнина, вторая — низкомолекулярные вещества, характер которых описан выше, и третья — продукт, который переходит в раствор в виде растворимого лигнина, выделяемого при разбавлении спиртового раствора водой. Из этого лигнина, растворимого в спирте и нерастворимого в воде, бензолом можно извлечь некоторое количество низкомолекулярных соединений.

Образующиеся низкомолекулярные соединения (кетоны Гибберта) содержат концевые метильные группы. На основании опытов с модельными веществами Гибберт пришел к заключению, что эти кетоны возникают при этанолизе из присутствующей в лигнине группировки β -оксикониферилового спирта

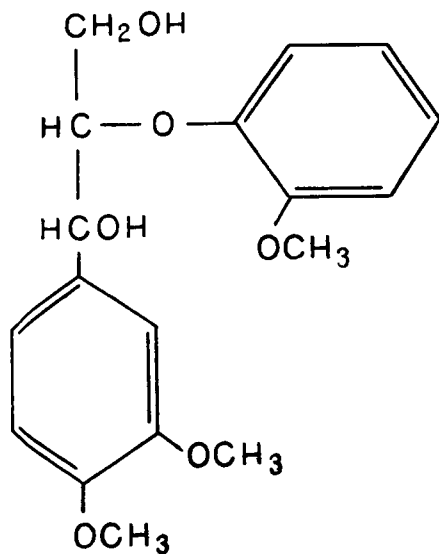


в результате ряда последовательных реакций

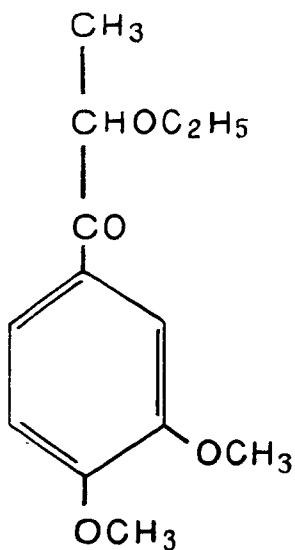


сопровождаемых и реакциями этерификации.

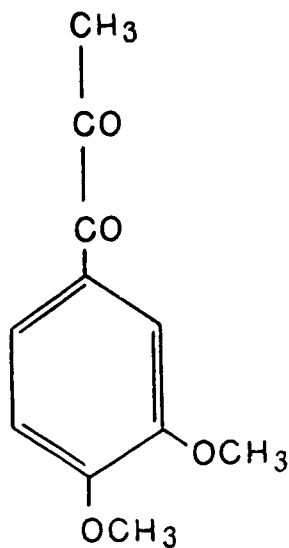
Адлер с сотрудниками [234] установил, что модельное соединение β -гваяциловый эфир вератрилглицерина (XXI) в условиях этанолиза дает метилированные кетоны Гибберта (XXII, XXIII, XXIV).



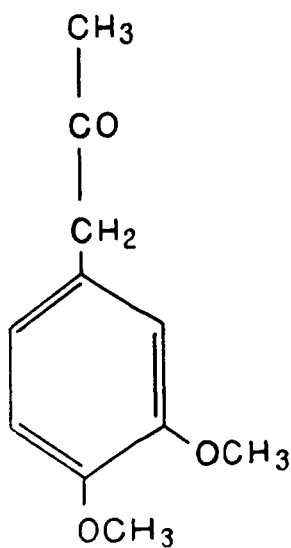
XXI



XXII

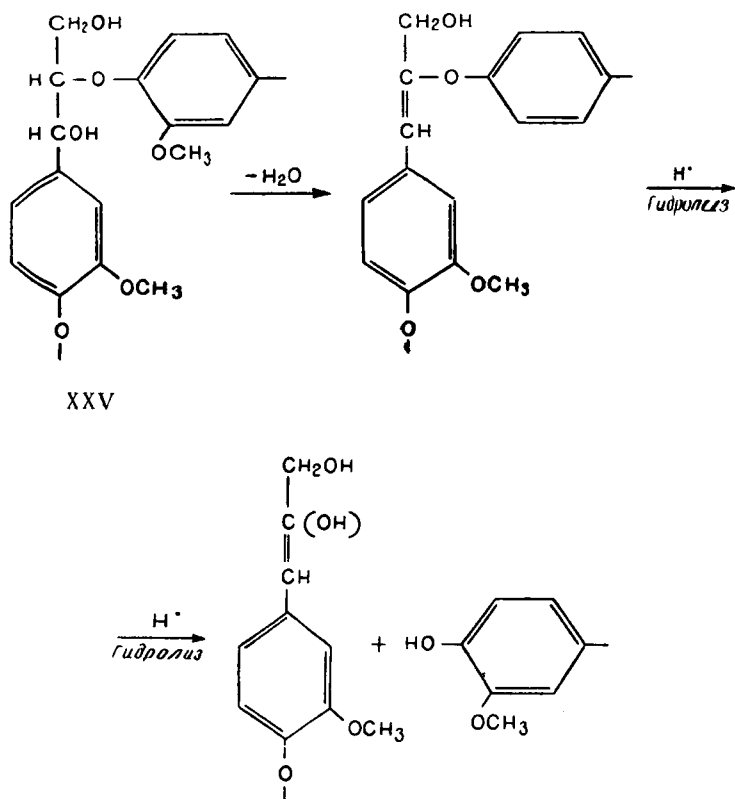


XXIII



XXIV

Авторы вышеупомянутой работы пришли к выводу, что источником кетонов Гибберта в природном лигнине является группировка типа β -гваяцилового эфира гваяцилглицерина (XXV). Реакция может протекать следующим образом:

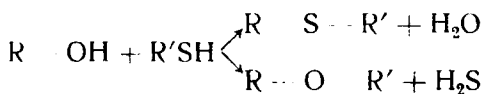


При отщеплении воды образуется эфир энла, который при этанолизе, гидролизуясь, дает группировку β -оксикониферилового спирта, который далее реагирует по схеме, предложенной Гиббертом.

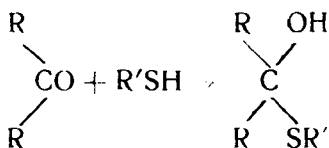
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИГНИНА С МЕРКАПТАНАМИ

Сера является аналогом кислорода, поэтому соединения серы по своим свойствам близки к соединениям, содержащим кислород. Из органической химии известно, что меркаптаны похожи по свойствам на спирты и, подобно спиртам, участвуют в ряде

реакций. Взаимодействуя со спиртами, они могут давать тио-эфиры или простые эфиры.



С альдегидами и кетонами меркаптаны могут давать, подобно спиртам, меркапталы. В частности, в применении к лигнину возможна реакция с кетонной группой лигнина по уравнению:



Поэтому при взаимодействии с лигнином сернистых соединений — меркаптанов и тиокислот происходят реакции, похожие на реакции спиртов, в частности растворение лигнина в меркаптанах и тиокислотах. Но одновременно происходят и другие реакции, не свойственные спиртам и похожие, по мнению Холмберга [147, 148, 149], на реакцию между лигнином и сернистой кислотой. Холмберг предположил, что так как реакция между лигнином и меркаптанами, а также тиокислотами протекает гораздо быстрее, чем реакция между лигнином и спиртом, получается значительно меньше нерастворимых продуктов конденсации лигнина, остающихся в целлюлозе. Поэтому при извлечении лигнина сернистыми соединениями, во-первых, должен быть выше выход лигнина, чем при действии спиртов, а во-вторых, целлюлоза, получаемая в этом процессе, будет чище, т. е. будет содержать меньше лигнина, чем при извлечении лигнина спиртом.

Практика показала, что в случае взаимодействия еловой древесины с бутилмеркаптаном получается лигнин, который содержит 10,5% серы и 12,1% метоксилов. Таким образом, при действии бутилмеркаптана на каждые 210 г лигнина внедряется одна граммолекула бутилмеркаптана [150]. Первые опыты по извлечению лигнина бензилмеркаптаном, проведенные Холмбергом [238], дали мало удовлетворительные результаты, поэтому в дальнейших исследованиях были использованы тиокислоты и наиболее часто тиогликолевая кислота ($\text{SHCH}_2\text{—COOH}$).

Оказалось, что тиогликолевая кислота в присутствии соляной кислоты как катализатора взаимодействует с лигнином очень эффективно [151]. В реакцию вступает сульфогидрильная группа и образуются лигнотиогликолевые кислоты — соединения, содержащие свободные карбоксильные группы, что резко улучшает растворимость этого производного лигнина в разбавленных щелочах. В некоторых случаях карбоксильная группа реагирует с образованием сложных эфиров и получается лигнин, который

не растворяется в холодной разбавленной щелочи, но омыляется ею при нагревании.

Полученные при взаимодействии лигнина с тиогликолевой кислотой продукты хорошо метилировались, причем при действии диметилсульфата и концентрированного едкого натра содержание метоксильных групп в лигнотиогликолевой кислоте увеличилось до 30,4%, приближаясь к содержанию метоксильных групп в метилированных лигнинах, полученных другими способами [152].

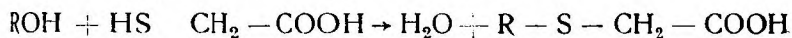
Жесткое действие щелочи при метилировании диметилсульфатом приводило к отщеплению 75% связанной с лигнином тиогликолевой кислоты, а 25% этой кислоты удерживались очень прочно и не отщеплялись под влиянием крепкой щелочи [153, 149]. Содержание серы при этом сокращалось до 3%.

Многочисленные тиокислоты действовали на лигнин подобно тиогликолевой кислоте [153, 154, 155].

Тиогликолевая и другие тиокислоты взаимодействуют как с лигнинами, содержащимися в древесине, так и с выделенными лигнинами. Растворимые лигнины реагируют лучше нерастворимых [150, 151, 156, 157, 158]. Так, лигнотиогликолевые кислоты, полученные из кислотных лигнинов, были нерастворимы в холодном разбавленном растворе едкого натра. Еловый этаноллигнин при нагревании с тиогликолевой кислотой вступал с ней во взаимодействие даже в отсутствие соляной кислоты. С добавкой катализатора происходило дальнейшее связывание тиогликолевой кислоты [157].

Обсуждая механизм реакции лигнина с тиогликолевой кислотой, Холмберг [250] первоначально предположил, что тиогликолевая кислота дает с карбонильными группами лигнина меркапталы. Однако ввиду того, что попытки расщепления лигнотиогликолевых кислот всеми способами, применяемыми для разложения меркапталей, были неудачными, Холмберг эту теорию оставил.

Производя опыты с модельными веществами, Холмберг пришел к заключению, что в реакции с тиогликолевой кислотой участвуют гидроксильные группы лигнина:



Эта реакция аналогична реакции с бисульфитом [147, 148], и в той и в другой реакции принимают участие гидроксилы бензильной группировки лигнина.

ДЕЙСТВИЕ НА ЛИГНИН РАЗБАВЛЕННЫХ ЩЕЛОЧЕЙ

Действие на лигнин разбавленных щелочей имеет исключительно важное промышленное и теоретическое значение, поэтому его изучение очень интересно в научном и техническом отношении.

Варка древесины с разбавленными щелочами с целью удаления лигнина как технологический процесс была известна в Китае около 2 тысяч лет тому назад и в Европе — около 90 лет. Это известный процесс делигнификации древесины, соломы и других растительных материалов, называемый натронным процессом.

Натронная варка осуществляется путем обработки измельченной древесины 4—6%-ным раствором едкого натра при 140—175° под давлением.

В настоящее время в технике более важным является сульфатный процесс, который с точки зрения химизма представляет собою комбинацию двух процессов — делигнификации под влиянием едкого натра и делигнификации под действием Na_2S . При этом получают лигнины, содержащие небольшое количество серы (до 3%). Так как в сульфатном процессе NaOH и Na_2S действуют на лигнин одновременно, то получается, по-видимому, смешанный лигнин, а не трудно разделяемая смесь щелочного и тиолигнинов, как думают некоторые исследователи [24]. По своим физическим и химическим свойствам натронный лигнин и промышленные «тиолигнины» очень похожи. Несмотря на большую важность процесса образования растворимых лигнинов под действием щелочей, мы еще очень мало знаем его механизм и химическую сущность.

Другим важным техническим процессом, в котором лигнин подвергается действию щелочи, является получение ванилина из сульфитных щелоков.

Рассматривая экспериментальный материал, касающийся растворения природных лигнинов в разбавленных щелочах, можно заключить, что сравнительно хорошо растворяются при нормальной температуре лигнины злаков и трав и трудно растворяются лигнины древесины. Возможно, это объясняется тем, что древесная ткань имеет высокую плотность по сравнению с соломой злаков и травами, и разбавленная щелочь не в состоянии проникать при нормальной температуре в глубь клеточных стенок древесины, тогда как солома злаков и травы, имеющие более рыхлую структуру, легче поддаются действию разбавленных щелочей.

Нам кажется, что не совсем правы те исследователи, которые считают, что в однолетних растениях лигнин особенно слабо связан с другими компонентами или характер связи химически иной, чем в древесине [84].

Точно так же нельзя еще считать окончательным вывод о том, что лигнин в однолетних растениях находится в относительно низкомолекулярном состоянии, вследствие чего он легче удаляется путем растворения в разбавленных щелочах.

Выделенные из растворов щелочные лигнины древесины и однолетних растений имеют примерно одинаковый элементарный состав (табл. 12).

Элементарный состав некоторых щелочных лигнинов

Вид древесины или однолетнего растения	% OCH_3	% C	% H	Автор
Ель	13,6	64,0	5,5	20,58
Сосна	14,2	63,4	5,6	20,58
Береза	18,0	63,2	5,5	20,58
Тополь	15,2	63,3	5,8	20,58
Ясень	16,2	63,2	5,6	20,58
Кукуруза	14,3	62,5	5,0	20,58
Рожь (солома)	14,8	62,8	5,6	162

В последнее время установлено, что лигнины однолетних растений отличаются от лигнинов древесины тем, что в них наряду с гваяцильными и сирингильными фенилпропановыми звеньями имеются и звенья, дающие при нитробензольном окислении п-оксибензальдегид.

Для выделения лигнинов из древесины необходимо действовать разбавленной щелочью при повышенной температуре — 160—180°.

После взаимодействия лигнина со щелочью он становится растворимым в органических растворителях — спирте, ацетоне, этилацетате, диоксане и др. В то же время лигнин, обработанный щелочью и высаженный кислотой из щелочного раствора, перестает растворяться в бисульфите натрия. Это же явление наблюдается и при ряде других воздействий, в том числе и при обработке разбавленной щелочью (5%-ным NaOH) при комнатной температуре в течение 24 часов. В древесине, обработанной едким натром, происходят какие-то изменения, которые приводят к понижению активности лигнина по отношению к бисульфиту [163, 164]. То же самое происходит и при нагревании древесины с водой выше 100—105°. Вопрос потери активности лигнина при сульфитной варке в результате действия щелочи требует внимательного изучения, так как он имеет важное практическое и теоретическое значение.

При взаимодействии с лигнином как при нагревании, так и без нагревания, щелочь реагирует с ним химически. В результате получаются натриевые соли лигнина, растворимые в воде, тогда как природный лигнин в воде нерастворим.

Современные представления о характере взаимодействия лигнина и щелочей обобщены в учебниках и монографиях, вышедших из печати в течение последних лет [80, 167, 21, 94, 84, 171]. Однако следует отметить, что в этой важной для теории строения

лигнина и для промышленности области все еще остается очень много невыясненных вопросов.

По-видимому, при действии на лигнин растворов щелочей могут протекать два типа процессов. Это или взаимодействие кислот групп лигнина со щелочами с образованием солеподобных продуктов, или деструкция лигнина под влиянием растворов щелочей. Некоторые авторы [165, 175] считают возможным и третье направление реакции под влиянием щелочей — конденсацию лигнина.

Выяснению механизма взаимодействия лигнина со щелочью при извлечении его из древесины в какой-то мере должны помочь исследования свойств и поведения в различных реакциях щелочного лигнина, т. е. препарата лигнина, выделенного подкислением щелочного раствора, получаемого при натронной или сульфатной варке древесины. Проведенные в этом направлении исследования [178, 282] позволяют высказать некоторые суждения по вопросу взаимодействия лигнина со щелочью.

Были изучены различные щелочные лигнины, выделенные как нагреванием еловой древесины со щелочами при 170°, так и путем сульфатной варки.

Осаждение лигнина из черного щелока сульфатцеллюлозного производства производилось разбавленной серной кислотой. Выделившийся при подкислении лигнин после фильтрации тщательно промывался и экстрагировался эфиром для удаления смолистых веществ. Очищенные препараты сульфатного лигнина содержали 2,5—3% связанной серы. При нагревании этих препаратов лигнина с 5%-ной соляной кислотой в раствор переходило около 1% лигнина. Возможно, что переходящий в раствор продукт является примесью углеводов. Возможен также переход небольшой части лигнина в раствор при нагревании с разбавленной кислотой вследствие пептизации.

Если взять навеску щелочного или сульфатного лигнина, растворить ее в избытке титрованного раствора едкого натра (0,2 н) и через полчаса оттитровать избыточную щелочь кислотой в присутствии фенолфталеина или потенциометрически, то можно установить количество связанного едкого натра. Оно обычно колеблется в пределах от 70 до 90 г на каждые 1000 г лигнина.

Количество щелочи, связываемое лигнином на холоду, мы условно называли кислотным числом, показывая этим самым, что на холоду со щелочью связываются кислые группы лигнина [80].

Если нейтрализованный на холоду раствор лигнина кипятить с избытком щелочи или оставить стоять на длительное время, то можно заметить, что в этих условиях с лигнином связывается еще некоторое дополнительное количество едкого натра. Этим способом обычно определяют сложные эфиры. Кроме того, связывание дополнительных количеств щелочи возможно и в случае гетерогенной реакции нейтрализации, в том числе и в коллоидном растворе.

Наличие сложноэфирных групп в щелочном лигнине совершенно исключается. Высокая температура сульфатной варки (170—175°) при соответствующем давлении, значительная концентрация щелочи и достаточное время реакции (5—6 часов)

должны привести к полному омылению сложных эфиров, даже ароматических. При высаживании же лигнина, которое происходит в результате действия разбавленной серной кислоты на холод, сложные эфиры не могут образоваться.

Гетерогенность реакции нейтрализации лигнина, при дополнительном действии растворов едкого натра на лигнин, также не может быть признана причиной дополнительного связывания лигнином едкого натра, так как реакция протекает в гомогенном растворе, легко фильтрующемся через плотный фильтр, т. е. в одной фазе. Если же учесть, что щелочной лигнин имеет сравнительно невысокий молекулярный вес, то имеются все основания считать реакцию взаимодействия лигнина в щелочном растворе реакцией гомогенной.

Установлено [84], что щелочной лигнин в разбавленных щелочах дает истинные растворы, а не коллоидные.

В реакции взаимодействия со щелочью на холоду часть щелочи связывается карбоксильными группами щелочного лигнина [80, 274]. Остальная, связанная лигнином щелочь, реагирует с фенольными гидроксилами, наличие которых в щелочном лигнине не вызывает сомнений [175]. Некоторое количество гидроксидов, имеющих кислый характер и связывающихся с едким натром, является энольными гидроксидами, как на это указывают наши работы [80, 264], а раньше также и некоторые другие исследования [116, 241].

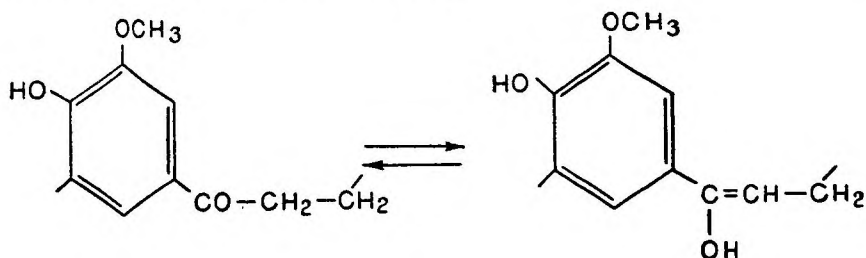
Более сложным является вопрос связывания лигнином дополнительных количеств щелочи при нагревании или при длительном стоянии раствора лигнина с избытком щелочи.

Как уже указывалось, это явление не может быть объяснено ни наличием в лигнине сложных эфиров, ни гетерогенностью процесса.

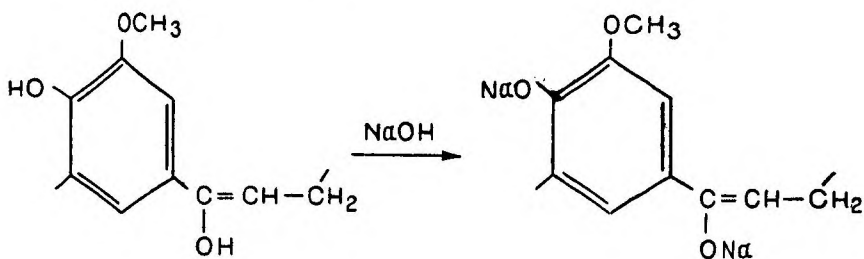
Можно предполагать наличие в щелочном лигнине примеси лактонов оксикислот. Однако лактоны оксикислот разлагаются едким натром уже на холоду. Кроме того, оксикислоты очень хорошо растворимы в воде, поэтому их примесь не может быть значительной.

Некоторые исследователи (Фрейденберг, Аулин-Эрдтман, Шюрх) находят в лигниновом комплексе фенольные гидроксилы, не поддающиеся количественному определению, так как кислая природа их не отчетлива. Однако дополнительное связывание щелочи при нагревании не может быть обусловлено этими группами. Константа диссоциации слабой кислоты практически не изменяется с изменением температуры. Поэтому слабокислые группы при повышении температуры по-прежнему не будут обнаруживать свою кислую природу. Следовательно, увеличение кислотности (связывание дополнительных количеств щелочи при нагревании) можно объяснить лишь возникновением новых кислых групп.

По нашему мнению, это связывание дополнительных количеств щелочи обусловлено наличием кето-энольной таутомерии в лигнине, ориентировочно по типу:



В кислой среде равновесие сдвинуто очень сильно влево, в сторону образования кетона, а в щелочной среде в результате образования энولات по схеме:



равновесие постепенно сдвигается в сторону образования энольной формы и исчезновения кетонной. Такое превращение происходит при нормальной температуре очень медленно, при повышенной же температуре (при кипячении щелочного раствора) реакция заканчивается быстро [80].

Количество граммов едкого натра, дополнительно расходуемое на образование энولات натрия (на 1000 г лигнина), было условно названо «энольным числом».

Установлено [5, 6, 7, 178], что на расход щелочи при взаимодействии с лигнином очень сильно влияет окисление кислородом. Чтобы определить расход едкого натра на соединение с кислотными группами лигнина, целесообразно реакцию проводить в атмосфере азота. Результаты серии титрований, показывающие изменение «кислотного» и «энольного» чисел в зависимости от времени взаимодействия лигнина со щелочью при нормальной температуре (в атмосфере азота), представлены на рис. 13.

Общее количество едкого натра, связывающееся со щелочным лигнином в атмосфере азота, остается практически постоянным в течение 90 суток и не имеет какой-либо тенденции к изменению в ту или другую сторону. В то же время и кислотное и энольное

число сильно изменяются. Кислотное число все время увеличивается, причем это увеличение заканчивается практически через 90 суток, что означает окончание перехода кетонной формы лигнина в энольную (энولات). Наоборот, энольное число с течением времени уменьшается, стремясь к нулю.

При кипячении лигнина с раствором едкого натра в атмосфере азота, т. е. при полном исключении действия кислорода на лигнин, общее количество связанного NaOH достигает 107—108 г на 1000 г лигнина, после чего оно при продолжении кипячения уже не увеличивается (в проведенных опытах непрерывное кипячение продолжалось 36 часов). При 100° достаточно 5 минут для того,

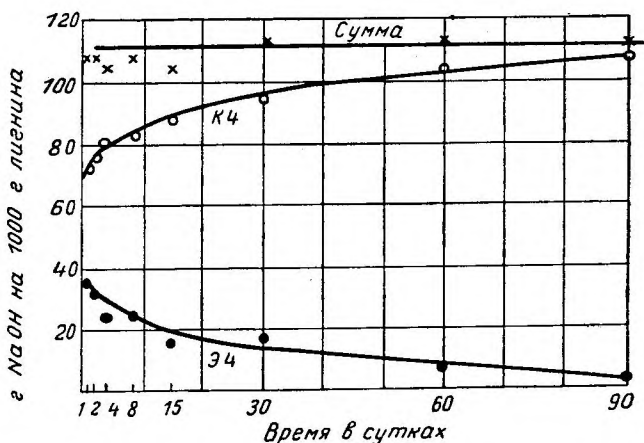


Рис. 13. Изменения в поглощении едкого натра щелочным лигнином при длительном стоянии

чтобы кетонная форма щелочного лигнина, находящегося в щелочном растворе, полностью перешла в энольную форму и прореагировала с едким натром.

При действии кислорода (в том числе и кислорода воздуха) в присутствии едкого натра происходит разрушение (деполимеризация) лигнина [178], продукты которого также связывают щелочь. Если нет доступа воздуха к поверхности раствора лигнина, разрушение лигнина в щелочи очень невелико.

При подкислении щелочного раствора осаждается почти весь лигнин (около 95%). Его количество не зависит ни от времени стояния щелочного раствора (без доступа воздуха), ни от времени кипячения. Поэтому увеличение расхода щелочи при длительном стоянии при нормальной температуре или при кипячении нельзя объяснить увеличением количества продуктов распада

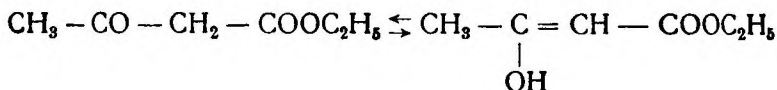
лигнина, связывающих щелочь. Последнее явление имеет место лишь при совместном действии кислорода и щелочи.

Таким образом, можно предположить, что при действии растворов едкого натра на лигнин без доступа кислорода при температуре не более 100° основным направлением реакции является взаимодействие функциональных групп лигнина (кислых) со щелочью с образованием солеподобных веществ. По-видимому, в первую очередь в этот процесс вступают карбоксильные, фенольные и свободные энольные группы, во вторую очередь — энольные группы, образующиеся из кетонных групп в результате таутомерных превращений, которым способствует щелочная среда. В кислой среде равновесие кето-энольной системы сдвинуто в сторону кетона.

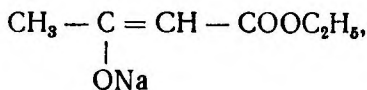
Энольные группы лигнина являются так называемыми вторичными кислотами, кислотность которых проявляется при изменении строения молекулы, происходящем с поглощением энергии. Поэтому их нейтрализация требует определенного времени в отличие от нейтрализации первичных кислот (в случае лигнина это будут карбоксильные, фенольные гидроксильные группы и свободные энольные группы), нейтрализация которых протекает мгновенно и не требует энергии активации.

На примере более простых соединений установлено, что в щелочной среде соединения, обладающие кето-энольной таутомерией, реагируют с металлическим натрием, а также с водными или спиртовыми щелочами с образованием натриевых производных энольной формы, а не натрийорганических соединений.

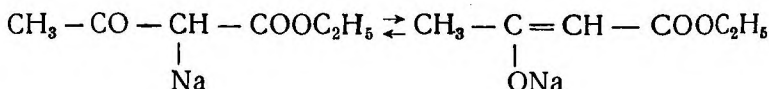
Так, известно, что ацетоуксусный эфир, который может существовать в двух формах — кетонной и энольной,



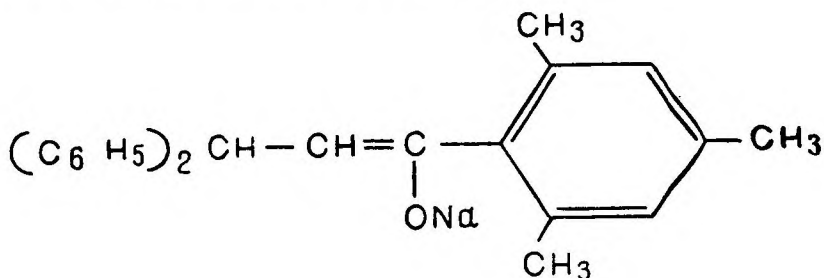
дает со щелочью энولات натрия



а не смесь таутомеров



Несмеевым установлено следующее строение энولات (натрия, лития и магния) дифенилпропиомезитилена



Он доказал также отсутствие таутомерии у этих энولات [267].

При температуре выше 100° , в том числе при температуре варки ($170-180^\circ$), процесс взаимодействия кислых групп (включая и энольные) со щелочами протекает еще быстрее и является одним из важнейших направлений реакции при взаимодействии лигнина со щелочью. Но при этих температурах уже возможны и внутримолекулярные перегруппировки, также приводящие к дополнительному расходу щелочи.

Вторым направлением течения реакции между щелочью и лигнином при температурах выше 100° является расщепление части крупных молекул лигнина с образованием более мелких молекул и низкомолекулярных продуктов кислого характера. В результате этой реакции часть лигнина переходит в растворимое в воде и кислотах состояние и выход лигнина, высаживаемого из щелочного раствора кислотами, сокращается.

При действии щелочей на древесину, особенно при повышенных температурах, из древесины удастся выделить меньше лигнина, чем в случае выделения его кислотными способами. Если при помощи серной кислоты или сверхконцентрированной соляной кислоты из еловой древесины можно выделить 30—31% лигнина, то при подкислении черных щелоков после щелочной варки древесины выход щелочного лигнина составляет только около 20%. Таким образом, около 10% (от веса абсолютно сухой древесины) лигнина не может быть выделено из щелока при его подкислении, т. е. третья часть лигнина теряется, подвергаясь разрушению при обработке древесины щелочью в условиях варки.

Изучение процесса натронной варки древесины, проводимой в лабораторном автоклаве при температуре 175° в течение 4 часов с жидкостным модулем 10:1, показало [282], что при увеличении концентрации щелочи количество лигнина, выделяемое при подкислении черного щелока после варки, изменяется в соответствии с кривой, представленной на рис. 14.

По мере возрастания концентрации щелочи до 5%-ной выход лигнина из еловой древесины увеличивается. 5%-ная концентра-

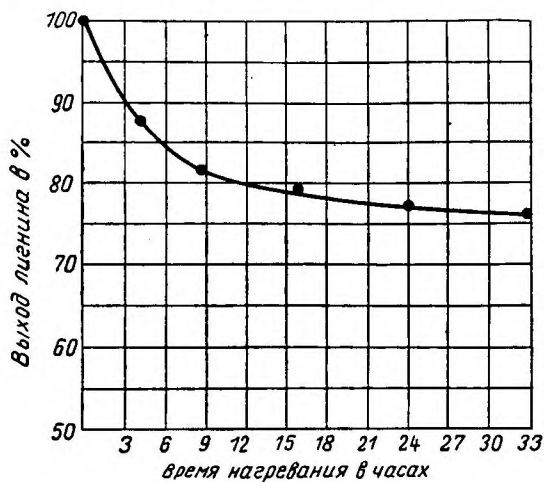


Рис. 15. Обработка щелочного лигнина 4%-ным раствором NaOH при 175° в течение различного времени

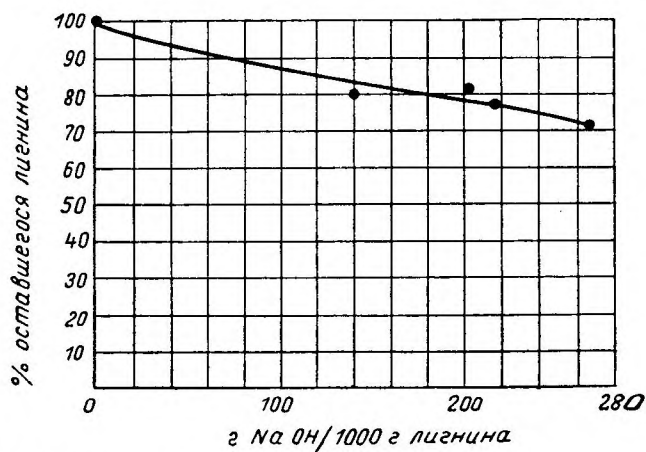
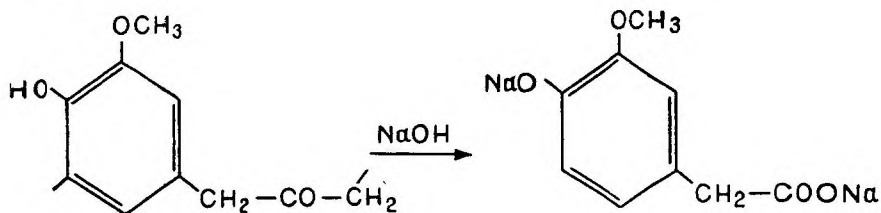


Рис. 16. Обработка щелочного лигнина растворами NaOH различной концентрации при 175° в течение 8 часов

личной концентрации в течение 8 часов при температуре 175°. На 5 г лигнина также брали 200 мл щелочного раствора. Из рис. 16 видно, что чем выше концентрация едкого натра, тем больше лигнина переходит в растворимое в воде и кислотах состояние.

Существуют различные мнения относительно механизма расщепления лигнина щелочью. Возможно, что одной из причин разрушения лигнина в условиях щелочной варки древесины является способность лигнина к распаду по тому пути, по которому распадаются кето-энольные соединения под действием растворов щелочей. Как известно, при действии щелочей на кетонокислоты и их производные, а также при действии щелочей на вещества, способные к кето-энольной таутомерии, может происходить расщепление связей между атомами углерода с получением кислот или кетонов.

Процесс «кислотного» расщепления лигнина может быть представлен в виде следующей схемы (являющейся предположительной):



В результате расщепления лигнина под действием разбавленных растворов едкого натра при повышенной температуре получают низкомолекулярные соединения кислого характера, растворимые в воде.

Образование кислых низкомолекулярных продуктов распада лигнина при действии на него щелочи при высокой температуре приводит к увеличению расхода щелочи. Как показали опыты титрования щелочного раствора лигнина после нагревания при 175°, расход щелочи увеличивается с увеличением ее концентрации вследствие усиления процесса расщепления лигнина (см. рис. 17).

Как уже указывалось, некоторые авторы считают возможной конденсацию лигнина под влиянием щелочей. Так, в одной из работ говорится: «В то время как при щелочной варке в раствор переходит конденсированный лигнин, для успешного завершения сульфитной варки необходимо предупредить конденсацию лигнина» [165]. Автор считает конденсацию лигнина при щелочной варке чем-то само собою разумеющимся и не приводит при этом никаких доводов. На возможность конденсации лигнина ссылается и С. Д. Антоновский [167], цитируя работу Адкинса и Франка [76].

Вышеупомянутые авторы считают, что в результате действия на природный лигнин щелочей он конденсируется и становится трудно растворимым в щелочи, так как его молекулы увеличиваются. При этом они ссылаются на некоторые особенности поведения лигнина при щелочной варке древесины.

На рис. 18 представлены некоторые опытные данные, полученные нами при варке еловой древесины в одинаковых условиях, но с различными количествами едкого натра. Кривая α показывает, что выход целлюлозы при щелочной варке древесины непрерывно падает по мере увеличения количества взятой для варки

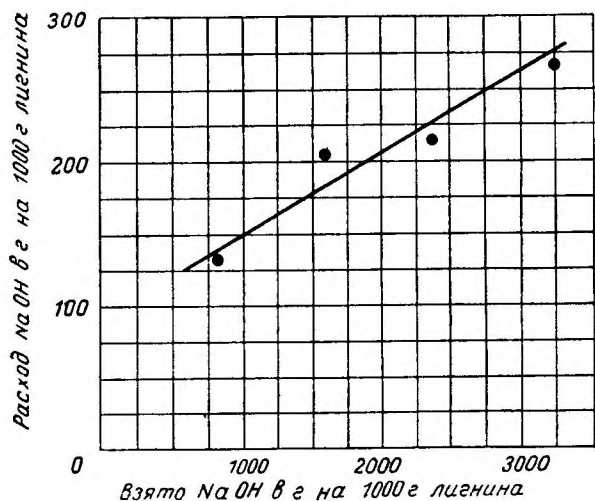


Рис. 17. Расход NaOH при обработке щелочного лигнина при 175°

щелочи. Содержание лигнина в этой целлюлозе показывает кривая б. С увеличением концентрации щелочи происходит снижение содержания лигнина в целлюлозе, затем это снижение замедляется. А когда количество щелочи составляет уже 60 и 100% от взятой древесины, процентное содержание лигнина в получаемой целлюлозе оказывается почти одинаковым. При дальнейшем же увеличении количества щелочи содержание лигнина в целлюлозе даже увеличивается. Отсюда иногда делают неправильный вывод, что в результате увеличения количества взятой щелочи при варке древесины лигнин вследствие его конденсации с увеличением молекулярного веса становится хуже растворимым. Вследствие этого содержание лигнина в целлюлозе становится постоянным, а при очень больших концентрациях щелочи даже увеличивается (рис. 19). Однако совсем иная картина получается, если на графике откладывать не содержание лигнина в целлю-

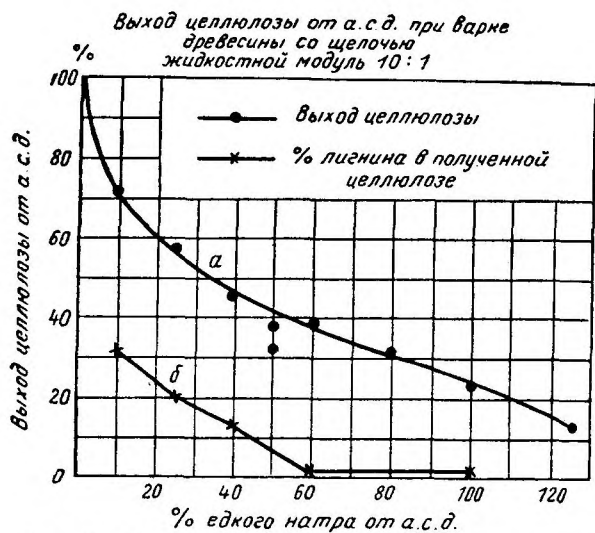


Рис. 18. Выход целлюлозы при варке древесины со щелочью

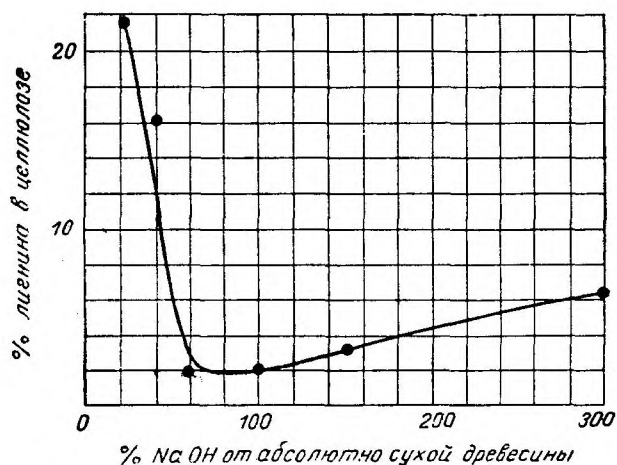


Рис. 19. Содержание лигнина в целлюлозе

лозе, а количество лигнина по отношению к весу абсолютно сухой древесины, как это делается в отношении выхода целлюлозы. В этом случае имеет место постоянное снижение количества лигнина, остающегося в древесине, и неуклонное повышение растворимости лигнина вместе с ростом количества щелочи в реагирующем растворе (рис. 20). Кажущееся замедление растворения лигнина в щелочи с ростом ее концентрации может быть объяснено с другой точки зрения. Как подтверждается опытными данными, скорость растворения лигнина и скорость растворения

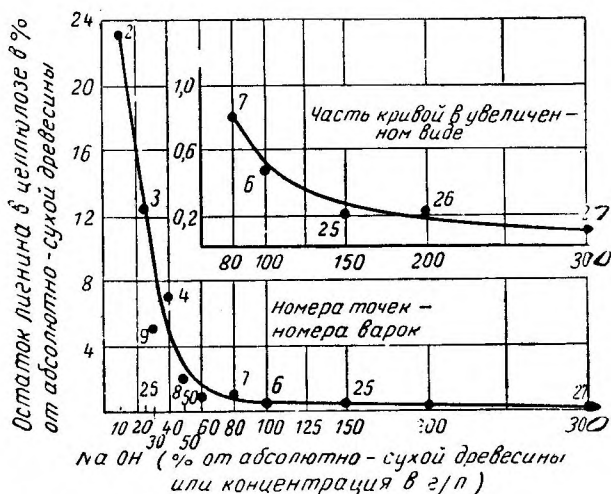


Рис. 20. Количество остаточного лигнина в целлюлозе

целлюлозы различны и зависят от концентрации щелочи в реакционной среде. При незначительных концентрациях щелочи целлюлоза слабо растворяется и выход ее при варке достаточно велик. С ростом концентрации щелочи скорость растворения целлюлозы возрастает быстрее, чем скорость растворения лигнина, и в конце концов может получиться продукт с повышенным содержанием лигнина. В некоторых случаях при повышении концентрации щелочи может быть получена целлюлоза с большим содержанием лигнина, чем при варке со щелочью меньшей концентрации. Такое увеличение содержания лигнина и принимают за конденсацию лигнина, якобы ухудшающую его растворимость.

Результаты опытов (см. рис. 16) говорят о том, что никакой конденсации лигнина с увеличением его молекулярного веса при нагревании со щелочами различной концентрации не происходит. Наоборот, при увеличении концентрации реагирующей щелочи происходит более энергичный распад лигнина.

Высаженные из щелочного раствора лигнины, нагретые со щелочью разной концентрации, по многим свойствам оказались одинаковыми с исходным щелочным лигнином. В табл. 13 приводятся некоторые данные, характеризующие образцы щелочного лигнина, подвергнутые нагреванию со 4%-ным едким натром в течение разного времени при 170°.

Таблица 13

Характеристика образцов щелочного лигнина, подвергнутых нагреванию со щелочью

Продолжительность нагревания	Выход %	Элементарный анализ		% ОСН ₃	Количество связываемого NaOH, г/1000 г лигнина
		С%	Н%		
Исходный	—	66,6	5,8	12,6	108
4 часа	88,2	67,1	6,1	12,6	107
8 часов	80,1	67,9	5,9	12,7	108
16 часов	79,4	67,9	5,8	12,7	108
24 часа	78,8	68,0	5,7	12,2	108
32 „	77,1	67,6	5,7	12,2	107

Таблица показывает, что увеличение времени нагревания щелочного лигнина со щелочью не приводит к конденсации лигнина и что исходный лигнин и нагретый со щелочью в течение 32 часов практически одинаковы. Следует также отметить, что нагревание со щелочью при 175° слабо действует на метоксильные группы, количество которых после нагревания почти не изменяется. Энергичное отщепление метоксильных групп происходит при более высокой температуре. Об отсутствии конденсации щелочного лигнина говорят и данные по определению молекулярных весов щелочных лигнинов [182]. Определенный с помощью ультрацентрифуги молекулярный вес (7000) оказался одинаковым как для лигнинов, полученных нагреванием древесины с 1 н. едким натром при 170° в течение 2 часов, так и для лигнинов, полученных нагреванием древесины в этих же условиях в течение 5 часов.

Все эти данные говорят о том, что процесс конденсации с увеличением молекулярного веса при образовании щелочного лигнина отсутствует. Однако окисление щелочных лигнинов перманганатом показало, что по сравнению с природным лигнином при окислении щелочного лигнина образуется гораздо больше бензол-поликарбоновых кислот [305, 306]. А это говорит о возникновении каких-то новых углеродных связей у щелочных лигнинов. По-видимому, образование новых углеродных связей обусловлено внутримолекулярными перегруппировками, приводящими к образо-

ванию более компактных структур. При этом возможна и внутримолекулярная конденсация.

В табл. 13 все же можно заметить некоторое изменение элементарного состава щелочного лигнина после обработки щелочью при высокой температуре. Увеличение содержания углерода можно объяснить внутримолекулярной конденсацией.

Варка древесины со щелочью является несравненно более сложным процессом, чем взаимодействие изолированного лигнина со щелочью, так как в этом случае со щелочью реагируют не только лигнин, но и целлюлоза, гемицеллюлозы и полиурониды.

Класон одним из первых привел данные о составе черного щелока, полученного варкой сосновой древесины [183]. Однако выход лигнина был очень мал и составлял всего 13,92% от веса взятой абсолютно сухой древесины.

По данным Хегглунда [184], в результате щелочной варки древесины ели получают следующие вещества:

Целлюлоза	42,8%
Щелочной лигнин	21,6%
Лигнин, не высаживаемый кислотами . . .	6,9%
Муравьиная кислота	1,7%
Уксусная кислота	3,2%
Метанол	0,4%
Жиры, смолы и т. п.	2,2%
Лактоны и оксикислоты	18,2%
Неучтенные потери	3,0%

Из этих данных также видно, что из черного щелока высаживается не весь лигнин, а какая-то часть его — около $\frac{2}{3}$, тогда как $\frac{1}{3}$ подвергается распаду и не выпадает в осадок при подкислении.

Продукты, получаемые при разрушении лигнина, почти не изучены. А их изучение дало бы очень много для понимания строения лигнина и для выяснения некоторых вопросов технологии щелочной варки древесины.

Нерастворимые лигнины при варке со щелочью достаточно высокой концентрации могут превращаться в растворимый щелочной лигнин, не отличающийся по свойствам от щелочного лигнина, полученного непосредственно из древесины [185]. Нужно отметить, что процесс превращения нерастворимых лигнинов в растворимый щелочной лигнин имеет практическое значение.

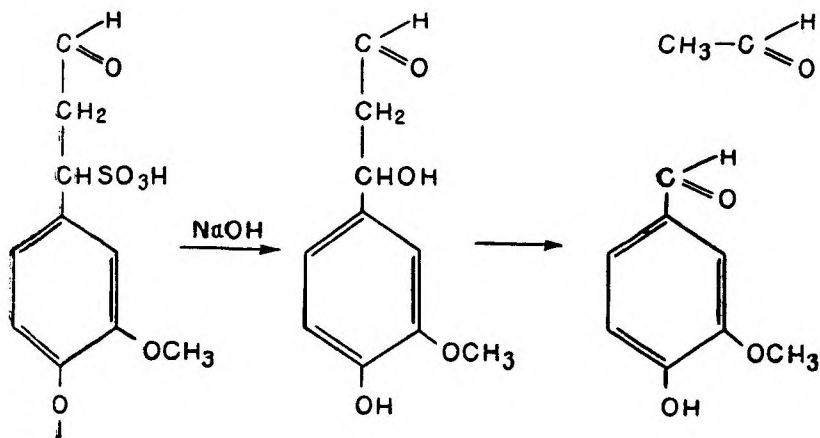
Однако при превращении промышленного гидролизного лигнина в щелочной путем варки гидролизного лигнина с 1—2 н. едким натром только около 50% лигнина удалось перевести в раствор, другая же половина технического лигнина растворялась очень плохо [7].

Весьма интересные результаты дало нагревание лигносульфонатов с раствором едкого натра. Это технический метод получе-

ния ванилина, т. е. метод химического использования сульфитного щелока.

Первые значительные работы в этом направлении были проведены К. Кюршнером [21]. Ему удалось доказать, что ванилин получается не только при окислении лигнина, но и при нагревании лигносульфоновой кислоты с раствором щелочи. Было установлено, что наилучший выход ванилина составляет только около 10% от лигнина [161]. Интересно отметить, что выход ванилина зависит от условий получения лигносульфоновой кислоты. В частности, при возрастании содержания серы в лигносульфоновой кислоте при нагревании со щелочью выход ванилина увеличивается [189]. Процесс получения ванилина из сульфитных щелок имеет в настоящее время промышленное значение [191].

Поскольку несulfированный лигнин не дает ванилина при действии щелочи, была выдвинута гипотеза [161], что сульфогруппа, находящаяся у α -углеродного атома боковой цепи, при щелочном гидролизе отщепляется с образованием альдольной группировки. Последняя путем реакции, обратной альдольной конденсации, расщепляется на ванилин и уксусный альдегид:



Такой же точки зрения придерживается и Кратцль [188], исследовавший множество модельных веществ. Он доказал, что щелочью расщепляются с образованием ванилина только такие лигносульфонаты, боковая цепь которых имеет систему сопряженных двойных связей, например группировку кониферилового альдегида.

СПЛАВЛЕНИЕ ЛИГНИНА СО ЩЕЛОЧАМИ

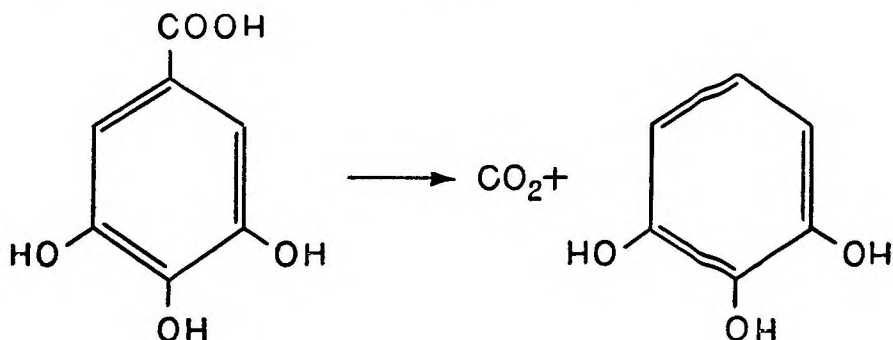
В органической химии сплавление со щелочами применяют довольно широко для установления некоторых элементов структуры органических соединений, особенно ароматических, так как

бензольное ядро довольно устойчиво, а боковые цепи неустойчивы к действию щелочей и разрушаются.

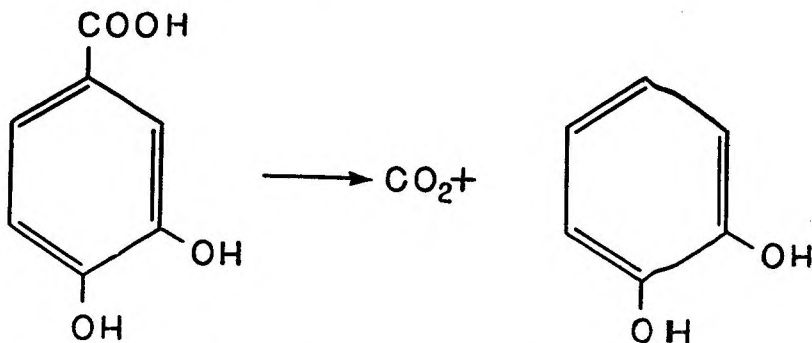
Процесс сплавления со щелочами, проводимый на воздухе, связан с далеко идущими процессами окисления. Боковые цепи ароматических ядер при этом окисляются в карбоксильные группы, как и при всех процессах энергичного окисления ароматических ядер, содержащих боковые цепочки. Процесс окисления на воздухе может идти и глубже, поэтому иногда получается значительное количество щавелевой кислоты, которая, как известно, часто образуется в результате расщепления ароматических ядер.

Если щелочное плавление проводить в присутствии инертных в отношении окисления газов (азот, водород), то образуется не щавелевая кислота, а продукты ароматического характера.

Известно, что при щелочном плавлении и вообще при нагревании карбоксильные группы фенолокислот и их замещенных производных нестойки. Отщепляя карбоксильную группу, они превращаются в фенолы и их производные. Например, галловая кислота при нагревании превращается в пирогаллол.



Протокатеховая кислота превращается в пирокатехин.



Реакция хорошо идет в присутствии катализаторов.

Сплавление древесины со щелочью на воздухе (окислительное сплавление со щелочью) с целью получения щавелевой кислоты известно было еще в прошлом столетии. Сплавление древесных опилок со смесью едкого натра и едкого кали дает щавелевую кислоту (выход 40%).

Образование щавелевой кислоты из древесины обусловлено взаимодействием углеводов (целлюлозы, гемицеллюлоз) и лигнина со щелочью. Хегглунд, сплавлявший лигнин со щелочью, утверждал, что источником образования щавелевой кислоты при сплавлении древесины со щелочью являются только углеводы [138, 193]. Однако последующие работы [194] показали, что сплавление лигнина со щелочью в присутствии воздуха дает до 20% щавелевой кислоты. При отсутствии же кислорода (среда инертного газа) образование щавелевой кислоты весьма незначительно.

В табл. 14 даны результаты подробных исследований сплавления лигнина многими исследователями [195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202].

Из таблицы видно, что в результате щелочного плавления, которое наступает при температуре 240—300°, происходят значительные изменения лигнина, который главным образом превращается в пирокатехин и протокатеховую кислоту. Выяснено также, что для снижения температуры плавления можно добавлять воду. В отдельных случаях количество взятой для щелочного плавления воды составляет 30—60% от взятой щелочи (KOH или NaOH). В большинстве случаев опыты проводились с едким кали [194, 195, 196 и др.].

В соответствии с теорией во всех случаях сплавления при высокой температуре в течение достаточно долгого времени в присутствии воздуха происходит глубокое окисление лигнина с образованием щавелевой кислоты [203, 204, 205, 195], тогда как в случае применения инертной среды (водорода, азота или CO_2) количество получающейся щавелевой кислоты весьма незначительно, а в некоторых случаях (№ 2 и № 18 в таблице) близко к нулю. Следует отметить, что высокие выходы пирокатехина (до 23%) возможны, особенно при применении инертной атмосферы и железных тиглей, в которых получающаяся при плавлении протокатеховая кислота декарбоксилируется. Протокатеховая кислота получается в большом количестве в случае использования для щелочного плавления никелевых тиглей (№ 4, 6, 10), но и в железном тигле можно подавить отщепление CO_2 от протокатеховой кислоты, если плавление проводить в присутствии углекислого аммония. Видимо, добавка углекислого аммония создает высокую концентрацию CO_2 и сдвигает реакцию декарбоксилирования влево.

Интересные опыты по щелочному плавлению лигнина в более мягких условиях провели Фрейденберг с сотрудниками [206, 207, 208, 209 и др.]. Если обычно щелочное плавление ведут при 250—

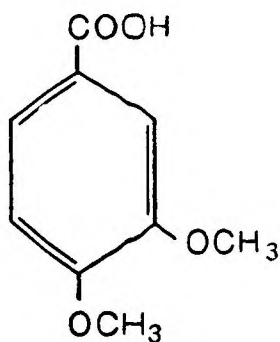
Результаты опытов сплавления лигнинов со щелочью

Таблица 14

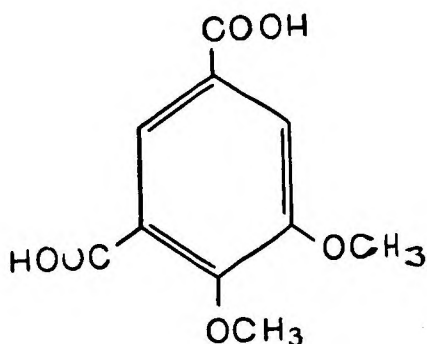
Исходный материал для получения лигнина	Препарат лигнина	Материал тигля	Температура плавления, °C	Атмосфера	Выход продуктов			
					щавелевая кислота, %	пирокатехин, %	протокатеховая кислота, %	щелочной лигнин, %
Ель	Солянокислотный	железо	240—270	H ₂	0	23,1	0	—
"	То же	"	270—280	H ₂	0	7,04	23,3	30,2*
"	"	"	270—280	воздух	8,98	9,69	4,69	29,5
"	"	никель	270—280	H ₂	0,91	5,18	—	—
"	"	"	240—280	воздух	14,40	—	11,1	—
"	"	"	270—280	"	20,20	2,04	16,05	26,0
"	"	"	270—280	CO ₂	2,91	7,11	7,11	56,8
Джут	"	железо	220—250	CO ₂	20,86	—	4,85	—
"	"	"	220—230	азот	17,6	0,0	0,0	18,2
"	"	никель	220—230	воздух	18,72	3,5	12,1	24,6
Ель	Щелочной	"	300	"	—	14,9	% растворимых в эфире	35,8
"	"	"	250—300	"	следы	—		20,8
Солома	"	—	—	"	—	2,3	6,7	—
Ель	"	—	—	"	—	0,5—1,5	7,8	—
"	Спиртовый	—	—	"	—	5	15,3	—
"	Сульфатный	—	165—190	"	—	8,5	3,5	11,2
"	Лигносulfонат	никель	270—280	"	22,0	2,5	3,5	11,2
"	"	"	270—280	H ₂	0,85	4,4	12,4	31,2

* При плавлении добавлен углекислый аммоний.

300°, то Фрейденберг проводил его при 200—210° и даже при 160—170°. После кратковременного щелочного плавления в присутствии 40—50% воды (от взятого едкого кали), реакционная смесь растворялась в небольшом количестве воды и метилировалась диметилсульфатом. Такое метилирование защищало гидроксильные группы при последующей обработке, заключающейся в окислении перманганатом калия. При подкислении такой окисленной перманганатом смеси выделялись вератровая кислота (до 14,4% от взятого лигнина) и изогемипиновая кислота (2—4%).

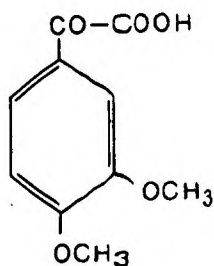


Вератровая кислота

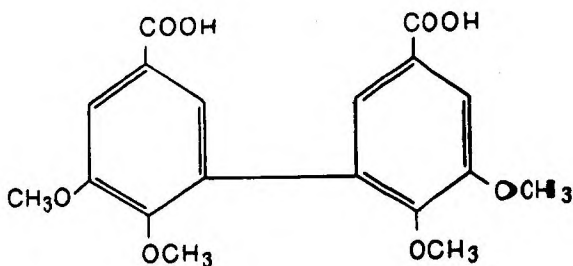


Изогемипиновая кислота

Кроме этих кислот, в небольших количествах были найдены вератроилмуравьиная и дегидродивератровая кислоты

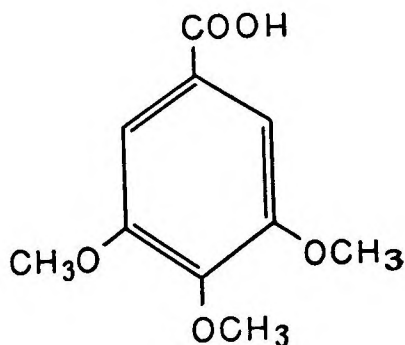


Вератроилмуравьиная
кислота



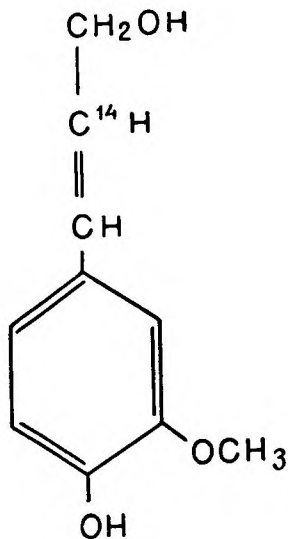
Дегидродивератровая кислота

Фрейденбергу удалось установить наличие в продуктах щелочного плавления елового лигнина небольшого количества триметилгалловой кислоты

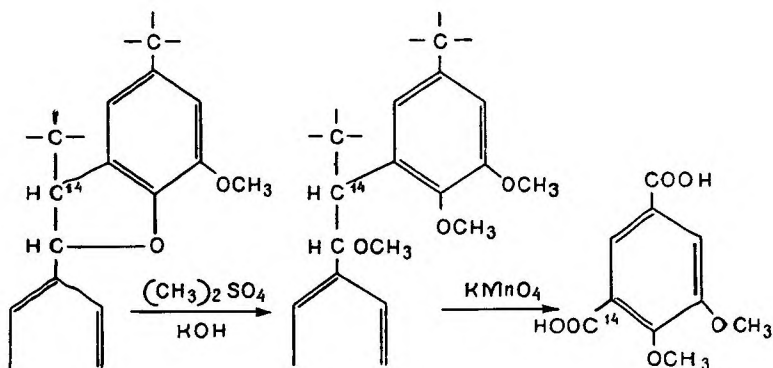


При щелочном плавлении букового лигнина получались уже не следы триметилгалловой кислоты, а довольно большое ее количество — 7,5%.

Окислительное щелочное плавление с последующим метилированием и окислением перманганатом было применено Фрейденбергом и к дегидрополимеризату — синтетическому лигнину, полученному из меченого кониферилового спирта, имеющего радиоактивный углерод (C^{14}) в β -положении боковой цепи [286].



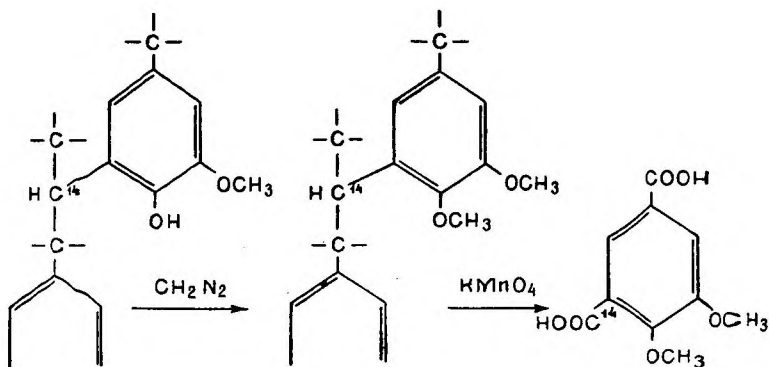
Получение при таком плавлении радиоактивной изогемипиновой кислоты представлено на следующей схеме:



Дегидрополимеризат, полученный из кониферилового спирта с углеродом C^{14} в γ -положении боковой цепочки, не дал радиоактивной изогемипиновой кислоты, что подтверждает правильность приведенной выше схемы.

Лигнин, содержащийся в древесине, также можно превратить в изогемипиновую кислоту. Для этого еловая древесина метилируется диазометаном, а затем окисляется перманганатом калия. В результате получается 4,9% вератровой и 0,9% изогемипиновой кислоты в пересчете на содержащийся в древесине лигнин [287].

Этот процесс, по всей вероятности, может быть представлен следующей схемой:



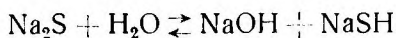
Если перед метилированием и окислением перманганатом производилось сплавление древесины со щелочью, выход изогемипиновой кислоты был выше за счет открытия бензофуранового цикла (см. предыдущую схему).

Щелочное плавление лигнина помогло установить структуру основного звена его большой молекулы.

ДЕЙСТВИЕ НА ЛИГНИН СЕРНИСТОГО НАТРА

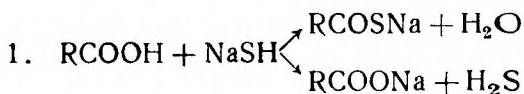
Натрий, расходуемый в процессе щелочной варки целлюлозы, в настоящее время возмещается путем добавки при регенерации сульфата натрия, который в процессе восстановительного плавления в присутствии органических веществ превращается в сернистый натр. Поэтому важную роль в сульфатцеллюлозном производстве играет содержание в варочном щелоке сернистого натра.

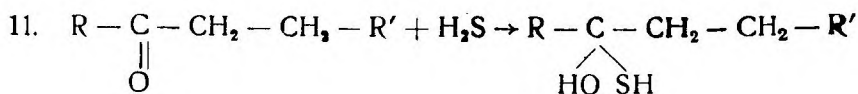
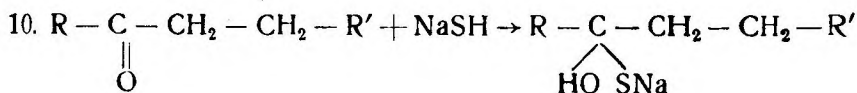
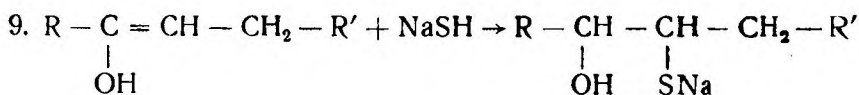
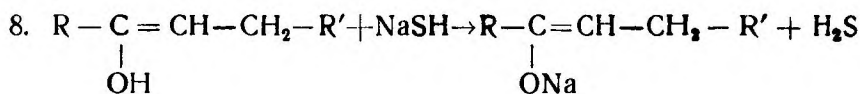
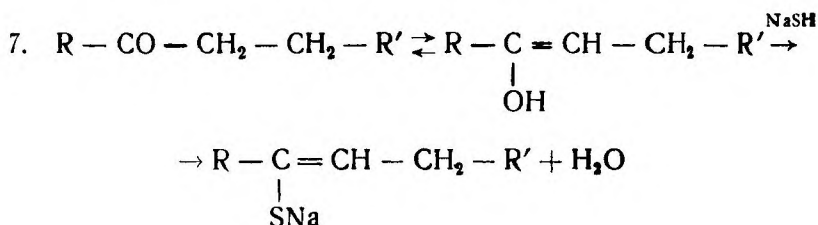
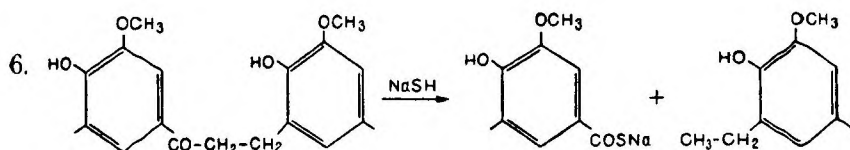
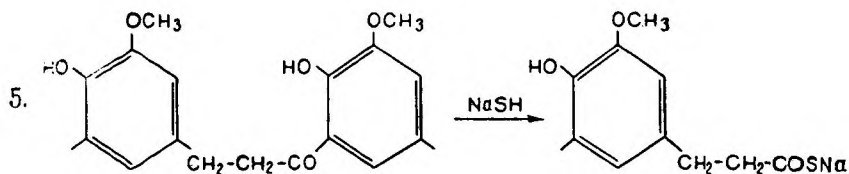
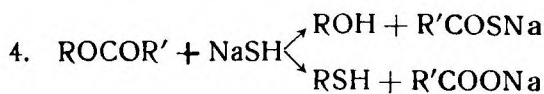
Установлено, что сернистый натр, являющийся солью сильного основания и слабой кислоты, особенно хорошо гидролизуется при повышенной температуре по уравнению:



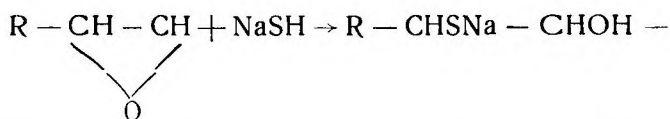
Присутствие едкого натра сдвигает реакцию влево, и при наличии в белом щелоке едкого натра сернистый натр не гидролизуется. По мере расхода едкого натра белого щелока на реакцию с лигнином, протекает и гидролиз сернистого натра, за счет которого образуются новые количества едкого натра, способного реагировать с лигнином, и значительные количества гидросульфида натрия. Так как сера является ближайшим аналогом кислорода, естественно предполагать, что гидросульфид будет вести себя подобно едкому натру, образуя с лигнином соли. Однако нужно заметить, что эта реакция может иметь место в условиях сульфатной варки целлюлозы лишь после того, как прореагирует с лигнином более активный едкий натр, который является более сильным основанием.

Теоретически возможные направления реакций гидросульфида можно представить в виде следующих схем:

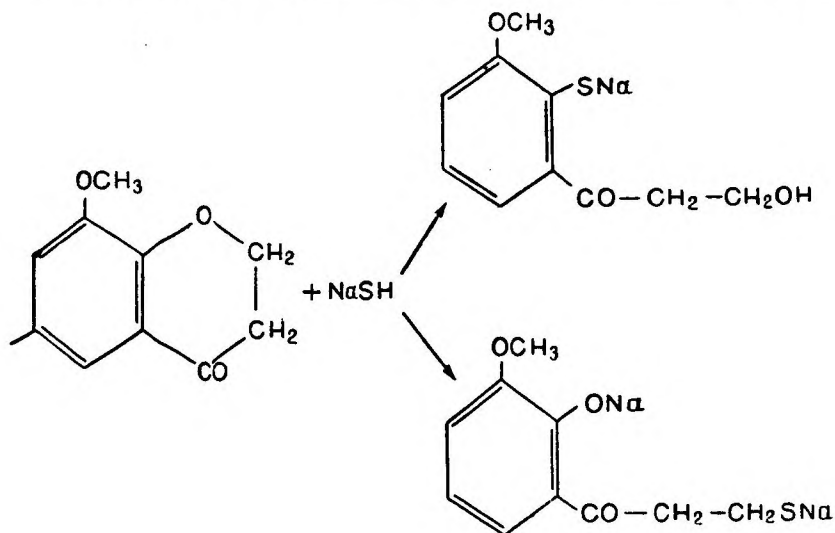




Однако ни одно из этих, а также и других встречающихся в литературе предположений, например образование сульфосоединений путем расщепления кольца типа окиси этилена



или путем взаимодействия с бензофурановыми или бензопирановыми кольцами в предполагаемой структуре лигнина по схеме



экспериментально не обоснованы, так как имеющиеся опытные данные не убеждают в правильности той или другой схемы, поскольку нет бесспорных доказательств характера функциональных групп, возникающих в лигнине в результате воздействия на него сернистого натра. Но химическое взаимодействие между сульфидом натрия и лигнином безусловно имеет место.

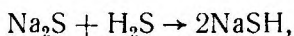
Если взять выделенный, например, солянокислотный лигнин, содержащий 15% метоксиров, и нагревать его с сернистым натром (100 мл 10% раствора на 10 г лигнина) в течение 1 часа при 170°, то весь лигнин растворяется [210]. При добавлении соляной кислоты выделяется лигнин, содержащий 14,4% метоксиров и 3,7% серы.

По другим данным [211], при нагревании с гидросульфидом натрия растворяется не весь солянокислотный лигнин, а только 30—40%. Полученные лигнины содержат 5,3—5,7% серы. Возможно, это несоответствие результатов опытов объясняется различными условиями реакции.

Лигнин, содержащийся в древесине и выделенный из нее, способен взаимодействовать с сероводородом, растворенным в воде. Для изучения этого вопроса еловые опилки нагревались в течение 3 суток при 100° с насыщенным раствором сероводорода (рН 7) и с фосфатным буфером (6,8 г монофосфата калия, 1,3 г едкого натра и 4,4 г сероводорода в литре). В этом случае древесина присоединяла 2% серы. При экстракции такой «сероводородной» древесины этиловым спиртом, пиридином, диоксаном или другими растворителями из нее извлекалось около 10% лигнина. В результате ряда таких попеременных обработок удавалось извлечь до 60% содержащегося в древесине лигнина [212]. Взаимодействие сероводорода с лигнином древесины идет и при нормальной температуре, однако медленно. Получающийся в результате реакции природного лигнина с сероводородом продукт, извлекаемый органическими растворителями, содержит от 12 до 18% серы. По утверждению Хегглунда, такой сероводородный лигнин, содержащий значительное количество серы, удерживает ее очень прочно.

Эта органически связанная сера сохраняется при нагревании с соляной кислотой, и только очень небольшое количество серы отщепляется при умеренном нагревании сероводородного лигнина со щелочью. Однако в условиях натронной варки сероводородной древесины при 160° в течение 3 часов при соответствующем давлении с разбавленным едким натром более половины серы отщепляется и остается лигнин, содержащий немногим более 4% серы. Лигнин, полученный действием сероводорода на древесину, метилируется диазометаном, но не метилируется метиловым спиртом в присутствии соляной кислоты. Сероводородный лигнин растворяется в разбавленном едком натре и высаживается из раствора кислотами.

При варке с гидросульфидом натрия, который получается насыщением сернистого натра сероводородом



так же как и с чистым сернистым натром и с чистым сероводородом, происходит взаимодействие лигнина древесины и образуется серосодержащий лигнин. Содержание серы в таких лигнинах может достигать 10—11%.

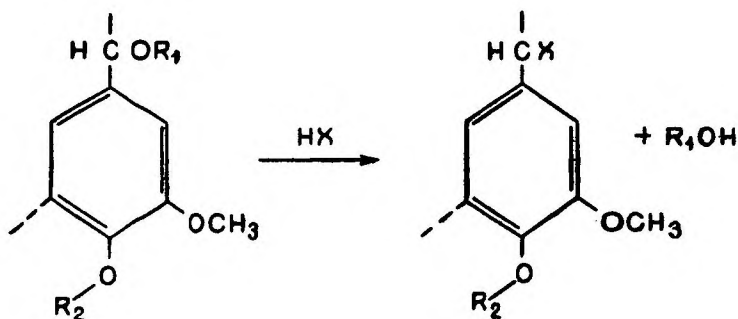
Количество серы, содержащейся в лигнине, получаемом в результате сульфатной варки, увеличивается вместе с увеличением сульфидности варочного щелока [213]. В случае варки древесины с чистым гидросульфидом натрия избыточный сероводород поддерживает реакцию [214]. Это утверждение идет в противовес с наблюдениями над варкой древесины с чистым сероводородом (лишь с небольшой добавкой едкого натра к буферному раствору, с которым и производилась варка древесины), описанными ранее.

Лигнины, полученные варкой древесины с гидросульфидом натрия, изучались с помощью ацетилирования и метилирования [215].

В других работах, посвященных изучению серосодержащих лигнинов (тиолигнинов), были приведены более подробные данные [216, 217]. Авторы этих работ утверждают, что тиолигнин, полученный из древесины эвкалипта, содержит меркаптанную (тиольную) группу, которая возникает при обработке лигнина сернистым натром или гидросульфидом натрия. Кроме того, имеется указание на то, что лигнин содержит третичную спиртовую группу, а также способную к энוליзации карбонильную группу.

В последнее время проведена большая работа по выяснению химизма сульфатной варки с позиции теории, выдвинутой в 1935 г. Холмбергом [294], предположившим, что многие важные реакции лигнина могут быть представлены как реакции арилкарбинолов. Многочисленные опыты над модельными веществами типа фенолкарбинолов, а позднее использование более точных моделей лигнина — гваяцилкарбинолов дали богатый материал по данному вопросу.

В общем виде подобные реакции могут быть представлены в виде схемы [129]:



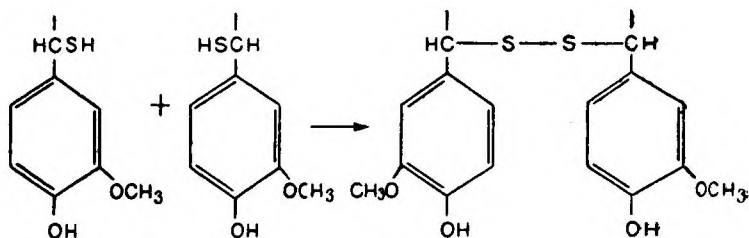
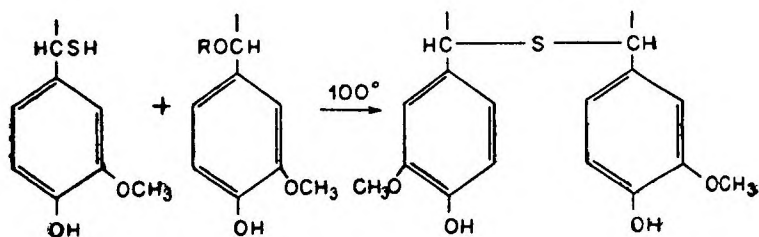
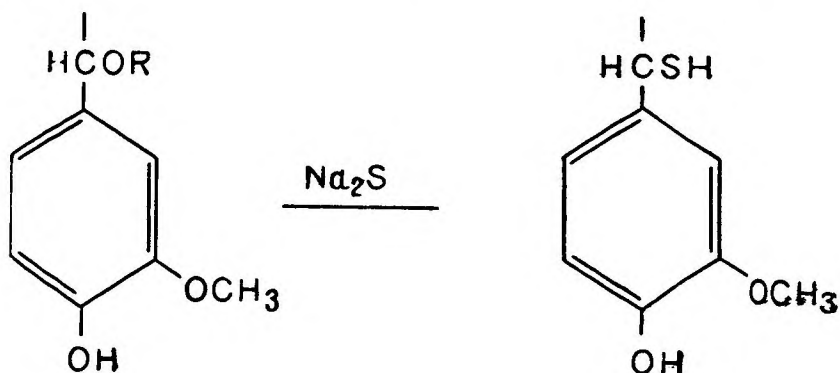
Здесь $R_1 = \text{H}$ или алкил (боковая цепь следующей единицы C_6-C_3)

$R_2 = \text{H}$ или алкил (боковая цепь следующей единицы C_6-C_3)

$\text{X} = \text{SO}_3\text{H}$, SH , O -алкил, $\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$, S -алкил, p - (или o -) оксифенил.

С позиций этой теории было проведено изучение реакции сульфидирования модельных веществ [296, 297, 298]. На примере p -оксибензилового спирта, p -оксибензилалкиловых эфиров и p -оксидибензиловых эфиров показано, что эти соединения реагируют с гидросульфидом натрия уже при 100° и pH 9. При этом образовавшиеся p -оксибензилтиолы реагируют дальше и обра-

зуют соответствующие дибензилсульфиды или дибензилдисульфиды:



$R = \text{H}$ или алкил

Если фенольный гидроксил алкилирован, то реакция не идет.

Данные исследования пока не дают еще возможности окончательно определить характер химической связи серы в лигнинах и механизм химических процессов, протекающих при взаимодействии производных сероводорода с лигнином.

Имеется также предположение, что процесс взаимодействия сероводорода с лигнином есть окислительно-восстановительный процесс, при котором сульфид натрия служит восстановителем. Валентность серы изменяется, причем сера окисляется, а лигнин восстанавливается [269].

Изучение механизма реакции взаимодействия лигнина с сернистым натром и гидросульфидом представляет большой интерес для дальнейшего развития сульфатцеллюлозного производства.

СУХАЯ ПЕРЕГОНКА ЛИГНИНА

Лигнин является важнейшей составной частью древесины, а поэтому следует знать его поведение при нагревании древесины.

Нагревание древесины имеет место при сушке. При нагревании до 100° или несколько выше древесина, в том числе и лигнин, в химическом отношении практически не изменяется. Правда, при нагревании выделенных лигнинов, особенно нерастворимых, несколько изменяются их физические свойства. Например, влажный лигнин, который получается при гидролизе древесины, содержит много воды, которая удерживается прочно и не может быть удалена механическим отжиманием при нормальной температуре. Если же лигнин нагреть до 160°, то при этой температуре его можно отжать почти досуха и получить технически пригодный сухой продукт. Поведение лигнина (как гидролизного, так и природного, содержащегося в древесине) в условиях сушки еще мало изучено. Необходимы дополнительные исследования в этой области.

Большую роль играет поведение лигнина в условиях сухой перегонки древесины. Наиболее старый способ химической переработки дерева — углежжение до сих пор не потерял своего значения. Кроме того, изучение поведения древесины и лигнина в условиях высокой температуры необходимо и для переработки древесины в газогенераторах с целью получения горючего газа и ряда химических продуктов.

Процесс сухой перегонки имеет значение и для изучения строения лигнина, хотя не следует переоценивать получаемые при этом результаты, так как продукты, образующиеся из лигнина в результате действия высоких температур, по своему строению сильно отличаются от лигнина.

При сухой перегонке древесины, целлюлозы и лигнина получаются различные продукты. В табл. 15 приводятся некоторые данные сухой перегонки елового солянокислотного лигнина, целлюлозы, полученной из еловой древесины, и самой еловой древесины [218, 219, 220].

Наивысший выход угля дает лигнин, являющийся ароматическим веществом. Это вполне понятно, так как ароматические соединения, содержащие много углерода, дают наиболее высокие выходы угля при коксовании. Углеводная часть древесины — целлюлоза и другие полисахариды дают меньший выход угля. Выход угля при сухой перегонке древесины является средним арифметическим выходом угля из лигнина и целлюлозы.

Продукты сухой перегонки

Таблица 15

Продукты сухой перегонки в %	Целлюлоза	Лигнин	Древесина
Уголь	34,86	50,64	37,81
Смола	6,28	13,00	8,08
Метанол	0,07	0,90	0,96
Ацетон	0,13	0,19	0,20
Уксусная кислота	0,79	1,09	2,19
Состав газов:			
CO ₂	62,90	9,60	56,50
CO	32,42	50,90	32,55
Метан	3,12	37,50	9,28
Этан	1,56	2,00	1,72

Наибольшие выходы смолы, нерастворимой в воде, получают из лигнина. О составе смолы, образующейся при сухой перегонке лигнина, сказано ниже. Выход нерастворимой в воде смолы из древесины является средним из выходов смолы, получаемых из лигнина и углеводов.

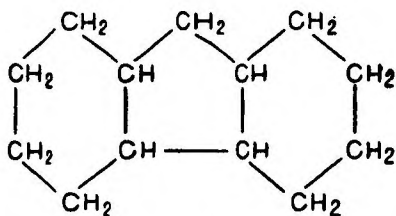
Что касается метанола и особенно уксусной кислоты, то выходы этих веществ из древесины значительно превышают выходы из целлюлозы или лигнина. Дело в том, что лигнин и целлюлоза составляют только около 80% еловой древесины, остальные же 20% (в ряде случаев и более 20%) составляют другие вещества, в том числе гемицеллюлозы, полиуроновые кислоты и т. д. Можно считать, что почти вся уксусная кислота и значительная часть метанола получаются из холоцеллюлозы, а не из лигнина.

В таблице приводится также состав газообразных веществ, получаемых из древесины, целлюлозы и лигнина. На основании данных таблицы можно сделать вывод, что из целлюлозы при сухой перегонке получается много углекислоты и сравнительно мало окиси углерода, тогда как при сухой перегонке лигнина образуется мало углекислого газа и много окиси углерода. Обращает на себя внимание большое количество углеводов (метан + этан), получающихся из лигнина. Общее их количество в газах сухой перегонки достигает почти 40%. Таким образом, из лигнина получается высококалорийный газ, тогда как из целлюлозы образуется очень много углекислоты. Состав газов, получающихся при сухой перегонке древесины, зависит от содержания в древесине лигнина и углеводов.

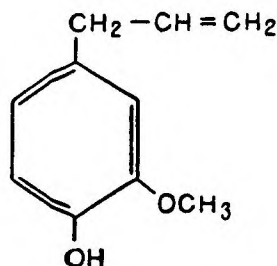
При сухой перегонке елового солянокислотного лигнина при 450° под уменьшенным давлением (начальное давление 1 мм ртутного столба, давление при 450° — 12 мм) были получены

следующие продукты [221]: уголь 56,1%, водный дистиллат 18,7%, деготь 13,3%, газы и потери 11,9%.

При сухой перегонке большого количества (20 кг) елового солянокислотного лигнина [222], содержащего 14,19% метоксилов и 7,5% золы, в течение 1,5 часа при температуре 350—390° под давлением 5—25 мм ртутного столба было получено водного дистиллата 21%, дегтя 15%, кокса 52%. Газы и потери составили 12%. В дегте были обнаружены гексагидрофлуорен, имеющий элементарный состав $C_{13}H_{16}$, и эвгенол, который давал все типичные для него реакции

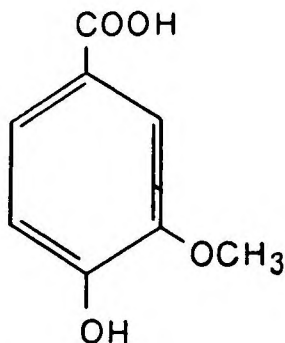


Гексагидрофлуорен



Эвгенол

Эвгенол восстанавливал фелингову жидкость и аммиачную окись серебра, давал цветную реакцию с хлорным железом и красное окрашивание с H_2SO_4 и т. д. Кюршнер [223, 224] нашел в продуктах сухой перегонки (сублимирования) лигнина ванилиновую кислоту:



Кюршнер утверждал, что около 60% лигнина превращается в ванилиновую кислоту. Однако проверка опытов показала, что выход ванилиновой кислоты очень невелик [225].

Кюршнер утверждал, что около 60% лигнина превращается в ванилиновую кислоту. Однако проверка опытов показала, что выход ванилиновой кислоты очень невелик [225].

При сухой перегонке щелочного лигнина, полученного из кукурузных початков, кроме 0,3% уксусной кислоты, 0,1% ацетона и 0,65% метанола, были идентифицированы фенол, о-крезол, гваякол, 1-пропил-3-метокси-4-оксибензол и некоторые другие вещества.

Перегонка с цинковой пылью, а также в присутствии никеля [228], палладия [229], серебра [230], меди, кобальта, окиси алюминия, железа [231] и многих других катализаторов в среде водорода, углекислого газа, воздуха, азота и т. д. не дала качественных изменений состава получающихся продуктов. Имели место некоторые количественные изменения, которые заключались в увеличении или уменьшении выходов газа, выходов водорастворимых или водонерастворимых веществ.

Вещества фенольного характера и вообще ароматические продукты, получаемые при сухой перегонке древесины, своим источником имеют лигнин. При перегонке целлюлозы и гемицеллюлоз не получают гваякол, пирокатехин, ванилиновая кислота и другие ароматические соединения, а образуются гетероциклические соединения фуранового ряда. Результаты сухой перегонки лигнина являются подтверждением ароматического характера лигнина.

СУЛЬФИРОВАНИЕ ЛИГНИНА

Можно не преувеличивая сказать, что взаимодействие лигнина с сернистой кислотой является технически наиболее важной из всех реакций лигнина, так как процесс сульфитной варки целлюлозы является самым многотоннажным производством химической переработки древесины. Получение сульфитной целлюлозы путем обработки древесины сульфитной варочной кислотой, содержащей бисульфит кальция и свободную сернистую кислоту, приводит к образованию растворимых в воде лигносульфоновых кислот, вернее, кальциевых солей. Лигнин в виде лигносульфоната кальция переходит в раствор, а в нерастворенном виде остается около 50% древесного материала — сульфитной целлюлозы.

Химические превращения лигнина при сульфитной варке и рассматриваются в настоящем разделе.

По общему убеждению химиков в результате действия как сернистой кислоты, так и бисульфита в лигнине образуется сульфогруппа SO_3H и получается сульфированный продукт — лигносульфонокислота Лигн. — SO_3H .

Получение продуктов, содержащих сульфогруппу, называют в органической химии сульфированием, поэтому и реакцию образования лигносульфоновых кислот следует называть сульфированием. Применявшийся ранее в русской литературе термин «сульфонирование» в настоящее время не используется.

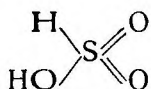
В литературе есть указания, что первым лигносульфоновую

кислоту открыл Толленс [232]. Примерно тогда же, в 1893 г., появились и первые работы Л. П. Жеребова [284], посвященные химическому изучению продуктов взаимодействия древесины с сульфитной варочной кислотой.

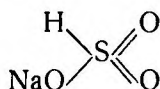
Весьма важен и интересен вопрос о превращениях серы в процессе сульфирования. Можно предположить, что процесс сульфирования есть окислительно-восстановительный процесс, в котором сера подвергается окислению, превращаясь из четырехвалентной в шестивалентную, в то время как лигнин восстанавливается.

Однако в настоящее время общепринято считать, что сернистая кислота и ее кислые соли (бисульфиты) содержат шестивалентную серу.

Их строение может быть выражено следующими формулами:



Сернистая кислота



Бисульфит натрия

В этом случае для понимания образования лигносульфоновой кислоты нет необходимости допускать изменение валентности серы. Считают, что реакция лигнина с бисульфитом происходит благодаря большой реакционной способности атома водорода в бисульфите.

Но с точки зрения последней теории непонятно, почему сернистая кислота легко превращается в серную при окислении кислородом.

Исходя из структуры сернистой кислоты с четырехвалентной серой, Элиашберг [295] предположил, что сульфирование лигнина осуществляется не ионом бисульфита, а свободным радикалом $-\text{SO}_3\text{H}$, который возникает в качестве промежуточного продукта цепной реакции окисления сернистой кислоты в серную. Лигнин же оказывает ингибирующее действие на эту реакцию, связывая свободный радикал. Таким образом, считавшаяся ранее побочной реакция окисления сернистой кислоты в серную, по мнению Элиашберга, является необходимым звеном в сульфировании лигнина.

Все эти вопросы для окончательного разрешения требуют дополнительных исследований.

Образование лигносульфоновых кислот происходит как с самой сернистой кислотой (водный раствор SO_2), так и с бисульфитами и с сульфитами различных металлов.

О возможности взаимодействия древесины с сернистой кислотой сообщается в ряде работ [84, 235, 237]. Браунс в своей книге «Химия лигнина» [84] указывает, что взаимодействие раствора сернистой кислоты (5%-ной) с еловой древесной мукой происхо-

дит даже при нормальной температуре и через сто с лишним дней реакция прекращается (рис. 21).

Содержание серы в древесине достигло при этом 1,04%. Из этой древесины был выделен при помощи сверхконцентрированной соляной кислоты лигнин, содержащий 2,5% серы и 14,5% метоксилов. Этот сульфированный лигнин был нерастворимым, так как он взаимодействовал с концентрированной минеральной кислотой, что и привело к его конденсации.

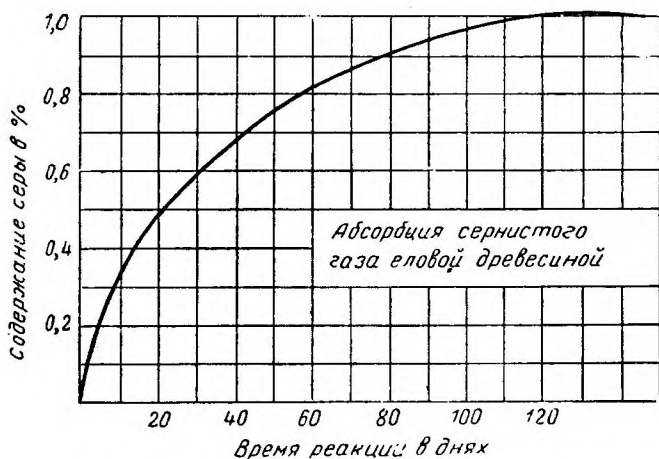


Рис. 21. Взаимодействие еловой древесины с водным раствором SO_2

С водным раствором сернистой кислоты многие выделенные из древесины лигнины не реагируют. Многочисленные опыты были проведены с бисульфитами натрия, кальция и других металлов, растворы которых более устойчивы, чем растворы сернистой кислоты.

Растворы бисульфита, содержащие 1,4% едкого натра и 4,5—5% SO_2 , уже при нормальной температуре за 8 суток способны дать при обработке древесины лигносульфовую кислоту, содержащую до 3,5% серы.

При более высокой температуре (70°) этот процесс протекает быстрее [239]. Так, из 1 кг еловой муки, содержавшей 300 г лигнина, при действии раствора бисульфита с 1,45% NaOH и 11% SO_2 в течение 300 часов было получено 293 г лигносульфоновой кислоты. Повышение температуры варки приводит к ускорению реакции и к увеличению содержания серы в лигносульфоновой кислоте, т. е. увеличивает полноту реакции.

Некоторые изолированные лигнины способны растворяться в бисульфите почти полностью. Так, периодатный лигнин растворяется в бисульфите при 135° в течение 7 часов. В качестве ва-

рочной кислоты применяется раствор, содержащий 5% свободного SO_2 и 1% SO_2 , связанного с кальциевым основанием [240]. Хорошо растворяется в бисульфите и нативный лигнин Браунса. Растворение происходит при нагревании до 130° с раствором бисульфита натрия, содержащим 1,1% Na_2O и 4,5% SO_2 , в течение 8—10 часов.

Другие выделенные лигнины хуже растворяются в бисульфите. Солянокислотные лигнины, медноаммиачный и щелочные лигнины растворяются не полностью. Растворимость зависит от метода их приготовления. Лигнины, выделенные одним и тем же химическим реагентом, но в разных условиях, растворяются в бисульфите по-разному [193, 242, 243, 244].

Можно растворять лигнин древесины и в сульфите натрия (Na_2SO_3). Лигнин еловой древесины при действии сульфита может реагировать с образованием лигносульфоновой кислоты [84]. В результате сульфирования еловой муки 10%-ным раствором сульфита натрия при 180° в течение 7—12 часов получается лигносульфоная кислота, содержащая 10—15% серы и только 4—7% метоксильов.

Итак, образование лигносульфовых кислот происходит со свободной сернистой кислотой, с бисульфитами разных металлов, которые могут содержать разные количества свободной сернистой кислоты, и, наконец, с нейтральными сульфитами. Процесс сульфирования легче и быстрее протекает в кислой среде с большим избытком SO_2 .

Накопление основания в варочной жидкости снижает скорость сульфирования. Однако при высокой температуре (180°) процесс сульфирования протекает даже с сульфитом натрия, не содержащим избыточного SO_2 , и в результате получается сульфокислота, содержащая до 15% серы.

Накопление серы идет постепенно, что указывает на гетерогенный характер процесса. По достижении известной степени сульфирования лигносульфоная кислота и ее соли становятся растворимыми в воде. Минимальное содержание серы в лигносульфоновой кислоте, способной растворяться в воде, — 3%. Наибольшее содержание серы, которое бесспорно удалось получить при сульфировании, составляло 12,5%. Получение лигносульфовых кислот с более высоким содержанием серы (до 15%) требует уточнения.

С точки зрения техники высший предел сульфирования лигнина не представляет интереса. Низший же предел сульфирования, при котором получают растворимые лигносульфовые кислоты, имеет очень большое значение. Определение наименьшего количества серы, необходимого для растворения лигнина, дает возможность экономить серу при процессе сульфитной варки целлюлозы.

Расход серы должен быть минимальным при максимальном удалении лигнина из целлюлозы.

Сульфирование лигнина проводилось также путем нагревания древесины до 50° со смесью серной кислоты и уксусного ангидрида. Работы, проведенные в этом направлении [245, 246, 247], показали, что сульфирование можно произвести и при помощи серной кислоты и получить при этом лигносульфоновые кислоты.

К смеси, состоящей из 450 мл уксусного ангидрида, 150 мл уксусной кислоты, 100 мл хлороформа и 60 мл концентрированной серной кислоты, добавлялось 100 г древесной муки или муки, полученной из ржаной соломы. Смесь выдерживалась при 50° в течение 15 часов. Затем раствор вливали в ледяную воду. Путем экстракции значительным количеством хлороформа из этого водного раствора удалялись ацелированные углеводы, после чего из него выделялись вещества, содержащие серу. Бариевая соль продукта, полученного из еловой древесины, содержала 14% бария, 11,6% метоксидов и 5,3% серы. Сравнение продуктов, полученных сульфированием лигнина серной кислотой в присутствии уксусного ангидрида, с обычными лигносульфоновыми кислотами, полученными действием на древесину бисульфита, показало, что они практически одинаковы и что эти сульфокислоты не являются ароматическими сульфокислотами, а получились путем взаимодействия серной кислоты с боковыми цепями [246].

Сульфирование различных выделенных лигнинов действием серной кислоты и уксусного ангидрида показало, что выделенные лигнины сульфуются только частично.

Было изучено сульфирование технического гидролизного, солянокислотного, сернокислотного и медноаммиачного лигнинов. Сульфирование привело только к частичному растворению лигнина, основная же часть не поддавалась растворению в этих условиях, хотя и приобрела до 5,7% серы. Растворенная же часть медноаммиачного лигнина содержала 9,7% серы и 8,5% метоксидов.

Работы по сульфированию лигнина серной кислотой представляют определенный интерес для теории сульфирования.

Необходимо отметить, что до сих пор полностью не выяснено, почему в результате некоторых предварительных обработок лигнин древесины перестает растворяться в бисульфите кальция.

В одной из работ [165] указано, что нагревание древесины с водой (водный предгидролиз) до 120° делает невозможной дальнейшую сульфитную варку древесины. В другой работе отмечается, что если еловую щепу нагревать с водой до 130° в течение 6 часов, то обычная сульфитная варка чрезвычайно затрудняется [248]. Вода после такой обработки имеет кислую реакцию. Если древесину в течение 10—12 часов при комнатной температуре обрабатывать насыщенным раствором гидрата окиси кальция, то лигнин перестает растворяться в крепком растворе бисульфита кальция при сульфитной варке целлюлозы [249].

Оказывается, если древесину обрабатывать раствором, содержащим гидрат окиси кальция и сернистый газ, варка идет хорошо — лигнин растворяется. Если же сначала древесину обработать гидратом окиси кальция, а затем сернистой кислотой, то реакция не идет. Можно подумать, что при действии гидрата окиси кальция лигнин переходит в кальциевую соль, трудно реагирующую и трудно растворимую. Но и после предварительной обработки древесины 5%-ным едким натром в течение 12 часов при комнатной температуре сульфитная варка с раствором, содержащим 1% CaO и 4% SO₂, также задерживается, делигнификация проходит значительно хуже [164]. Если такую предвари-

тельно обработанную щелочью древесину затем обработать 1 %-ной серной кислотой, то активность ее по отношению к сульфитной варке становится еще меньше.

Интересно отметить, что нагревание древесины до 130° в атмосфере азота или же с толуолом при той же температуре не действует дезактивирующе на лигнин древесины. После такой термической обработки в индифферентной среде варка древесины с бисульфитом кальция протекает так же хорошо, как и без предварительного нагревания [248].

Таким образом, при нагревании с водой именно присутствие воды при высокой температуре, а не само нагревание до высокой температуры делает лигнин неактивным в варке с бисульфитом. Важную роль здесь, по-видимому, играют кислоты, выделяющиеся при нагревании древесины с водой. В случае предварительного нагревания с буферным раствором (фосфатно-лимоннокислый буфер), исключавшим появление высокой кислотности, древесина варилась с бисульфитом хорошо.

Установлено, что меньше всего при нагревании древесины с водой на последующую сульфитную варку влияет нагревание при pH 4,6. Нагревание с водой при большем или меньшем pH уменьшало способность древесины к варке с бисульфитом. Даже нагревание с 0,5 %-ным раствором сернистой кислоты при 105° в течение 3 часов приводит к тому, что древесина перестает делигнифицироваться обычной варочной кислотой в условиях сульфитной варки целлюлозы [251]. Таким образом, предварительное нагревание древесины с одним или двумя компонентами, составляющими варочную кислоту (вода, гидрат окиси кальция, сернистая кислота), приводит к ее дезактивации в отношении сульфитного процесса делигнификации.

Важно отметить, что при полном метилировании лигнина, даже диазометаном, лигнин перестает растворяться в бисульфите кальция. Реакция с диазометаном протекает в эфирном растворе и не требует обработки кислотами или щелочами [252]. Поэтому нет оснований считать, что здесь имеет место дезактивация лигнина под действием высокой температуры и кислой среды.

Причина дезактивации здесь какая-то иная.

В настоящее время еще нет общепринятых теорий, разъясняющих сущность дезактивации природных лигнинов под влиянием различных предварительных обработок, так как и сам механизм сульфитной варки во многом не ясен. Выяснение этого механизма помогло бы производителям выявить причины многих технологических неудач, связанных с незнанием некоторых тонкостей процесса, например, влияния различной предварительной обработки древесины на сульфитную варку с кислыми растворами бисульфита кальция.

Очень важной частью сульфитной варки целлюлозы является процесс растворения лигнина. Несколько выше отмечалось, что

достаточно в лигнин внедрить около 3% серы, чтобы лигносульфоновая кислота стала растворимой в воде, дальнейшее же увеличение содержания серы в лигносульфоновой кислоте не улучшает растворимость.

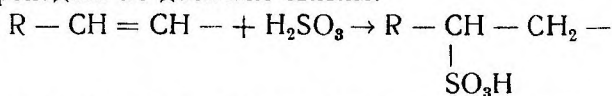
Однако иногда и при достаточном для растворения содержании серы в лигнине самый процесс растворения не происходит. По Хегглунду [253, 254, 255], процессу растворения предшествует образование твердой лигносульфоновой кислоты. Этот процесс идет быстро, а гидролиз, результатом которого является растворение твердой лигносульфоновой кислоты, идет медленно. Интересно отметить, что этот гидролиз, по мнению некоторых исследователей [256], происходит не только в результате дальнейшего действия варочной кислоты, но и при нагревании с разбавленной (0,3 %-ной) соляной кислотой. В ряде работ [257, 258, 259] было показано, что скорость гидролиза зависит от pH среды и что повышенная кислотность водной среды ускоряет процесс гидролиза и растворения твердой лигносульфоновой кислоты.

Изучение процесса делигнификации привело к выводу [260], что скорость сульфирования определяет скорость процесса делигнификации. Сульфогруппы, входящие в лигнин, делают лигносульфоновую кислоту лиофильной, способной растворяться в воде. Возможно, что при сульфировании происходит деполимеризация лигнина, которая тоже способствует его растворению.

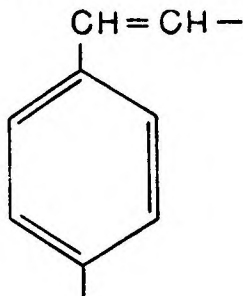
При изучении механизма реакции сульфирования прежде всего необходимо выяснить, какие функциональные группы лигнина могут реагировать с сернистой кислотой и ее производными и что с этими группами происходит во время реакции сульфирования.

Ответ на первый вопрос можно дать, исходя из имеющихся в органической химии данных.

Реакция с сернистой кислотой и различными сульфитами может проходить по двойным связям:



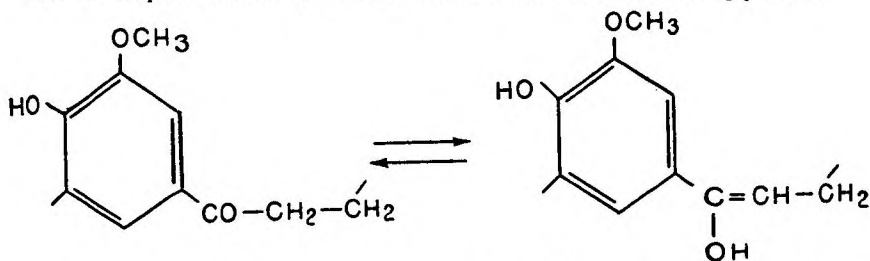
Установлено, что в случае системы ароматического ядра с боковой цепью, имеющей двойную связь



присоединение сульфогруппы к ароматическому ядру происходит в α -положении.

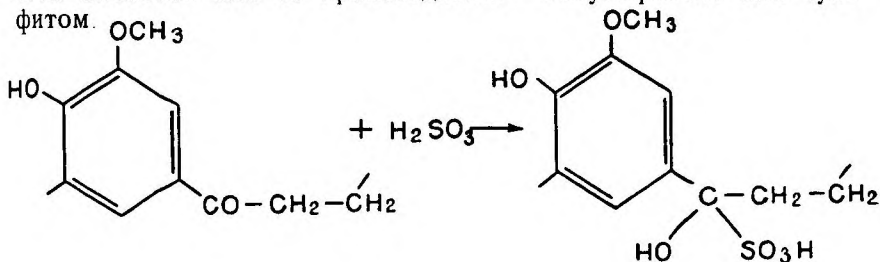
По вопросу о существовании двойных связей в боковой цепочке, соединяющей ароматические ядра лигнина, среди химиков существуют разногласия. Одни исследователи утверждают, что в лигнине существуют двойные связи [262], и на этом основании строят теорию взаимодействия лигнина с сернистой кислотой. Другие исследователи располагают экспериментальными данными, отрицающими наличие этиленовых двойных связей в лигнине [263]. Эти ученые отрицают возможность взаимодействия лигнина с сернистой кислотой и ее производными по месту двойных связей.

Возможно, что более правильным является предположение существования двойных связей кето-энольного характера. С точки зрения кето-энольной таутомерии можно говорить о наличии в лигнине «скрытых» двойных связей, которые в определенных условиях могут проявляться и давать реакции, характерные для обычных двойных связей. С другой стороны, в определенных условиях эти двойные связи незаметны, и обычными методами определения двойных связей их нельзя обнаружить.



Согласно теории кето-энольной таутомерии, вещество, имеющее такие связи, может полностью реагировать как кетон или как энol, т. е. двойные связи могут проявиться полностью. Таким образом, при рассмотрении реакций лигнина с сернистой кислотой не следует пренебрегать наличием двойных связей, хотя они и не проявляются отчетливо.

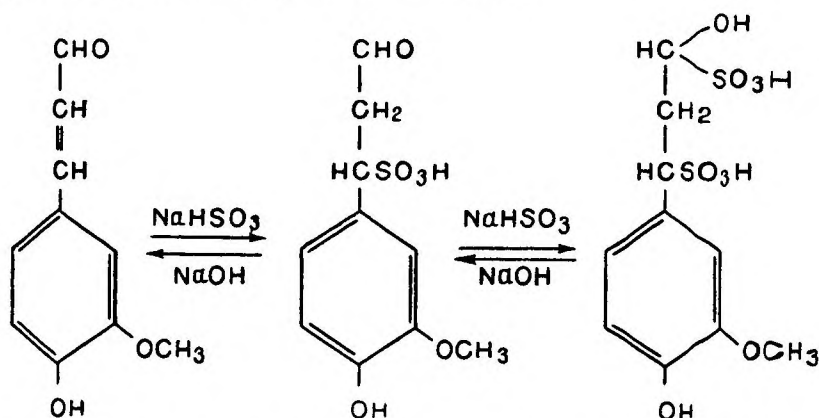
Возможной реакцией между лигнином и сернистой кислотой является и реакция кетонной (или альдегидной) группы с сернистой кислотой или ее производными — бисульфитом или сульфитом.



Эта реакция приводит к образованию лигносульфоновых кислот, содержащих легкоотщепляемый SO_2 . Кетонная группа, находящаяся в равновесии с энольной, легче проявляется в кислой среде и с большим трудом проявляется в щелочной среде. Поэтому для получения прочно связанной с лигнином сернистой кислоты должен происходить процесс в присутствии большого количества основания. Уменьшение количества основания приводит к увеличению содержания легкоотщепляемой сернистой кислоты.

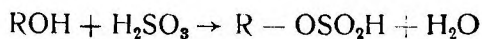
В последнее время все большее значение в реакции сульфирования придается карбонильным группам. Проведенные недавно опыты [313] показали, что содержание карбонильных групп в лигнине значительно больше, чем до сих пор предполагалось. По-видимому, они должны играть важную роль в процессе сульфирования. Оказалось, что нативный лигнин Браунса и лигнин Бьеркмана после восстановления карбонильных групп боргидридом натрия при сульфитной варке почти не растворяются. Аналогичное явление происходит и в случае древесной муки.

Часть сернистой кислоты в лигносульфоновых кислотах связана особенно непрочно и отщепляется разбавленной щелочью даже при комнатной температуре. Предполагают [314], что это сульфогруппы, образовавшиеся за счет присоединения бисульфита к группе кониферилового альдегида.



Очень важным является вопрос о возможности вступления сульфогруппы в ароматическое ядро лигнина, как это происходит при сульфировании некоторых многоатомных фенолов под действием серной кислоты. Однако, как это будет показано ниже, в бензольное ядро лигнина сульфогруппы не вступают.

Казалось бы, возможно взаимодействие сернистой кислоты с гидроксильными спиртовыми группами, первичными, вторичными или третичными и образование сложных эфиров, по реакции:



Но если бы такая реакция имела место, то в результате сульфирования лигнина при сульфитной варке наблюдалось бы резкое сокращение числа гидроксильных групп, которые можно обнаружить в лигнинах методом ацетилирования с последующим определением ацетильных групп или же путем метилирования с последующим определением метоксильных групп.

Введение ацетильных групп для изучения количества гидроксильных групп в получающемся сульфированном лигнине производилось неоднократно [265, 266, 171, 255]. В результате тщательных исследований было установлено, что число гидроксильных групп в лигносульфоновых кислотах то же самое, что и у исходного лигнина, т. е. гидроксильные группы, по-видимому, не принимают участия в образовании лигносульфоновых кислот. Метилирование показало, что лигносульфоновые кислоты метилируются так же хорошо, как и исходный лигнин. Были получены продукты метилирования лигносульфоновых кислот диазометаном с содержанием метоксильных групп 19,4% [268] и 21,9% [126]. При метилировании лигносульфоновой кислоты диметилсульфатом получается продукт, содержащий 27,7% метоксильных групп [270]. Согласно данным исследований метилирования лигносульфоновой кислоты диметилсульфатом, были получены метилированные лигносульфоновые кислоты, содержавшие от 28 до 29,2% метоксильных групп [126], тогда как полностью метилированный лигнин теоретически должен содержать 29,4% метоксильных групп. Все эти данные говорят за то, что при сульфировании бисульфитами и сернистой кислотой число гидроксильных групп не уменьшается.

Отсюда можно сделать вывод, что или гидроксильные группы не участвуют в реакции образования сульфокислот, или, если они участвуют, то в результате сульфирования появляется новая гидроксильная группа, компенсирующая потерю гидроксильной группы, вступающего в реакцию с сернистой кислотой.

Механизм реакции химического взаимодействия лигнина с сернистой кислотой, а также с сульфитами и бисульфитами являлся предметом многочисленных исследований. Воззрения на процесс сульфирования изменялись с накоплением знаний в области строения лигнина. Очень часто формулы строения лигнина создавались для объяснения процесса сульфирования лигнина и образования лигносульфоновых кислот.

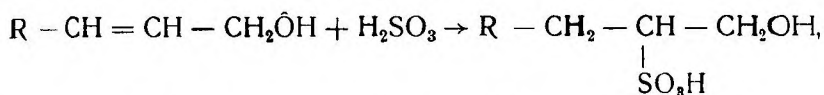
Попытаемся представить теории процесса сульфирования в историческом аспекте. Поскольку строение лигнина до сих пор еще окончательно не установлено, механизм процесса сульфирования тоже полностью не выяснен. Задачей химиков является создание такой теории сульфирования лигнина, которая всемерно объясняла бы этот технически важный процесс и давала бы возможность совершенствовать процесс сульфитной варки целлюлозы.

Первые изобретатели и исследователи процесса сульфирования мало что могли сказать о механизме этой реакции, так как

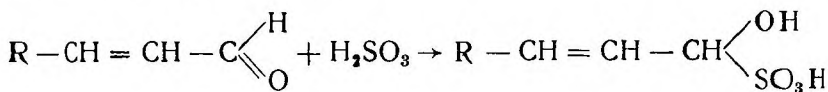
знания в области строения лигнина были тогда очень несовершенны. Через 26 лет после того как был открыт процесс делигнификации древесины бисульфитом кальция, было обнаружено, что при соединении лигнина с бисульфитом образуется органическое соединение серы, названное лигносульфоновой кислотой [232].

Большая заслуга в разработке теории сульфитной варки принадлежит шведскому исследователю Класону, который еще в 1897 г. установил, что сера в сульфитном щелоке, в том числе и в лигносульфоновых кислотах, соединена двумя способами [272]. Следует упомянуть, что Л. П. Жеребов [284] писал об этом же еще в 1894 году. Одна часть серы соединена с лигнином прочно и не отщепляется при нагревании с кислотами, а другая часть при нагревании с разбавленными кислотами отщепляется в виде SO_2 газообразного или остающегося в растворе.

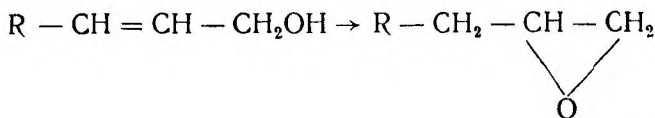
Класон считал, что трудноотщепляемая сернистая кислота присоединяется к двойным связям лигнина по схеме:



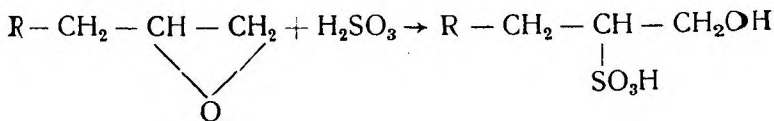
а легко отщепляемая сернистая кислота — к карбонильной группе альдегидного или кетонного характера. Поэтому он выдвинул предположение о возможности существования в лигнине акролеиновой группировки:



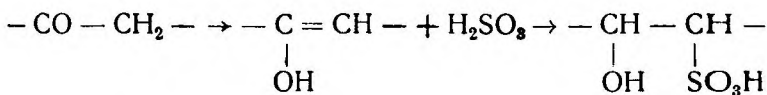
Класоном же была высказана идея о возможности существования в лигнине группы типа окиси этилена, которая, по его мнению, могла бы образоваться из группы акрилового спирта в результате изомеризации:



Эта связь типа окиси этилена может реагировать с сернистой кислотой по схеме:

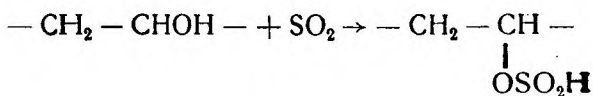


Нужно сказать, что эти идеи оказались довольно плодотворными и многократно обсуждались различными другими исследователями. Так, например, о наличии в лигнине непрочного кольца окиси этилена писал Хегглунд [273]. Он же высказывал и предположение о возможности энолизации карбонильной группы лигнина, в результате чего может получиться двойная связь, а сернистая кислота, присоединяясь к ней, дает лигносульфовую кислоту

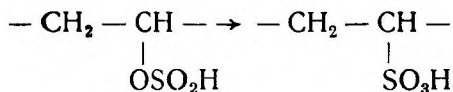


Однако против существования в лигнине группы окиси этилена, имеются серьезные возражения [268]. В самом деле, если бы такая группа существовала, то при сульфировании появлялась бы новая гидроксильная группа, которую можно было бы легко обнаружить при ацетилировании или метилировании. Чем больше сульфогрупп внедрялось бы в лигнин, тем больше было бы новых гидроксильных групп. Опыты же показывают, что содержание гидроксильных групп одинаково как в исходном лигнине, так и в лигносульфовой кислоте, поэтому гипотеза о наличии в лигнине связи типа окиси этилена не может быть признана правильной.

Вопрос о возможности образования лигносульфовой кислоты за счет реакции между сернистой кислотой и гидроксильной группой в боковой цепи также обсуждался неоднократно, причем было сделано предположение [263], что образование лигносульфовых кислот может происходить путем этерификации по следующей схеме:



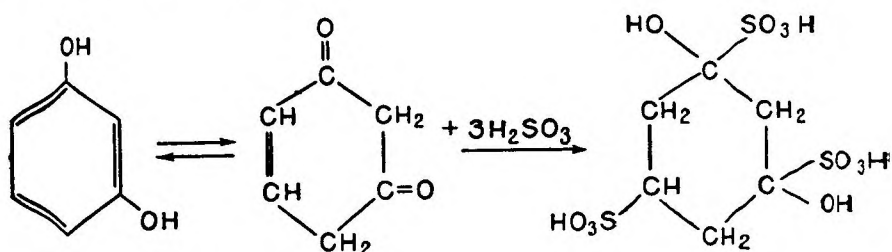
Затем этот эфир сернистой кислоты может изомеризоваться



По этой гипотезе обязательно требуется уменьшение числа гидроксильных групп при сульфировании, причем на каждую внедрившуюся в лигнин эфирную группу должна исчезать одна гидроксильная группа. Однако этого не происходит, поэтому данная гипотеза не может быть признана правильной.

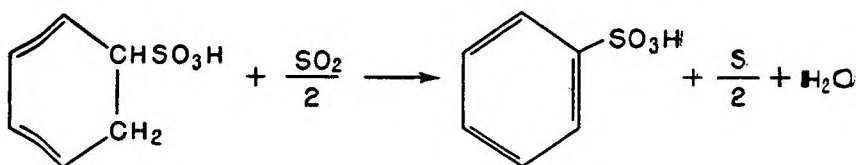
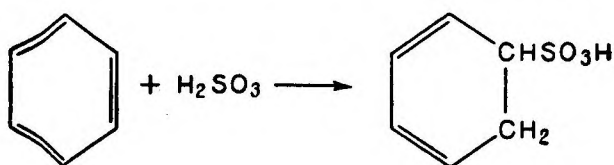
Некоторые исследователи высказывали предположение, что сульфирование происходит в бензольном кольце.

Так, например, Фукс считал, что реакция сульфирования лигнина подобна взаимодействию резорцина с сернистым газом по схеме Бухера [275].



По этой схеме ароматическое вещество становится гидроароматическим. По гипотезе Фукса лигносульфоновые кислоты, особенно высоких степеней сульфирования, должны стать гидроароматическими веществами и потерять свой ароматический характер. Однако лигносульфоновые кислоты при любой степени сульфирования остаются ароматическими веществами, поэтому теория Фукса не могла быть признана правильной. Кроме того, было установлено, что в лигнине не содержится двух фенольных гидроксильных в бензольном ядре, находящихся в мета-положении.

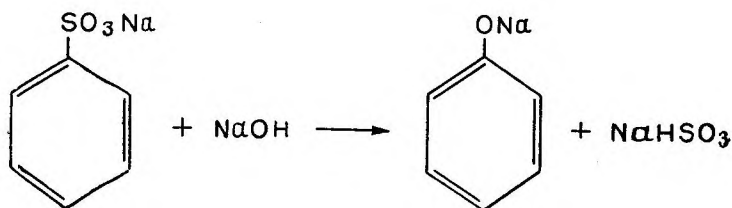
Второй гипотезой, которая также предполагает взаимодействие сернистой кислоты с ароматическими ядрами лигнина, но с сохранением его ароматической структуры, была гипотеза Фрейденберга [276], основанная на том, что фенолы образуют с сернистой кислотой сульфокислоты по схеме



Автор считал, что в первой стадии идет присоединение сернистой кислоты к двойной связи бензольного ядра. Следующей стадией является окисление получившегося гидроароматического

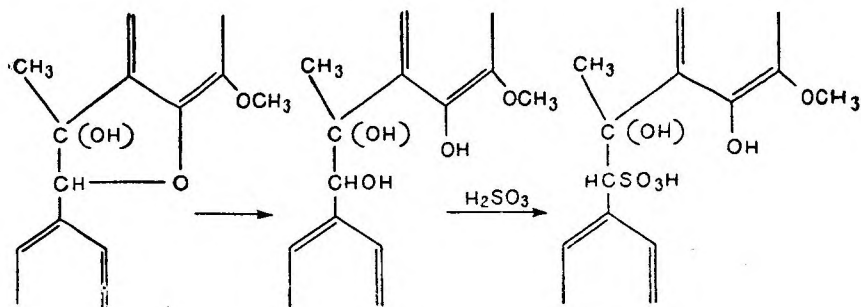
ядра за счет восстановления сернистого газа с образованием сульфокислоты и элементарной серы. По этой схеме на каждую внедряющуюся сульфогруппу должна выделяться половина молекулы элементарной серы. Такого значительного выделения элементарной серы в процессе сульфирования лигнина не наблюдается.

Кроме того, что не менее важно, сульфогруппа, стоящая в ядре, при щелочном плавлении должна превращаться в гидроксил:

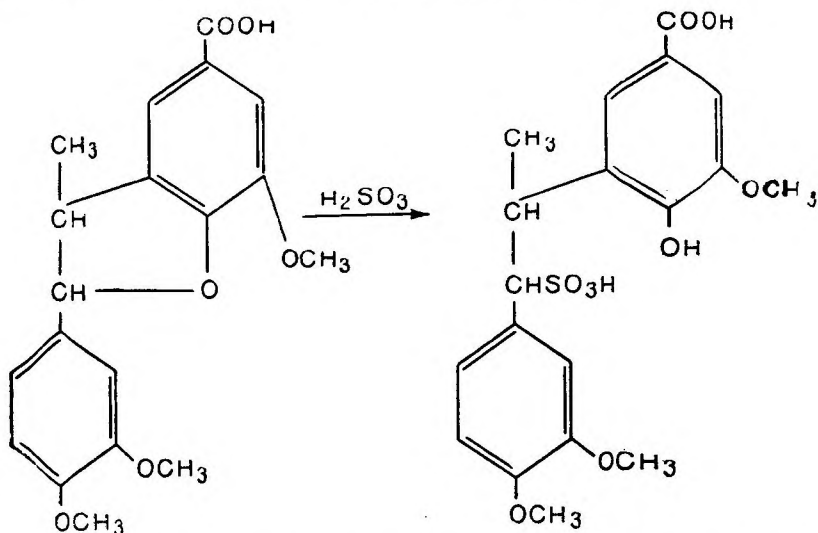


Поэтому при щелочном плавлении лигносульфоновых кислот должны были бы, в случае сульфирования в ароматическом ядре, получаться многоатомные фенолы с большим числом гидроксильных групп, чем при щелочном плавлении несulfированных лигнинов. Однако как из лигносульфоновой кислоты, так и из любого другого лигнина для лигнинов хвойных пород получаются двухатомные фенолы — пирокатехин и протокатеховая кислота; других же фенолов, трех- или четырехатомных, из лигнинов хвойных пород не получается, поэтому и с этой точки зрения подобный механизм образования лигносульфоновых кислот не может быть признан удовлетворительным.

Сравнительно недавно для объяснения механизма сульфирования была предложена теория разрушения бензофурановых или бензопирановых колец, в соответствии с формулой строения лигнина, выдвинутой Фрейденбергом. Процесс сульфирования, согласно этой теории, может быть изображен следующей схемой:



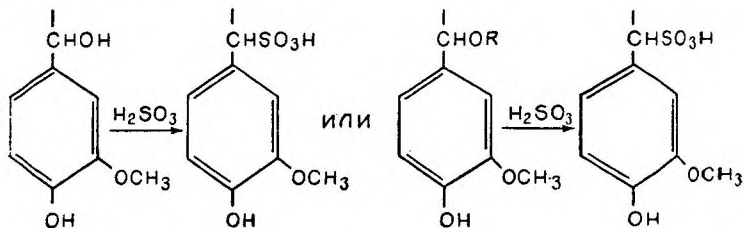
При исследовании сульфирования модельного соединения — так называемой кислоты Эрдмана было найдено, что процесс сульфирования протекает следующим образом:



Результаты сульфирования кислоты Эрдмана считались подтверждением высказанной Фрейденбергом точки зрения на процесс сульфирования лигнина. Однако здесь, как и в других случаях, следует заметить, что появление новой гидроксильной (фенольной) группы, которое предусматривается указанной выше схемой, не согласуется с экспериментальными данными [303].

Многочисленные опыты по сульфированию модельных веществ, проведенные разными авторами [277, 278, 279, 280, 281], помогли выяснить характер реакции присоединения сернистой кислоты к структурам различного типа и дали возможность предложить теорию сульфирования лигнина, которая в настоящее время наиболее полно объясняет поведение лигнина во время сульфитной варки.

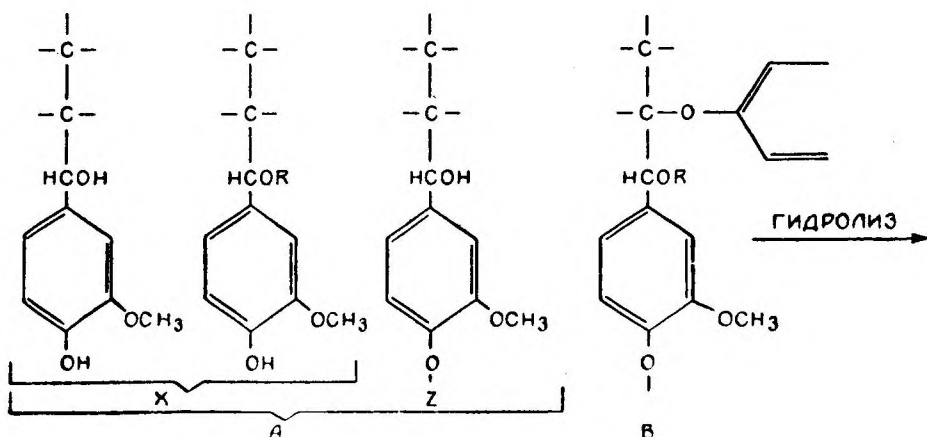
Основой этих опытов явилось высказанное Холмбергом предположение о том, что сульфированию подвергается свободная или алкилированная группа арилкарбинольного характера, содержащаяся в лигнине [294].

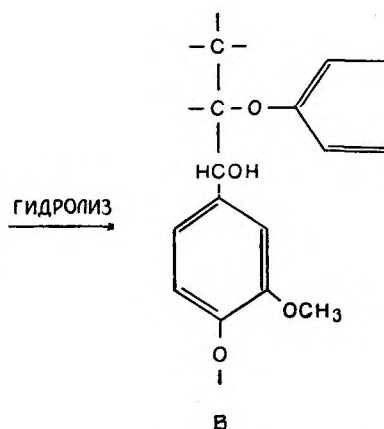


В результате исследований сульфитной варки древесной муки было установлено [243], что при pH 5—6 (т. е. почти в нейтральной среде) в лигнин входит сера в количестве 0,3 атома на одну фенилпропановую единицу. Эта лигносульфоная кислота низкой степени сульфирования может сульфироваться дальше только в кислой среде (pH около 2) и давать продукт, содержащий около 0,6 атома серы на одну фенилпропановую единицу. Поведение лигнина при сульфитной варке, характерной чертой которого являются четко различимые стадии реакции сульфирования, объясняют наличием в лигнине различных сульфлирующихся групп. Эрдтман [299, 300] подразделил сульфлирующиеся группы лигнина на две категории. Первая группа *A* реагирует как с кислыми, так и нейтральными растворами сульфита, а вторая *B* может реагировать только с кислыми сульфитными растворами.

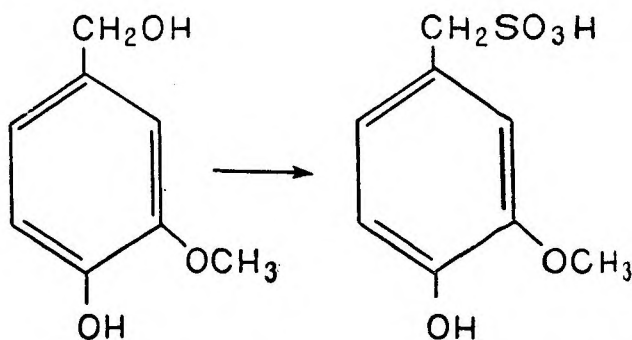
Позднее Линдгрэн [301, 302] показал, что группа *A* также неоднородна, так как в нейтральной среде реакция идет сначала быстро (до введения 0,15—0,20 атома серы на фенилпропановую единицу), а затем медленнее. Линдгрэн [302] и Микава [315] подразделили группу *A* на группы *X* (быстро реагирующие) и *Z* (медленно реагирующие). Группы *B*, сульфлируясь в кислом растворе, превращаются при этом в группы *B'* [300]. Группы *B'* похожи на группы *Z*, но отличаются от них несколько меньшей реакционной способностью, вероятно, из-за стерических препятствий. Предполагают, что группа *X* является группировкой типа *n*-оксибензилового спирта, а группа *Z* — алкиловым эфиром *n*-оксибензилового спирта.

Структуру сульфлирующихся групп в настоящее время представляют следующим образом:

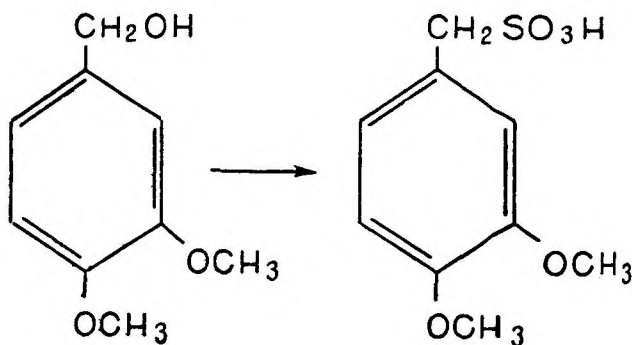




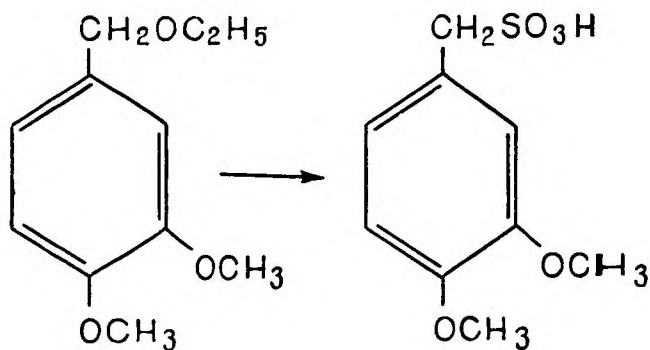
В качестве модели группы X Линдгрэн [301] использовал, например, ванилиновый спирт, который быстро сульфировался в нейтральном растворе



Вератровый спирт сульфировался значительно медленнее и этим напоминал группу Z

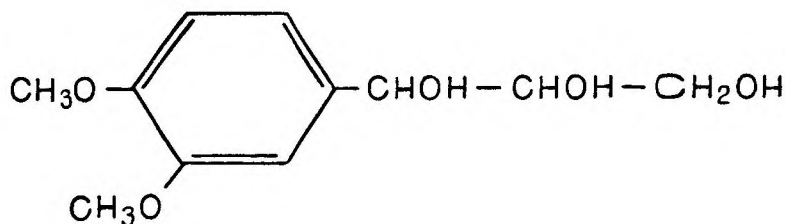


Если же этерифицировался и бензильный спиртовый гидроксил, например в случае этилового эфира вератрового спирта, сульфирование возможно было осуществить лишь в кислом растворе.



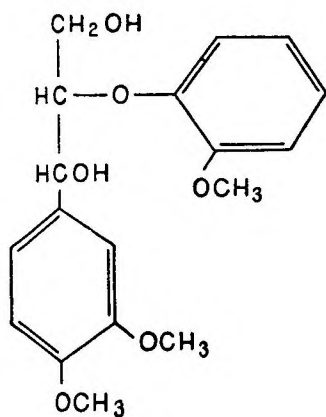
Наличие в лигнине групп п-оксибензильового спирта было доказано при помощи индофеноловой реакции [316] и превращения в хинонметиды [320] (см. главу 4).

Адлер [318] в качестве модели группы Z использовал вератрилглицерин,

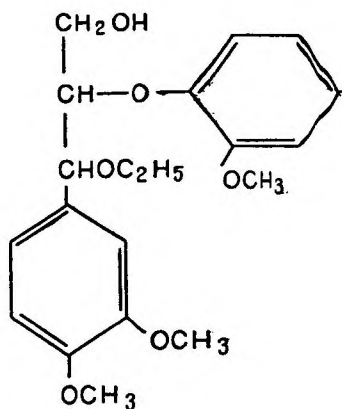


а в качестве модели группы B' — β -гваяциловый эфир α -вератрилглицерина (I) [319].

Скорость сульфирования последнего при нагревании с сульфитным варочным раствором (с Na-основанием и 5% свободного SO_2) при pH 1,5 и температуре 135° была такого же порядка, как и у групп B' лигнина. Этиловый же эфир этого соединения (II) не сульфировался при pH выше 4, т. е. вел себя подобно группе B.



I



II

Предположение Холмберга о том, что в реакции сульфирования участвует бензильный гидроксил, было подтверждено благодаря многочисленным опытам с модельными соединениями и нахождению в лигнине группы п-оксибензильового спирта. Его теория в настоящее время стала общепризнанной теорией. Однако следует подчеркнуть, что одна эта теория не может полностью объяснить все экспериментальные данные, поэтому ее следует расширять и уточнять.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schrader H., Ges. Abh. Kenntnis Kohle, 6, 27 (1923).
2. Fischer F., Schrader H., Ges. Abh. Kenntnis Kohle, 5, 332 (1920).
3. Fischer F., Schrader H., Treibs W., Ges. Abh. Kenntnis Kohle, 5, 221, (1922).
4. Fischer F., Schrader H., Friedrich A., Ges. Abh. Kenntnis Kohle, 6, 1 (1923).
5. Никитин В. М., Красовская О. Н., Бум. пром. № 11, (1952).
6. Никитин В. М., Бум. пром. № 10, (1954).
7. Никитин В. М., Гидролизн. пром. СССР, № 3, (1954).
8. Никитин В. М., Оболенская А. В., Бум. пром. № 7, (1954).
9. Richtzenhain H., Ber. 75, 269 (1942).
10. Gunningham M., Doree C., J. Chem. Soc. 101, 497 (1912).
11. Doree C., Cunningham M., J. Chem. Soc. 103, 677 (1913).
12. Doree C., Hall L., J. Chem. Soc. Ind. 43, 257 (1924).
13. König F., Cellulosechem., 2, 93, (1921).
14. Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. 59, 598 (1937).
15. Hibbert H. и др., J. Am. Chem. Soc. 61, 2698 (1939).
16. Wedekind E., Garre G., Kolloid. Z. 44, 205 (1928).
17. Urban H., Cellulosechem. 7, 73 (1926).
18. Freudenberg K., Plankenhorn E., Ber. 75, 857 (1942).
19. Hägglund E., Papier Fabr. 17, 301 (1919).
20. Powell N., Whittaker H., J. Chem. Soc. 127, 132 (1925).
21. Kürschner K., Chemie Dreva. Praha, 1952.
- 21a. Кюршнер К., ЖПХ 28, 957, (1955).

22. Grafe V., Monatsh. 25, 987 (1904).
23. Шорыгин П. П., Смольянинова, ЖОХ, 4, 1429, (1934).
24. Freudenberg K., Z. ang. Chem. 52, 362 (1939).
25. Freudenberg K., Lautsch W., Naturwissenschaft. 27, 227 (1939).
26. Lautsch W., Cellulosechem. 19, 69 (1941).
27. Lautsch W., Plankenhorn E., Klink F., Z. ang. Chem. 53, 450 (1940).
28. Рафанова Р., Труды НИИ Конд. пром. Вып. 61, 1, (1937).
29. Lautsch W., Piazzolo G., Ber. 73, 317 (1940).
30. Bailey A., Brooks H., J. Am. Chem. Soc. 68, 445, (1946).
31. Крейцберг З. Н., Окисление лигнина. Диссертация, Рига, (1953).
32. Payen A., Compt. rend. 29, 493 (1849).
33. Красовская О. Н., Никитин В. М., Бум. пром. № 1, (1955).
34. Schaarschmidt A., Nowak P., Cellulosechem. 13, 143 (1932).
35. Baly E., Chorley J., Ber. 28, 922 (1895).
36. Routala O., Sevón J., Cellulosechem. 7, 113 (1926).
37. Fischer F., Schrader H., Brennstoff Chemie, 2, 217. (1921).
38. Соснин А. Е., Диссертация, Ленинград, (1955).
39. Nachihama J., Onishi M., J. Soc. Chem. Ind. Japan. 39, 754 (1936).
40. Nachihama J. и др., J. Soc. Chem. Ind. Japan. 28, 1941 (1935).
41. König F., Cellulosechem. 2, 93, (1921).
42. Freudenberg K., Dürr W., Ber. 63, 2713 (1930).
43. Schaarschmidt A., Nowak R., Zetshe W., Z. ang. Chem. 42, 618 (1929).
44. Hibbert H., Marion L., Can J., Research., 3, 130 (1930).
45. Payen A., Compt. rend. 9, 149, (1839).
46. Fremy E., Terreil A., Bull. soc. chim. France. 9, 436 (1868).
47. Cross F., Bevan E., J. Chem. Soc. 38, 666 (1880).
48. Müller H., Die Pflanzenfaser, 27, (1877).
49. Cross F., Bevan E., Researches on Cellulose. V. 2, 37 (1903).
50. Heuser E., Sieber R., Z. angew. Chem. 26, 801 (1913).
51. Waentig P., Gierisch W., Z. phys. Chem. 103, 87, (1918).
52. Waentig P., Gierisch W., Z. angew. Chem. 32, 173 (1919).
53. Jansen G., Bain J., Can. Research. 15 B, 279 (1937).
54. Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research, 13 B, 28 (1935).
55. Häglung E., Arkiv Chem. Mineral. Geolog. 7, N 8, 18 (1918).
56. Rassow B., Zickmann P., J. prakt. Chem. 2, 123, 214 (1929).
57. Harris E., и др., J. Chem. Soc. 56, 889 (1934).
58. Powell W., Whittaker H., J. Chem. Soc. 125, 357 (1924).
59. Cross F., Bevan E., Researches on Cellulose. V. 3 (1912).
60. Hilpert S., Biochem. Z. 166, 89 (1925).
61. Шорыгина Н. Н., Колотова Л. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 3, 562, (1953).
62. Richtzenhain H., Ber. 83, 488 (1950).
63. Friedrich A., Diwald J., Monatsh. 46, 31, (1925).
64. Freudenberg K., Belz W., Niemann C., Ber. 62, 1554, (1929).
65. Бобров П. А., Колотова Л. И., ДАН СССР, 24, 44 (1939).
66. Suida H., Prey J., Ber. 74, 1916 (1941).
67. Berström H., Cederquist K., Produkter ur trä, VI (1930).
68. Молдавский Б. Л., Вайнштейн С. М., Хим. Тв. Топл. 6, 656, (1935).
69. Шорыгина Н. Н., Чуксанова А. А., ДАН СССР, 86, 1135 (1952).
70. Lautsch W., Piazzolo G., Ber. 76, 486 (1943).
71. Harris E., Saeman J., Sherrard E., Ind. Eng. Chem. 32, 440, (1940).
72. Pepper J., Hibbert H., J. Am. Chem., Soc. 70, 67 (1948).
73. Saeman J., Harris E., J. Am. Chem., Soc. 68, 2707 (1946).
74. Ritchie P., Purves C., Pulp Paper Mag. Can. 48, N 12, 74 (1947).
75. Nachihama J. и сор., J. Chem. Soc. Japan. 43, 127 (1940).
76. Adkins H., Frank K., Bloom E., J. Am. Chem. Soc. 63, 549 (1941).

77. Bower J., Cooke L., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **65**, 1192 (1943).
78. Harris E., Adkins H., Paper Trade J. **107**, N 38, (1938).
79. Harris E., D'Janni J., Adkins H., J. Am. Chem. Soc. **60**, 1467 (1938).
80. Никитин В. М., Химия древесины и целлюлозы, Гослесбумиздат (1951).
81. Wilstätter R., Kallb. L., Ber. **55**, 2637 (1922).
82. Lautsch W., Brennstoff Chemie **23**, 265 (1941).
83. Godard H., Mc Carthy J., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **63**, 3061 (1941).
84. Brauns F., The Chemistry of Lignin, New York, 1952.
85. Freudenberg K., Belz W., Niemann C., Ber. **62**, 1554 (1929).
86. Sarkar P., Science and Culture. **2**, 486 (1937).
87. Heuser E., Schmitt R., Gunkel L., Cellulosechemie, **2**, 81 (1921).
88. Moore R., Wright G., Hibbert H., Can. J. Research. **15 B**, 532 (1937).
89. Hägglund E., Rosenquist T., Biochem. Z. **179**, 376 (1936).
90. Schwalbe C., Becker E., Z. angew. Chem. **33**, 14, (1920).
91. Freudenberg K., Harder M., Ber. **60**, 581 (1927).
92. Freudenberg K., Harder M., Market L., Ber. **61**, 1760 (1928).
93. Phillips M., Goss M., J. Am. Chem. Soc. **54**, 3374, (1932).
94. Wise L., Wood Chemistry, New York (1944).
95. Hunter M., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **61**, 2196 (1939).
96. Freudenberg K., Plankenhorn E., Ber. **80**, 149 (1947).
97. Heuser E., Ackermann W., Cellulosechemie **5**, 13, (1924).
98. Fuchs W., Horn O., Ber. **62**, 2647 (1929).
99. Комаров Ф. П., Филимонова, ЖПХ **9**, 1096, (1936).
100. Pringsheim H., Magnus H., Z. physical Chem. **105**, 179 (1919).
101. Marshall H., Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research **13 B**, 103 (1935).
102. Lief M., Wright G., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **61**, 1477 (1939).
103. Friese H., Ber., **62**, 2538 (1929).
104. Friese H., Ber. **63**, 1902 (1930).
105. Friese H., Glassner H., Ber. **70**, 1473 (1937).
106. Lieser T., Schwind W., Ann **532**, 104 (1937).
107. Hibbert H., Stieves W., J. Am. Chem. Soc. **59**, 1768 (1937).
108. Suida H., Titsch H., Monatsh. **53/54**, 687 (1929).
109. Urban H., Cellulosechem. **7**, 73 (1926).
110. Sarkar P., J. Indian Chem. Soc. **12**, 542 (1935).
111. Holmberg B., Wintzell T., Ber. **54**, 2417 (1921).
112. Phillips M., Goss M., J. Am. Chem. Soc. **56**, 2707 (1934).
113. Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research. **13 B**, 28 (1938).
114. Compton J., Hibbert H., Can. J. Research, **14 B**, 115 (1936).
115. Hägglund E., Carlsson G., Biochem. Z. **257**, 467 (1933).
116. Brauns F., J., Am. Chem. Soc. **61**, 2120 (1939).
117. Brauns F., Paper Trade J. **111**, N 14, 33 (1940).
118. Schwarz H., Mc Carthy, Hibbert H., Paper Trade J. N 18, 30 (1940).
119. Hibbert H., Marion L., Can. J. Research. **2**, 364 (1930).
120. Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research, **13 B**, 78 (1935).
121. Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research, **13 B**, 28 (1935).
122. Brauns F., Buchanan M., J. Am. Chem. Soc. **67**, 645 (1945).
123. Buckland J., Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research **13 B**, 29 (1935).
124. Wacek A., Däubner-Rettenbacher H., Monatsh. **81**, 266 (1951).
125. Ungar E., Beiträge zur Kenntnis der verholzten Faser. Dissertation. Zürich (1914).
126. Hägglung E., Holzchemie, Leipzig (1939).
127. Freudenberg K., Sohns F., Janson A., Ann. **518**, 62, 1935).
128. Brauns F., Virak J., Paper Trade J. **125**, N 12, 55 (1947).
129. Gierer J., Svensk Papperstidn **61**, N 181 B, 58 (1958).
130. Hägglung E., Jonson T., Trygg L., Cellulosechem. **11**, 30 (1930).
131. Hibbert H. и др., Paper Trade J. N 24, 11 (1941).

132. Фукс, Химия лигнина, ОНТИ, (1936).
133. Brauns F., Paper Trade J. **108**, N 1, 42 (1939).
134. Hilmer A., Cellulosechem. **6**, 169 (1925).
135. Fuchs W., J. Am. Chem. Soc. **58**, 673 (1936).
136. Fuchs W., Paper Trade J. **102**, N 13, 33 (1933).
137. Schrauth W., Quasebarth K., Ber. **57**, 854 (1924).
138. Storch K., Cellulosechem. **17**, 49 (1936).
139. Dance D., Sarkanen K., Tappi **43**, 87 (1960).
140. Brickman L., Haukins W., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **62**, 2169 (1940).
141. Brickman L., Pyle J., Mc Carthy J., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **61**, 686 (1939).
142. Hibbert H. и сотр., J. Am. Chem. Soc. **62**, 2803 (1940).
143. Hibbert H. и сотр., J. Am. Chem. Soc. **65**, 1176 (1943).
144. Peniston Q., Mc Carthy J., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **61**, 130 (1939).
145. Hewson W., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **65**, 1173 (1943).
146. Hägglund E., Urban H., Cellulosechem. **8**, 69, (1927).
147. Holmberg B., Papir-J. **23**, 81 (1935).
148. Holmberg B., Svensk Papperstidn. **39**, 113 (1936).
149. Holmberg B., Svensk Papperstidn. **50**, N 11B, 111 (1947).
150. Brauns F., Buchanan M., Paper Trade J. **122**, N 21, 49 (1946).
151. Holmberg B., Ing. Vetenskaps. Akad. Handl. N 103 (1930).
152. Ahlm C., Brauns F., J. Am. Chem. Soc. **61**, 277 (1939).
153. Holmberg B., Österr. Chem. Ztg. **43**, 152 (1940).
154. Holmberg B., Ber. **69**, 115 (1936).
155. Holmberg B., Arkiv Kemi, Mineral, Geol. **21**, N 10 (1945).
156. Brauns F., Paper Trade J. **108**, N 1, 42 (1939).
157. Berg G., Holmberg B., Svensk Kem. Tid. **47**, 257 (1935).
158. Holmberg B., Gralen N., Ing. Vetenskaps Akad. Handl. N 162 (1942).
159. Шорыгина Н. Н., Колотова А. И., ЖОХ **27**, 1641, 1712 (1957).
160. Polcin J., Chem. Zvesti **10**, 450 (1956), 12, 60, 108 (1958).
161. Tomlinson G., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. **58**, 348 (1936).
162. Phillips M., J. Am. Chem. Soc. **49**, 2037 (1927).
163. König J., Sutthoff, Landw. Vers. Sta. **70**, 343 (1909).
164. Freudenberger K., Zocher H., Dürr W., Ber. **62**, 1814 (1929).
165. Розенберг Н. М., Бум. Пром. № 1, 15 (1953).
166. Ishikawa H., J. Japan Forest. Soc. **35**, 121 (1953).
167. Никитин Н. И., Химия древесины. АН СССР (1951).
168. Кюршнер К., Гостомский Ю., ЖПХ, **29**, 1529 (1956).
169. Kratzl K., Bleckmann, Monatsh. **76**, 185 (1947).
170. Kratzl K., Bleckmann, Osterberger, Monatsh. **80**, 271 (1949).
171. Hägglund E., Chemistry of Wood. New York, (1951).
172. Никитин В. М., Аким Г. Л., Труды ЛТА № 75, 145, (1956); № 80, часть II, 77, (1958).
173. Freudenberger K., Dietrich, Ann. **563**, 146 (1949).
174. Spencer E. Y., Wright C. F., Am. Chem., Soc. **63**, 2017 (1941).
175. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, Москва — Ленинград, стр. 584, (1953).
176. Gieger J., XIV Kongress für Reine und Angewandte Chemie, Zürich, 1955, Vortrages referate, 231.
177. Никитин В. М., Аким Г. Л., Щеголев В. П., Труды ЛТА, № 85, 3, (1960).
178. Никитин В. М., Оболенская А. В., Труды ЛТА, № 80, часть II, 65 (1958).
179. Никитин В. М., Соснин А. Е., Труды ЛТА, № 75, 67, (1956).
180. Никитин Н. И., Чочиева М. М., Бум. пром. № 5, (1954).
181. Ishikawa H., Ide Ch., J. Japan wood Research Soc. **1**, 11 (1955).
182. Gralen N., J. Colloid. Sci. **1**, 453 (1946).
183. Klason P., Tek. Tid. Avd. Kemi. **23**, 33 (1893).

184. Häggglund E., Cellulosechem., 5, 81 (1924).
185. Häggglund E., Arkiv Kemi Mineral. Geol., 7, N 8, 1 (1918).
186. Ishikawa H., Ide Ch. J. Japan Forest Soc., 36, 377 (1954); 37, 67, 288 (1955); 38, 20 (1956).
187. Камалдина и др., Гидролизн. и лесохим. пром. № 2, (1955).
188. Kraatzl K., Monatsh. 78, 173 (1948).
189. Alvfeldt O., Häggglund E., Svensk Papperstidn. 40, 236 (1937).
190. Adler E., Gierer J., Acta Chem. Scand. 9, 84 (1955).
191. Howard G., пат. США № 2057117 и № 2104701.
192. Wedekjnd E., Engel O., Storch K., Tauber L., Cellulosechem. 12, 163 (1931).
193. Häggglund E., Malm C., Acta Acad. Abgensis, Math. Phys. 2, N 4 (1922).
194. Häggglund E., Cellulosechem., 5, 81, (1924).
195. Heuser E., Hermann F., Cellulosechem. 5, 1 (1924).
196. Heuser E., Rösch H., Gunkel, Cellulosechem. 2, 13 (1921).
197. Sarkar P., J. Indian Chem. Soc. 10, 263 (1933).
198. Holmberg B., Wintzell T., Ber. 54, 2417 (1921).
199. Fischer F., Tropsch H., Ges. Abh. Kenntnis Kohle 6, 271 (1923).
200. Hönig M., Spitzer J., Monatsh. 39, 1 (1918).
201. Melander K., Cellulosechem. 2, 41 (1921).
202. Heuser E., Winsvold A., Cellulosechem. 4, 49 (1923).
203. Freudenberg K., Müller H., Ber. 71, 1821 (1838).
204. Häggglund E., Arkiv Kemi 7, N 8 (1919).
205. Hönig, Fuchs W., Monatsh. 41, 215 (1920).
206. Freudenberg K. и сотр., Ber. 71, 1810 (1938).
207. Freudenberg K. и сотр., Ber. 69, 1415 (1936).
208. Freudenberg K. и сотр., Ber. 70, 500 (1837).
209. Freudenberg K., Müller H., Ber. 71, 1821 (1938).
210. Brauns F., Buchmann M., Paper Trade J. 122, N 12, 49 (1946).
211. Häggglund E., Holz Roh. und Werkstoff 4, 233 (1941).
212. Häggglund E., Tappi 39, 241 (1949).
213. Hanson F., Paper Trade J. 112, N 2, 32 (1941).
214. Häggglund E., Svensk Papperstidn. 44, N 9, 183 (1941).
215. Ahlm C., Paper Trade J. 113, N 13, 115 (1941).
216. Lahey F., Merewether J., Australian J. Sci. Research. A, 1, 112 (1948).
217. Merewether J., Australian J. Sci. Research. A, 1, 241 (1948).
218. Heuser E., Skiöldebrand C., Z. angew. Chem. 32, 41 (1919).
219. Klason P. и сотр., Arkiv Kemi 3, N 1 (1907).
220. Klason R. и сотр., Z. angew. Chem. 23, 1522 (1910).
221. Tropsch N., Ges. Abh. Kenntnis Kohle 6, 293 (1923).
222. Pictet A., Ganlis M., Helv. Chim. Acta 6, 627 (1923).
223. Kürschner K., Brennstoff-Chemie 6, 117, (1925).
224. Kürschner K., Mikrochemie 3, 1 (1925).
225. Rassow B., Neumann P., Wochbl. Papierfabr. 66, Sondernummer, 25 (1935).
226. Fletcher T., Harris E., J. Am. Chem. Soc. 69, 3144 (1947).
227. Phillips M., J. Am. Chem. Soc. 51, 2420 (1929).
228. Fierz-David H., Hannig M., Helv. Chim. Acta 8, 900 (1929).
229. Lautsch W., Piazzolo G., Ber. 76, 486 (1943).
230. Fuchs W., Ber. 60, 957 (1927).
231. Freudenberg K., Adam K., Ber. 74, 387 (1941).
232. Lindsey J., Tollens B., Ann. 267, 341 (1892).
233. Alder E., Pepper J. M., Eriksoo E., Ind. Eng. Chem. 49, 1891 (1957).
234. Klason P., Ber. 58, 1761 (1925).
235. Никитин В. М., Оболенская А. В., Труды ЛТА, № 75 (1956).
236. Непенин Н. Н., Производство целлюлозы. Гослесбумиздат, (1940).
237. Holmberg B., Svensk Papperstidn. 31, 256 (1928).

239. Freudenberg K., Lautsch W., Piazzolo G., *Cellulosechem.* **22**, 97 (1944).
240. Ritchie P., Purves C., *Pulp Paper Mag. Can.* **48**, N 12, 74 (1947).
241. Harris E. E., Scherrard E. C., Mitchell R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 889, (1934).
242. Häggglund E., Johnson T., *Biochem. Z.* **202**, 439 (1928).
243. Häggglund E., Johnson T., *Svensk Papperstidn.* **37**, 133, 169 (1934).
244. Freudenberg K. и сопр., *Ber.* **71**, 1810 (1938).
245. Friese H., *Ber.* **62**, 25, 38 (1929); **70**, 1059 (1937).
246. Friese H., Clotovski E., *Ber.* **70**, 1987 (1937).
247. Friese H., Glossner H., *Ber.* **70**, 1473 (1937).
248. Corey A., Maass O., *Can. Research* **13 B**, 149 (1935).
249. Klasson P., *Max. Hänig's Festschrift* **15**, (1923).
250. Holmberg B., *Papier—Fabr.*, **36**, 218 (1938).
251. Lautsch W., *Cellulosechem.* **20**, 119 (1942).
252. Brauns F., Brown D., *Ind. Eng. Chem.* **30**, 779 (1938).
253. Häggglund E., *Svensk Kem. Tid.* **37**, 116 (1925).
254. Häggglund E., *Svensk Kem. Tid.* **38**, 177 (1926).
255. Häggglund E., Waller A., *Pappers—Trävarutid.* *Firland* **16**, 383 (1934).
256. Oeman E., *Svensk Papperstidn.* **28**, 534 (1925).
257. Kullgren C., *Svensk Kem. Tid.* **44**, 15 (1932).
258. Kullgren C., *Svensk Papperstidn.* **36**, 499 (1933).
259. Kullgren C., Rietz C., *Svensk Kem. Tid.* **45**, 185 (1933).
260. Calhoun J., Yorston F., Maass O., *Can. J. Research* **17 B**, 121 (1939).
261. Beckmann E., Liesche O., Lehmann F., *Z. angew. Chem.* **34**, 285 (1921).
262. Klasson P., *Beiträge zur Kenntnis des Fichtenholzen*, Berlin, 1911.
263. Freudenberg K., Belz W., Niemann C., *Ber.* **62**, 1554 (1929).
264. Никитин В. М., *Труды ЛТА*, № 75, (1956).
265. Freudenberg K., Sohns F., *Ber.* **66**, 262 (1933).
266. Freudenberg K., Hess H., *Ann.* **448**, 121 (1926).
267. Чичибабин А. Е., *Основные начала органической химии*, том 1, 524, М.—Л., (1953).
268. Kind E., Brauns F., Hibbert H., *Can. J. Research.* **13 B**, 88 (1935).
269. Hanson F. S., *Paper Trade J.* **112**, N 2, 32 (1941).
270. Heuser E., Samuelsen S., *Cellulosechem.* **3**, 78 (1922).
271. Klason P., *Ber.* **53**, 705 (1920).
272. Klason P., *Svensk Kem. Tid.* **9**, 133 (1897).
273. Häggglund E., Carlsson G., *Biochem. Z.* **257**, 467 (1933).
274. Никитин В. М., Оболенская А. В., *Труды ЛТА*, № 75, (1956).
275. Bucherer H., *Z. angew. Chemie* **17**, 1068 (1904).
276. Freudenberg K., *Tannin, Cellulose, Lignin*. Berlin, (1933).
277. Holmberg B., *Svensk Kem. Tid.* **48**, 207 (1936).
278. Holmberg B., *Svensk Papperstidn.* **39**, special N, 113 (1936).
279. Kratzl K., *Ber.* **76**, 895 (1943).
280. Richtzenhain H., *Ber.* **72**, 2152 (1939).
281. Насек А., *Ber.* **77**, 85 (1944).
282. Никитин В. М. и Оболенская А. В., *Бум. пром.* № 12 (1956).
283. Жеребов Л. П., *Бум. пром.* № 7, 387, (1927).
284. Жеребов Л. П., *Химическая сторона сульфитцеллюлозного производства*, стр. 78, (1894).
285. Adler E., Hernelstam S., *Acta chem. Scand.* **9**, 319 (1955).
286. Freudenberg K., Niedercorn F., *Ber.* **89**, 2168 (1956).
287. Richtzenhain H., *Acta Chem. Scand.* **4**, 206, 589 (1950).
288. Creighton R., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 37 (1944).
289. Bland D., *Nature (London)* **164**, 1093 (1949).
290. Leopold B., *Acta Chem. Scand.* **6**, 38, (1952).
291. Pew J., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2831 (1955).

292. Pearl J., Beyer D., Tappi 39, 171 (1956).
293. Adler E., Häggroth., Svensk. Papperstidn. 52, 32 (1950).
294. Berg G., Holmberg B., Svensk. Kem. Tidskr. 47, 257 (1935).
295. Элнашберг М. Г., Цыпкина М. Н., ЦНИИБ, Материалы Института, вып. 38, (1950).
296. Enkvist T., Moilanen M., Svensk. Papperstidn., 52, 183 (1949); 55, 668 (1952).
297. Mikawa H., Bull. Chem. Soc. Japan 27, 50 (1954).
298. Gierer J., Alfredsson B., Acta Chem. Scand. 11, 1516 (1957).
299. Erdtman H., Svensk. Papperstidn. 43, 255 (1947).
300. Erdtman H., Research 3, 53 (1950).
301. Lindgren B., Svensk. Papperstidn. 55, 78 (1952).
302. Lindgren B., Acta Chem. Scand. 5, 603 (1951).
303. Alder E., Gierer J., Die Chemie der Pflanzenzellwand, 467 Springer Verlag, Berlin, 1957.
304. Kratzl K., Billek G., Holzforschung 10, 6, 161 (1957).
305. Cabott J., Purves C., Pulp Paper Mag. Can. 57, 151 (1956).
306. Чудаков М. И., Сухановский С. И., ЖПХ 32, 608, (1959).
307. Чуксанова А. А., Сергеева Л. Л., Шорыгина Н. Н., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, (1956).
308. Сергеева Л. Л., Чуксанова А. А., Шорыгина Н. Н., Изв. АН СССР, ОХН, № 5, (1957).
309. Шорыгина Н. Н. и сотр., Труды ВНИИБТ, вып. 2, Гостоптехиниздат, (1959).
310. Краснова А. П., Паршина Э. А., Сухановский С. И., Чудаков М. И., ЖПХ 30, 802, (1957).
311. Osabe J., Nachihamata Y., C. A. 50, 10400; 51, 8432.
312. Иванов В. И., Чуксанова А. А., Сергеева Л. Л., Изд. АН СССР, ОХН, 503, (1957).
313. Gierer J., Söderberg S., Acta Chem. Scand. 13, 127 (1959).
314. Adler E., Bjorkquist K. J., Häggroth S., Acta Chem. Scand. 2, 93 (1948).
315. Mikawa H., J. Chem. Soc. Japan (Ind. Sect.) 54, 651 (1951).
316. Gierer J., Acta Chem. Scand. 8, 1319 (1954).
317. Gierer J., Ber. 80, 257 (1956).
318. Adler E., Yllner S., Svensk Papperstidn. 55, 238 (1952).
319. Adler E., Lindgren B., Saeden U., Svensk Papperstidn. 55, 245 (1952).
320. Adler E., Ber. 89, 291 (1956).
-

Глава 4

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ЛИГНИНА

Тщательное изучение химических реакций лигнина дает возможность судить о характере некоторых функциональных групп, содержащихся в лигнине. Следует отметить, что разные растительные материалы содержат лигнины, отличающиеся один от другого. И даже лигнины, полученные из одного вида растительного материала, но разными способами, иногда очень значительно отличаются по элементарному составу, содержанию метоксильных групп, растворимости и т. д. Однако все лигнины объединяет одна особенность — характерные функциональные группы, которые присущи как находящимся в древесине, так и выделенным лигнинам. Функциональным группам, содержащимся в лигнинах, и посвящается настоящая глава.

АРОМАТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ЛИГНИНА

Уже свыше 50 лет большинство химиков признает ароматический характер основной части молекулы лигнина. Однако некоторые ученые не признавали этого.

Еще в конце прошлого века выдвинутой Класоном теории ароматического строения лигнина Кросс и Бивен противопоставляли свою формулу лигнина гидроароматического характера (см. главу о строении лигнина). Позднее гидроароматическая формула отставалась Шраутом.

В тридцатые годы со своими экспериментальными исследованиями выступил Гильперт с многочисленными учениками. Он утверждал, что древесина представляет собою гипотетическое единое вещество, которое под действием реагентов образует целлюлозу и лигнин. Иными словами, лигнин в древесине не существует. Он образуется в момент его выделения из древесины.

Однако огромный экспериментальный материал опроверг эту теорию. Изучение состава древесины показало, что в древесине лигнин существует и этот лигнин имеет ароматический характер.

Что же заставляет признать ароматический характер лигнинов?

Физические свойства лигнина являются свойствами, характерными для ароматических веществ. Например, коэффициент преломления лигнина, равный 1,69, характерен для ароматических соединений. Исследования ультрафиолетового спектра поглощения [1] показали, что максимум в спектре поглощения лигнина еловой древесины лежит около 2800 Å. Сравнивая спектр поглощения лигнина со спектрами поглощения модельных веществ, в частности многоатомных фенолов и их производных, установили, что на каждые десять углеродных атомов лигнина приходится одно бензольное ядро.

Об ароматической природе лигнина свидетельствуют и многие химические реакции лигнина.

При сплавлении со щелочами различные лигнины, в том числе и лигносульфоновые кислоты, дают пирокатехин и протокатеховую кислоту. Эти вещества не получаются при сплавлении со щелочами неароматических веществ, в частности углеводов.

При сплавлении со щелочами с последующим метилированием и окислением продуктов были получены другие ароматические вещества, в том числе изогемипиновая и вератроилмуравьиная кислоты. Полученные при деполимеризации продукты указывают не только на то, что лигнин является ароматическим веществом. Они характеризуют отчасти группы, входящие в ароматическое ядро лигнина.

При нагревании лигносульфоновых кислот с раствором щелочи получается ванилин. Этот же ванилин, только с гораздо более высоким выходом, достигающим до 25—30% от взятого лигнина, получается при окислении лигнина в щелочной среде нитробензолом. Из неароматических веществ ванилин в этих условиях не образуется. Он получается только из ароматических веществ определенного строения.

Ароматические вещества получают и при сухой перегонке лигнина, а также древесины, содержащей лигнин. Так, в дегте, полученном из лигнина, найдены многоатомные фенолы и их производные: гваякол, эвгенол и ванилиновая кислота. Кроме того, после сухой перегонки, особенно в восстановительной среде, в продуктах реакции находят 1-пропил-3-метокси-4-оксибензол. Это соединение указывает на наличие в лигнине фенилпропановой группировки.

Длительная обработка лигнина спиртом в присутствии небольшого количества соляной кислоты также приводит к распаду лигнина и образованию некоторого количества ароматических веществ.

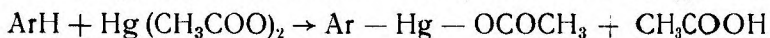
Наконец, деструктивная гидрогенизация лигнина дает как ароматические, так и гидроароматические вещества. Получение гидроароматических веществ говорит о том, что происходит деструкция лигнина. Получающиеся при этом ароматические осколки молекулы лигнина в результате гидрирования превра-

щаются в гидроароматические вещества, среди которых найдены 4-пропилциклогексанол, 4-пропилциклогексан и многие другие.

На ароматическую природу лигнина указывает также его элементарный состав.

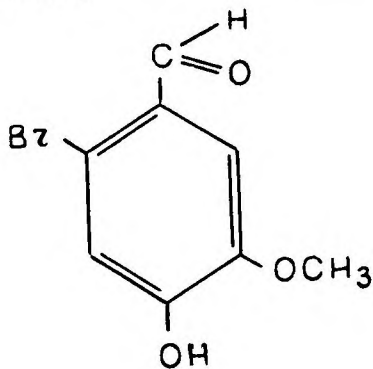
Например, щелочному лигнину, содержащему 64% углерода и 5,5% водорода, примерно соответствует формула $C_{10}H_{12}O_3$. Эта формула является формулой ароматического соединения с боковой цепью. Алифатическое соединение с такой формулой было бы очень ненасыщенным, т. е. содержало бы значительное число двойных связей, которых у лигнина очень немного. Лигнин, подобно всем ароматическим веществам, не содержит легко определяемых двойных связей. Его гидрирование происходит только в жестких условиях при высокой температуре и давлении водорода. При этом гидрирование сопровождается крекингом.

Известным подтверждением ароматической природы лигнина и наличия в нем бензольного ядра является реакция меркурирования лигнина, заключающаяся во взаимодействии лигнина с ацетатом двухвалентной ртути в спиртовом растворе. В общем виде схема реакции может быть изображена в виде уравнения:



По группам $HgOCOCH_3$, внедрившимся в лигнин, можно судить о степени меркурирования и в конечном счете о наличии бензольных ядер [2, 3, 4].

Еще одним подтверждением ароматической природы лигнина является лёгкость, с которой он реагирует с азотной кислотой. Действие азотной кислоты на лигнин можно сравнить с действием азотной кислоты на фенолы. Подобно фенолам, лигнин взаимодействует уже с 2—3%-ной азотной кислотой и даже с 0,1%-ной азотной кислотой, образуя нитросоединения. Реакция нитрования осложняется окислительными процессами. Интерес в этом отношении представляют также работы, показавшие, что при бромировании часть брома расходуется на окисление, а часть идет на бромирование бензольного ядра лигнина [5]. Вступление части брома в бензольное ядро было доказано осторожным окислением полученного бромированного лигнина. В результате был получен 6-бромванилин.



Метоксильные группы являются неотъемлемой частью лигнинов, содержащихся в растительных материалах. По содержанию метоксильных групп часто судят о чистоте лигнинов.

Раньше считали, что метоксильные группы, содержащиеся в древесине, целиком принадлежат лигнину и что именно за счет метоксильных лигнина получается метиловый спирт при сухой перегонке древесины, а также при сульфитной и сульфатной варке.

Однако изучение холоцеллюлозы показало, что эти представления ошибочны. Оказалось, что часть метоксильных связана с гемицеллюлозами древесины и особенно с полиуроновыми кислотами по типу сложных эфиров. Именно эти метоксильные в первую очередь дают метанол при различных обработках древесины.

Если из древесины очень осторожно удалить лигнин путем переменной обработки хлором и моноэтаноламином, то остающаяся углеводная и полиуронидная части древесины (холоцеллюлоза) содержат всю уксусную кислоту, имеющуюся в древесине, связанную с гидроксильными холоцеллюлозы в виде сложных эфиров. По одним данным, 12% [6], а по другим 12,2% [7] метоксильных еловой древесины также связаны по типу сложных эфиров с углеводной или полиуронидной частью древесины. По последним данным, из 4,6% метоксильных, содержащихся в еловой древесине, 4,04% принадлежат лигнину, т. е. 88% метоксильных древесины связано с лигнином.

Установлено, что метоксильные с лигнином очень прочно связаны по типу простых эфиров. На это указывает сравнительное исследование прочности метоксильных у различных веществ [5]. Метоксильные лигнина удерживаются так же прочно, как метоксильная группа ванилина, в котором метоксил связан с бензольным ядром. В алифатических простых эфирах разрушение связей проходит гораздо легче и скорость отщепления больше, чем у ароматических простых эфиров. Сравнительное изучение скорости отщепления метоксильных под действием горячей йодистоводородной кислоты обнаружило сходство метоксильных лигнина и связанных с ароматическим ядром метоксильных ванилина. Метоксильные лигнина отщепляются при различных воздействиях очень трудно, в том числе и при получении лигнина из древесины. Это видно из табл. 16, показывающей содержание метоксильных групп в разных лигнинах. Даже такие сильные воздействия, как обработка 42%-ной соляной кислотой или 72%-ной серной кислотой практически не изменяет содержание метоксильных (14,6%—14,5%) по сравнению с лигнином, выделенным из еловой древесины экстракцией спиртом в отсутствие кислоты (14,8% метоксильных).

Сильно влияет на содержание метоксильных окислительная обработка древесины. Так, содержание метоксильных в периодатном лигнине снижается до 10,7%, а в лигнине, выделенном разбавленной азотной кислотой, до 7—8%.

Содержание метоксильных групп в различных лигнинах

Древесина	Метод выделения	% OCH ₃	Автор
Ель	с 42%-ой HCl	14,6	8
"	с 74%-ой H ₂ SO ₄	14,5	9
"	медноаммиачный	16,0	10
"	перодатный	10,7	11
"	смесь HCl + H ₃ PO ₄	15,5	12
"	тиоокислотный	14,9*	13
"	гидролизный технический	13,6	14
"	щелочной	13,6	15
"	экстракция спиртом без HCl	14,8	16
Сосна	щелочной	14,2	15
Бук	медноаммиачный	22,2	17
"	с 72%-ой H ₂ SO ₄	17,4	18
Тополь	с 42%-ой HCl	17,6	19
"	щелочной	15,2	15
Клен	с 72%-ой H ₂ SO ₄	21,0	20
Осина	с 72%-ой H ₂ SO ₄	20,4	21
Липа	с 72%-ой H ₂ SO ₄	20,5	21

* Вычислено без тиоокислоты.

Из таблицы видно, что содержание метоксидов меняется в зависимости от вида древесины. Лигнины хвойных пород содержат меньше метоксидов, чем лигнины лиственных пород, так как в хвойных лигнинах имеется только ванилиновая группировка, а в лиственных присутствует и группировка сиреневого альдегида.

Так как содержание метоксидов в лигнинах хвойных пород колеблется примерно от 14 до 16%, а в лиственных — от 17 до 22%, судить о чистоте лигнинов по содержанию метоксидов довольно трудно.

Метилирование лигнинов дает продукты, содержащие до 29—30% метоксидов. Эти вновь введенные метоксиды менее стойки к омылению, чем находившиеся ранее в лигнине. По крайней мере, часть их омыляется гораздо легче. Отсюда был сделан вывод [22], что часть вновь вводимых метоксидов связывается с боковой цепью лигнина.

КАРБОНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Мысль о наличии в лигнине карбонильной группы альдегидного или кетонного характера возникла более 60 лет тому назад. Позднее она была сформулирована в гипотезу акролеинового характера лигнина [23, 24], т. е. вещества, содержащего одновременно двойные связи и альдегидные группы.

Необходимость признания в лигнине наличия карбонильной группы была вызвана тем, что при изучении лигносульфоновых кислот было установлено, что сернистая кислота присоединяется к лигнину двумя способами: прочно, подобно тому, как она присоединяется к двойным связям, и непрочно, подобно тому, как присоединяется бисульфит к альдегидам и кетонам, разрушаясь при легком нагревании с кислотами или щелочами.

Наличие в лигнине альдегидных групп пытались подтвердить характерными для них реакциями.

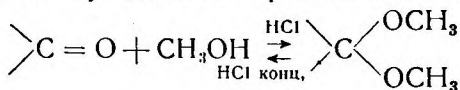
Одним из таких подтверждений считали способность лигнина восстанавливать фелингову жидкость. На основе определения медного числа щелочных лигнинов было показано, что лигнин содержит около 3% альдегидных групп. Кроме того, щелочной лигнин способен соединяться с фенилгидразином, образуя соединение, содержащее 7,5% азота [15, 25].

Сопоставляя данные изучения фенилгидразонов с результатами окисления лигнина фелинговой жидкостью, авторы пришли к выводу, что на каждую структурную единицу щелочного лигнина с молекулярным весом 849 приходится одна альдегидная и одна кетонная группа.

Противники этой точки зрения [26, 27] считали, что способность лигнина восстанавливать фелингову жидкость обусловлена не наличием в нем альдегидной группы, а образованием группы ортодифенола в результате расщепления диоксиметиленовой группы. Но в настоящее время наличие в лигнине диоксиметиленовой группы отрицается. Пока еще трудно сказать, что является действительной причиной восстановительных свойств лигнина.

Наличие карбонильной группы подтверждали опыты по метилированию лигнинов [28, 16]. Еловый лигнин, выделенный нейтральным растворителем (спиртом) без катализатора (кислоты), содержит 14,8% метоксилов. Если этот лигнин нагревать в метанольном растворе с небольшим количеством соляной кислоты, то получается метилированный лигнин, содержащий 21% метоксилов. Этот же метилированный продукт с 21% метоксилов получается и при непосредственном выделении лигнина из еловой древесины метанолом в присутствии соляной кислоты. При нагревании такого метилированного лигнина с концентрированной серной или соляной кислотой часть метоксильных групп отщепляется и получается продукт, содержащий 14,8% метоксилов. Предполагали, что при взаимодействии елового лиг-

нина с метанолом и кислотой образуются ацетали или кетали, которые разрушаются при действии крепких кислот.



Этот факт получил подтверждение в других работах [29, 30].

Однако в настоящее время реакцию лигнина с метанолом в присутствии HCl объясняют иначе [42].

Одним из методов определения карбонильных групп является метод получения гидразонов, фенилгидразонов, оксимов и т. п.

Гидразон лигнина с высоким содержанием азота был получен при действии гидразина. Он содержал 6,1% азота [31]. Оксим лигнина был получен при взаимодействии лигнина с гидроксил-амином [32].

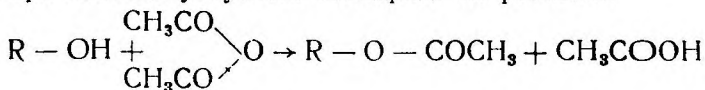
Адлер [84], определяя содержание карбонильных групп в лигнине Бьеркмана путем действия солянокислого гидроксил-аминна, нашел на каждую метоксильную группу 0,19 карбонильной группы. Автор считает, что в лигнине в α - или β -положении боковой цепи по отношению к ядру содержатся карбонильные группы. Кроме того, в лигнине обнаружены группы кониферилового альдегида (в лигнине Бьеркмана содержится примерно одна группа кониферилового альдегида со свободным фенольным гидроксил-ом на 100 фенилпропановых звеньев и одна группа с этерифицированным фенольным гидроксил-ом на 33 звена) [63].

Гирер [85] в своей обзорной работе, посвященной реакционно-способным группам лигнина, указывает, что количество карбонильных групп в лигнине должно быть значительно больше, чем это считали раньше. Карбонильные группы нативного лигнина Браунса и лигнина Бьеркмана восстанавливались им боргидри-дом натрия. Оказалось, что такое восстановление карбонильных групп из сферы реакции приводило к ухудшению сульфитной варки этих лигнинов.

Гирер указывает, что в настоящее время недооценивают значе-ние карбонильных групп для объяснения реакций лигнина.

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Наличие гидроксильных групп в лигнине доказано. Наряду с метоксильными группами и ароматическими свойствами нали-чие гидроксильных групп является характерной особенностью всех выделенных лигнинов. Однако не только выделенные, но и содержащиеся в древесине лигнины имеют свободные гидро-ксильные группы, способные к различным химическим реакциям. Обычно количество гидроксильных групп определяется путем ацетилиро-вания при помощи уксусного ангидрида по реакции:



Полученный ацетилованный продукт выделяется и очищается. Количество связанной уксусной кислоты определяется в нем или титрованием ее едким натром (что менее точно), или путем отщепления ее при нагревании с серной кислотой. Уксусная кислота затем отгоняется и определяется в дистилляте обычным титрованием. Этот метод определения является более точным, чем первый.

Для ускоренного определения числа гидроксильных групп можно пользоваться более простой методикой [35].

В смесь уксусного ангидрида и безводного пиридина вносят навеску лигнина и выдерживают в течение суток при 35°. После этого добавляют воду и оттитровывают выделившуюся уксусную кислоту. Параллельно проводят холостой опыт.

Содержание свободных гидроксильных групп в лигнине, определенное при помощи ацетилирования, составляет обычно около 10%. Так, в нативном еловом лигнине Браунса было найдено 10,2% гидроксильных групп [16], в лигнине, выделенном при помощи 42%-ной соляной кислоты — 10,0%, в щелочном лигнине, полученном из джута, — 11,69% [22].

Таким образом, ацетилирование различных лигнинов показывает наличие в них значительного количества ацетилирующихся гидроксильных групп. Можно считать, что на структурную единицу лигнина с молекулярным весом 840 приходится в нативном лигнине пять гидроксильных групп [16], в лигнине, выделенном при помощи 42%-ной соляной кислоты, — тоже около пяти свободных гидроксильных групп [36].

Кроме метода ацетилирования, для определения количества гидроксильных групп применяют метод алкилирования и чаще всего метод метилирования лигнинов (см. главу 3).

Как уже говорилось, в результате действия диазометана реагируют только кислые гидроксилы: карбоксильные и фенольные и энольные гидроксилы. Алифатические спиртовые группы с диазометаном не реагируют.

При метилировании диметилсульфатом, которое проводится в жестких условиях при повышенных температурах и с обработкой крепкими щелочами (например, 45%-ным едким кали), удается вводить значительно больше метоксильных групп, чем при действии диазометана.

Количество метоксильных групп в лигнинах, обработанных диметилсульфатом, достигает 32,9% [28] в лигнине ели и даже 34,5% [22] в лигнине джута. В пересчете на структурную единицу лигнина с молекулярным весом 840 при метилировании диазометаном реагируют две гидроксильные группы, а при действии диметилсульфата — четыре, а в случае джутового лигнина даже шесть гидроксильных групп.

Особенно интересно было выяснить характер этих гидроксильных групп. Казалось бы, его можно установить по действию диазометана, который позволяет избирательно метилировать

только кислые группы, не затрагивая спиртовых групп (первичных, вторичных) алифатического ряда, т. е. гидроксильных групп, находящихся в боковой цепи фенолпропановой единицы.

Однако следует отметить, что при этом не учитывают явление кето-энольной таутомерии в лигнине.

Попытка разобраться в сложном характере свободных гидроксильных групп была сделана Фрейденбергом и Гессом [37], которые воспользовались реакцией взаимодействия производных лигнина и п-толуолсульфокислоты (тозилых эфиров лигнина) с гидразином.

Из органической химии известно, что тозилые эфиры ведут себя различно в зависимости от того, производными какого спирта они являются. Известно, что тозилые эфиры, образованные первичными спиртами, взаимодействуют с гидразином по уравнению:

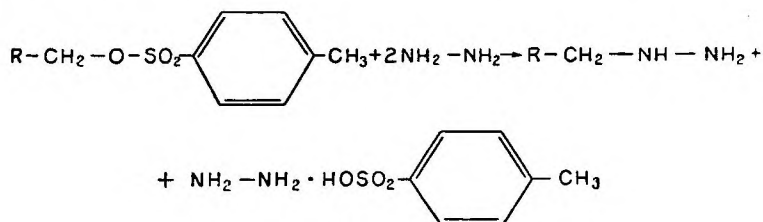


Схема 1

Таким образом, эти тозилые эфиры разрушаются и получают продукты замещения гидроксила группой гидразина, а п-толуолсульфокислота реагирует с гидразином, как с основанием.

Вторичные спирты реагируют по другой схеме:

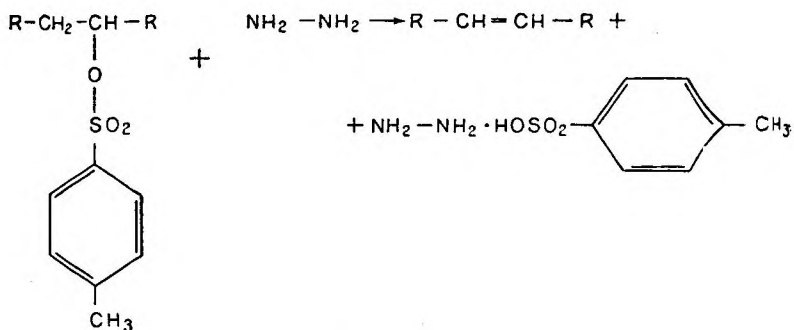


Схема 2

При этом из вторичной спиртовой группы образуется соединение с двойной связью. Однако не исключена возможность реакции тозилых эфиров вторичных спиртов и по первой схеме.

Третичные спирты, имеющие рядом с гидроксилом метиленовую группу, не дают тозилых эфиров, так как, теряя толуолсульфокислоту, они легко образуют ненасыщенные соединения.

Тозиловые эфиры фенолов по своему поведению сильно отличаются от тозилых эфиров алифатических спиртов. Реакция тозилых эфиров фенолов с гидразином идет по схеме:

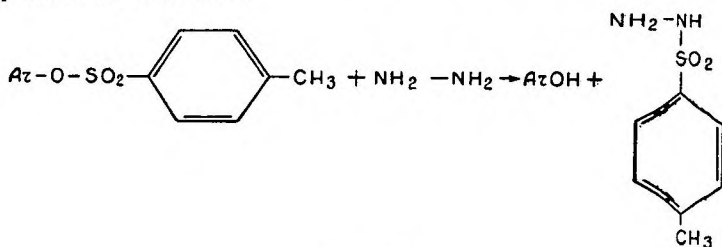


Схема 3

Таким образом, тозилые эфиры фенолов реагируют с гидразином с выделением свободного фенола. Получающийся толуолсульфогидразид далее реагирует с гидразином и восстанавливается в соль гидразина и толуолсульфиновой кислоты с выделением свободного азота и воды по уравнению:

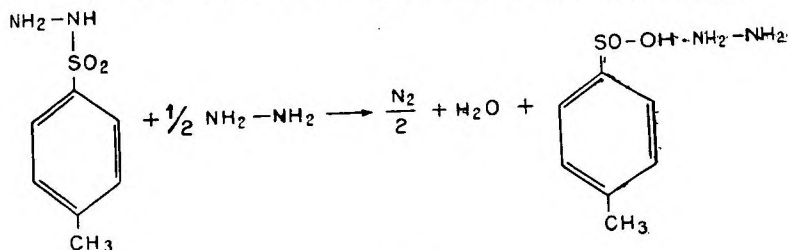


Схема 4

В этой реакции могут участвовать только гидразиды, соли же гидразинов не восстанавливаются.

Тозиловые эфиры энолов не изучались, хотя их поведение по отношению к гидразину могло бы много дать для выяснения характера гидроксильных групп лигнина.

По предположению Фрейденберга, реакция между тозилowymi эфирами энолов и гидразином должна протекать по схеме 5:

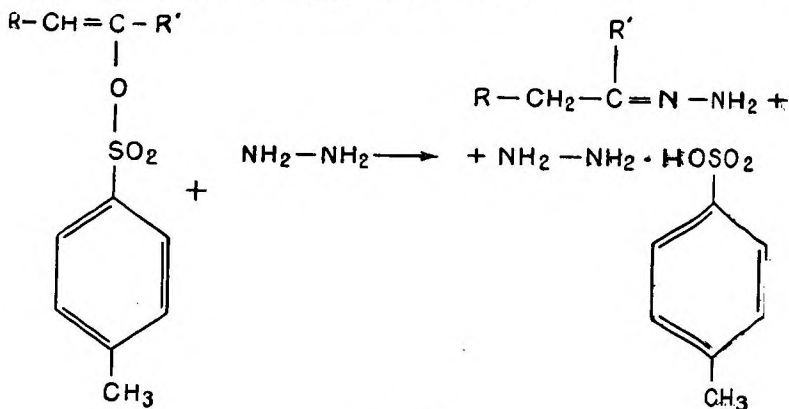


Схема 5

Таким образом, должен получаться гидразон лигнина, который после омыления тозилowego эфира будет реагировать как кетон.

Из елового медноаммиачного лигнина был получен тозилowy эфир, в котором на каждые 840 г лигнина прореагировало 5 остатков толуолсульфокислоты. Этот эфир нагревался в течение 8 часов с безводным гидразином при 100°. В результате был получен лигнин, который содержал 3,5% азота, что соответствует одной группе гидразина на каждые 840 г лигнина. Значит, в результате нагревания отщепились 4 тозилные группы. В фильтрате была обнаружена смесь толуолсульфокислоты и толуолсульфиновой кислоты в отношении 4,6 : 1.

Изучив продукты реакции, Фрейденберг заключил, что лигнин содержит одну фенольную группу, реагирующую по схемам 3 и 4 с образованием соли толуолсульфиновой кислоты, а остальные 4 гидроксильные представляют собой вторичные спиртовые группы, реагирующие по схеме 2, с получением толуолсульфоновой кислоты.

Эта реакция была изучена и для некоторых других лигнинов [38, 39, 32].

По разным источникам, отношение фенольных гидроксильных к алифатическим равно 1 : 4 или 1 : 3. Эти данные были получены, как при помощи метода тозилowych эфиров, так и другими методами, например, путем действия гидроокисью метилфениламмония, который метилирует только фенольные гидроксильные [40].

Существует также ряд методов количественного определения кислых групп в лигнине, основную долю которых составляют фенольные гидроксильные. Из этих методов следует упомянуть осаждение щелочных растворов хлористым барием [82, 88] и хемосорбционный метод определения фенольных гидроксильных при помощи гидроокиси бария [79, 83].

В последние годы найдены новые методы определения фенольных гидроксильных групп, которые были использованы для изучения лигнина. Можно указать на разработанный Аулин-Эрдтман оптический метод [86]. Этот метод основан на использовании батохромного сдвига ультрафиолетового спектра поглощения фенолов при переходе от слабо кислой или нейтральной к щелочной среде.

В результате сравнения дифференциальных кривых ультрафиолетового поглощения, полученных для лигнина, с кривыми модельных веществ можно судить о количестве и типе свободных фенольных гидроксильных лигнина. Модификацию этого метода разработал Гольдшмид [87].

Методы потенциометрического титрования лигнина в неводных средах для определения количества кислых групп были использованы Энkvистом [88] и Фрейденбергом и Даллем [89]. Метод кондуктометрического титрования исследовался Сарканеном и Шурхом [90]. Эти методы по сравнению с оптическим методом дают повышенные результаты, так как оптические методы определяют только фенольные гидроксильные, а титрование позволяет определять все кислые группы.

В последнее время были предложены методы потенциометрического титрования фенольных гидроксидов препаратов лигнина, растворенных в диметилформамиде, метилатом калия [73] и метод кондуктометрического титрования щелочного лигнина в водном растворе метабората лития гидратом окиси лития [75].

Чисто химический метод определения фенольных гидроксидов гваяцильного типа был предложен Адлером и Хернестамом [91, 92]. Этот метод основан на наблюдении, что метоксильные группы, стоящие в о-положении к свободному фенольному гидроксиду, при действии периодата натрия почти количественно отщепляют метанол (на 90—92%). Замещенные фенолы в эту реакцию не вступают. Этот метод был отработан на модельных веществах. В применении к еловому лигнину Бьеркмана было получено 0,3 свободных фенольных гидроксидов на каждый фенолпропановый остаток.

Предполагают, что среди гидроксидов лигнина имеются первичные спиртовые группы, а также третичные спиртовые группы.

Интересно отметить, что фенольная гидроксильная группа на каждые 40 атомов углерода была определена Класоном [41] еще в 1908 году.

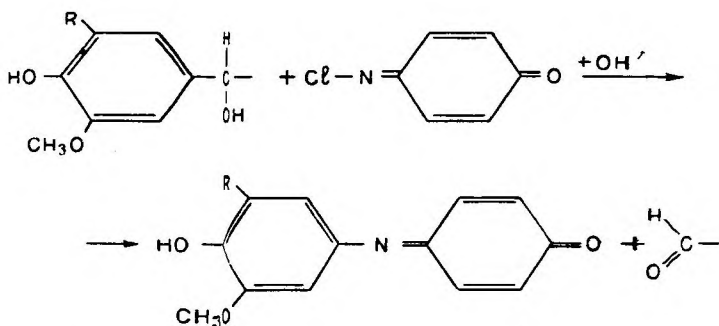
Одним из химических подтверждений наличия в бензольном ядре фенольного гидроксила является щелочной гидролиз метилированной лигносульфоновой кислоты. Вместо ванилина из метилированной лигносульфоновой кислоты был получен вератровый альдегид. Некоторые исследователи считают, что при сульфировании число гидроксильных групп изменяется [33, 34], другие же признают, что при этом процессе число гидроксильных групп, способных метилироваться, остается неизменным [43, 44].

На наличие в лигнине кислых гидроксильных групп указывает и взаимодействие лигнина со щелочами, так как какие-либо другие пути соединения лигнина с едким натром, едким кали или едким барием, кроме взаимодействия с кислыми группами, трудно представить. Нужно отметить, что ряд лигнинов взаимодействует со щелочами и хорошо растворяется в них. Как правило, это лигнины, растворимые и в органических растворителях.

Интересные данные, свидетельствующие о наличии у некоторой части лигнина п-гваяцилкарбинольной группы, получены недавно.

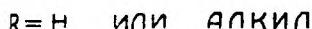
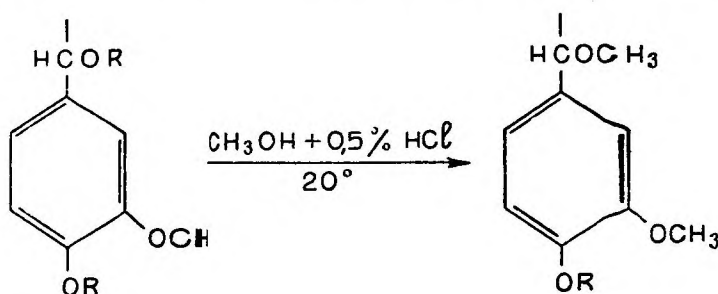
Циглер и Гартлер показали [93], что фенолы со свободными п-положениями сочетаются в щелочной среде с хинонмоноклоримидом. Было установлено также, что хинонмоноклоримид сочетается с п-оксибензиловым спиртом, причем спиртовая группа бензильного спирта отщепляется.

Применение этой реакции к лигнинам лиственных и хвойных пород показало, что она идет по схеме [94, 95]:



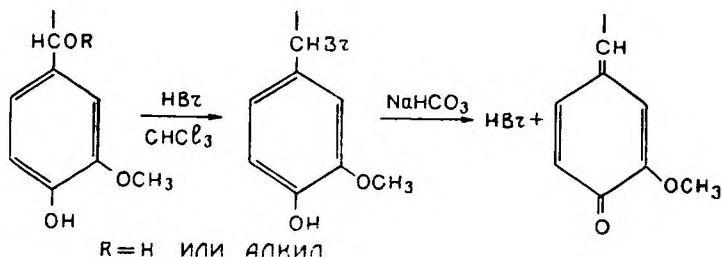
В результате ее лигнин хвойных пород древесины дает гваяцилиндофенол, а лигнин лиственных пород — сирингилиндофенол. Эти производные могут быть определены колориметрически или спектрофотометрически. На основании этих исследований установлено, что в еловом лигнине Браунса при близительной каждой седьмая-восьмая фенилпропановая единица, а в лигнине Бьеркмана каждая десятая-четырнадцатая имеет гваяцилкарбинольную структуру, способную реагировать с хинонмоноклоридом.

Гваяцилкарбинольные группы (группы п-оксибензильного спирта) способны метилироваться в очень мягких условиях — метанолом в присутствии 0,5% HCl при комнатной температуре [42]. Это предположение было подтверждено опытами с модельными соединениями. Считают, что эта реакция идет по схеме:



Наличие в лигнине групп п-оксибензильного спирта или его эфира было подтверждено также путем перевода их в так назы-

ваемые хинонметидные группы [49]. При обработке соединений, содержащих группу п-окси-3-метоксибензилового спирта или его алкилового эфира (в том числе и лигнина) бромистым водородом в хлороформе получается, согласно приведенной ниже схеме, п-окси-3-метоксибензилбромид. Последний при обработке слабым основанием, пиридином или раствором бикарбоната натрия отщепляет HBr с образованием характерного хинонметида.



Хинонметиды — это соединения желтого цвета с характерным максимумом поглощения ультрафиолетового света; определяются они спектрофотометрически.

Группа бензилового спирта была также обнаружена Шорыгиной (см. главу 5).

ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ

Вопрос наличия в лигнине двойных связей является одним из самых спорных.

В первый период изучения лигнина наличие двойных связей, постулированное Класоном, а также Кроссом и Бивеном, никем не оспаривалось, так как лигнин очень легко реагирует с различными окислителями, с бромом, хлором и вообще с веществами, реагирующими с двойной связью. В первых формулах строения лигнина эти двойные связи были ясно показаны и ни у кого не вызывали сомнений. Подробное изучение реакции лигнина заставило многих химиков усомниться в наличии двойных связей. Некоторые исследователи стали полностью отрицать возможность присутствия в лигнине этиленовых двойных связей. Однако в настоящее время опять все чаще высказываются мнения о наличии двойных связей в лигнине и приводятся все новые и новые экспериментальные данные, доказывающие их существование.

Первые такие данные были получены в результате хлорирования растительных материалов, в частности джута [45]. Было уже

известно, что целлюлоза и гемицеллюлозы с хлором не реагируют и поэтому поглощение древесиной хлора было справедливо приписано лигнину. Отсюда был сделан вывод, что лигнин содержит двойные связи.

К такому же заключению (и примерно в то же время) пришел Класон, предложивший свою теорию сульфирования лигнина, в которой двойные связи играют важную роль [46].

Многие химические реакции лигнина могли бы быть объяснены в случае признания наличия в лигнине двойных связей. Однако определенные доказательства содержания в лигнине двойных связей получить очень трудно.

Самым правильным было бы доказать наличие двойных связей при помощи гидрирования в присутствии катализаторов при нормальной температуре. Однако большинство химиков считает, что лигнин при нормальной температуре не гидрируется [47].

Опыты гидрирования щелочного лигнина в присутствии палладиевого катализатора показали, что присоединение водорода в кислой и нейтральной среде идет слабо: на 1 г лигнина присоединяется 16 мл водорода. Таким образом, 1 г-моль водорода присоединяется к 1400 г лигнина. В щелочной же среде присоединение идет в 3—4 раза энергичнее: 1 г-моль водорода присоединяется примерно к 350 г лигнина [48]. Объяснение этого явления дано в разделе о кето-энольной таутомерии данной главы.

При изучении лигнина было сделано много попыток галоидировать лигнины в различных условиях. При этом различные исследователи часто приходили к противоположным выводам.

Как уже указывалось, Кросс и Бивен на основании результатов опытов хлорирования джута пришли к выводу, что лигнин содержит двойные связи [45].

Значительно позднее Фрейденберг [5] подробно изучил реакцию бромирования лигнина в растворе бромистоводородной кислоты. Ему удалось выяснить, что при действии на лигнин брома выделяется эквивалентное количество бромистого водорода, т. е. идет замещение водорода на бром, а не присоединение, при котором выделения бромистого водорода не происходит. По мнению Фрейденберга, лигнин не присоединяет бром и не имеет двойных связей.

Взаимодействие лигнина с бромом изучалось и другими авторами [50], которые исследовали действие брома на лигнин в метанольном растворе и в других растворителях. Был сделан вывод, что идет не только замещение, но и присоединение брома. При этом было установлено, что в лигнине одна двойная связь приходится на единицу с молекулярным весом около 400.

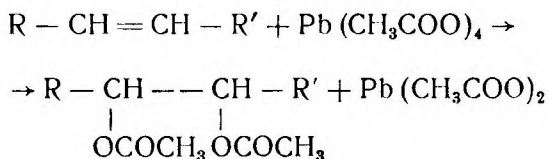
Гаррис с сотрудниками [51] пришел к выводу, что при взаимодействии лигнина с хлором идет присоединение и количество

двойных связей по этой реакции равно 4 на молекулу лигнина с молекулярным весом 890.

К такому же выводу пришли Хегглунд и Холмберг. Обработывая лигнин хлором, они обнаружили, что хлор поглощается лигнином без сколько-нибудь заметного выделения хлористого водорода. По количеству присоединяющегося хлора они высчитали, что в лигнине на каждые 20 атомов углерода приходится одна двойная связь.

Разноречивые результаты галоидирования не дают возможности однозначно решать вопрос о существовании двойных связей в лигнине.

Для определения двойных связей в лигнине была также использована реакция с тетраацетатом свинца [5], который реагирует с двойными связями с образованием диацетата. Путем омыления этого диацетата устанавливают количество отщепляющихся ацетилдов, а по ним число двойных связей. Реакция присоединения ацетилдов протекает по схеме:

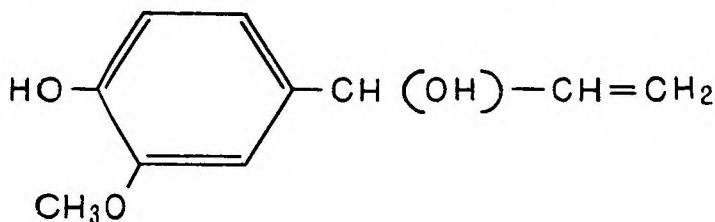


В результате действия тетраацетата свинца к медноаммиачному лигнину присоединялось всего 5—6% ацетилдов, что соответствует наличию одной двойной связи примерно на 70 атомов углерода.

Гибберт с сотрудниками обнаружил, что в результате реакции тетраацетата свинца с полностью метилированным метанол-лигнином или в диоксановом растворе получается ацетооксипроизводное с 11,4% ацетильных групп. Это соответствует примерно одной двойной связи на структурную единицу лигнина с молекулярным весом 840 [52]. Это интересное с точки зрения кето-энольной таутомерии явление будет объяснено ниже. При действии йода в растворе йодистого калия йод присоединяется к лигнину настолько прочно, что не удаляется действием гипосульфита. Отсюда был сделан вывод, что йод присоединяется к двойной связи лигнина [53]. Йодистоводородная кислота не выделялась. По количеству присоединенного йода было найдено, что одна двойная связь приходится примерно на единицу лигнина с молекулярным весом 840.

Недавно было изучено взаимодействие лигнина с малеиновым ангидридом [54]. Автор этого исследования считает, что согласно данным присоединения малеинового ангидрида в лигнинах содержится примерно одна двойная связь на единицу с молекулярным весом 840.

Предложенный механизм присоединения малеинового ангидрида к лигнину предполагает наличие в лигнине группы



Вопрос о наличии в лигнине двойных связей в настоящее время нельзя считать окончательно решенным.

КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Вопрос о наличии карбоксильных групп в лигнине неоднократно обсуждался в литературе. О карбоксильных группах говорилось в работах, посвященных исследованию лигносульфоновых кислот [26].

Карбоксильные группы были найдены Жеребовым при исследовании хлорных лигнинов. Никитин [48, 64] установил наличие карбоксильных групп в щелочном лигнине.

Для определения содержания карбоксильных групп щелочной лигнин растворялся в метиловом спирте, к раствору добавлялось небольшое количество серной кислоты и производилось кипячение с обратным холодильником в течение нескольких часов. Количество метоксильных в щелочном лигнине с 12,2% увеличивалось до 14,7%. Эти метоксилы были связаны с лигнином по типу сложных эфиров и отщеплялись при нагревании со щелочью. На основании этих данных было установлено, что в щелочном лигнине содержится 1 г-моль карбоксильных групп примерно на 1200 г лигнина.

В зависимости от условий щелочной варки количество карбоксильных групп в щелочном лигнине может меняться.

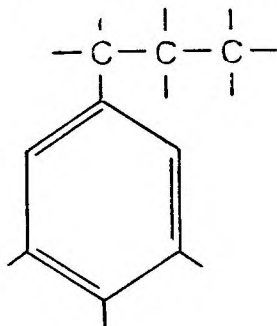
Карбоксильные группы в препаратах щелочного лигнина находили многие исследователи [68, 69, 72].

Таким образом, можно заключить, что многие из выделенных лигнинов содержат карбоксильные группы. С другой стороны, некоторые исследователи считают, что отсутствие карбоксильных групп в лигнине определенно установлено.

Мы считаем, что утверждение авторов, отрицающих наличие карбоксильных групп в лигнине, справедливо только по отношению к природным лигнинам. Последние, по-видимому, карбоксильных групп не содержат. Однако карбоксильные группы образуются в случае обработки лигнина щелочами, окисления хлорной водой, азотной кислотой, кислородом в щелочной среде и т. д. Многие выделенные лигнины, подвергнутые окислению, содержат повышенное количество карбоксильных групп.

ХАРАКТЕР БОКОВОЙ ЦЕПОЧКИ ЛИГНИНА

Основой молекулы лигнина является фенилпропановое звено



Это подтверждается опытами алкоголиза лигнина, деструктивной гидрогенизации, сухой перегонки и т. д. В настоящем разделе главы о функциональных группах рассматривается характер и свойства боковой пропановой цепи лигнина.

Одним из основных вопросов химии лигнина является вопрос о характере связи остатков фенилпропана друг с другом.

Некоторые исследователи, в том числе Гибберт [66] и Шорыгина [67], считают, что фенилпропановые группы связаны друг с другом посредством кислородных связей, имеющих характер ацеталей или простых эфиров. Гибберт основывался на результатах опытов с модельными веществами, опытов деструктивной гидрогенизации и разрушения лигнина под влиянием спирта и минеральной кислоты (этанализа).

Шорыгина делала выводы о связи структурных единиц лигнина на основании данных опытов по расщеплению лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке.

Однако, несмотря на большой экспериментальный материал, подтверждающий кислородную связь между фенилпропановыми звеньями, эта теория не может объяснить некоторые факты, например устойчивость кислородных связей к действию кислот.

По-видимому, кислородные связи типа простых эфиров не являются единственным типом связи фенилпропановых единиц. Наряду с ними, вероятно, существуют и углеродные связи.

Часть атомов углерода в пропановой цепочке соединена с кислородом. По мнению большинства авторов, в молекуле лигнина имеются гидроксильные, по всей вероятности, вторичные спиртовые группы. Предполагают также, что пропановые цепочки лигнина могут содержать и третичные спиртовые группы.

Возможно, что пропановая цепочка, связывающая бензольные ядра, содержит некоторое количество карбонильных групп, которые могут энолизироваться. В настоящее время, однако, еще трудно сказать, где находится эта группа — в α - или β -положении к бензольному ядру. Тем не менее энолизация этого карбо-

нила может создать условия, в которых пропановая цепочка окажется одновременно носителем и кетонных, и энольных свойств. По месту этой карбонильной или энольной группы, вероятно, происходит реакция с фенилгидразином, может реагировать щелочь, происходят метилирование и ацетилирование и многие другие реакции. Вследствие энолизации появляются и двойные связи. В одних условиях они проявляются отчетливо, а в других — практически не различимы (в условиях сдвига равновесия в сторону кетона). С участием двойной связи может протекать окисление лигнина, происходить взаимодействие с галоидами, с сульфитной варочной кислотой и т. д.

При окислении медноаммиачного лигнина хромовой кислотой получена уксусная кислота с выходом 6% [44]. Отсюда возникло предположение, что лигнин содержит в своей пропановой цепочке концевую группу >C—CH_3 . По выходу уксусной кислоты было подсчитано, что одна такая группа приходится на структурную единицу лигнина с молекулярным весом 840.

При действии хлора или брома, с последующим нагреванием с едким натром, из лигнина было получено 8% хлороформа [51]. Эту реакцию тоже приписали наличию концевой группы >C—CH_3 .

Другие исследователи [70] при подобном окислении еловой и кленовой древесины получили уксусную кислоту в количестве, не превышающем ее выход, получающийся только за счет омыления ацилов древесины. Отсюда был сделан вывод, что лигнин не содержит метильных концевых групп, дающих при окислении уксусную кислоту. Этот вывод был подтвержден последними работами [71, 39]. Есть все основания считать, что лигнин не содержит метильных концевых групп.

КЕТО-ЭНОЛЬНЫЕ ГРУППЫ

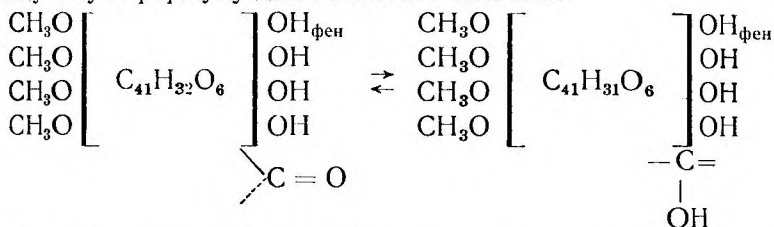
Лигнин благодаря наличию карбонильной группы, способной энолизироваться, обладает свойствами вещества, содержащего кето-энольные группы. Поэтому лигнин должен давать реакции на карбонильные группы, двойные связи и энольные гидроксилы.

Мы считаем, что кето-энольная таутомерия в лигнине объясняет многие химические свойства лигнина.

На возможность существования в лигнине кето-энольных групп указывали Фукс [26], Гибберт [74], Браунс [16], Хегглунд [76], Шорыгина [77] и другие исследователи [51, 65].

Браунс [16] пытался экспериментально доказать наличие в лигнине кето-энольных групп. Он показал, что при действии метанола на еловый нативный лигнин в присутствии хлористого водорода вводится две метоксильные группы на пять фенилпропановых звеньев с общим молекулярным весом 840. По мнению

Браунса, эти группы были связаны с карбонильной группой в виде ацетала. При метилировании нативного лигнина диазометаном в эфире метилировался только фенольный гидроксил, а при метилировании в диоксане — и энольный гидроксил. На основании своих экспериментальных данных Браунс предложил следующую формулу для нативного лигнина:



Гаррис с сотрудниками [51] показал, что метилирование елового серноокислотного лигнина диметилсульфатом протекает ступенчато: в зависимости от концентрации щелочи. Это явление указывает на присутствие гидроксильных групп с различными свойствами. После хлорирования лигнин частично теряет свою способность метилироваться. Авторы объясняют это разрушением энольной группы. Они считают, что keto-энольная группировка принимает участие во многих реакциях, характерных для лигнина. Например, повышенная устойчивость при метилировании и изменение при этом окраски, а также способность метилированного лигнина связываться с большим количеством хлора по сравнению с неметилированным лигнином, являются характерными свойствами соединений, содержащих keto-энольные группы. Эти авторы считают, что в древесине связанные с лигнином углеводы стабилизируют его энольную форму. Поэтому лигнин в древесине является более ненасыщенным (показано опытами хлорирования), чем изолированный лигнин, существующий в основном в виде keto-формы.

Если же в лигнине существуют способные к энוליзации кетонные группы, то каково же будет их поведение при keto-энольной таутомерии?

При keto-энольной таутомерии энольная форма обычно неустойчива и равновесие практически целиком сдвинуто в сторону keto-формы. Однако в некоторых случаях, вследствие наличия в молекуле определенных группировок, энольная форма оказывается достаточно устойчивой и в равновесной смеси в измеримых количествах присутствуют обе формы.

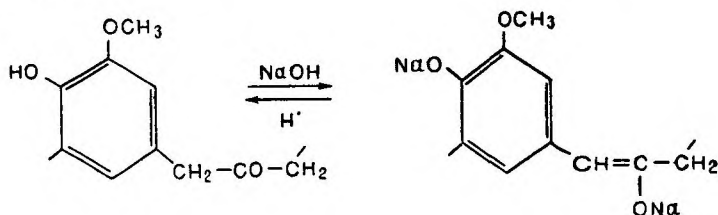
В жирном ряду устойчивые энольные формы существуют у эфиров β-кетокислот, у β-дикетонов, β-кeto-альдегидов и т. д. Относительно большая стабильность энольной формы в случае β-дикарбонильных соединений объясняется наличием в ней системы сопряженных двойных связей, что обуславливает большую энергию образования таких энолов по сравнению с энольными формами монокарбонильных соединений. Вероятно, сопряжен-

ность двойных связей наблюдается и при наличии карбонильной группы в боковой цепочке в β -положении к ароматическому кольцу. Фаворский на опыте доказал, что с введением фенила степень энлизации монокарбонильных соединений повышается.

Исходя из этих соображений, можно предположить, что кетонная группа в β -положении боковой цепочки фенилпропановой единицы лигнина должна обладать способностью к энлизации.

Некоторые экспериментальные данные были получены в результате ряда исследований, проведенных в нашей лаборатории с очищенным техническим щелочным сульфатным лигнином, а также натронным лигнином, полученным в результате лабораторной варки.

Изучение взаимодействия препаратов щелочного лигнина с разбавленными растворами щелочи в условиях, исключающих окисление, и при температуре не выше 100° показало, что наблюдающееся при нагревании дополнительное связывание щелочи может быть объяснено с точки зрения keto-энольной таутомерии (см. главу 3, раздел о действии щелочи на лигнин). Происходит переход кетонной формы в энolat по следующей ориентировочной схеме:



Из других опытов, подтверждающих наличие в лигнине keto-энольных групп, следует упомянуть опыт по получению фенилгидразонов щелочного лигнина [48]. Эта реакция протекает при непосредственном взаимодействии в растворе фенилгидразина с лигнином в присутствии соды.

Полученные при действии избытка фенилгидразина фенилгидразоны лигнина содержали в среднем 5,5% азота, что соответствует содержанию в лигнине карбонильных групп около 2 мг экв/г.

Фенилгидразоны лигнина химически взаимодействовали со щелочью, однако нагревание со щелочью не приводило к дополнительному ее связыванию, как это происходило с исходным щелочным лигнином.

Это объясняется тем, что фенилгидразин связывает кетонные группы и делает их неспособными к переходу в энольную форму, способную связывать дополнительные количества едкого натра.

Раньше считали [47], что лигнин не гидрируется водородом при нормальной температуре и нормальном давлении в присутствии катализаторов, чем и объясняли отсутствие в лигнине

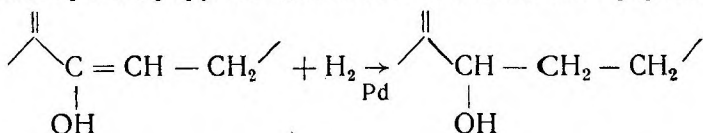
двойных связей. Однако в известных условиях лигнин может при нормальной температуре поглощать значительные количества водорода [48].

В наших опытах мы брали очищенный щелочной лигнин, полученный варкой экстрагированной еловой древесины с едким натром при температуре 160° и соответствующем давлении.

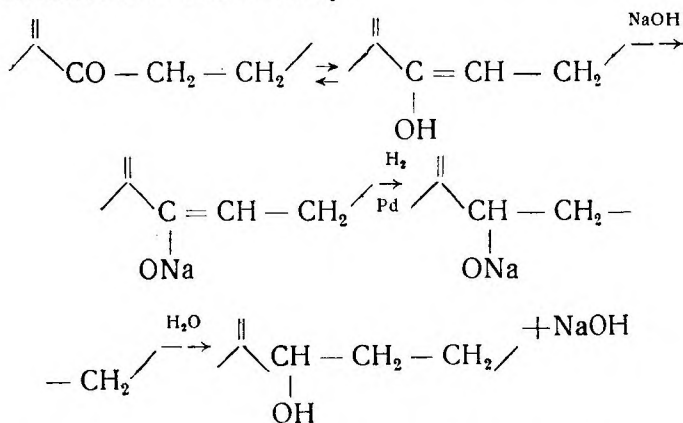
0,25 г щелочного лигнина, растворенного в спирте, при гидрировании в присутствии палладиевого катализатора на пемзе, приготовленного по Зелинскому, при нормальной температуре и давлении поглощали около 4 мл водорода. Это же количество лигнина после нагревания с избытком спиртового раствора щелочи поглощает около 16 мл водорода.

Разница в поглощении водорода лигнином, обработанным и необработанным щелочью, может быть объяснена с точки зрения keto-энольной таутомерии.

В нейтральной среде водородом в присутствии палладиевого катализатора гидрируется двойная связь энольной формы:



Кетонная же группа в этих условиях не реагирует с водородом. При нагревании со щелочью кетонная группа переходит в энольную, количество гидрируемых двойных связей возрастает и возрастает количество водорода, присоединяемого в присутствии палладиевого катализатора



Опыты по гидрированию лигнина при нормальной температуре показывают, что в лигнине в нейтральной среде одна двойная связь приходится приблизительно на единицу 1400, а в щелочной — одна двойная связь приходится уже на единицу весов 350.

Можно также сделать вывод, что в нейтральном спиртовом растворе лигнина содержится около 75—80% кетонной и 20—25% энольной формы, тогда как в щелочной среде равновесие, по-видимому, целиком сдвигается в сторону образования энольной формы, содержащей двойную связь.

Явление кето-энольной таутомерии играет определенную роль и при окислении лигнина кислородом в присутствии щелочи. Поглощение кислородом лигнина в щелочном растворе в значительной мере зависит от степени открытия двойных связей в лигнине, от степени его энוליзации. При нормальной температуре поглощение кислорода с увеличением количества щелочи в растворе растет до определенного предела, соответствующего добавлению едкого натра в количестве 160—170 г на 1000 г лигнина. Затем увеличение количества поглощаемого кислорода резко замедляется и дальше уже меньше зависит от количества добавляемой щелочи [80].

При нормальной температуре присоединение кислорода идет преимущественно по месту двойных связей лигнина. Правда, уже и здесь имеет место частичное окислительное разрушение лигнина. При повышенной температуре реакции глубина окислительных процессов значительно увеличивается [81, 83].

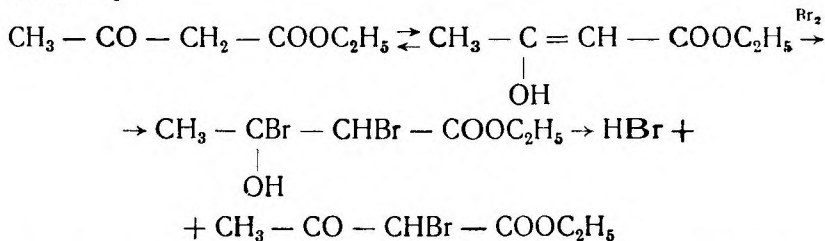
Интересно отметить, что окисленный щелочной лигнин, выделенный подкислением, практически не имеет энольного числа. Иначе говоря, он связывает одно и то же количество щелочи как при нормальной температуре, так и после нагревания.

Опыты бромирования лигнина также становятся более понятными с точки зрения кето-энольной таутомерии лигнина.

Бромирование лигнина водными растворами брома является весьма сложным процессом, усложненным побочными реакциями окисления. Этот процесс толковался по-разному. Некоторые исследователи считали его реакцией присоединения, другие же — реакцией замещения.

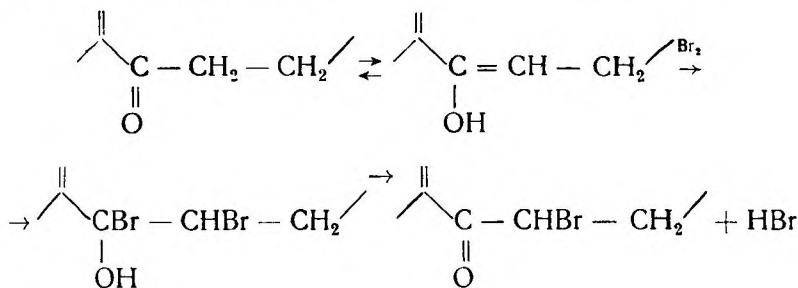
Нам кажется, что отчасти в реакции бромирования должны участвовать и кето-энольные группы.

Известно, что ацетоуксусный эфир бромруется по такому механизму:



Сначала процесс бромирования является процессом присоединения брома к двойной связи энла. Продукт присоединения непрочен и легко отщепляет бромистый водород. В результате

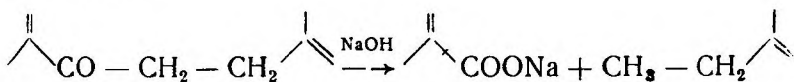
вновь образуется кетон, но уже bromированный в α -положении к кетонной группе. Возможно, что по такому же механизму идет и bromирование лигнина.



С этой точки зрения процесс bromирования лигнина можно рассматривать как реакцию присоединения брома к двойной связи энла. Внешне же он выглядит как процесс замещения, так как на каждую молекулу прореагировавшего брома выделяется одна молекула bromистого водорода, как это обычно и бывает при реакции замещения.

Этому процессу взаимодействия молекул брома с двойными связями энлов обязательно сопутствуют другие процессы. К ним можно отнести bromирование ароматического ядра, окисление, в том числе и по двойным связям (энольным), за счет образования bromноватистой кислоты при растворении брома в воде и т. д. Поэтому изучение процесса bromирования и вообще галогенирования связано с большими экспериментальными трудностями.

В реакциях расщепления лигнина при нагревании его со щелочами также принимают участие кето-энльные группы. Образование карбоксильных групп при нагревании лигнина со щелочью даже в том случае, когда нет окислительного действия кислорода воздуха, может быть объяснено с позиций теории кето-энльной таутомерии. Известно, что при нагревании со щелочами веществ, содержащих кето-энльные группы, может происходить их распад по кислотному или по кетонному типу. Кислотное расщепление лигнина может быть представлено в виде схемы:

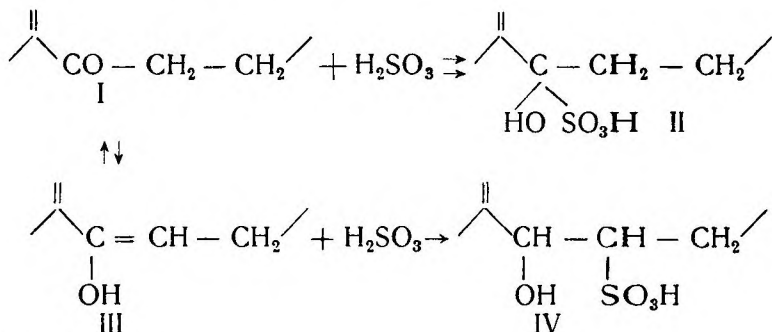


Таким образом, в результате нагревания лигнина со щелочью при разрушении крупных молекул лигнина образуются более мелкие молекулы, содержащие карбоксильные группы. Количество карбоксильных групп меняется в зависимости от условий обработки лигнина раствором щелочи.

Принятие кето-энольной структуры лигнина позволяет ответить на вопрос, почему при щелочной варке в лигнине появляются карбоксильные группы.

Кето-энольной таутомерией отчасти можно объяснить и реакции, происходящие при сульфировании лигнина.

Взаимодействие кето-энольных групп лигнина с сернистой кислотой может быть представлено



Лигнин находится в равновесной кето-энольной форме, причем в кислой среде это равновесие смещено влево — в сторону кетона. В первый момент реакции образуется больше непрочной связанной с лигнином сернистой кислоты (II), чем прочно связанной (IV). Замечено, что всегда в начале варки образуются лигносульфоновые кислоты, в которых преобладает непрочная связанная сернистая кислота. Лигносульфовая кислота (II), особенно в кислой среде, легко разрушается в процессе сульфитной варки. Поэтому равновесие между сульфоновой кислотой (II) и кетоном (I) смещается в сторону кетона (I). Для сохранения равновесия между кетоном (I) и энолом (III) образуются новые количества энола (III), которые и реагируют с образованием лигносульфоновой кислоты (IV). Таким образом, в процессе варки должна образовываться все в больших количествах эта форма (IV), а содержание формы (II) будет падать.

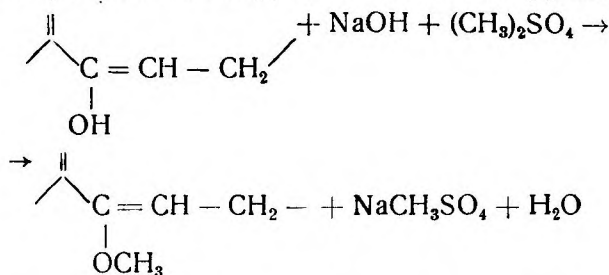
При увеличении количества основания в варочной кислоте можно ожидать сдвига равновесия в сторону энола и увеличения количества прочно связанной сернистой кислоты в лигносульфовых кислотах. Это явление наблюдается на практике.

Некоторые интересные результаты, полученные другими авторами, можно также объяснить кето-энольной таутомерией.

Например, Фрейденберг [37], определяя содержание двойных связей посредством обработки лигнина тетраацетатом свинца, нашел в полученном продукте 5—6% ацетиллов, что соответствовало содержанию одной двойной связи на 70 атомов углерода. Если же обрабатывать тетраацетатом свинца полностью метилированный лигнин, содержащий около 30% метоксильных, то одну

двойную связь можно найти уже на 40 атомов углерода или на структурную единицу лигнина с молекулярным весом 840 [52].

С точки зрения keto-энольной таутомерии, при процессе полного метилирования метилируются и энольные группы по схеме:



Таким образом, keto-энольная теория лигнина дает возможность объяснить несоответствие результатов, полученных этими двумя крупными исследователями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lange P., Svensk Papperstidn., 48, 241 (1945).
2. Freudenberg K., Sohns F., Dürr W., Niemann C., Cellulosechem. 12, 263, (1931).
3. Gray K., Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research, 13B, 48, (1935).
4. Одинцов П. Н., Лесохимич. пром. № 10, (1929).
5. Freudenberg K., Belz W., Niemann C., Ber., 62, 1554 (1929).
6. Ritter G., Barbour J., Ind. Eng. Chem. An. Ed., 7, 238, (1935).
7. Hägglund E., Sondelin O., Svensk Kem. Tid. 46, 83 (1934).
8. Heuser E., Schmitt R., Gunkel L., Cellulosechem., 2, 81, (1921).
9. Klason P., Cellulosechem., 4, 81, (1923).
10. Freudenberg K., Zocker H., Dürr W., Ber., 62, 1814 (1929).
11. Wald W. J., Ritchie P. F., Purves C. B., J. Am. Chem. Soc. 69, 1371 (1947).
12. Fischer F., Schrader H., Fridrich A., Ges. Abh. Kenntnis Kohle, 6, 1 (1924).
13. Holmberg B., Wintzell T., Ver., 54, 2417 (1921).
14. Fischer F., Schrader H., Ges. Abh. Kenntnis Kohle, 5, 106, (1923).
15. Powell W., Whittaker H., J. Chem. Soc. 125, 357, (1924).
16. Brauns F., J. Am. Chem. Soc. 61, 2120 (1939).
17. Müller O., Диссертация Göttingen, (1937).
18. König J., Papier Zsg., 37, 2899 (1912).
19. Rasso B., Neumann P., Wochbl. Papierfabrik, 66, Sondernummer, 25, (1935).
20. Sherrard E., Harris E., Ind. Eng. Chem., 24, 103 (1932).
21. Harris E., J. Am. Chem. Soc., 58, 894 (1936).
22. Sarkar P., J. Indian Chem. Soc., 12, 542 (1935).
23. Klason P., Ber., 55, 448, 455 (1922).
24. Klason P., Ber., 56, 300 (1923).
25. Powell W., Whittaker H., J. Chem. Soc., 127, 132 (1925).
26. Фукс В., Химия лигнина, ОНТИ, (1936).
27. Sarkar P., J. Indian Chem. Soc., 11, 691 (1934).
28. Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research, 13 B, 28 (1935).
29. Brauns F., Buchman M., J. Am. Chem. Soc., 67, 645 (1945).
30. Marshall B., Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research, 13B, 103 (1935).

31. Hess K., Neumann K., Ber., 75, 1802 (1942).
32. Freudenberg K., Plankenhorn E., Ber., 75, 857, (1942).
33. Erdtman H. и сопр., Svensk Papperstidn., 50, 81 (1947).
34. Erdtman H. и сопр., Svensk Papperstidn., 49, 199 (1946).
35. Verley A., Bölsing F., Ber., 34, 3354 (1901).
36. Pringsheim H., Magnus H., Z. physiol. Chem., 105, 179 (1919).
37. Freudenberg K., Hess H., Ann., 448, 121 (1926).
38. Freudenberg K., Walch H., Ber., 76, 305 (1943).
39. Freudenberg K., Dietrich G., Ann., 563, 146 (1949).
40. Кувшинский М., Пром. орг. хим. 3, 566 (1937).
41. Klason P., Beitr. z. Kenntn. Fichtenh. Berlin, 1911.
42. Adler E., Gierer J., Acta Chem. Scand., 9, 84 (1955).
43. Freudenberg K., Papier Fabrik., 30, 189 (1932).
44. Freudenberg K., Sohns F., Ber., 66, 262, (1933).
45. Cross F., Bevan E., Beadle C., Ber., 26, 2520 (1893).
46. Klason P., Tek. Tidn., 23, 49, (1893).
47. Moore R., Hibbert H., Can. J. Research, 14B, 404 (1936).
48. Никитин В. М., Химия древесины и целлюлозы. Гослесбумиздат, Москва — Ленинград, (1951).
49. Adler E., Ber., 89, 291 (1956).
50. Hibbert H., Sankey C., Can. J. Research, 4, 110, (1931).
51. Harris E., Sherrard E., Mitchell R., J. Am. Chem. Soc. 56, 889 (1934).
52. Gray K., Brauns F., Hibbert H., Can. J. Research., 13B, 48, 1935).
53. Pauly H. и сопр., Ber., 67, 1177 (1934).
54. Pauly H., Ber., 81, 392, (1948).
55. Hägglund E., Rosenqvist T., Biochem. Z., 179, 376 (1926).
56. Schwalbe C., Becker E., Z. angew. Chem., 33, 14 (1920).
57. Freudenberg K., Harder M., Ber., 60, 581, (1927).
58. Freudenberg K., Harder M., Market L., Ber., 61, 1760, (1928).
59. Sarkar P., Science and Culture, 2, 486 (1937).
60. Hunter M., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. 61, 2196 (1939).
61. Wise L. Wood Chemistry. New York, стр. 302 (1944).
62. Phillips M., Goss M., J. Am. Chem. Soc., 54, 3374 (1932).
63. Adler E., Marton J., Acta Chem. Scand., 13, 75 (1959).
64. Никитин В. М., Оболенская А. В., Труды ЛТА, № 75, (1956).
65. Traupard P., Eumery, Holzforsch., N 1, (1956).
66. Hibbert H., Biochem Rev., 11, 183 (1942).
67. Шорыгина Н. Н., Кефели Т. Я., Семечкина А. Ф., ДАН СССР, 64, 689, (1949).
68. Богомолов Б. Д., Соколова А. А., Бум. пром., № 9, (1952).
69. Ekman K. H., Enkvist T., Papperi ja Puu, 37, 369 (1955).
70. Mc Gregor W., Evans T., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc. 66, 41, (1944).
71. Kratzl K., Monatsh., 80, 437, (1949).
72. Ekman K. H., Lindberg J. J., Papperi ja Puu, 42, 21, (1960).
73. Butler J. B., Czepiel T. P., Anal. Chem. 28, 468 (1956).
74. Fischer, Kulka, Hibbert H., J. Am. Chem. Soc., 66, 598 (1944).
75. Gaslini F., Nahum L. Z., Svensk Papperstidn. 62, 520 (1959).
76. Hägglund E., Carlson, Biochem. Z. 257, 467 (1933).
77. Шорыгина Н. Н., Кефели Т. Я., ЖОХ, 20, 1199, (1950).
78. Шорыгина Н. Н., Кефели Т. Я., Семечкина А. Ф., ЖОХ, 19, 1558 (1949).
79. Сысков К. И., Кухаренко Т. А., Зав. лаб. 13, 25, (1947).
80. Никитин В. М., Красовская О. Н., Бум. пром., № 11, 13, (1952).
81. Никитин В. М., Бум. пром. № 9, (1954).
82. Enkvist T., Hägglund E., Festkr. tillögnad. J. Arvid Hedvall, 149, (1948).
83. Ekman K., Enkvist T., Papperi ja Puu, 38, 1, (1956).
84. Adler E., Die Chemie der Pflanzenzellwand., 453, Berlin (1957).

85. Никитин В. М., Оболенская А. В., Труды ЛТА, № 80, часть II, (1958).
86. Aulin Erdtman G., Svensk Papperstidn., 55, 745 (1952); 56, 91 (1953); 57, 745 (1954); 59, 363 (1956).
87. Goldschmid O., Anal. Chem., 26, 1421 (1954).
88. Enkvist T., Alm B., Holm B., Papperi ja Puu, 38, 1, (1956).
89. Freudenberg K., Dall K., Naturwiss., 42, 606 (1955).
90. Sarkanen K., Schuerch C., Anal. Chem., 27, 1245, (1955).
91. Adler E., Hernestam S., Acta Chem. Scand., 9, 319, (1955).
92. Hernestam S., Svensk. Kem. Tidskr., 67, 37 (1955).
93. Ziegler E., Gartler K., Monatsh., 79, 637, (1948); 80, 759, (1949).
94. Gierer J., Acta Chem. Scand., 8, 1319, (1954).
95. Gierer J., Ber., 80, 257, (1956).
-

Глава 5

СТРОЕНИЕ ЛИГНИНА

Обычная методика установления строения органических веществ включает в себя ряд последовательных операций:

- 1) выделение вещества в чистом виде;
- 2) определение его физических констант (в том числе молекулярного веса);
- 3) количественный и качественный анализ;
- 4) определение эмпирической формулы;
- 5) определение функциональных групп на основании изучения химических реакций вещества;
- 6) установление формулы строения;
- 7) подтверждение установленной формулы синтезом из веществ известного строения.

При изучении лигнина на каждой ступени, начиная с самого первого этапа исследования, перед исследователем возникают определенные трудности.

Выделение лигнина в чистом виде является очень трудной задачей, так как лигнин легко изменяется под влиянием самых различных реагентов: кислот, окислителей, галоидов, оснований, сернистых соединений, восстанавливающих веществ и т. д. Он изменяется также под влиянием нагревания, а также длительного воздействия спирта и других органических растворителей. Даже длительное воздействие горячей воды вызывает частичный переход лигнина в растворимое состояние в результате каких-то его изменений. Это происходит и при нагревании природного лигнина (при нагревании древесины с водой) и при нагревании с водой выделенных лигнинов.

В зависимости от метода получения лигнина его свойства меняются. Кроме того, лигнины, выделенные одним и тем же методом из разных пород древесины, также не имеют одинаковых свойств. Они отличаются содержанием метоксилов, элементарным составом, заместителями в ароматическом ядре, характером связи с другими компонентами древесины, физическими свойствами и т. д. Поэтому следует говорить не о лигнине вообще,

а о конкретном лигнине, выделенном определенным методом из какого-то определенного растительного материала.

Рассматривая, например, целлюлозу, мы можем убедиться, что очищенная целлюлоза, полученная из древесины ели, химически не отличается от целлюлозы, выделенной из древесины березы или бука, хлопковой целлюлозы, а также от целлюлозы из соломы ржи, риса. Рассматривая же лигнины, выделенные из ели, березы, бука, ржи и риса одним и тем же способом, можно заметить, что они отличаются содержанием метоксильных, молекулярным весом и т. д. Но все же, различаясь деталями, все лигнины близки по строению. На это указывают многие химические реакции.

Резко выраженные константы, такие, как точка кипения или температура плавления, не могут быть определены для лигнина. Так как лигнины являются высокомолекулярными соединениями, они не кипят и не плавятся без разложения. Кюршнер заметил, что при нагревании происходит разложение лигнина («сублимация») с образованием ванилиновой кислоты [1].

В отношении молекулярного веса лигнина следует сказать, что в зависимости от метода исследования получаются разные значения молекулярного веса. Для растворимых лигнинов молекулярный вес колеблется обычно между 4000 и 7000.

Исследование качественного состава лигнина показывает, что он состоит из углерода, кислорода и водорода. В некоторых лигнинах (лигносульфонаты, щелочной лигнин из черного щелока сульфатцеллюлозного производства) присутствует сера.

Количественное определение состава лигнина — установление его элементарного состава является довольно трудной задачей, так как элементарный состав различных лигнинов значительно колеблется. При значительных колебаниях содержания метоксильных групп непостоянно и содержание углерода, водорода и кислорода.

Поэтому элементарный состав лигнина, как считают в настоящее время, не является чем-то определенным и, следовательно, не может быть выведена и точная эмпирическая формула лигнина, как это сделано, например, для целлюлозы и других полисахаридов. Более или менее уверенно можно говорить лишь об эмпирической формуле структурной единицы лигнина.

Фрейденберг [8] предложил элементарную формулу для структурной единицы лигнина — $C_9H_{10}O_3$.

Очень многие исследователи занимались вычислением эмпирических формул лигнина [6, 10, 11, 12, 13, 14], однако они получали хотя и близкие, но не идентичные данные.

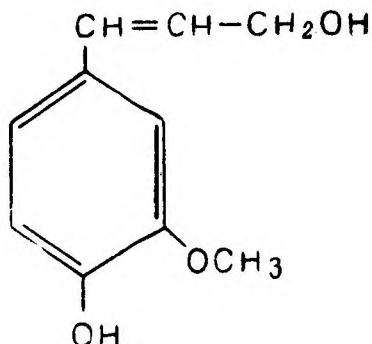
Предложены многочисленные формулы строения лигнина на основе результатов многолетних исследований того или иного вида лигнинов. Однако вопрос строения лигнина с точки зрения классической органической химии в настоящее время не может считаться решенным.

Первой формулой строения молекулы лигнина явилась формула, предложенная Кроссом и Бивеном [15, 16], считавшими лигнин гидроароматическим соединением.

Из других формул, представляющих лигнин как гидроароматическое вещество, можно назвать формулу, предложенную Шраутом [17]. Эта формула была выведена на основании теоретических представлений и по своему существу является чисто умозрительной.

Гидроароматическое строение приписывали лигнину также Доре и Бартон-Райт [18].

Первую ароматическую формулу лигнина предложил Класон [19], который еще в 1897 г. на основании открытия в камбиальном слое древесины глюкозида кониферина выдвинул гипотезу образования лигнина из кониферилового спирта:



Изучая продукты полимеризации кониферилового спирта, Класон нашел, что они по ряду свойств похожи на лигнин (по образованию ванилина, по элементарному составу, по отношению к кислотам и т. д.).

Воззрения Класона на лигнин по мере накопления опытного материала изменялись. Однако основная идея ароматического характера главной части молекулы лигнина оставалась неизменной. Класон сделал ряд интересных и важных для химии лигнина наблюдений, которые были использованы для построения формулы лигнина.

Первую формулу строения лигнина ели Класон [20] предложил, исходя из предположения, что лигнин является низкомолекулярным соединением типа кумарона, флавоона или хромона.

В дальнейшем Класон предположил, что лигнин представляет собою димеризованный конифериловый альдегид, причем последний может существовать в двух формах — фурановой и пирановой [21].

В более позднее время Класон пришел к заключению, что лигнин представляет собою конифериловый паральдегид [22]. Эта формула позволила Класону объяснить образование лигносульфоновых кислот с высоким содержанием серы, тогда как ранее предложенные формулы такой возможности не давали.

В последние годы своей работы в области изучения строения лигнина Класон предложил формулу, основанную уже на предположении о наличии в лигнине полимеризованных групп кониферилового альдегида, причем он отказался от механизма полимеризации по типу паральдегида в пользу механизма полимеризации ацетального типа, происходящей за счет альдегидной группы кониферилового альдегида и фенольной группы другой его молекулы [23].

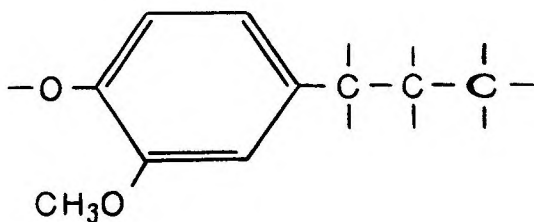
Воззрения Класона на строение лигнина, которые вырабатывались им применительно к объяснению процесса сульфитной варки целлюлозы, однако не могут полностью объяснить те химические реакции лигнина, которые стали известны теперь. Но все же эти воззрения сыграли в свое время прогрессивную роль в развитии правильного понимания химических свойств лигнина.

Представление о лигнине, как о высокомолекулярном соединении — производном кониферилового спирта, вслед за Класоном поддержал и Кюршнер. В построении своей формулы лигнина Кюршнер использовал накопленный экспериментальный материал, а также результаты своих исследований в области нитрования и сублимации лигнина, при которой ему удавалось получать некоторые количества ванилина и ванилиновой кислоты. Кюршнер предложил формулу, которая в дальнейшем была несколько модифицирована [25, 26]. Эта формула, хотя и обладает некоторыми достоинствами, но не отвечает современным экспериментальным данным.

В 30-е годы наибольшее распространение среди химиков получила теория строения лигнина Фрейденберга. Эта теория постоянно обогащалась по мере накопления новых экспериментальных данных в области химии лигнина. Первоначальные высказывания Фрейденберга с современной точки зрения вызывают ряд серьезных возражений, но последующие предположения Фрейденберга о строении лигнина объясняют многие вопросы химии и физики лигнина.

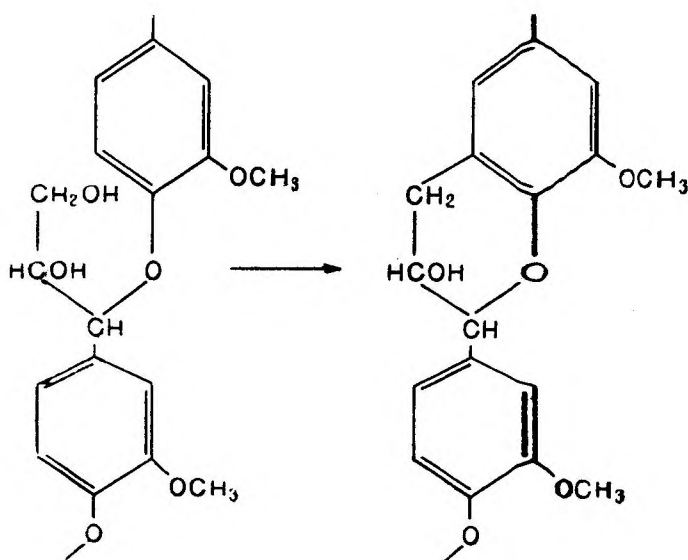
Еще в 1926 г. Фрейденберг принял высокомолекулярную структуру лигнина, которой он придерживается и в настоящее время, равно как и многие другие исследователи, работающие в области химии лигнина.

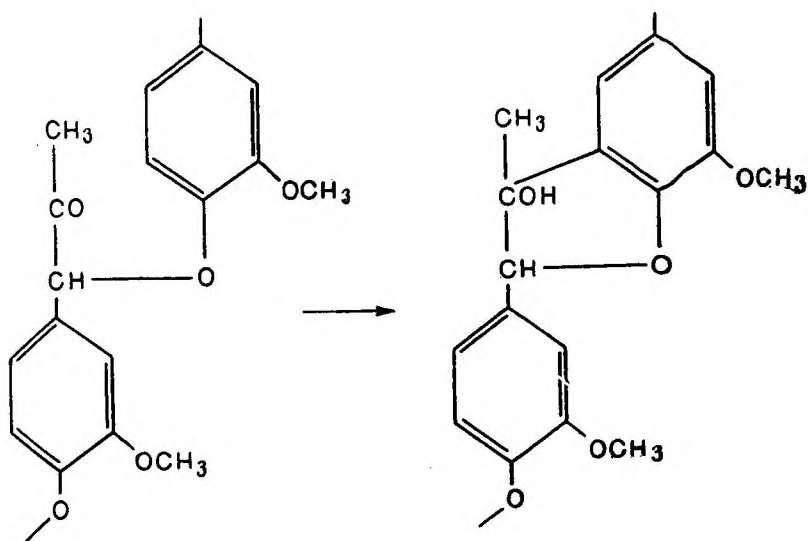
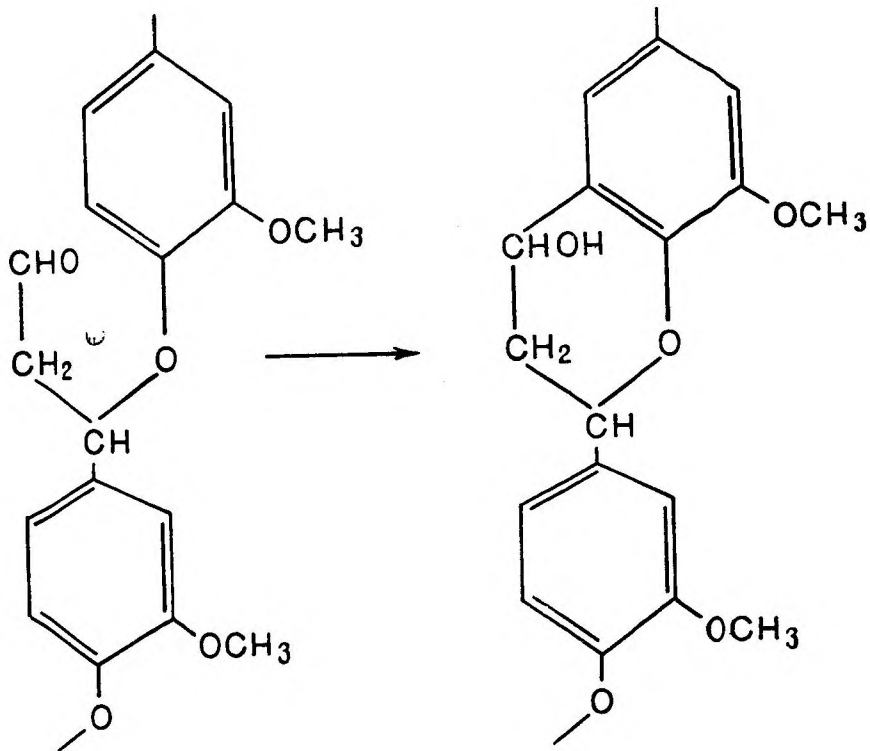
В 1929 г. Фрейденберг [27] высказал предположение, что основными структурными единицами лигнина являются фенилпропановые единицы, которые содержат метоксильные группы и кислородные атомы в виде спиртовых групп и в виде эфирных связей



Это представление об основной структурной единице как о 3,4-диоксифенилпропановой группе, имеется и во всех последующих работах Фрейденберга [28, 29], а также принято и многими другими исследователями. Первоначальная формула строения лигнина Фрейденберга предусматривала возможность существования больших молекул лигнина, в которых имеются элементы бензопирановых и бензофурановых структур, связанные между собою посредством углеродных связей. Эти молекулы образуются, как считал Фрейденберг, в результате конденсаций первичного лигнина, имеющего структуру молекул, в которых отдельные элементы связаны друг с другом посредством кислородных мостиков. В результате конденсации — старения первичного лигнина образуются бензопирановые и бензофурановые структуры, т. е. углеродные связи.

Конденсацию первичного лигнина Фрейденберг представлял следующим образом:





Эти первоначально предложенные Фрейденбергом формулы не полностью соответствуют современным представлениям, однако наличие в лигнине подобных структур в небольшом количестве допускается и сейчас.

В последнее время воззрения Фрейденберга существенно изменились (см. ниже), и подобным структурам он придает уже значительно меньшее значение.

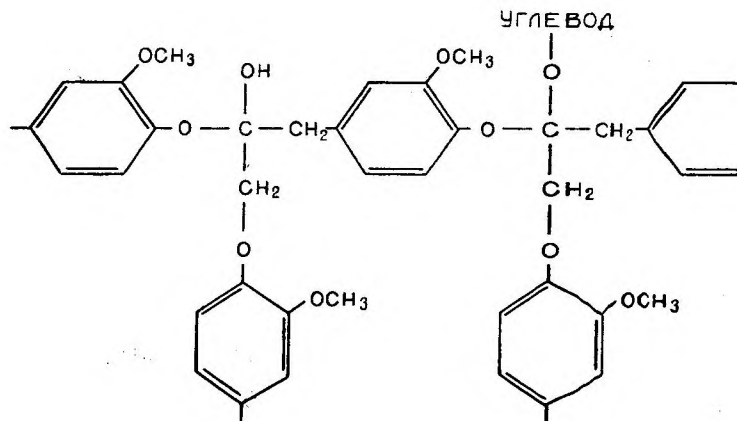
Из других формул, выдвигавшихся различными исследователями, можно упомянуть формулу Рассова и Габриэля [31]. Они считали, что лигнин представляет соединение полифлавонового типа, являющееся производным кониферилового альдегида. Похожая на формулу Рассова схема строения лигнина, исходящая из представлений Класона и направленная, как и формула Класона, на объяснение процесса сульфитной варки, была предложена Шамбове [34].

Эти формулы представляют лишь исторический интерес, отражая определенный этап в развитии представлений о строении лигнина.

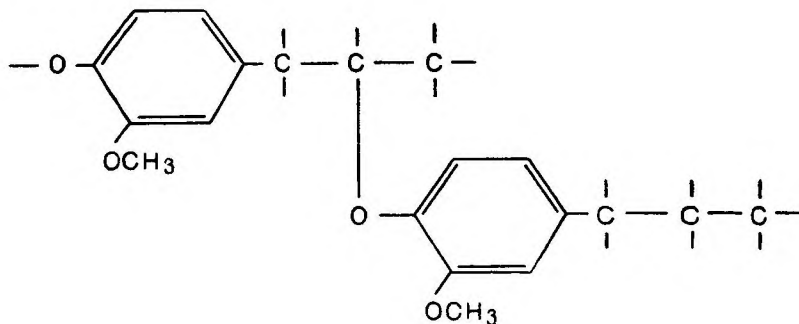
В работе Рассова и Цикмана [32] также высказывается мысль о том, что лигнин является соединением полифлавонового типа. Сравнительно недавно в работах Рассела [35, 36, 37] эта идея строения лигнина была возрождена.

По мнению Рассела, лигнин имеет структуру поли-8-метоксидигидробензопирона. Однако это предположение было подвергнуто критике как не соответствующее ряду экспериментальных данных.

Н. Н. Шорыгина на основании результатов опытов расщепления лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке и изучения продуктов реакции предположила, что структурные единицы лигнина могут соединяться простыми эфирными связями по следующему принципу [33]:



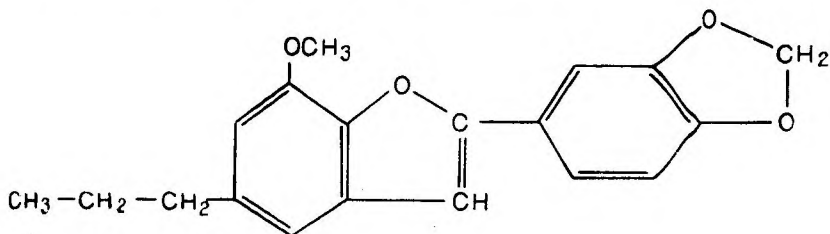
Более подробное изучение продуктов реакции методом хроматографии привело Шорыгину к заключению [30], что простая эфирная связь должна находиться не в γ -положении, а в β -положении боковой цепи, причем структура, имеющая в основе простые эфирные связи, может быть лишь фрагментом общей структуры лигнина.



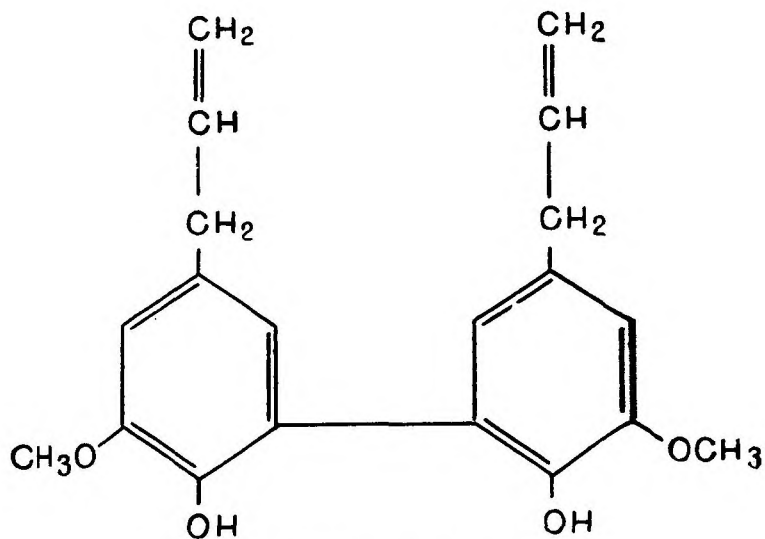
Из других теорий строения лигнина следует отметить гипотезу Эрдмана, который считает, что лигнин в древесине образуется в результате биохимической дегидрогенизации фенолпропановых соединений. В этой реакции значительную роль играет и процесс полимеризации, так как в результате процесса биохимической дегидрогенизации могут получаться свободные радикалы, которые способны полимеризоваться и одновременно окисляться. Об окислительно-восстановительных процессах неоднократно писал Гибберт.

Рассматривая структуры некоторых часто встречающихся в природе веществ, Эрдман [38, 39, 40] заметил, что многие из них являются димерами 2-окси-3-метокси-фенилпропана. В качестве примера он приводит структуры дегидроэвгенола, пинорезинола, резинола лившеницы, антоцианидина, катехина, флавола, эгонола, конидендрина и ряда других веществ, которые часто встречаются в растениях.

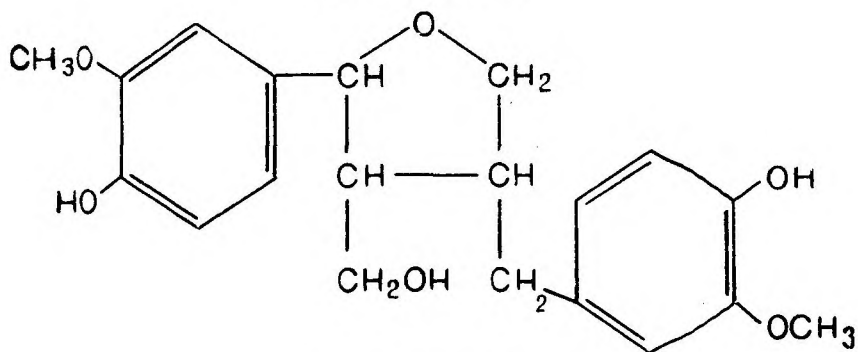
Приводим формулы некоторых указанных выше димеров.



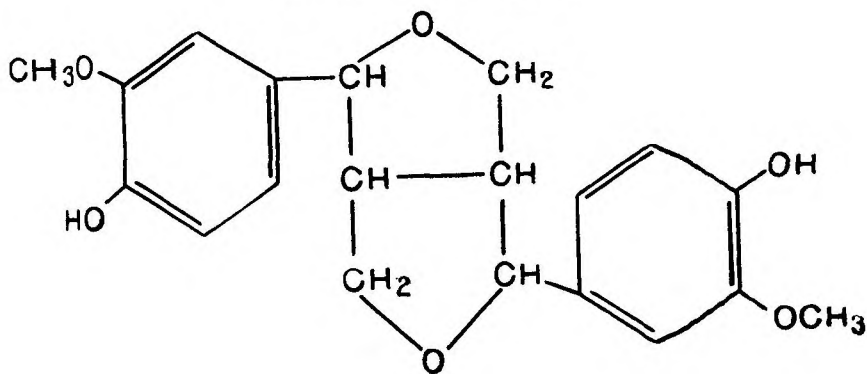
Эгонол



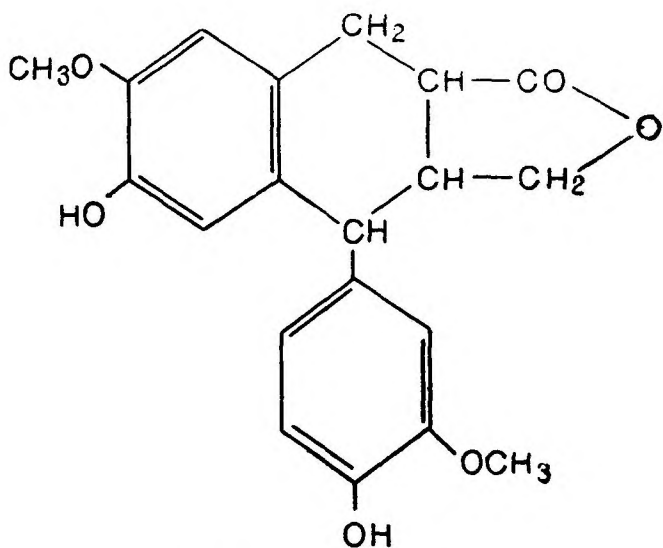
Дегидроэвгенол



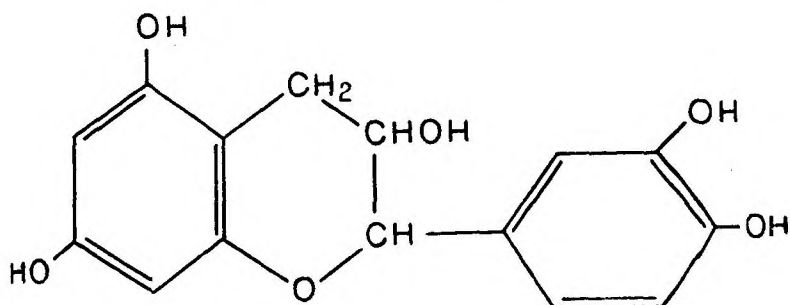
Резинол лиственницы



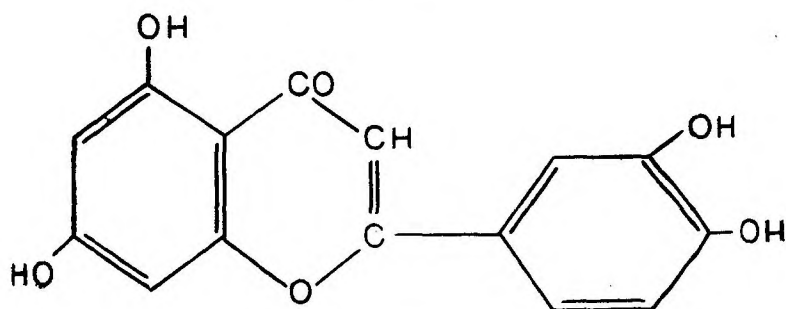
Пинорезинол



Конидендрин (лактон сульфитного шелока)

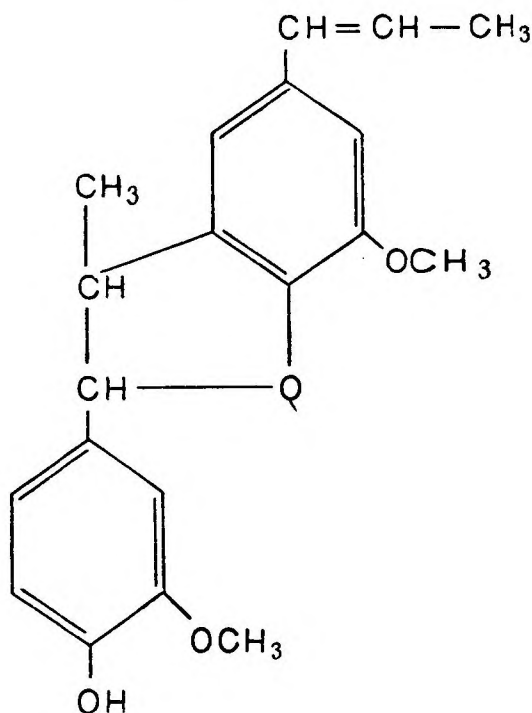


Катехин



Флавор

Эрдтман сделал вывод, что изоэвгенол при конденсации дает дегидродиизоэвгенол, что согласуется с формулой Фрейденберга, о которой говорилось выше.



Дегидродиизоэвгенол

Хотя Эрдтман и не предложил своей формулы лигнина, его выводы находятся в полном соответствии с данными последних исследований по биосинтезу лигнина.

Следует упомянуть также и работы известного канадского исследователя лигнина Гибберта, который много занимался изучением химических свойств лигнина. На основании своих работ по гидрогенолизу и алкоголизу лигнина он пришел к заключению, что фенилпропановые остатки соединены в лигнине посредством кислородных мостиков. В одной из последних своих работ он частично отошел от этих представлений и признал возможность наличия в лигнине и углерод-углеродных связей [41, 42].

Сам Гибберт считал свои формулы в большой степени умозрительными и рассматривал их как рабочую гипотезу для дальнейших исследований.

Рассматривая большинство формул строения лигнина, предложенных исследователями, можно сделать вывод, что они, как правило, предлагали для лигнина формулы линейных полимеров с повторяющимися звеньями мономеров, как это имеет место у целлюлозы, гемицеллюлоз, каучука и т. д.

В какой-то степени элементы строения, предложенные Фрейдбергом, Гиббертом, Шорыгиной и другими исследователями входят в состав молекул лигнина, однако их взаимная связь, по-видимому, сложнее, чем предполагали раньше.

Наши представления о строении лигнина усложнились благодаря последним работам по его биосинтезу, а также исследованиям структуры лигнина, проведенным с привлечением модельных соединений.

Работы по синтезу лигнина из простых веществ в растительных организмах показали с полной несомненностью, что лигнин состоит из фенилпропановых единиц. С другой стороны, работы по биосинтезу показали, что характер взаимосвязи этих фенилпропановых единиц много сложнее, чем это представляли раньше. Поэтому установление классической формулы строения лигнина сейчас кажется значительно более сложным делом.

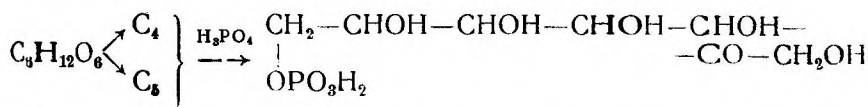
Проблема синтеза лигнина в значительной мере является проблемой синтеза в растениях ароматических соединений.

Учитывая, что лигнин в растениях образуется из кониферилового спирта [19], который в виде глюкозида кониферина был обнаружен Тиманом еще в 1875 г., биохимики пытались выяснить вопрос, как же этот конифериловый спирт образуется в растениях и как происходит переход от углеводов, являющихся первичными продуктами ассимиляции углекислоты из воздуха, к сложным ароматическим соединениям, из которых состоит не только лигнин, но и белковые вещества, определяющие жизненные процессы в растениях.

Изучение синтеза фенилаланина и тирозина в микроорганизмах показало, что этот процесс протекает через фосфорный эфир седогептулозы [43, 44], которая циклизуется в 5-дегидрохинную кислоту. Последняя через 5-дегидрошикимовую кислоту превращается в шикимовую кислоту. Это гидроароматическое соединение, конденсируясь с пировиноградной кислотой, дает непрочную префеновую кислоту. В результате отщепления от нее CO_2 и H_2O получается фенилпировиноградная кислота — ароматическое соединение, являющееся производным фенилпропана. В дальнейшем в результате процесса трансаминирования эта кислота превращается в фенилаланин.

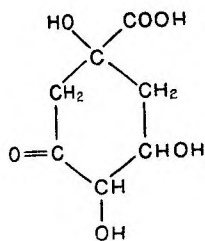
Исходным соединением является глюкоза. Предполагают, что глюкоза сначала расщепляется на C_4 - и C_5 -фрагменты, которые в дальнейшем превращаются в сахар с 7 атомами углерода — седогептулозу. Механизм циклизации седогептулозы еще полностью не изучен.

Процесс может быть выражен схемой:

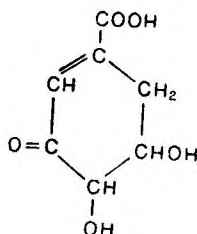


Глюкоза

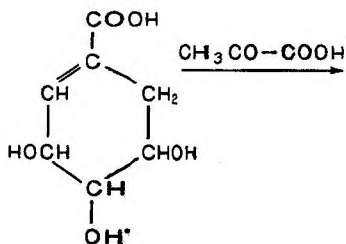
Фосфорно-кислый эфир седогептулозы



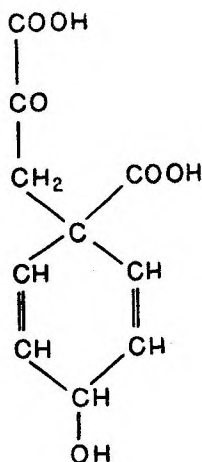
5-Дегидрохинная
кислота



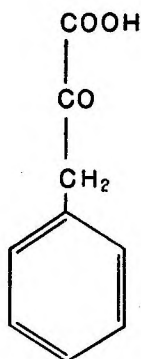
5-Дегидрошикимовая
кислота



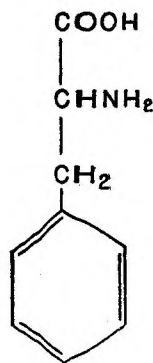
Шикимовая кислота



Префеновая
кислота

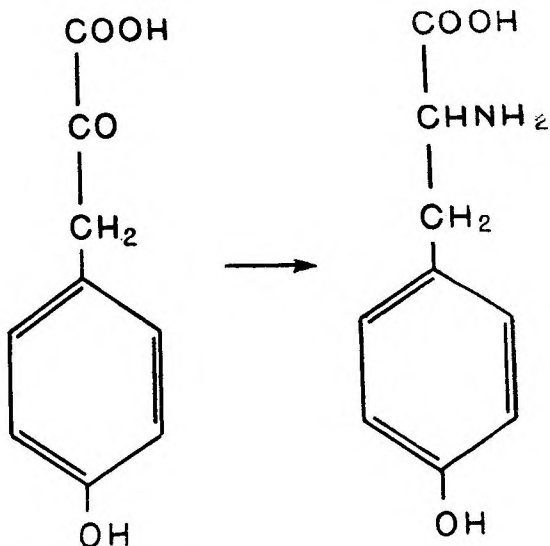


Фенилпиро-
виноградная
кислота



Фенилаланин

Кроме фенилаланина, подобным путем образуется и тирозин, вероятно через оксифенилпировиноградную кислоту, образующуюся из префеновой кислоты

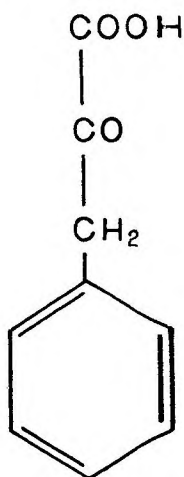


Оксифенилпировиноградная
кислота

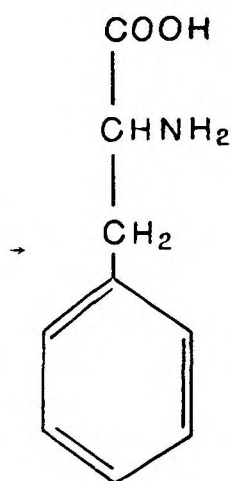
Тирозин

Предполагают, что процесс получения глюкозида кониферина, из которого в древесине образуется лигнин, может идти по этой же схеме с дальнейшим превращением ароматических кислот в кониферилловый спирт и кониферин:

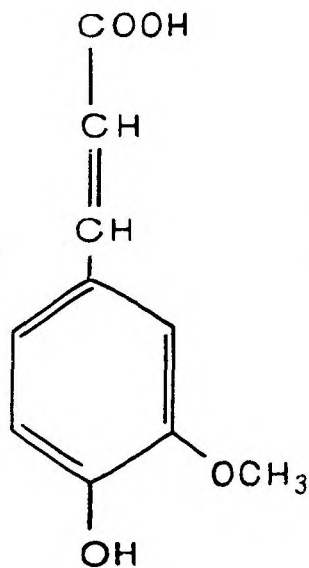
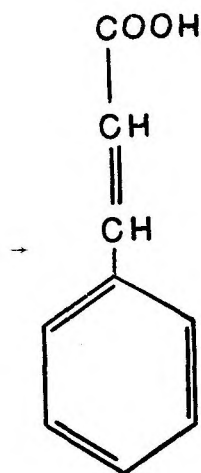
Глюкоза → Шикимовая кислота →



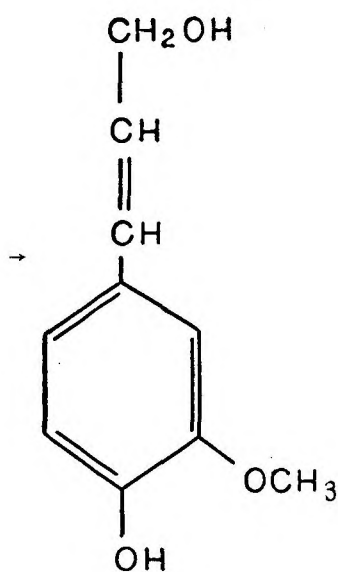
Фенилпировиноградная
кислота



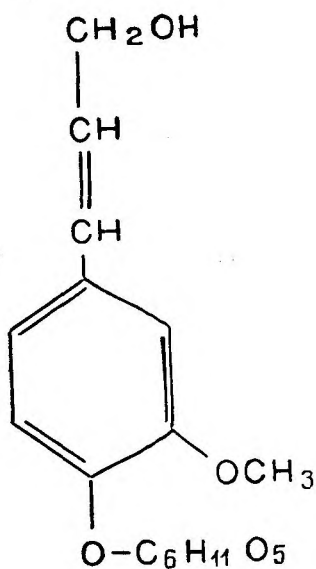
Фенилаланин



Феруловая кислота

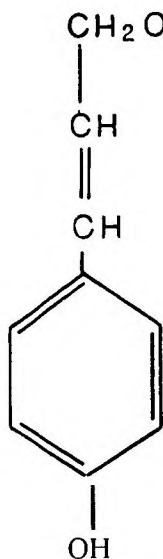


Конифероловый спирт

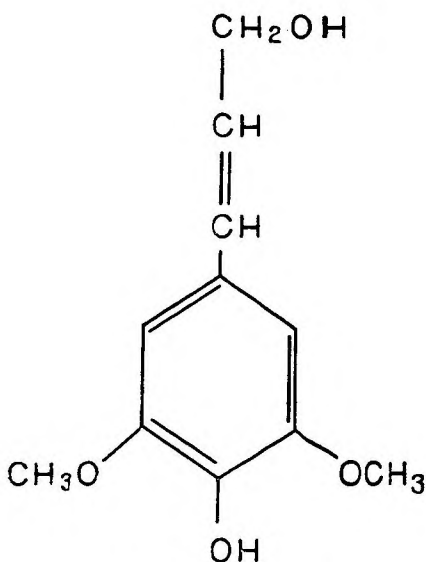


Кониферин

Так же могут образоваться п-кумаровый и синапиновый спирты

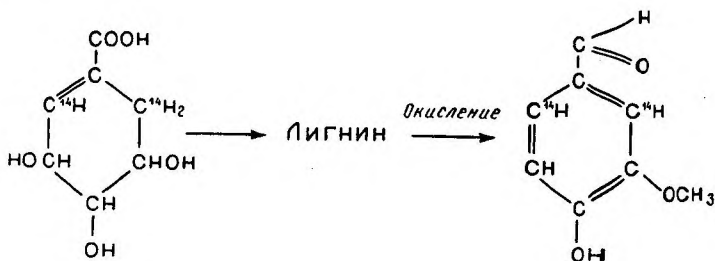


п-кумаровый спирт



Синапиновый спирт

О том, что шикимовая кислота является промежуточным звеном в переходе от глюкозы к кониферину, говорят исследования с использованием меченых атомов. Было показано [45], что меченая радиоактивным углеродом (C^{14}) шикимовая кислота, заданная в виде водного раствора молодым растениям пшеницы и клена, усваивалась этими растениями в течение 48 часов. Окисление растений нитробензолом дало радиоактивные ванилин, сиреневый альдегид и п-оксибензальдегид. Шикимовая кислота, меченная в положениях 2, 6, дала после усвоения растением и окисления нитробензолом ванилин, содержащий радиоактивный углерод в положениях 2, 6 [46]. Это указывает на то, что никакой перестройки шестичленного цикла при образовании лигнина не происходит.



Выяснено также, что меченные радиоактивным углеродом (C^{14}) фенилаланин, коричная кислота и феруловая кислота при питании ими растений дают радиоактивный лигнин.

Отсюда можно сделать вывод, что введение гидроксила и метоксильной группы в лигнин происходит, по-видимому, на стадии ароматического соединения. Как показали исследования, прежде всего происходит внедрение фенольного гидроксила в положение 4 [47]. Вслед за этим с помощью энзима «фенолазы» происходит гидроксилирование в орто-положении с образованием пирокатехиновой или пирогаллальной системы [48] и, наконец, избирательное метилирование с образованием гваяцильной или сингильной группы [49].

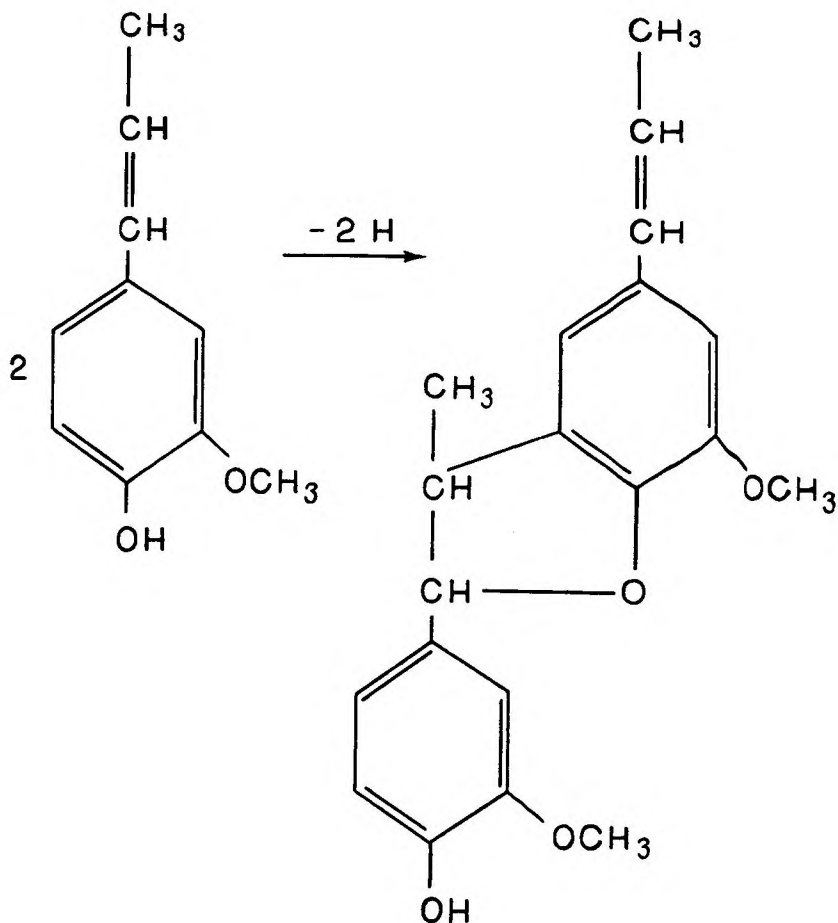
Карбоксильная группа феруловой кислоты или фенилаланина превращается в спиртовую. Это показал в своих работах Фрейденберг [50].

Использование меченых атомов дало возможность совершенно отчетливо показать, что кониферилловый спирт, а именно его производное — кониферин, содержащийся в камбияльном соке древесных пород, является промежуточным продуктом синтеза лигнина в растениях. Фрейденберг использовал радиоактивный кониферин, меченный в группе CH_2OH углеродом C^{14} [51], а Кратцль применил меченый кониферин с углеродом C^{14} в β -положении боковой цепи [52, 53, 54].

Интересно отметить, что если глюкозид кониферин образован не с D-глюкозой, а с L-глюкозой, то он не усваивается растением и из него не получается лигнин. Отсюда был сделан вывод [55], что глюкозид кониферин в растении сначала разлагается энзимом глюкозидазой на D-глюкозу и кониферилловый спирт, а уже последний превращается в лигнин. Если же такого разложения не происходит, то кониферин не может превратиться в лигнин.

Но каким же образом кониферилловый спирт превращается в лигнин? Каков механизм этих превращений? Что является причиной перехода кониферилового спирта, этого сравнительно устойчивого соединения, в полимерную форму — лигнин?

Еще 50 лет тому назад Кузин и Херисей сделали интересное наблюдение [56]. Они нашли, что изоэвгенол при действии оксидазы, полученной из грибов, окисляется в дегидродиизоэвгенол. На основании этого Эрдтман в 1933 г. высказал предположение о возможности полимеризации соединений типа п-оксифенилпропана, особенно при наличии ненасыщенной пропановой цепочки. Изучение дегидродиизоэвгенола показало, что это соединение является производным фенилкумарана [57, 58, 59, 60].



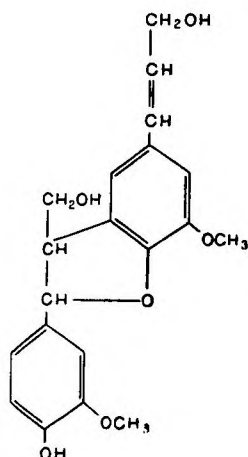
Эти наблюдения оказались очень полезными для дальнейших работ по биосинтезу лигнина, проведенных Фрейденбергом с сотрудниками [61, 62, 63]. Ими был получен из кониферилового спирта «синтетический лигнин», очень похожий по свойствам на нативный лигнин Браунса.

К водному разбавленному раствору кониферилового спирта добавлялся сок съедобного шампиньона, содержащий фермент оксидазу. Затем через этот водный раствор при температуре 20° пропускался воздух. В результате такой обработки выделялся аморфный осадок, который являлся дегидрогенизованным полимеризатом и был назван DHP (Dehydropolymerisat).

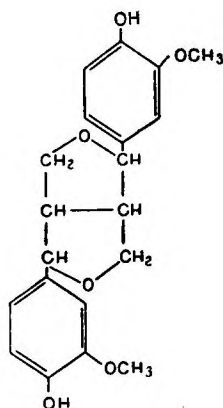
Оказалось, что получение DHP протекает с образованием в промежуточной стадии сравнительно простых димерных про-

дуктов, которые уже затем полимеризуются дальше, образуя синтетический лигнин.

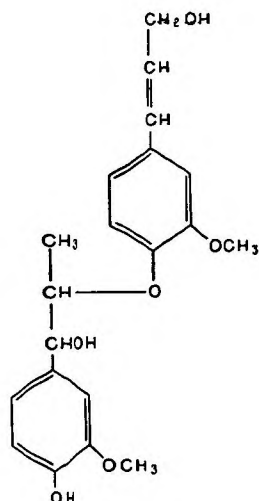
Эти димерные продукты удалось выделить и изучить. Строение их следующее:



Дегидродиконифе-
риловый спирт



(α)-Пинорезинол



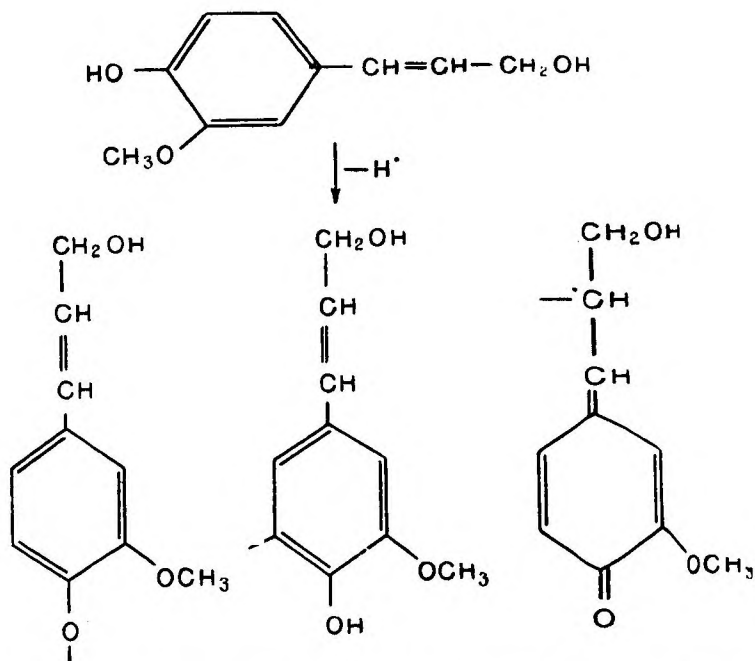
β -Кониферильный эфир
гваяцилглицерина

Энзиматическое окисление любого из этих димеров, как показали многочисленные модельные опыты, также приводит к образованию полимерных продуктов типа нативного лигнина Браунса [63].

В результате окислительных процессов также получается кониферильный альдегид, который принимает участие в процессах дальнейшей полимеризации и образования ДНР.

Манская [64, 65] показала, что не только оксидаза шампиньона, но и оксидаза, выделенная из древесной ткани, создает возможность окислительной полимеризации (поликонденсации) кониферильного спирта.

Механизм поликонденсации под влиянием ферментов можно рассматривать с позиций теории свободных радикалов. Образование свободных радикалов можно представить следующей схемой:



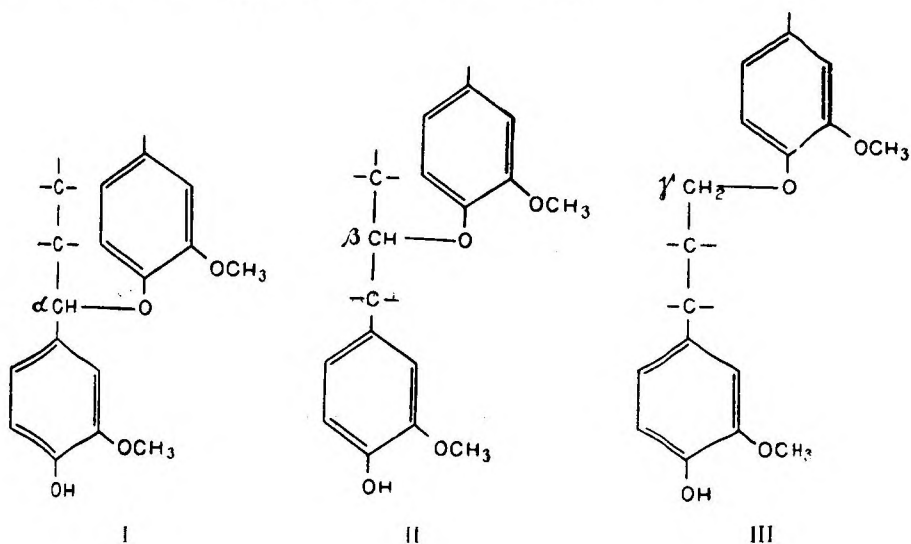
Возникающие свободные радикалы могут взаимодействовать между собой, образуя димеры. Последние в результате окисления также могут превращаться в свободные радикалы и реагировать с другими димерами, полимерами или мономерами. Свободные радикалы могут инициировать и реакцию полимеризации. Причем здесь создается большая возможность для различного течения реакции. В результате процессов окислительной конденсации могут образовываться простые эфиры фенолов, простые эфиры фенолов и спиртов, простые эфиры спиртов, углеродные связи между бензольным ядром и боковой цепочкой, углеродные связи дифенильного типа, углеродные связи между α -углеродными атомами боковой цепи, β -углеродными атомами боковой цепи и т. д. Все эти структуры могут возникать из свободных радикалов в результате взаимодействия их в процессе окислительной конденсации.

Изучая лигнин Бьеркмана и производя опыты с модельными соединениями, шведские химики, а также некоторые другие исследователи получили некоторые экспериментальные доказательства наличия в лигнине этих различных структур.

Предложена следующая эмпирическая формула для лигнина Бьеркмана [2]:

$\text{C}_{9,68}(\text{OCH}_3)_{0,96}(\text{фенольный OH})_{0,29}(\text{алифатический OH})_{0,86}(\text{карбонильный O})_{0,18}(\text{арил-алкильный простой эфирный O})_{0,71}(\text{диалкильный простой эфирный O})_{0,33}$.

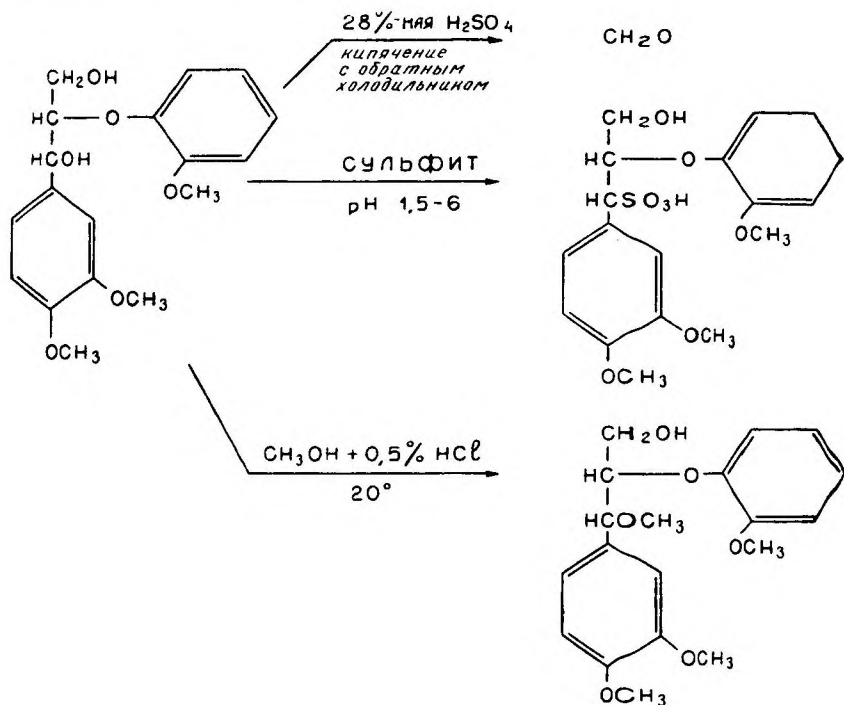
Таким образом, примерно только одна треть фенольных гидроксильных групп в лигнине свободна, а две трети должны участвовать в образовании связей между фенолпропановыми единицами; так как нет фактов, указывающих на существование в лигнине диарильных простых эфирных связей, фенольные гидроксильные группы должны образовывать кислородный мостик с боковой цепочкой другого мономера, причем возможно образование связи одного из трех типов: с α -углеродным атомом (I), с β -углеродным атомом (II) или с γ -углеродным атомом (III).



Связь типа (I), т. е. за счет бензильного спиртового гидроксильного, мало вероятна. Об этом говорит отсутствие образования новых фенольных гидроксильных групп при сульфировании или мягком алкилировании спиртами в присутствии HCl при нормальной температуре. В соответствующих модельных соединениях простые эфирные связи типа (I) в этих условиях легко расщепляются с освобождением фенольного гидроксильного. Сравнительно высокое содержание в лигнине первичных спиртовых групп, показанное Фрейденбергом, по-видимому, говорит не в пользу связи типа (III). Следовательно, наиболее вероятным типом связи является связь β -арил-алкилового простого эфира (II). Об этом свидетельствуют хроматографические исследования продуктов расщепления лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке, проведенные Шорыгиной [30], исследования биосинтеза лигнина, а также опыты с модельными веществами.

В качестве модельного вещества использовались, например, β -гваяциловый эфир гваяцилглицерина и β -гваяциловый эфир вератрилглицерина [3, 4]. Оказалось, что эти модельные вещества

дают характерные для лигнина реакции. Например, β -гваяциловый эфир вератрилглицерина при нагревании с серной кислотой дает формальдегид. Вторичный спиртовой гидроксил легко сульфруется кислыми сульфитными растворами и метилируется метанолом в присутствии HCl при 20° .



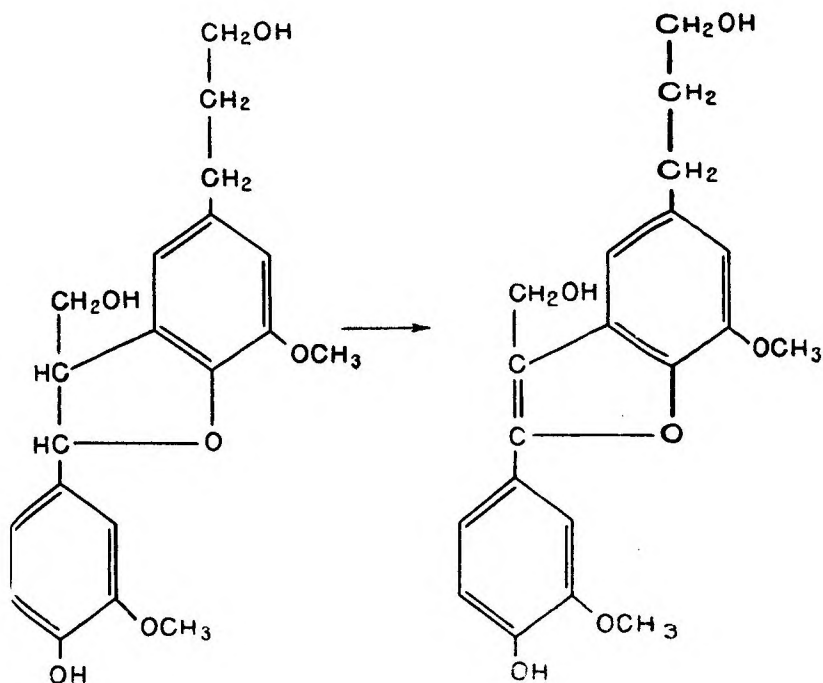
Кроме того, в условиях этанолиза эти модельные вещества давали кетоны Гибберта [4, 5, 7]. Это является довольно серьезным подтверждением их подобия лигнину.

Фрейденберг на основании своих опытов получения ДНР также пришел к заключению, что структура типа β -гваяцилового эфира гваяцилглицерина должна являться частью молекулы лигнина.

Другим типом структуры, образующимся с участием β -углеродного атома, и, по-видимому, присутствующим в лигнине, является структура типа пинорезинола. Но пока еще имеется очень мало сведений о количественном содержании в лигнине этого структурного элемента. Вероятно, оно не превышает 10—20% от всех фенилпропановых единиц.

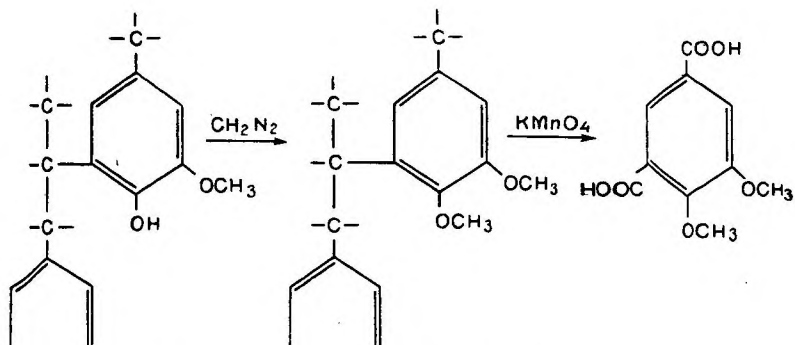
Третьим структурным элементом молекулы лигнина является структура типа дегидродикониферилового спирта. На основании экспериментальных данных можно сделать некоторые выводы от-

носителем содержания этого структурного элемента [2, 3]. При исследовании действия на лигнин и модельные вещества метанола в присутствии HCl было обнаружено, что при нагревании в кислой среде модельного вещества дигидродегидрокониферилового спирта насыщенную фенилкумарановую структуру превращается в ненасыщенную структуру фенилкумарона с конъюгированными двойными связями. Это обнаруживается по изменению поглощения ультрафиолетового света (максимум поглощения увеличивается и сдвигается от 282 мμ к 310 мμ). Схематически эту реакцию можно представить следующим образом:

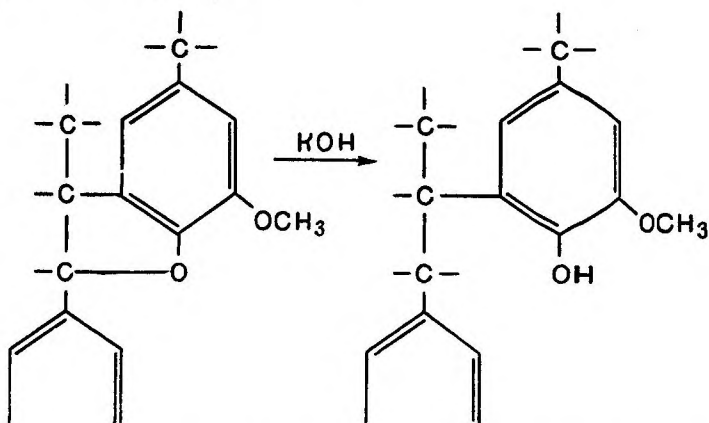


Определение изменения поглощения лигнином Бьеркмана в подобных условиях показало, что фенилкумарановая структура должна составлять в нем не более 5—7%.

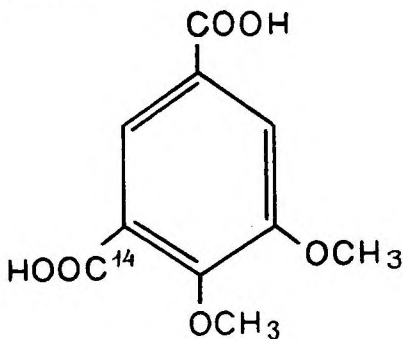
Эта структура может присутствовать и в открытом виде. Об этом говорят интересные наблюдения Рихтценхайна [9, 24]. Метилирование диазометаном древесины или препаратов лигнина с последующим окислением перманганатом давало 1—2% изогемипиновой кислоты. Ее получение указывало на присутствие ароматического кольца, конденсированного в орто-положении к фенольному гидроксилу. Реакция, по-видимому, идет по схеме:



Если же перед метилированием и окислением производилось сплавление со щелочью, выход изогемипиновой кислоты увеличивался примерно в два раза, вероятно за счет раскрытия фенилсумарановой структуры:

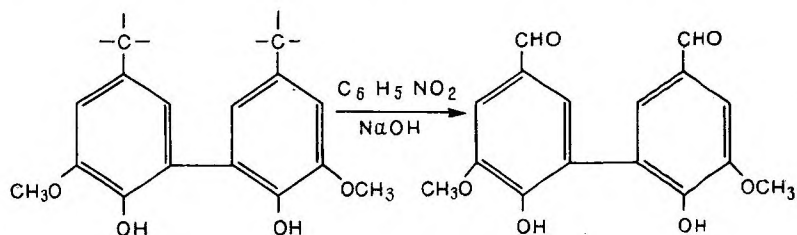


Фрейденберг [67], обрабатывая таким образом синтетический лигнин из кониферилового спирта, меченного углеродом C^{14} в β -положении, получил радиоактивную изогемипиновую кислоту с углеродом C^{14} в карбоксильной группе:



Это подтверждает связь с ароматическим ядром боковой цепи.

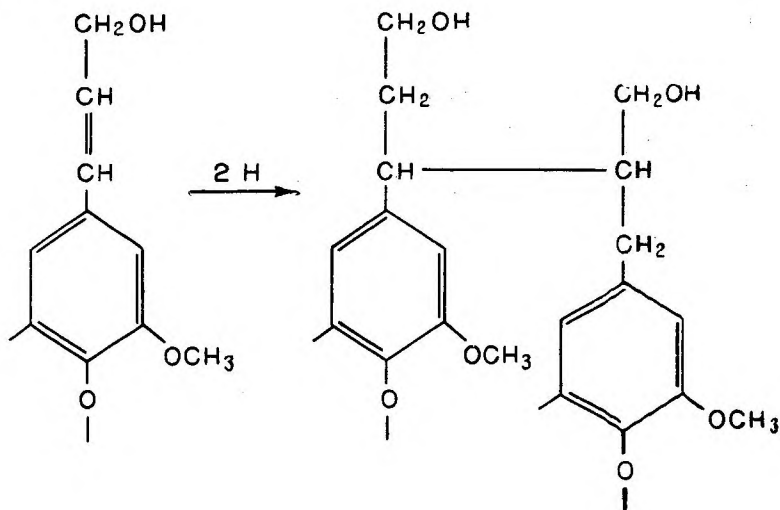
Недавно было обнаружено наличие в лигнине небольшого количества дифенильных связей [68, 69]. За счет дифенильной структуры при окислении лигнина нитробензолом в щелочной среде получается небольшой процент дегидродиванилина:



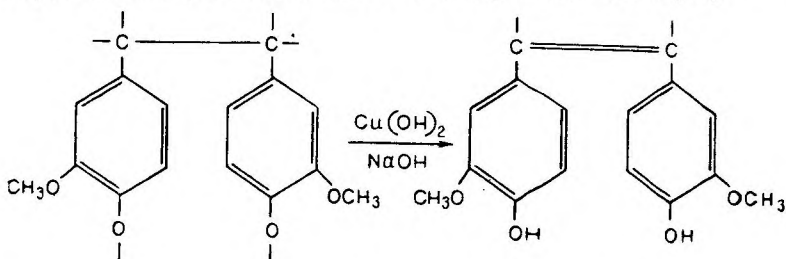
Сравнивая выход ванилина при окислении нитробензолом лигнина и различных модельных соединений, можно заключить, что примерно 30—40% фенилпропановых единиц имеет углеродную связь в 5 положении [70].

Наряду с углеродными связями между ароматическим ядром и боковой цепью или между двумя ядрами, в лигнине имеются углеродные связи между двумя боковыми цепями. Примером одной из подобных структур служит структура пинорезинола.

Кроме того, Фрейденберг [71] экспериментально подтвердил возможность самопроизвольной полимеризации ненасыщенных цепей остатков кониферилового спирта с образованием углеродной связи между α - и β -углеродными атомами боковых цепей по схеме:



О возможности существования углеродной связи между α -углеродными атомами боковых цепей говорит получение небольших количеств производных стильбена при окислении лигносульфонатов гидроокисью меди по следующей схеме [72]:



Из приведенных данных можно сделать вывод, что структура лигнина должна быть очень сложной и включает в себе множество различных структурных элементов.

Поэтому вместо классической формулы строения лигнина, которую очень трудно представить в свете высказанных соображений, имеет смысл изобразить схему возможных типов соединения фенилпропановых элементов в молекуле лигнина. Такого рода схема создана Адлером и Гирером [66] (см. стр. 220).

Следует заметить, что в этой схеме не нашли отражения карбонильные группы, хотя ее авторы в настоящее время приписывают им довольно важную роль.

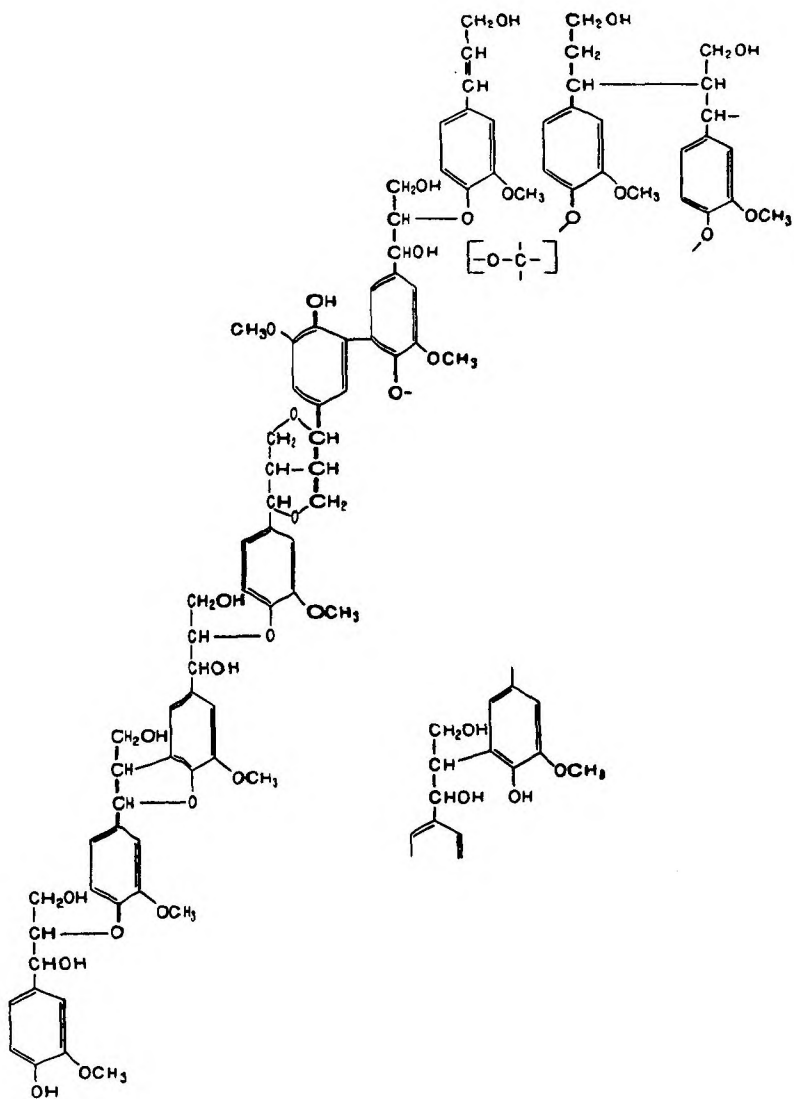
По-видимому, возможны и другие сочетания остатков фенилпропана, а не только те, которые показаны на этой схеме.

Учитывая, что в молекуле лигнина входит до 60 остатков фенилпропана, строение молекулы может быть очень сложным.

На способы соединения фенилпропановых единиц лигнина могут влиять разнообразие факторы: условия произрастания дерева, влажность почвы, температура, pH клеточного сока, наличие катализаторов или ингибиторов в клеточном соке, порода дерева, и поэтому даже лигнины, полученные из одной и той же породы дерева, могут отличаться характером связей и элементами строения.

У лигнинов лиственных пород наряду с гваяцильными производными в состав молекул входят сингильные производные. Это также усложняет структуру лигнина.

Неизвестно, является ли лигнин лиственной древесины смесью полимеров единиц того и другого типа или представляет собой сложный смешанный полимер тех и других единиц, а также единиц типа п-оксибензальдегида, объединенных в каком-то определенном порядке или в беспорядке [73]. Точно не установлено, соответствуют ли относительные пропорции ароматических альдегидов, получаемых при нитробензольном окислении, содержанию соответствующих единиц в лиственном лигнине. Процесс биосинтеза лиственного лигнина также является более сложным.



В случае листовенного лигнина теория биосинтеза должна принимать в расчет различные типы структурных единиц. По некоторым данным Фрейденберга, есть основание предполагать, что лигнин листовенной древесины является смешанным полимером гваяцильных и синригильных единиц. В проведенных опытах один синапиновый спирт почти не давал полимера — синтетического лигнина. Эквимолекулярная смесь кониферилового и синапинового спиртов давала выход полимера 80%. Кроме того, энзимы не конденсировали в полимер димер синапинового спирта (синригарезинол) подобно тому, как полимеризовался аналогичный димер кониферилового спирта — пинорезинол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kürschner A., *Chemie Dreva*, Praga (1952)
2. Adler E., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1377 (1957).
3. Adler E., Pepper J. M., Eriksoo E., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1391 (1957).
4. Adler E., Yllner S., *Svensk. Papperstidn.*, **57**, 78 (1954).
5. Adler E., Lindgren B. O., *Svensk Papperstidn.* **55**, 563 (1952).
6. Freudenberg K., Zocher H., Dürr W., *Ber.*, **62**, 1814 (1929).
7. Adler E., Lindgren B. O., Saeden U., *Svensk Papperstidn.* **55**, 245 (1952).
8. Freudenberg K., *Tannin, Cellulose, Lignin*. Berlin, (1933).
9. Richtzenhain H., *Svensk Papperstidn.*, **53**, 644 (1950).
10. Holmberg B., *Ing. Vet. Akad. Hadl.*, N 131, (1934).
11. Holmberg B., *Arliv Kemi*, **21**, N 10, (1945).
12. Holmberg B., *Arkiv Kemi* **24**, N 29, (1947).
13. Klason P., *Ber.*, **55**, 455, (1922).
14. Klason P., *Ber.*, **67**, 302, (1934).
15. Gross C., Bevan E., *J. Soc. Chem. Ind.*, **12**, 104 (1893).
16. Cross C., Bevan E., Beadle C., *Ber.*, **26**, 2520, (1893).
17. Schrauth W., *Z. ang. Chem.*, **36**, 149, (1923).
18. Doree C., Barton-Wright E., *Biochem. J.*, **21**, 290, (1927).
19. Klason P., *Svensk Kem. Tidn.*, **9**, 135, (1897).
20. Klason P., *Ber.*, **53**, 1862, (1920).
21. Klason P., *Ber.*, **55**, 448 (1922); **56**, 300, (1923).
22. Klason P., *Ber.*, **58**, 1761, (1925).
23. Klason P., *Ber.*, **67**, 302, (1934).
24. Richtzenhain H., *Acta Chem. Scand.*, **4**, 206, 589 (1950).
25. Kürschner K., *Zur Chemie der Ligninkörper*, Stuttgart, (1935).
26. Kürschner K., Schramek W., *Papier und Zellstoffabr.*, **29**, 35, (1932).
27. Freudenberg K., *Ber.*, **62**, 1814, (1929).
28. Freudenberg K., *Ann. Rev. Biochem.*, **8**, 81, (1939).
29. Freudenberg K., *Svensk Kem. Tidn.*, **55**, 201, (1943).
30. Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н., *ЖОХ*, **28**, 3265 (1958).
31. Rasso, Gabriel, *Cellulosechem.*, **12**, 227, 290, 318, (1931).
32. Rasso, Zickmann, *J. prakt. Chem.* **2**, 123, 189, (1929).
33. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., *Химия целлюлозы и ее спутников*. стр. 641, Госхимиздат, (1953).
34. Chambovet A., *Paper Trade J.*, **27**, NN 21, 22, 23, (1921).
35. Russel A., Baity, Smith., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 956, (1949).
36. Russel A., *Chem. and Eng. News.*, **25**, 2894, (1947).
37. Russel A., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2864, (1948).
38. Erdtman H., *Ann.*, **503**, 283, (1933).
39. Erdtman H., *Svensk Papperstidn.*, **43**, 255, (1940).
40. Erdtman H., *Svensk Papperstidn.*, **44**, 243, (1941).

41. Eastman A., Fischer H., Kulka M., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc., **66**, (1944).
 42. Mc Gregor W., Evans T., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc., **66**, 611, (1944).
 43. Davis B., Adv. Enzymolog. of the Nord F., **16**, 247, (1955).
 44. Ehrensward G., Ann. Rev. Biochem. (1955).
 45. Brown S., Neish A., Nature (London), **175**, 688, (1955).
 46. Eberhardt G., Schubert W., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2835, (1956).
 47. Uderfriend S., Clark C., Axelrod J., Brodie B., J. Biol. Chem. **208**, 731 (1954); Brodie B., Axelrod J., Shor P., Uderfriend S., J. Biol. Chem. **208**, 741 (1954).
 48. Nord F. F., Adv. Enzymol. **16**, 105 (1955).
 49. Byerrum R., Flocstra J. H., Deweyd J., Ball C. D., J. Biol. Chem. **208**, 633 (1954).
 50. Freudenberg K., Angew. Chem., **68**, 84 (1956).
 51. Freudenberg K., Bittner T., Ber., **86**, 155 (1953).
 52. Kratzl K., Billek G., Monatsh., **84**, 413 (1953); **85**, 845 (1954).
 53. Kratzl K., Billek G., Holzforsch. **7**, 66 (1953).
 54. Kratzl K., Billek G., Graf A., Schweers W., Monatsh., **87**, 60 (1956).
 55. Freudenberg K., Resnik H., Fuchs W., Reichert M., Ber., **85**, 641 (1952).
 56. Cousin H., Herissey H., Compt. rend. Acad. Sci., **146**, 1413, (1908); **147**, 247 (1909).
 57. Erdtman H., Ann., **503**, 283 (1933); **516**, 162 (1935).
 58. Erdtman H., Svensk Papperstidn., **42**, 115 (1939).
 59. Erdtman H., Research., **3**, 83, (1950).
 60. Erdtman H., Статья в книге Moderne Methoden der Pflanzenanalyse., стр. 428. Berlin (1955).
 61. Freudenberg K., Статья в книге Цехмейстера Fortschr. der Chem. org. Naturstoffe **11**, 43, (1954).
 62. Freudenberg K., Ang. Chem., **68**, 84 (1956).
 63. Freudenberg K., Ang. Chem., **68**, 508 (1956).
 64. Манская С., Успехи совр. биол. **23**, 203, (1947).
 65. Манская С., ДАН СССР, **62**, 369, (1948).
 66. Adler E., Gierer J., В книге «Die Chemie der Pflanzenzellwand», Springer-Verlag, Berlin, стр. 483 (1957).
 67. Freudenberg K., Niedercorn F., Ver., **89**, 2168 (1956).
 68. Pew J. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1678 (1951); **74**, 2850 (1952).
 69. Aulin-Erdtman G., Svensk Papperstidn., **59**, 363 (1956).
 70. Leopold B., Svensk Kem. Tidskr., **64**, 18 (1952).
 71. Freudenberg K., Ahlhaus O., Monatsh., **87**, 1 (1956).
 72. Pearl J. A., Beyer D. L., Tappi **39**, 171 (1956).
 73. Pepper J. M., Lulp Paper Mag. Can., **59**, N 10, 253 (1958).
-

Глава 6

О СВЯЗИ ЛИГНИНА С ДРУГИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ДРЕВЕСИНЫ

В древесной клеточной стенке составные части древесины расположены неравномерно.

Как известно, клеточная стенка состоит из нескольких слоев. Первичный слой примыкает к межклеточному веществу, с которым образует срединную пластинку. Химический состав этого слоя изучен недостаточно хорошо, однако установлено, что он содержит до 70 % лигнина [41]. Наиболее хорошо изученным в химическом отношении является вторичный слой, отличающийся большой мощностью. Этот слой на 50% состоит из целлюлозы, на 30% из лигнина и на 20% из гемицеллюлоз, т. е. его состав примерно соответствует среднему составу древесины хвойных пород [2]. Внутренний (третичный) слой клеточной стенки почти не содержит лигнина. Таким образом, лигнин в клеточной стенке расположен неравномерно и вообще состав клеточной стенки гетерогенен.

Каким же образом лигнин связан с другими составными частями клеточной стенки? Этот вопрос важен и в теоретическом отношении, и с точки зрения техники. Для выяснения механизма гидролиза древесины, механизма разнообразных варочных процессов получения целлюлозы, механизма удаления лигнина при облагораживании целлюлозы и при облагораживании древесины (при ее пропитке) и вообще при всех процессах, связанных с химическими и физическими превращениями лигнина и других составных частей древесины, важно знать, каким образом связаны друг с другом составные части древесины.

С давнего времени существуют две основные точки зрения на связь лигнина с другими составными частями древесины. Сторонники первой точки зрения считают лигнин инкрустирующим веществом, химически не связанным с другими компонентами древесины — углеводами и полиуроновыми кислотами. Их противники высказывают противоположную точку зрения, считая, что лигнин химически соединен с другими компонентами древесины. Кроме того, существует и третья теория, сторонники кото-

рой считают, что лигнин и полисахариды связаны по принципу адсорбции коллоидных частиц, т. е. признают наличие в древесине физико-химических связей между лигнином и другими составными частями древесины.

Приведем некоторые данные, подтверждающие эти теории, и укажем недостатки каждой из них.

Правильность первой теории — теории механической связи, часто называемой инкрустационной теорией, в первую очередь подтверждается тем, что целлюлоза, полученная самыми разнообразными способами из разнообразных растительных материалов, имеет одинаковые химические свойства с природной чистой целлюлозой (например, с хлопковой). Если бы целлюлоза была связана с лигнином химически, то различные по своему характеру химические воздействия (действие азотной кислоты, хлора и щелочи, действие одной щелочи, нагревание с сульфитной варочной кислотой, с моносульфитом и т. д.), приводящие к удалению лигнина и гемицеллюлоз, вызывали бы различные изменения в целлюлозах, получающихся при этих процессах.

Изучая влияние на древесные клетки различных растворяющих целлюлозу веществ, а также действие окислителей, Абрамс [3] пришел к выводу, что лигнин и целлюлоза, а также другие вещества древесной клетки соединены друг с другом механически.

Древесина имеет такую же рентгенограмму, как и выделенная из нее целлюлоза, а также целлюлоза из хлопка [4, 5]. При различных химических изменениях, например при получении сложных и простых эфиров целлюлозы, мерсеризации, связанной с химическим взаимодействием щелочи с целлюлозой, и т. д. рентгенограмма изменяется. Если бы целлюлоза в древесине была химически связана с какими-либо другими составными частями древесины, в частности с лигнином, то это немедленно сказалось бы на рентгенограмме древесины. Она стала бы отличной от рентгенограммы целлюлозы. Поэтому можно считать, что целлюлоза, содержащаяся в древесине, не связана с лигнином какими-либо химическими связями.

Индийский ученый Саркар [7] в результате микроскопического исследования волокна джута после его делигнификации и изучения физических свойств этого волокна (например, предела прочности на растяжение) нашел, что в джете нет химической связи между лигнином и целлюлозой.

При помощи микроманипулятора удалось выделить срединную пластинку клеточной стенки, в которой содержится около 70% лигнина [2]. В отделенном от нее вторичном слое клеточной стенки содержалось 30% лигнина. Это означает, что отдельные составные части клеточной стенки химически не связаны.

При удалении целлюлозы и других полисахаридов из клеточной стенки древесины действием кислот остаток лигнина сохраняет первоначальную структуру древесины. И, наоборот, остаток после удаления лигнина также сохраняет первоначальную струк-

туру. Это явление рассматривают как доказательство отсутствия химической связи между лигнином и целлюлозой.

Теорию химической связи между лигнином и другими компонентами древесины поддерживают многие исследователи.

Одним из доказательств существования химической связи является взаимодействие древесины с медноаммиачным раствором. Известно, что при обработке древесины медноаммиачным раствором из нее извлекается только очень небольшая часть целлюлозы. Чтобы удалить большое количество целлюлозы, необходимо производить попеременную обработку древесины щелочью, кислотой, а затем медноаммиачным раствором. Такую обработку нужно повторить не один раз, чтобы добиться выделения лигнина — медноаммиачного лигнина Фрейденберга. Чистая же целлюлоза растворяется в медноаммиачном растворе быстро и полностью. В этом различии растворимости чистой целлюлозы и целлюлозы в древесине многие химики усматривают доказательство существования химической связи между целлюлозой и лигнином.

Трудная растворимость лигнина в холодном и горячем (100°) разбавленном (5% -ном) растворе едкого натра, по мнению некоторых исследователей [8], также является свидетельством химической связи между лигнином и целлюлозой. При такой обработке щелочью в раствор переходит только небольшая часть лигнина и гемицеллюлоз. Выделенный же из древесины препарат щелочного лигнина, а также спиртовые и различные другие растворимые лигнины легко растворяются в разбавленных щелоках, поскольку они химически ни с чем не связаны.

Опыт работы по выделению лигнина из растительных материалов показывает, что без предварительной или одновременной обработки растительного материала кислотой или щелочью выделить лигнин каким-либо растворителем не удастся. Все способы выделения лигнина связаны с такого рода кислотными или щелочными обработками. Так, если нагревать древесину с органическими растворителями (спирты, фенолы, кислоты, меркаптаны и т. д.) без добавки кислоты или щелочи, то в раствор переходит очень мало лигнина. Если же к органическому растворителю добавить сильную кислоту, даже в очень малом количестве, измеряемом долями процента, то извлечение лигнина органическими растворителями протекает хорошо и в раствор переходит значительная часть лигнина.

Если древесину обработать сначала щелочью, а затем сероуглеродом, то получается растворимый в воде ксантогенат древесины, из которого невозможно выделить ксантогенат целлюлозы.

Из нитрованной и ацетиливированной древесины нельзя выделить сложные эфиры отдельных компонентов. Равным образом из простых эфиров древесины нельзя выделить простые эфиры целлюлозы или лигнина.

Невозможность разделения эфиров древесины на составные части некоторые химики считают свидетельством наличия химической связи между лигнином и целлюлозой в древесине.

Следует заметить, что растворимость эфиров целлюлозы, содержащихся в этерифицированной древесине, зависит от содержания в ней лигнина. Так, если в нитрованной древесине содержалось меньше 18,3% лигнина, то она растворялась в ацетоне, если же больше 18,3%, то растворение не происходило [9]. Исследователи, наблюдавшие это явление, считали, что оно обусловлено наличием химической связи между лигнином и углеводами, в том числе целлюлозой. На основании этого даже делали вывод, что древесина состоит из молекул лигноцеллюлозы или даже «молекул древесины». Однако современная наука отвергает существование такого вещества — лигноцеллюлозы. Возможно, что различная растворимость этерифицированной древесины объясняется физико-химическими связями, а не только чисто химическими связями лигнина с целлюлозой.

Известную ценность для исследования данного вопроса представляют некоторые работы по изучению сбраживания целлюлозы и древесины. В ряде работ [10, 11, 12] отмечено, что некоторые бактерии хорошо сбраживают чистую целлюлозу. Если же взять не чистую хлопковую, а плохо очищенную древесную целлюлозу, содержащую лигнин, то брожение идет слабо. Чтобы целлюлозные бактерии вели интенсивное брожение, содержание лигнина в целлюлозах должно быть снижено до 1% и меньше. Древесная масса, содержащая много лигнина, совсем не сбраживается. Плохую сбраживаемость древесных целлюлоз авторы вышеуказанных работ объясняют наличием в них лигнина, который тормозит процесс брожения из-за существования химической связи между молекулами целлюлозы и лигнина.

К этому же выводу пришли другие исследователи [13, 14], изучавшие влияние энзимов на разрушение углеводов (гидролиз). Было установлено, что основная часть лигнина связана с полисахаридами древесины химическими связями, причем даже удалось выделить лигнинуглеводные комплексы различной сложности.

Однако, некоторые исследователи считают, что независимо от содержания лигнина в растительных материалах можно производить сбраживание целлюлозы как в частично делигнифицированных, так и в таких, из которых лигнин совсем не удалялся, например в древесине и т. п. [15].

Интересно отметить, что древесина не дает характерной цветной реакции с хлор-цинк-йодом, что, по мнению ряда авторов, служит доказательством химической связи целлюлозы с лигнином. Если же лигнин удалить из древесины, то реакция целлюлозы с хлор-цинк-йодом становится вполне отчетливой. Равным образом и цветные реакции на лигнин (например, с фенолами и ароматическими аминами) становятся возможными только после

обработки свежего среза древесины разоваленной кислотой. Без такой обработки, по-видимому, разрушающей связи между лигнином и другими составными частями древесины, качественные реакции ясно не проявляются.

Известным подтверждением представления о древесине как едином веществе, в котором целлюлоза и лигнин связаны друг с другом химически, иногда считают результаты обработки древесины водой. При такой обработке в раствор может быть переведена значительная часть древесины, причем остающаяся после обработки водой древесина не отличается по элементарному составу от исходной древесины. В раствор переходят целлюлоза, другие полисахариды и лигнин. Остающаяся часть древесины имеет прежний состав, т. е. содержит столько же целлюлозы, лигнина и других компонентов.

В результате процесса «окислительной экстракции», заключающегося в предварительном окислении древесины перекисью водорода с последующей обработкой такой окисленной древесины паром, удалось перевести в раствор 98% древесины [16, 17]. Однако, как показывают исследования других ученых (Жеребов с сотрудниками и другие), нагревание с горячей водой растительных материалов не приводит к таким результатам. Так, при нагревании древесины с водой при 200° в течение короткого времени (около получаса) гидролизуются и переходят в раствор гемицеллюлозы, остальные же части древесины — целлюлоза и лигнин остаются неизменными и в раствор не переходят [18]. О том, что в раствор при нагревании с водой переходят преимущественно гемицеллюлозы, а не весь древесный комплекс, говорят и опыты Боброва и Колотовой [19], подтверждающие результаты, полученные Жеребовым.

Длительная экстракция древесины дуба (250 экстракций в течение 1000 часов) кипящей водой показала, что несмотря на то, что исходная древесина и древесина, полученная после экстракции, очень близки по своему элементарному составу, в раствор в этих условиях переходит 90% пентозанов, 95% полиуронидов, 75% лигнина и 36% целлюлозы. Таким образом, древесина не переходит в раствор как единый комплекс. Отдельные составные части древесины растворяются по-разному [20].

Несмотря на одновременное существование двух противоположных точек зрения на связь между лигнином и углеводами — теории механической связи (отсутствия химической связи) и теории химической связи, следует признать, что в настоящее время большинство исследователей, работающих в области химии лигнина, являются сторонниками теории существования химической связи. Однако вопрос о характере химической связи между лигнином и другими составными частями древесины является очень сложным и пока еще не решен.

Решая вопрос о характере связи, в первую очередь необходимо выяснить, с какими углеводами связан лигнин. Первым

было предположение о существовании химической связи между лигнином и целлюлозой. Доказательством этой связи считали невозможность извлечения целлюлозы из древесины медноаммиачным раствором без предварительной обработки минеральной кислотой.

Однако дальнейшие исследования показали, что целлюлоза не связана химически с лигнином. Вероятно, компактное строение целлюлозы, образующей правильную кристаллическую решетку, препятствует тесному контакту молекул лигнина и целлюлозы. Кроме того, лигнин и целлюлоза сконцентрированы в различных частях клеточной стенки: целлюлоза — во внутренних слоях, а лигнин — в межклеточном веществе и внешних слоях стенки клеток.

В настоящее время большинство исследователей пришло к заключению, что лигнин в основном связан с гемицеллюлозами. Распределение гемицеллюлоз в клеточной стенке не противоречит этому заключению [1].

Небольшую часть лигнина можно извлечь из древесины нейтральными растворителями. По-видимому, эта часть лигнина не связана химически с углеводами [32].

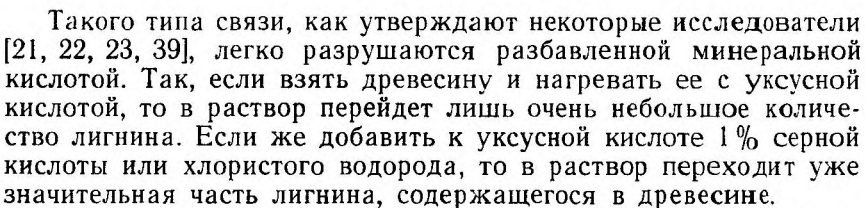
В пользу теории химической связи лигнина с углеводами говорит ряд опытных данных. Так, например, после обработки древесины кислым раствором сульфита большая ее часть становилась растворимой в медноаммиачном растворе, причем лигнин и гемицеллюлозы содержались как в растворимой, так и в нерастворимой фракции [33]. Из нерастворимой фракции был выделен препарат, представлявший собою химическое соединение лигно-сульфоновой кислоты с гемицеллюлозами в соотношении 8:1. Разделить его на составные части можно было только после нагревания с кислотой.

Многие препараты лигнина содержат небольшое количество гемицеллюлоз, которые очень трудно отделить от лигнина [34]. После кислого гидролиза в продуктах гидролиза находили ксилозу и ксилобиозу. Авторы вышеупомянутой работы предположили, что лигнин был связан с отдельными звеньями ксилозы и ксилобиозы. Однако другие исследователи [35] считают, что лигнин связан с ксиланом, причем эта связь оказывается более прочной, чем связь между звеньями ксилозы в ксилане. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Бьеркман [36, 37], экстрагируя размолотую в толуоле древесину диоксаном, а затем диметилформамидом, получил два препарата лигнина. Препарат, извлеченный диметилформамидом, состоял из лигнина и гемицеллюлоз в соотношении 1:3—1:4. Исследования с применением электрофореза [38] показали, что этот препарат состоит из двух фракций: гемицеллюлоз и химического соединения лигнина с гемицеллюлозами в соотношении 1:1.

Рассмотрим некоторые из существующих точек зрения на ха-

Одним из самых распространенных является мнение, что лигнин соединен с углеводами посредством глюкозидной связи, такого же примерно типа, какая существует у некоторых дубильных веществ. В этом случае глюкозидный гидроксил углеводов реагирует с гидроксильными группами лигнина, образуя глюкозид, по схеме:

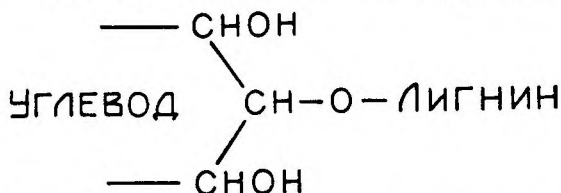


В древесине имеется много соединений, близких по строению к лигнину и связанных с моносахаридами глюкозидными связями. Например, в древесине содержится кониферин, представляющий собой глюкозид кониферилового спирта и рассматриваемый в настоящее время как предшественник лигнина.

Против существования связи между лигнином и углеводами глюкозидного типа говорит тот факт, что разбавленные щелочи уже при сравнительно легком нагревании способны извлекать из растительных веществ значительное количество лигнина. Из-

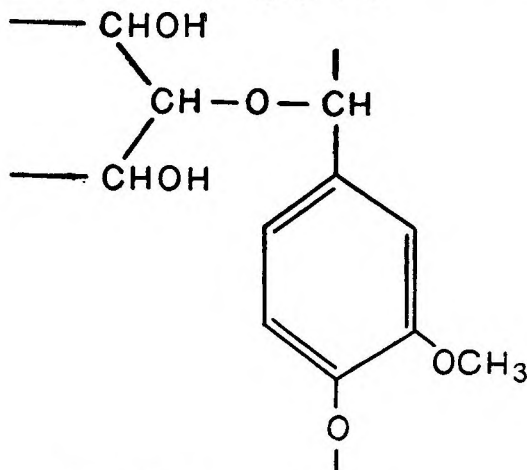
вестно, что глюкозидные связи плохо гидролизуются в присутствии разбавленных щелочей, а поэтому извлечение лигнина разбавленными щелочами противоречит предположению о наличии в древесине глюкозидной связи между лигнином и углеводами. Однако и это нельзя считать доказательством невозможности существования глюкозидных связей. В литературе имеются указания на то, что β -глюкозидная связь, образованная за счет фенольного гидроксила, относительно легко расщепляется щелочами, в противоположность алкил-глюкозидной связи.

Вторым возможным типом связи, предполагаемым некоторыми исследователями, является связь типа простого эфира. Так, Гибберт [24] считал возможным существование между лигнином и углеводами простой эфирной связи, образующейся за счет гидроксильной группы лигнина (ароматической или алифатической) и гидроксила углевода. Такая связь может быть схематически изображена, например, в виде такой формулы:



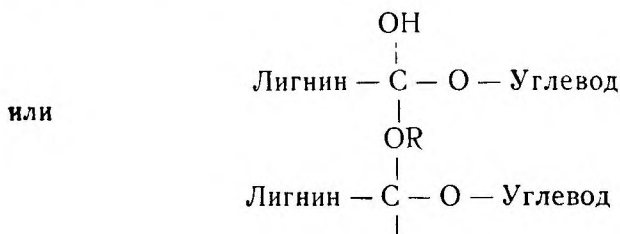
Такой вид связи вызывает большие возражения, чем глюкозидная связь. Соединения типа простых эфиров являются веществами весьма стойкими. Лигнин же сравнительно легко можно выделить из древесины. Поэтому его поведение не похоже на поведение соединения типа простого эфира.

Однако в последнее время выдвинуто предположение, что простая эфирная связь между лигнином и углеводами может быть связью типа бензильного эфира [40].



Кислородный мостик в таком эфире легко расщепляется кислотой в отличие от обычных простых эфиров.

Многие исследователи считают, что связь между лигнином и углеводами является ацетальной или полуацетальной. Такие схемы связи лигнина с углеводами были предложены Класоном около 40 лет тому назад [25] и приняты затем рядом исследователей [26, 27]. Связь подобного типа может быть представлена, например, следующим образом:



Возражения против существования такой связи те же, что и против глюкозидной связи. Ацетальные и полуацетальные связи неустойчивы к действию разбавленных кислот, что и подтверждается как будто бы всей практикой выделения лигнина органическими растворителями, которому способствуют разбавленные кислоты. Тем не менее, ацетальные и полуацетальные связи сравнительно устойчивы к действию щелочей. Однако известно, что и щелочи способствуют выделению лигнина из растительных материалов.

Возможно, что лигнин химически связан с полиуроновыми кислотами по типу сложных эфиров.

Идея о наличии в древесине сложноэфирной связи между лигнином и другими компонентами дерева была высказана еще в 1866 г., причем такая связь была приписана лигнину как кислоте, и целлюлозе, как многоатомному спирту [28]. Этой точки зрения придерживались и другие исследователи, в том числе Класон [25], который одно время предполагал наличие в молекуле лигнина карбоксильной группы, связанной в древесине с целлюлозой. Было высказано и предположение о соединении лигнина с полиуроновыми кислотами посредством сложноэфирных связей [29], однако без каких-либо серьезных доказательств.

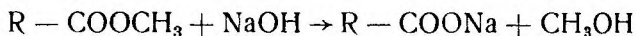
На основании опытов по извлечению лигнина из кукурузных початков щелочью было также сделано предположение, что часть лигнина связана с полиуроновыми кислотами по типу сложных эфиров [30], а другая часть, возможно, и по типу простого эфира.

Возможно, что полиуроновые кислоты, представляющие собою линейные полимеры, сшиваются посредством сложноэфирных связей с молекулами лигнина, которые по своей структуре,

видимо, тоже являются линейными полимерами. В результате возникновения такого рода связей образуются трехмерные (сшитые) молекулы, трудно растворимые и придающие древесине гидрофобность.

В пользу теории сложноэфирной связи между лигнином и полиуроновыми кислотами (пектиновыми веществами) говорит ряд прямых и косвенных доказательств. Известно, что при хлорировании древесины с последующей обработкой ее пиридином или спиртовым раствором моноэтаноламина можно получить холоцеллюлозу. Холоцеллюлоза содержит всю углеводную и полиуронидную части древесины. Оказывается, что после такого удаления лигнина из холоцеллюлозы очень легко при обработке 5%-ным едким натром удаляются полиуроновые кислоты. Выделение же полиуроновых кислот из древесины 5%-ной щелочью при низких температурах — довольно трудная задача [31].

Интересные данные были получены Саркаром [6], изучавшим поведение лигнина в джутовом волокне при обработке его раствором едкого натра (0,25%) в течение 1 часа при комнатной температуре. Оказалось, что в этих условиях кислотное число джутового волокна почти удваивается, что можно объяснить наличием в джутовом волокне расщепляющихся под действием щелочей сложноэфирных связей. Правда, эти связи могут быть не только между уроновыми кислотами и лигнином, а также и между уроновыми кислотами и, например, метиловым спиртом.



Скорость делигнификации джутовых волокон хлоритом натрия увеличивается, если волокно предварительно обработано разбавленной щелочью. Это говорит также в пользу наличия сложноэфирной связи между лигнином и полиуроновыми кислотами и, кроме того, после делигнификации полиуроновые кислоты очень легко удаляются. В процессе делигнификации хлором и щелочью предварительная обработка древесины щелочью является непременным условием успешного проведения этой реакции.

По-видимому, это необходимо для того чтобы предварительно разрушить связи между лигнином и полиуроновыми кислотами и перевести лигнин в форму линейного полимера, способного после реакции с хлором переходить в раствор. Если же лигнин находится в форме трехмерных соединений с полиуроновыми кислотами, то он, вследствие своей трудной доступности действию реагентов, во-первых, реагирует медленно, а во-вторых, полученные продукты реакции, ни в чем не растворимые, не могут быть выделены из древесины. Таким образом, обработка растительных материалов едким натром перед обработкой хлором способствует увеличению реакционной способности лигнина.

Вызывает серьезные возражения против возможности существования сложноэфирных связей в древесине тот факт, что медноаммиачный раствор, имеющий сильно щелочную реакцию, не расщепляет связей между лигнином и углеводами. Однако это явление может найти объяснение, не противоречащее теории существования сложноэфирных связей. Прежде всего следует отметить, что в противоположность целлюлозе древесина сравнительно плохо набухает в медноаммиачном растворе, что затрудняет реакцию между этим реагентом и древесиной. Во-вторых, если даже в результате реакции древесины с медноаммиачным раствором и произойдет разрушение сложноэфирных связей, освободившиеся лигнин и полиуроновые кислоты могут взаимодействовать с комплексными двухвалентными ионами с образованием солей. Эти соли лигнина и полиуриновых кислот могут оказаться нерастворимыми и не способными вследствие своей трехмерности к набуханию. Поэтому реакция между древесиной и медноаммиачным раствором, пройдя с поверхности, в дальнейшем затормозится. В этом, по нашему мнению, заключается причина слабого расщепления древесины сильно щелочным медноаммиачным раствором.

Обзор литературы показывает, что многие экспериментальные данные, которые привлекаются для доказательства наличия и характера связей лигнин — углеводы, при дальнейшем изучении не приводят к однозначным выводам. Поэтому вопрос о связи лигнина с другими компонентами клеточной стенки требует для своего разрешения дальнейших углубленных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lindgren B. O., Svensk Papperstidn., **61**, 669 (1958).
2. Жеребов Л. П., Вейнов К. А., Лесохимический сборник Института древесины, стр. 11, (1932).
3. Abrams A., Ind. Eng.-Chem., **13**, 786, (1921).
4. Herzog R., Janke W., Ber., **53**, 2163, (1920).
5. Herzog R., Janke W., Ber., **58**, 1258, (1925).
6. Sarkar P., Chatterjee H., Masumdar A., Pal K., J. Textile Inst., **39**, 1, (1948).
7. Sarkar P., J. Indian. Chem. Soc., **12**, 23, (1935).
8. Allen, Tollens, Ann., **260**, 302, (1890).
9. Bryde O., Rånby B., Svensk Papperstidn., **50**, N 11B, 34, (1947).
10. Peterson W., Suiesko S., Z. Bakt. Parasit. Abt., **11**, 88, (1933).
11. Peterson W., Suiesko S., Z. Bakt. Parasit., Abt. **11**, 410, (1933).
12. Olson F., Peterson W., Sherrard E., Ind. Eng. Chem., **29**, 1026, (1937).
13. Ploetz T., Ber., **73**, 57, (1940).
14. Ploetz T., Ber., **73**, 790, (1940).
15. Virtanen A., Koistinen O., Svensk. Kem. Tid., **56**, 391, (1944).
16. Schütz, Ber., **75**, 705, (1942).
17. Schütz, Sartren, Meijer, Holzforschung **1**, 2, (1947).
18. Жеребов Л., Зубкова С., Залманзон Р., Труды ЦНИЛХИ, вып. **2**, 87, (1933).
19. Бобров П., Колотова Л., ДАН, **18**, 33 (1938).
20. Зайцева А., Никитин Н. И., ЖПХ, **24**, 392, (1951).

21. Freudenberg K., Plankenhorn E., Ber., 75, 857, (1942).
 22. Fischer J. H., Hawkins W. L., Hibbert H., J. Am. Chem. Soc., 62, 1412, (1940); 63, 3031 (1941).
 23. Pauly H., Ber., 76, 864 (1943).
 24. Hibbert H., Paper Trade J., 113, N 4, 35, (1941).
 25. Klason P., Ber., 53, 1864, (1920).
 26. Holmberg B., Runius S., Svensk. Kem. Tid., 37, 189, (1925).
 27. Шорыгина Н., Кефели Т., Семечкина А., ДАН, 64, 689, (1949).
 28. Erdman, Ann., 138, 1, (1866).
 29. Norman A., The Biochemistry of cellulose, the polyuronides and Lignin. Oxford, (1937).
 30. Phillips M., J. Am. Chem. Soc., 50, 1986, (1928).
 31. Kerr T., Bailey J., J. Arnold Arboretum (Harvard Univ.), 15, 327 (1934).
 32. Brauns F. E., Chemistry of Lignin, стр. 51, New York (1952).
 33. Richtzenhain H., Abrahamson B., Dryseleus E., Svensk Papperstidning, 57, 473 (1954).
 34. Kawamura J., Higuchi T., C. A. 46, 9841 (1952); 47, 309, 4079 (1953); 48, 1675 (1954).
 35. Merewether J. W. T., Holzforschung 11, 65 (1957).
 36. Björkman A., Svensk Papperstidn., 59, 477 (1956); 60, 243, 329, (1957).
 37. Björkman A., Person B., Svensk Papperstidn., 60, 158, 285, (1957).
 38. Lindgren B. O., Acta Chem. Scand., 12, 447 (1958).
 39. Freudenberg K., Piazzolo G., Ber., 74, 1879 (1941).
 40. Adler E., Lindgren B. O., Svensk Papperstidn., 55, 563 (1952).
 41. Bailey A. J., Paper Trade J., 110, N 1, 29 (1940).
-

Глава 7

МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА

КАЧЕСТВЕННЫЕ ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Методы качественного определения лигнина применяются как ботаниками и физиологами растений для установления наличия в растениях лигнина, так и технологами для определения лигнина в различных целлюлозных материалах (технические целлюлозы, бумага и т. д.). Пользуясь цветными качественными реакциями на лигнин, можно с помощью микроскопа изучать процесс одревеснения растительных тканей, следить за процессом варки или облагораживания целлюлозы, наблюдая за исчезновением лигнина в пробах растительных волокон, периодически отбираемых в процессе химической обработки, связанной с удалением лигнина.

Наиболее обычный метод качественного определения лигнина в растительных материалах заключается в приготовлении свежего среза, который обрабатывается 12%-ной соляной кислотой (или слабой серной кислотой) и затем смачивается разбавленным раствором органического реагента, дающего цветную реакцию с лигнином. Свежий срез можно и сразу обрабатывать раствором, например, солянокислого амина.

Для получения сравнимых результатов растительные материалы, с которыми проводится цветная реакция на лигнин, предварительно экстрагируются спирто-бензольной смесью в аппарате Сокслета, а после этого промываются водой. В этом случае можно пользоваться свежемельченным материалом и реакцию проводить не на срезе, а поместив измельченный и проэкстрагированный материал на фарфоровую пластинку.

В качестве веществ, используемых для получения цветных реакций с лигнином, применяются ароматические амины, фенолы и некоторые гетероциклические соединения.

Цветные качественные реакции с органическими веществами часто протекают только с растительными материалами, содержащими лигнин, и не проходят с выделенными (изолирован-

ными) лигнинами. Ссылаясь на это явление, некоторые исследователи утверждают, что изолированные лигнины являются измененными и поэтому не дают цветных реакций. Однако более правильно считать, что некоторые цветные реакции вызываются не самим лигнином, а веществами, которые сопутствуют ему в древесине. Эти вещества химически очень активны и легко окисляются кислородом воздуха, вследствие чего старые срезы, подвергшиеся действию воздуха и солнечного света, не дают характерных цветных реакций на лигнин. Не дают этих реакций и измельченные в муку растительные материалы, подвергшиеся длительному действию воздуха и солнечного света. При нагревании еловой древесины с фуксинсернистой кислотой также пропадает ее способность к цветным реакциям с органическими веществами [1]. Окисление древесины хлоритом натрия [2], надбензойной кислотой [3] и другими окислителями дает те же результаты. Цветные реакции пропадают у древесины, если ее обработать веществами, реагирующими с карбонильной группой, например гидроксиламином или фенилгидразином. Замечено, что эти вещества расходуются в очень малых количествах, не соответствующих количеству лигнина, который, как указывалось, тоже может связывать гидроксилмин и фенилгидразин.

В результате экстракции древесины [4] был выделен продукт в количестве 0,2%, названный гадромалем, который давал все цветные реакции лигнина с аминами, фенолами и гетероциклическими соединениями. Позднее было найдено, что этот продукт представляет собою смесь ванилина, пирокатехина и метилфурфуrola [5]. Согласно другому исследованию [6], продукт, вызывающий цветные реакции древесины и сопутствующий лигнину, является конифероловым альдегидом.

В работах последних лет [109, 110, 111, 112, 113, 114], проведенных с помощью современных методов исследования (изучение спектров поглощения), было показано, что продукты взаимодействия флороглюцина с лигнином идентичны продуктам взаимодействия этерифицированного кониферолового альдегида и флороглюцина.

Таким образом, установлено, что в древесине в небольших количествах содержатся сопутствующие лигнину и, вероятно, родственные ему вещества, которые и вызывают цветные реакции.

В табл. 17 приведены некоторые цветные реакции лигнинов с органическими веществами.

Приведенный список органических веществ можно продолжить, так как найдены сотни веществ, дающих цветные реакции с лигнином.

Большинство исследователей считает, что реакция между лигнином и веществами, дающими с лигнином цветные реакции, протекает с участием карбонильных групп лигнина, образующих с фенолами и аминами химические соединения, содержащие хромофорные группы [3, 8, 9].

Цветные реакции лигнина

Таблица 17

Реактив	Окраска
А. Амины	
Анилин	Желтая
о-, п-, и м-Толуидины	"
Ксилидины	"
Хлоранилины	Оранжево-желтая
о- и п-Аминофенолы	"
о-Фенилендиамин	Оранжево-коричневая
п-Фенилендиамин	Оранжево-красная
Диметил-п-Фенилендиамин	Красная
Бензидин	Красно-желтая
Дифениламин	Желтая
α - и β -Нафтиламины	"
Б. Фенолы	
Фенол	Сине-зеленая
м- Крезол	Синяя
п- Крезол	Оливково-зеленая
Анизол	Желто-зеленая
Флороглюцин	Фиолетово-красная
Резорцин	Сине-фиолетовая
Пирокатехин	Зеленая
Гидрохинон	Красная
Пирогаллол	Зеленая
α - Нафтол	Зеленовато-синяя
β -Нафтол	Розовая
Орсин	Темно-красная
В. Гетероциклические соединения	
Фуран	Зеленая
Пиррол	Красная
Индол	Темно-красная
β -Метилиндол	Красно-фиолетовая
Бензиндол	"
Сульфотиазол	Желто-оранжевая
Этилиндол	Красно-фиолетовая
Скатол	Вишнево-красная

Реакцию с флороглюцином, например, приписывают группе кониферилового альдегида в молекуле лигнина [119].

В последние годы голубое окрашивание древесины и лигнина, возникающее под действием хинон-моноклоримида, стали приписывать наличию п-гваяцилкарбинольной группировки [116, 115].

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ

Наряду с многочисленными цветными реакциями между лигнином и органическими соединениями известны и реакции лигнина с неорганическими веществами. Причем очень часто, в противоположность реакциям с органическими веществами, неорганические соединения дают отчетливые цветные реакции как с природными лигнинами, содержащимися в древесине, так и с выделенными лигнинами.

Так, концентрированная серная кислота при действии на изолированный лигнин дает черное окрашивание, а при действии на лигнин, содержащийся в древесине, — зеленое.

Подробно изучено действие на лигнин концентрированной соляной кислоты. Последняя с различными видами древесины дает желтое окрашивание, которое при стоянии изменяется в зеленое, а затем превращается сначала в темно-зеленое и наконец в черное. Окрашивание древесины в результате действия концентрированной соляной кислоты наблюдалось у ели, сосны, клена, дуба, тополя, бука и у ряда других пород дерева.

Разбавленная соляная кислота не вызывает окрашивания древесины.

Если на сухую древесину ели действовать не водным, а, например, эфирным раствором хлористого водорода, то появляется желтое окрашивание, которое изменяется в зеленое только в случае добавки небольшого количества воды.

Такое же окрашивание дают и другие галоидоводородные кислоты — бромистоводородная и йодистоводородная.

Обработка буковой древесины двуокисью азота приводит к окраске волокон в темно-желтый цвет, что, по-видимому, вызвано реакцией нитрования лигнина, так как обработка холоцеллюлозы в этих же условиях не приводит к окрашиванию волокон.

Из других цветных реакций лигнина с неорганическими веществами следует назвать реакцию Мейле [10, 11]. Она интересна тем, что дает возможность отличать хвойные породы от лиственных.

Для исследования растительных материалов на содержание в них лигнина по реакции Мейле измельченный материал помещают на 5—10 минут в 1%-ный раствор перманганата калия, затем промывают холодной водой, обрабатывают разбавленной серной кислотой, опять промывают водой и наконец обрабатывают раствором аммиака. Вместо разбавленной серной кислоты можно пользоваться и 12%-ной соляной кислотой.

При обработке раствором перманганата растительный материал окрашивается в бурый цвет. После заключительной обработки раствором аммиака древесина покрытосемянных пород окрашивается в пурпурно-красный цвет, тогда как древесина голосемянных (ель, сосна, пихта и др.) дает неопределенный буроватый оттенок.

В результате изучения этого вопроса было установлено, что породы, дающие при окислении нитробензолом в щелочной среде только ванилин, т. е. содержащие лигнин, относящийся к конифериловому ряду, и являющиеся голосемянными породами, не дают отчетливой реакции Мейле и окрашиваются в неопределенный цвет. А растительные материалы, которые при окислении дают смесь ванилина и сиреневого альдегида, в том числе древесина покрытосемянных пород, дают при реакции Мейле интенсивное красное окрашивание [12, 13, 14, 15].

Из других цветных реакций лигнина с неорганическими веществами следует назвать реакцию растительных материалов с раствором роданистого кобальта, в результате которой появляется синее окрашивание. Раствор хлористого цинка при действии на древесину дает желтое окрашивание.

Интересна реакция образования турбуллевой сини. Для этого измельченный растительный материал обрабатывают смесью 0,1 н. растворов хлорного железа и красной кровяной соли, причем при взаимодействии с лигнином, в результате окислительно-восстановительной реакции из FeCl_3 образуется FeCl_2 , которое, реагируя с красной кровяной солью, дает характерный синий осадок турбуллевой сини.

Наконец, давно известна открытая еще Пайеном и подтвержденная работами Кросса и Бивена цветная реакция лигнификации материалов с хлором. При действии хлора на влажную древесину или при обработке древесных опилок хлорной водой древесина приобретает яркую желтую окраску, которая в результате обработки аммиаком (нашатырным спиртом) переходит в красную. Это изменение окраски наблюдается и при действии на обработанный хлорной водой растительный материал 2%-ного раствора сульфита натрия. Интересно отметить, что как и в случае реакции Мейле, отчетливое изменение желтого окрашивания в красное наблюдается у покрытосемянных, тогда как голосемянные, дающие при окислении нитробензолом только ванилин, при обработке сульфитом натрия дают бурое окрашивание.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА

Приготовление проб растительного материала, в котором нужно определить содержание лигнина, заключается в измельчении и удалении веществ, могущих помешать точному определению лигнина, путем различного рода экстракций. После такой

подготовки производится определение лигнина тем или иным методом.

Различные растительные материалы по-разному относятся к измельчению. Древесину можно превратить в опилки, а затем более тонко измельчить в мельнице. Солому нужно предварительно мелко изрезать, а затем размолоть до нужной величины частиц. Травянистые растения, а также листья, хвоя и другие части растений, содержащие много воды, содержат и большое количество веществ, способных под влиянием реактивов переходить в нерастворимое состояние и тем самым влиять на точность определения лигнина.

Такие влажные (иногда живые) части растений следует предварительно экстрагировать для удаления вредных для анализа лигнина примесей, затем высушивать, размельчать и потом уже на специальных мельницах превращать в муку.

Полученную муку нужно просеивать для получения частиц с определенной степенью измельчения. Это — необходимое условие получения сравнимых результатов. Если же частицы материала будут иметь разную величину, то вследствие гетерогенности процесса взаимодействия древесины с реагирующими веществами скорость взаимодействия с мелкими частицами древесины будет выше, чем с крупными, поэтому за одно и то же время в первом случае реакция пройдет дальше, чем во втором, и результаты анализов будет трудно сравнить.

Как уже указывалось, перед определением лигнина в древесине или в других растительных материалах часто производят экстракцию для удаления веществ, мешающих точному определению лигнина. Проводят экстракцию горячей или холодной водой (иногда ту и другую), спиртом, эфиром или спирто-бензольной смесью, 1%-ным едким натром, разбавленной соляной кислотой и т. д. В последнее время стали часто применять экстракцию дихлорэтаном.

Предварительная экстракция проводится по схеме, наиболее целесообразной для данного вида растительного материала. Для получения сравнимых данных, в случае проведения серии анализов, необходимо придерживаться одной и той же схемы предварительной экстракции, так как применение схем экстракции с разной последовательностью экстрагентов может дать при анализе разные показатели содержания лигнина.

Все экстракции следует проводить количественно, чтобы при расчете результатов анализа учесть количество веществ, экстрагированных тем или иным растворителем.

Влажность растительного материала для расчета на абсолютно сухое вещество следует определять в отдельной пробе. Для получения точных данных следует определять зольность полученного лигнина путем сжигания.

Самый порядок операции при анализах играет большую роль в точном определении количества лигнина.

УДАЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, КОТОРЫЕ МОГУТ СОПУТСТВОВАТЬ ЛИГНИНУ, ПОДХОДЯЩИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Древесина представляет собою не просто механическую смесь различных веществ, а сложный комплекс, в котором каждый компонент связан с другими химическими, физико-химическими или коллоидно-химическими связями.

Поэтому экстракция, производимая с целью извлечения одного вещества, часто затрагивает и другое. И, наоборот, вещество, легко растворимое в обычных условиях, например в воде, при экстракции древесины окажется очень трудно растворимым в воде, так как оно может быть адсорбировано коллоидами древесины и поэтому будет с большим трудом переходить в раствор. Это касается и экстракции другими растворителями.

а. Экстракция водой

Перед анализом часто проводят экстракцию сначала холодной, а затем горячей водой (обычно при 80° в течение 2–3 часов) для удаления растворимых в воде веществ, могущих помешать определению лигнина. К таким веществам, растворимым в холодной или горячей воде, относятся таниды, красящие вещества, растворимые в воде сахара, растворимые соли кальция, магния, калия и натрия и органических кислот, соли некоторых неорганических кислот и т. д. Удаление этих экстрактивных веществ из древесины имеет большое значение для точности определения лигнина.

Содержащиеся в древесине таниды под влиянием концентрированных кислот, при помощи которых определяется лигнин в растительных материалах, могут [17, 18, 19] конденсироваться с образованием нерастворимых веществ, увеличивающих кажущееся содержание лигнина.

Красители, экстрагируемые водой, часто близки по своему строению к дубильным веществам и также способны конденсироваться под влиянием концентрированных кислот с образованием нерастворимых в воде и кислотах соединений, определяемых вместе с лигнином.

Следует отметить, что простое нагревание древесины с водой уже приводит к некоторому изменению лигнина. Так, после нагревания древесины с водой при температуре выше 100° природный лигнин перестает растворяться в бисульфите [20].

Следует отметить также, что очень длительное кипячение древесины или других растительных материалов с водой приводит к растворению вещества древесины. Так, при нагревании с водой еловой древесины при 150° растворяется 12,2%, при нагревании древесины бука при 130° — 13,5%, при 150° — 25,9%. При этом растворяется и часть лигнина. При кипячении древесины дуба в течение длительного времени растворяется значительная часть

древесины [21]. Многочисленные опыты [22, 23, 24] показали, что нагревание древесины с водой в течение длительного времени приводит к частичному растворению лигнина и других частей древесины. Считают, что это происходит в результате того, что при нагревании с водой от древесины отщепляются ацетильные и формильные группы и образуются уксусная и муравьиная кислоты, которые способствуют растворению древесины, вызывая процесс гидролиза.

Экстракция водой приводит и к удалению из древесины солевых элементов. Удаляются растворимые соли натрия, калия, кальция и магния, особенно первые, поэтому длительное выщелачивание древесины водой (даже холодной) приводит к изменению количества золы и ее состава. В результате предварительной экстракции горячей водой содержание золы в лигнине уменьшается. Следует, однако, отметить, что лигнин, а также и древесина при наличии в воде растворимых солей могут при экстракции водой адсорбировать эти соли, вследствие чего содержание минеральных веществ (зольность) может, наоборот, увеличиваться.

б. Экстракция спиртом

При экстракции спиртом, часто применяемой для освобождения растительных материалов от веществ, мешающих определению лигнина, извлекаются таниды и флобафены, красящие вещества, хлорофилл, некоторые витамины, алкалоиды и т. д. Растворяются также смолы, жиры и воскоподобные вещества. Следует отметить, что при действии 96% спирта извлекаются не только эти вещества, но и часть лигнина. Около 10% лигнина (2—3% от всей древесины) может быть извлечено в результате нагревания еловых опилок со спиртом [25].

Таким образом, экстракция чистым спиртом, дающая возможность быстро и легко извлекать вещества, мешающие определению лигнина, мешает и определению самого лигнина. Так как спирт растворяет только лигнин и не растворяет углеводы и полиуроновые кислоты, количество лигнина (вернее, процентное содержание) уменьшается.

в. Экстракция эфиром и другими растворителями

Удаление из растительных материалов смол, жиров и восков, а также некоторых алкалоидов, мешающих определению лигнина, возможно путем экстракции другими органическими растворителями: эфиром, спирто-бензольной смесью, дихлорэтаном и т. д., в которых растворяются смолы, жиры и воска. Эти растворители не удаляют из растительных материалов таниды, флобафены, сахара и другие вещества. Их нужно перед определением

лигнина предварительно экстрагировать спиртом или горячей водой.

Лигнин не растворяется в указанных выше органических растворителях. Экстракция этими растворителями проводится в аппарате Сокслета по обычной методике.

Экстракция эфиром, дихлорэтаном или спирто-бензольной смесью обязательна при всех прямых способах определения лигнина, так как экстрагируемые вещества, не извлеченные предварительно, при определении лигнина во многих растительных материалах могут стать источником серьезных ошибок.

г. Экстракция разбавленными щелочами

В разбавленном (1—3%-ном) растворе едкого натра хорошо растворяются таниды и их производные — флобафены, которые в воде нерастворимы. Поэтому обычная экстракция горячей водой не может дать хороших результатов при удалении танидов и их производных. Экстракция спиртом иногда приводит к нежелательным результатам при удалении некоторых веществ, например экстрактивных веществ, содержащихся в эвкалипте. Эти нерастворимые в спирте вещества хорошо растворяются в разбавленных щелочах [26, 27, 28]. В водных растворах щелочей хорошо растворяются не только таниды, флобафены и красящие вещества, но также и гемицеллюлозы, пектиновые вещества, камеди. К сожалению, в них частично растворяется и лигнин [29, 30, 31 и др.]. Однако при определении лигнина в растительных материалах, содержащих много смол и камедей, например в древесине лиственницы, эвкалипта и некоторых других, предварительную экстракцию разбавленной щелочью часто рекомендуют для получения более точных результатов.

д. Экстракция разбавленными кислотами

Впервые экстракция разбавленной серной кислотой рекомендовалась для удаления легко гидролизующихся пентозанов, которые при определении лигнина путем гидролиза превращаются в пентозы, а они в условиях обработки крепкими кислотами отщепляют воду и превращаются в фурфурол. Последний же может реагировать с лигнином с образованием высокомолекулярных продуктов конденсации. Эти продукты конденсации при количественном определении лигнина увеличивают его вес и являются причиной неточного определения.

Для удаления пентозанов и камедей и был рекомендован метод предгидролиза разбавленными кислотами.

Следует, однако, отметить, что предварительная обработка разбавленной кислотой приводит не только к удалению пектиновых веществ и пентозанов, но также и к растворению некоторого количества лигнина [32]. Особенно сильно влияет разбавленная

кислота на лигнин лиственных пород. Так, при действии 3%-ной серной кислоты на древесину клена содержание лигнина в ней уменьшается с 21,5% до 17,7% [33].

Интересно отметить, что гидролиз разбавленной серной кислотой удаляет и белковые вещества, содержащиеся в растительных материалах, которые, гидролизуясь, превращаются в аминокислоты и не мешают дальнейшему определению лигнина.

Обработка разбавленной серной кислотой рекомендуется для растительных материалов, очень богатых танидами. Такую обработку следует проводить после экстракции горячей водой [19].

КИСЛОТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА

Наиболее широко распространены в практике прямые методы — методы количественного определения лигнина при помощи концентрированных кислот.

Сущность этих методов заключается в том, что при действии на древесную муку концентрированных кислот, не являющихся окислителями, происходит сначала быстрое набухание, затем растворение, а вслед за ним — гидролиз полисахаридов, полиуроновых кислот и других высокомолекулярных веществ, имеющих глюкозидные связи. Остается нерастворимый в кислотах лигнин, который отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают. Этот кислотный лигнин нерастворим в кислотах, щелочах и органических растворителях. Кислотные лигнины образуются из древесины с наибольшими выходами по сравнению со всеми другими способами, применяющимися для выделения лигнина.

Полученные кислотные лигнины не идентичны природным лигнинам. Тем не менее количество полученного сернокислотного или солянокислотного лигнина условно принимают за единицу и выход других лигнинов (щелочного, хлорного, азотнокислотного, спиртового и других) рассчитывают по отношению к этим кислотным лигнинам. Пожалуй, это правильно, так как при многих других методах выделения (щелочной, хлорный, спиртовый и др.) лигнин частично деполимеризуется и не выделяется из раствора. Поэтому выходы лигнинов при всех других способах выделения обычно ниже, чем при выделении кислотами, когда деполимеризация практически не происходит.

В настоящее время еще не существует метода выделения неизменного природного лигнина, свойства которого практически неизвестны.

Поэтому все способы определения лигнина являются приближительными. Выделенные лигнины не могут быть сопоставлены с каким-то стандартным лигнином, который можно было бы рассматривать как эталонное вещество.

В настоящее время существует много разновидностей кислотных методов определения лигнина. Все они дают несколько раз-

личные результаты. Некоторые из них будут обсуждены в настоящем разделе.

а. Определение лигнина с серной кислотой

Наиболее распространенным является метод определения лигнина с концентрированной серной кислотой, предложенный Класоном в 1911 г. [34, 35, 36, 40]. Этот метод был разработан на материале исследований, проведенных до Класона. Так, было давно известно, что 72%-ная серная кислота хорошо растворяет и гидролизует целлюлозу [37], оставляя негидролизованным лишь лигнин [38].

Реакцию гидролиза древесины крепкой серной кислотой Класон приложил к количественному определению лигнина. Он разработал способ анализа, изучил влияние концентрации серной кислоты на скорость и точность определения, поэтому справедливо этот метод называть методом Класона, а не методом Кенига и Румпа [39], несколько улучшивших, но в принципе никак не видоизменивших метод Класона.

Первоначальная методика анализа, разработанная Класоном, была следующей. 1 г экстрагированной эфиром от смол, жиров и восков древесной муки помещался в бюкс и высушивался в нем до постоянного веса при 100°. Взвешенная мука заливалась 50 мл 66%-ной серной кислоты и перемешивалась стеклянной палочкой до полной желатинизации древесины. Затем смесь оставляли при нормальной температуре на 48 часов, периодически помешивая стеклянной палочкой. Продукт разбавлялся 150 мл дистиллированной воды и лигнин отфильтровывался через фильтровальный тигель. Большим количеством воды от лигнина отмывалась кислота. Затем тигель с лигнином помещали в стакан, добавляли 50 мл 0,5%-ной соляной кислоты и нагревали на кипящей водяной бане 12 часов для гидролиза оставшихся полисахаридов и для отмывки адсорбированной серной кислоты. Затем лигнин снова отфильтровывался, промывался, высушивался и взвешивался. Расчет производился на обесмоленную абсолютно сухую древесину.

Этот метод видоизменялся очень многими химиками, работавшими в области определения лигнина [41, 42, 22, 44, 45, 46 и т. д.].

Чем же объяснить такое большое число разновидностей этого метода? Причиной является то, что этот наиболее простой из всех существующих методов определения лигнина является несовершенным. Поэтому многие исследователи после Класона стремились улучшить его метод.

На выход лигнина при гидролизе древесины и вообще любого растительного материала концентрированной серной кислотой влияет концентрация кислоты, длительность соприкосновения ее с растительным материалом, температура реакции и в значительной мере природа растительного материала. Количество серной кислоты при анализе должно быть достаточным, т. е. составлять не менее 15—20 мл кислоты на 1 г растительного материала.

Рассматривая процесс растворения углеводов в концентрированной серной кислоте, следует прежде всего отметить его гете-

рогенность. Концентрированная серная кислота вызывает сильное набухание углеводов. Она быстро диффундирует в глубь кусочков древесины. Вслед за набуханием начинается интенсивный процесс растворения углеводов, сопровождающийся гидролизом полисахаридов, который протекает медленнее, чем процесс растворения полисахаридов в концентрированных кислотах. Одновременно с процессом гидролиза, который зависит от концентрации кислоты, идет и обратный процесс — реверсия моносахаридов, приводящая к образованию олигосахаридов и полисахаридов. В результате этого процесса в крепких кислотах моносахариды частично снова превращаются в полисахариды. Чтобы такой продукт взаимодействия моносахаридов с крепкой серной кислотой обратно превратить в моносахариды, необходимо реакционную смесь разбавить водой и нагреть. Одновременно с процессом реверсии до олиго- и полисахаридов моносахариды под действием концентрированных кислот конденсируются в лигноподобные (по внешнему виду) вещества. Отфильтровываясь вместе с настоящим лигнином они увеличивают выход лигнина, что приводит к неверным результатам анализа. Некоторые исследователи, ссылаясь на то, что концентрированные кислоты превращают сахара в лигноподобные продукты, вообще пришли к отрицанию существования лигнина в древесине. Они считали, что именно этот процесс осмоления моносахаридов под действием концентрированных кислот и приводит к получению того продукта, который называют лигнином [47, 48, 49].

Однако эту теорию химики не поддержали. Она была опровергнута всем опытом изучения лигнина. Например, было найдено, что добавка к соломе пшеницы до 30% сахаров (глюкозы, маннозы, галактозы и др.) практически не увеличивает выход лигнина и не влияет существенно на точность определения лигнина [50].

Однако следует учитывать, что моносахариды при действии 72%-ной серной кислоты гумифицируются. Так, в течение 48 часов при температуре 20—22° различные моносахариды дали следующие выходы гумифицированных продуктов (псевдолигнина Гильперта) [48, 49]:

Фруктоза	25%
Сахароза	14,2%
Инулин	24,9%
Ксилоза	33,4%
Арабиноза	9,2%
Глюкоза	0,8%
Манноза	1,0%
Крахмал	0,8%

При температуре 6° количество гумифицированных сахаров, образующихся при действии 72%-ной серной кислоты, очень

сильно сокращается, а глюкоза, которая является главным продуктом гидролиза древесины, почти не принимает участие в процессе гумификации при этой температуре.

Но все же при количественном определении лигнина следует всегда учитывать возможность гумификации сахаров.

Нужно отметить, что при наличии в древесине или каком-либо другом растительном материале значительного количества пентозанов (береза и другие лиственные породы дерева, солома различных видов, кукурузные початки, подсолнечная лузга и т. д.) следует учитывать возможность осмоления их с образованием гумифицированных продуктов. Для этого и были предложены способы предгидролиза разбавленной кислотой, указанные выше.

При изучении влияния концентрации серной кислоты на выход лигнина было найдено [51, 52], что для древесины хвойных пород изменение концентрации серной кислоты в пределах от 66 до 72% не влияет на выход лигнина. При увеличении концентрации с 66 до 75%, в случае анализа лиственных пород, содержащих значительные количества пентозанов, выход лигнина увеличивается примерно на 4%.

Между концентрацией кислоты, температурой и продолжительностью обработки существует определенная зависимость. Увеличение концентрации дает возможность снизить температуру и время обработки лигнифицированного материала, а повышение температуры реакции или удлинение времени процесса позволяют снизить концентрацию применяемой кислоты.

Обычно видоизменения метода Класона и заключались либо в изменении концентрации реагирующей кислоты, либо в уменьшении времени реакции за счет увеличения температуры процесса. Кроме того, были разработаны различные методы предварительной экстракции для повышения точности анализов.

В качестве примера назовем несколько современных методов определения лигнина в древесинах и других растительных материалах.

Стандартным методом определения лигнина в США является способ, в основе которого лежит модификация метода Класона лабораторией лесных продуктов США [45].

Навеску воздушно-сухой древесной муки (40—60 меш) около 1 г (две параллельные пробы) взвешивают на аналитических весах в предварительно взвешенных бюксах с притертыми крышками.

Пробы высушиваются в течение 2 часов при 105° до постоянного веса. Влажность вычисляется в процентах. Две другие параллельные пробы из этой же самой древесной муки взвешивают на аналитических весах и экстрагируют 95%-ным спиртом в аппарате Сокслета в течение 4 часов. Если древесина не содержит пирокатехиновых дубителей, пробы экстрагируют не спиртом, а спиртобензольной смесью (1:2 по объему) в течение 6—8 часов. Растворитель удаляют отсасыванием и пробу промывают небольшими количествами холодного спирта. После отсасывания спирта древесная мука переносится в стакан, заливается 400 мл горячей воды и нагревается на кипящей водяной бане в течение 5 часов для экстракции воднорастворимых веществ. Отфильтрованный через стеклянный пористый фильтр продукт отсасывается,

промывается еще 100 мл горячей воды и затем 50 мл спирта и высушивается на воздухе. Высушенный образец помещают в стаканчик, заливают 15 мл 72%-ной серной кислоты и охлаждают до 12—15°. Смесь тщательно перемешивают и оставляют при температуре 18—20° на 2 часа при частом перемешивании. Затем желатинизованную в серной кислоте древесину сливают в литровую коническую колбу, разбавляют 560 мл дистиллированной воды до концентрации кислоты 3% и кипятят с обратным холодильником 4 часа. Лигнин отфильтровывают через фильтровальный тигель, промывают для удаления кислоты 500 мл горячей воды и сушат при 105° до постоянного веса. Содержание золы в лигнине определяют сжиганием в платиновом тигле.

Расчет содержания лигнина ведут на абсолютно сухую древесину.

Метод ускорения реакции между углеводами древесины и серной кислотой путем увеличения концентрации серной кислоты до 72% был применен впервые Кенигом и Румпом [39], а затем был принят многими исследователями. В качестве примера приводим модификацию метода, предложенную Ф. П. Комаровым [53].

1 г предварительно обессмоленных серным эфиром древесных опилок обрабатывают в закрытой пробкой колбочке 15 мл 72%-ной серной кислоты в течение 2½ часов при температуре 24—25° на водяной бане, производя периодическое взбалтывание содержимого колбочки. Затем смесь лигнина и серной кислоты разбавляют 200 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 1 часа в колбе с обратным холодильником. По окончании кипячения дают лигнину осесть и затем отфильтровывают его через предварительно взвешенный стеклянный пористый фильтр.

Лигнин на фильтре промывается 150 мл горячей воды, после чего высушивается при температуре 105° до постоянного веса. Расчет содержания лигнина производится на абсолютно сухую необессмоленную древесину.

Трудно определить, какому из описанных методов определения лигнина с серной кислотой следует отдать предпочтение. По-видимому, следует предпочитать более быстрые методы, которые, несмотря на быстроту, по точности мало отличаются от методов, требующих для выполнения несколько суток.

6. Определение с 42%-ной соляной кислотой

Важным методом количественного определения лигнина является определение с 42%-ной (сверхконцентрированной) соляной кислотой. По своей точности он близок к методу определения с концентрированной серной кислотой. Однако 42%-ной соляной кислоты нет в продаже. Для ее приготовления приходится продажную 37%-ную соляную кислоту насыщать при 0° газообразным хлористым водородом. Тем не менее, некоторые исследователи считают метод со сверхконцентрированной соляной кислотой более точным и при проведении научно-исследовательских работ предпочитают им пользоваться.

Метод основан на наблюдении Вильштеттера [54], который установил, что целлюлоза в течение нескольких секунд растворяется в 42%-ной соляной кислоте. В ней также растворяются и другие полисахариды древесины, но не растворяется лигнин.

В сверхконцентрированной соляной кислоте полисахариды растворяются так же, как и в 72%-ной серной кислоте. Сначала происходит набухание волокна, затем быстрая диффузия кислоты в глубь волокна, растворение полисахаридов и постепенный гидролиз полисахаридов до моносахаридов.

Здесь точно так же, как и в случае использования концентрированной серной кислоты, имеет место и обратный процесс реверсии моносахаридов с образованием полисахаридов и олигосахаридов.

Подобно 72%-ной серной кислоте сверхконцентрированная соляная кислота вызывает гумификацию моносахаридов с образованием псевдолигнинов [48, 49]. Так, при действии 42%-ной соляной кислоты в течение 48 часов при 0° получается псевдолигнин в следующем количестве:

из ксилозы	21,6 %
из фруктозы	15,6 %
из сахарозы	10,9 %

Глюкоза, манноза и галактоза более устойчивы к действию 42%-ной соляной кислоты.

Таким образом, как и при обработке 72%-ной серной кислотой, при действии 42%-ной соляной кислоты на растительные материалы, с целью растворения полисахаридов и выделения лигнина, необходимо учитывать возможность гумификации моносахаридов и получения при определении лигнина неверных, несколько преувеличенных результатов.

По первоначальной методике определения лигнина при помощи сверхконцентрированной соляной кислоты [55, 56] 1—2 г опилок помещается в колбу Клайзена и смачивается 10 мл дистиллированной воды. Смесь затем охлаждается льдом и через нее пропускается хлористый водород до насыщения. После суточного стояния соляную кислоту отсасывают сначала при нормальном давлении, а затем под вакуумом при 70°. Остаток разбавляют 100 мл дистиллированной воды и нагревают с обратным холодильником 8 часов. Затем лигнин фильтруют, промывают горячей водой, сушат и взвешивают.

Впоследствии эту методику неоднократно видоизменяли и приспособляли к тем или иным растительным материалам.

Для анализа обычно берут сверхконцентрированную соляную кислоту, а не насыщают хлористым водородом воду, смачивающую опилки.

По методу Вильштеттера и Кальба [57] 1 г обессмоленных ацетоном опилок обрабатывают 20 мл 42%-ной соляной кислоты (уд. вес 1,21) в колбе с притертой пробкой в течение 4 часов при комнатной температуре, периодически взбалтывая содержимое колбы. Затем добавляют 7 г раздробленного льда. Смесь оставляют на 18 часов при комнатной температуре, а затем фильтруют, добавив предварительно еще 7 мл воды. Отфильтрованный продукт промывают 18%-ной соляной кислотой, а затем большим количеством воды. Полученный по этому методу лигнин содержит некоторое количество соляной кислоты и небольшое количество нерастворимых полисахаридов. Для удаления соляной кислоты авторы обрабатывали полученный продукт сначала го-

рячей водой, а затем разбавленным раствором соды. При этом удавалось удалять даже следы хлора, но полисахариды, конечно, не удалялись.

Выход лигнина, определенного по этому методу, мало отличается от выхода лигнина, получающегося при определении с 72%-ной серной кислотой.

Интересным видоизменением метода является предложенный Поповым [58] метод определения лигнина в соломе, сене и других продуктах сельского хозяйства.

Растительный материал (1—3 г) экстрагируют спирто-бензольной смесью, затем кипятят с обратным холодильником с 2,5%-ной соляной кислотой в течение 2 часов. Такой предварительно гидролизованный продукт фильтруют, промывают, высушивают и взвешивают. 1 г этого экстрагированного продукта обрабатывают при 15° 30 мл смеси, которая готовится путем растворения 40 г хлористого цинка в 100 мл 37%-ной соляной кислоты и 5—10 мл воды. Смесь нагревают до 25° и выдерживают при этой температуре при перемешивании 10 часов. Лигнин фильтруют через пористый стеклянный фильтр, промывают смесью хлористого цинка с соляной кислотой, затем водой, высушивают и взвешивают.

в. Определение со смесями кислот

Применение смеси серной и соляной кислот дает возможность без использования кислот высоких концентраций достаточно эффективно освобождать лигнин от полисахаридов.

Метод, предусматривающий применение смешанных кислот [59, 60], используется в технике для определения лигнина в древесных целлюлозах [6].

1 г древесины или древесной целлюлозы взвешивается в склянке с притертой пробкой. Влажность определяется в отдельной пробе. К древесине добавляется 58 мл концентрированной соляной кислоты (37—38%-ной) и 5 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Смесь перемешивают и оставляют стоять на ночь при комнатной температуре. Затем смесь смывают в стакан 500 мл воды. Раствор в течение нескольких минут кипятят, затем фильтруют через стеклянный пористый фильтр, промывают лигнин горячей водой, высушивают и взвешивают.

Этот метод наиболее часто рекомендуют для определения лигнина в бумаге (не проклеенной и без наполнителя) и в целлюлозах, как в жестких, так и в достаточно мягких.

Иногда применяют специально приготовленные смеси серной и соляной кислот, полученные смешением этих кислот, охлажденных до —12°. Смесь серной и соляной кислот довольно устойчива к хранению. Однако опыт показал, что целесообразнее пользоваться смесью кислот, приготовленной в момент определения лигнина.

Для определения небольших количеств лигнина в технических целлюлозах разработаны специальные методики, которые дают возможность быстрого и точного определения.

Методика для небеленых целлюлоз несколько отличается от методики, применяемой для беленых целлюлоз, содержащих меньше лигнина [62, 63, 64].

Для анализа берутся две параллельные пробы, каждая по 1—2 г, отобранные из проэкстрагированной спиртом, высушенной при 100° до постоянного веса и измельченной в порошок небеленой целлюлозы и отвешенные на точных аналитических весах. Одна из этих проб используется для определения лигнина, а другая — для определения полноты гидролиза. К каждой пробе прибавляют 5 мл чистого диметиланилина, тщательно перемешивают 3—4 минуты и затем добавляют 25 мл 78%-ной серной кислоты. Реакционная смесь перемешивается и через 10 минут реакция может считаться полностью законченной.

Из одной пробы берут 0,5 мл раствора, разбавляют водой, фильтруют и добавляют к фильтрованному раствору двадцатикратный объем этилового спирта. Если раствор от этого не становится мутным, значит все углеводы гидролизваны. Тогда к другой пробе добавляют 200 мл горячей воды, раствор кипятят 5 минут и оставляют на 1 час на кипящей водяной бане. После этого лигнин отфильтровывают, промывают, высушивают при 100° и взвешивают. После сжигания и определения количества золы вычисляют содержание лигнина. Для беленой целлюлозы, содержащей меньшее количество лигнина, берут пробы весом 3 г, добавляют по 8 мл диметиланилина и по 35 мл 78%-ной серной кислоты и смесь нагревают 45 минут при 50°. Проба на полноту гидролиза производится так же, как и с небеленой целлюлозой. К другой пробе добавляют 300 мл 80%-ного этилового спирта и нагревают на водяной бане 1 час. Лигнин отфильтровывают, промывают горячим спиртом и горячей водой, высушивают 4 часа при 100° и взвешивают. После озоления определяют количество обеззоленного лигнина.

Интересен метод определения лигнина с серной кислотой и формальдегидом [65, 66].

Берут около 0,5 г проэкстрагированной абсолютно сухой древесной муки и заливают 4 мл 40%-ного технического формалина. Затем добавляют 4 мл 72%-ной серной кислоты и еще 6 мл концентрированной серной кислоты. Через 10 минут растворение заканчивается. К раствору прибавляют 35 мл смеси, состоящей из 6 объемов уксусной кислоты и 1 объема хлороформа. После перемешивания смесь переливают в стакан и разбавляют 400—500 мл воды. Затем смесь нагревают на водяной бане 15 минут для удаления хлороформа. Выделяется зернистый лигнин, который отфильтровывают, промывают от адсорбированной серной кислоты 5%-ной соляной кислотой и водой, высушивают при 130° и взвешивают. Получающийся лигнин хорошо растворяется в 72%-ной серной кислоте и выделяется из раствора при его разбавлении.

Этот способ также рекомендуют для определения лигнина в целлюлозах.

В практике советских заводов стандартными являются следующие методы: для вискозной целлюлозы метод определения лигнина по ГОСТ 279—41 и для вискозной облагороженной целлюлозы по ГОСТ 5982—51 [67].

Приводим методику определения по ГОСТ 5982—51.

Навеска воздушно-сухой целлюлозы весом около 1 г отвешивается на аналитических весах с точностью до ± 0.0002 г и нарезается кусками размером 1×5 мм. Влажность определяют в отдельной пробе. Навеску помещают в стеклянную банку емкостью 250 мл с притертой пробкой и заливают 10 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19). После этого банку ставят на 2 часа в водяную баню с температурой 40° и время от времени встряхивают. Затем банку вынимают из бани и охлаждают в течение 30 минут до температуры 18—20°. К содержимому прибавляют 90 мл 72%-ной серной кислоты, осторожно взбалтывают и после этого оставляют стоять 1,5 часа при температуре 18—20°. Серную кислоту надо подливать таким образом, чтобы смыть ею все приставшие

к стенкам банки и к пробке частицы целлюлозы. Далее содержимое банки переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, прибавляют 150 мл воды, нагревают смесь не более 10 минут до появления первых признаков кипения и затем жидкость оставляют в покое до охлаждения и выделения осадка (1—1.5 часа). Фильтруют через пористый стеклянный фильтр № 4 под вакуумом. Лигнин на фильтре промывают дистиллированной водой до исчезновения в фильтрате иона SO_4^{2-} (проба с BaCl_2), сушат при 100—105°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание лигнина вычисляют по формуле

$$L = \frac{(g_1 - g) \cdot 100 \cdot 100}{g_2 (100 - W)} \%,$$

где:

g — вес высушенного стеклянного фильтра,

g_1 — вес фильтра с осадком лигнина,

g_2 — навеска воздушно-сухой целлюлозы,

W — влажность воздушно-сухой целлюлозы в %.

Для облегчения фильтрования применяют нафталиновую «подушку». 25 г нафталина растворяют в 500 мл этилового спирта и фильтруют. В фильтрат добавляют 500 мл дистиллированной воды для высаживания нафталина. 20—25 мл приготовленной смеси переносят в пористый стеклянный фильтр № 4 (предварительно высушенный и взвешенный), отсасывают спирт и воду и промывают слой нафталина на фильтре дистиллированной водой. Приготовленный таким образом фильтр используют для фильтрации лигнина.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА ПОСРЕДСТВОМ ВЫДЕЛЕНИЯ ХОЛОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кроме прямых методов определения лигнина, существуют косвенные методы. К ним относится, например, определение лигнина посредством выделения холоцеллюлозы.

Холоцеллюлозой называется углеводная часть древесины, включающая целлюлозу, гексозаны, пентозаны, метилпентозаны и полиурониды. Впервые углеводная часть древесины была получена Шмидтом [68, 69, 70] и названа им «скелетным веществом» древесины. Позднее эта часть древесины, не содержащая лигнина, стала называться холоцеллюлозой.

Первые опыты выделения «скелетного вещества» были осуществлены с целью определения целлюлозы. Из еловой древесины например, было выделено 62,7—63% углеводов. Лигнина же в этом «скелетном веществе» не оказалось. При этом методе определения целлюлозы наряду с лигнином растворяется и часть гемицеллюлоз, поэтому он не может служить для определения лигнина. С целью определения лигнина Шмидт с сотрудниками видоизменил этот способ. Древесину, содержащую лигнин, он обрабатывал сначала двуокисью хлора, а затем водным раствором пиридина [71, 72].

Количественное определение производят в двух параллельных пробах по 0,5 г древесных опилок, предварительно проэкстрагированных спирто-бензольной смесью. Каждую из этих проб заливают в конической колбе 300 мл

0,25%-ного раствора двуокиси хлора. После часа встряхивания добавляют в каждую колбу 2,5 мл 30%-ного водного пиридина. Одновременно для контроля берут 3 г такого же материала, заливают 1800 мл 0,25%-ного раствора двуокиси хлора и через час встряхивания добавляют 15 мл 30%-ного водного раствора пиридина. Смесь периодически встряхивают. Через некоторое время (обычно через 10 дней) из этой смеси начинают отбирать пробы, отфильтровывают их и после промывки испытывают на содержание лигнина. После того как растворится весь лигнин и проба перестает давать окраску с флороглюцином, а с йодом и серной кислотой дает чистое голубое окрашивание, реакция считается законченной.

При отсутствии лигнина в контрольной пробе обе первые пробы фильтруют через пористый стеклянный фильтр, промывают дистиллированной водой и сушат в вакуум-эксикаторе. После достижения постоянного веса «скелетное вещество» сжигают и после определения количества золы вычисляют содержание обеззоленного абсолютно сухого «скелетного вещества». Вычитая процентное количество последнего из 100, получают содержание лигнина в растительном материале. Следует отметить, что описанный выше способ требует 20—30 дней.

Для сокращения времени получения холоцеллюлозы Риттер с сотрудниками [74, 75] предложил древесину попеременно обрабатывать хлором и смесью спирта с пиридином. По их мнению, при такого рода обработке углеводная часть древесины химически не изменяется и из древесины удаляется только лигнин.

В дальнейшем этот метод был усовершенствован — спиртовой раствор пиридина был заменен 3%-ным спиртовым раствором моноэтаноламина. Моноэтаноламин, прекрасно растворяя хлорлигнин, не действует на углеводную часть древесины.

Этот способ может служить и для количественного определения лигнина. Приводим его методику.

Навеску в 2—3 г опилок, предварительно проэкстрагированных смесью спирта и бензола или эфиром (влажность древесины определяют в отдельной пробе), хлорируют в течение 3 минут, встряхивают и хлорируют еще 2 минуты. Пробу промывают спиртом для удаления хлора и соляной кислоты и в течение 2 минут встряхивают с раствором моноэтаноламина в спирте, нагретом до 75°. Растворитель отсасывают и встряхивание повторяют еще раз с новой порцией спиртового раствора этаноламина. Осадок на фильтре промывают спиртом и дистиллированной водой. Хлорирование, экстракцию спиртовым раствором моноэтаноламина и промывку спиртом и водой повторяют попеременно до тех пор, пока остаток холоцеллюлозы не станет белым. После этого выделенную холоцеллюлозу промывают несколько раз спиртом, холодной водой, опять спиртом и наконец эфиром для удаления спирта и сушат сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 100°. Вся операция получения холоцеллюлозы, не считая сушки, занимает 2,5—3 часа.

Интересно отметить, что количество получающейся холоцеллюлозы почти точно равно разности между общим весом абсолютно сухой древесины и количеством лигнина, определяемого сернокислотным способом, как это показано в табл. 18 [75, 76].

Таким образом, метод определения лигнина по разности между весом абсолютно сухой древесины и весом холоцеллюлозы является очень точным, быстрым и заслуживает внимания исследователей.

Сравнение результатов определения лигнина

Древесина	Холоцеллюлоза, %	Лигнин по сернокислотному методу, %	Лигнин по разности, %	Сернокислотный лигнин + холоцеллюлоза, %
Белая ель	73,3	26,6	26,7	99,9
Красная ель	72,9	26,6	27,1	99,5
Западный хемлок	68,5	31,5	31,5	100,0
Канадская пихта	69,9	30,1	30,1	100,0
Осина	82,5	17,3	17,5	99,8
Ива	88,3	22,0	21,7	100,3
Клен	76,3	23,5	23,7	99,8
Белый дуб	75,4	24,1	24,6	99,5

ДРУГИЕ КОСВЕННЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА

Методы выделения лигнина из растительных материалов и взвешивания выделенного лигнина дают возможность определить лигнин непосредственно. Поэтому эти способы выделения лигнина называются прямыми. Если же анализ ведется путем определения сопутствующих лигнину веществ (например, методы определения лигнина посредством выделения холоцеллюлозы) или путем определения функциональных групп, присущих лигнину, то такие методы называются косвенными.

Одним из косвенных методов определения лигнина является способ определения метоксильных групп. Однако он неточный, так как в последнее время установлено, что метоксилы содержатся и в холоцеллюлозе.

При изучении взаимодействия хлора и других галоидов с растительными материалами (см. выше) было установлено, что галоиды взаимодействуют в первую очередь с лигнином. Только тогда, когда весь лигнин прореагирует, например, с хлором, можно в более жестких условиях окислить и углеводную часть растительного материала.

Это дало возможность исследователям [82, 83] разработать метод определения лигнина в растительных материалах путем определения хлорного числа. Хлорным числом называется количество граммов хлора, соединяющегося со 100 г лигнина. Например, изолированный лигнин ели имеет хлорное число 143. Хлорное число еловой древесины 47,5 (см. выше). По другим данным получаются несколько другие хлорные числа для древесины ели.

Следует отметить, что хлорное число древесины и лигнина в значительной степени зависит от влажности применяемого материала. При малой влажности хлорное число уменьшается, при

увеличении влажности — увеличивается. Хлорное число зависит от степени измельчения лигнина или древесины. Поскольку реакция является гетерогенной, скорость диффузии водного хлора в древесину и лигнин невелика, т. е. реакция является топохимической. Скорость реакции, а значит и количество связавшегося хлора (хлорное число) зависит также от температуры реакции, от давления хлора, определяющего концентрацию хлора в жидкой фазе, от скорости перемешивания и от ряда других факторов. Поэтому для получения сравнимых результатов при определении хлорных чисел следует придерживаться строго определенных условий проведения реакции. Из-за различных условий проведения реакции очень многие данные, полученные различными учеными, трудно сравнивать между собой.

Некоторые исследователи считают, что после определения хлорного числа умножением его на коэффициент 0,71 можно получить довольно точные данные о содержании лигнина в растительном материале.

В табл. 19 приводятся данные сравнения определений лигнина прямым методом и по хлорным числам, полученным Вентигом с сотрудниками.

Таблица 19

Сравнение определения лигнина хлорным и прямым методами

Порода древесины	Хлорное число древесины	Хлорное число лигнина	Содержание лигнина, вычисленное по хлорному способу, %	Содержание лигнина, определенное прямым путем, %
Ель	39,2	142,5	27,6	27,9
Сосна	42,7	153,6	27,8	27,4
Береза	30,5	134,8	23,1	22,2
Бук	34,7	143,5	24,2	24,5
Тополь	33,4	140,7	23,7	20,3
Ольха	40,5	144,6	28,0	26,5
Дуб	46,2	139,2	33,2	29,3

Образец растительного материала, измельченный в виде опилок, помещается в поглотительную камеру, соединенную с другой камерой, наполненной хлористым кальцием. Опилки предварительно увлажняются, так как в сухом виде они очень плохо поглощают хлор. Затем камера продувается хлором, заполняется им, и хлор начинает реагировать с лигнином. Продувка хлора через первую содержащую лигнин камеру сопровождается уносом влаги из опилок. Находящийся во второй камере хлористый кальций задерживает влагу. После нескольких часов соприкосновения с хлором опилки перестают поглощать хлор и реакция считается законченной. По привесу определяют количество граммов присоединившегося хлора, которое относят к весу абсолютно сухого растительного материала, и вычисляют хлорное число.

Сравнение хлорного метода с другими методами показывает, что хлорный метод может применяться для определения лигнина в растительных материалах наряду с прямыми способами. Однако реакция между хлором и лигнином с целью определения лигнина в древесине применяется в лабораторной практике редко, так как она не имеет особых преимуществ перед обычными прямыми методами определения лигнина. Но следует заметить, что взаимодействие растительных материалов с хлором используется довольно широко при определении лигнина в древесных целлюлозах, где содержание лигнина бывает обычно невелико. При этом определяют хлорное число целлюлозы и устанавливают по нему «жесткость» целлюлозы. Методы, основанные на окислительных процессах, очень быстры и применяются как экспрессные методы в производственных анализах. Об ускоренных технических анализах целлюлоз сообщается в следующем разделе настоящей главы.

Взаимодействие лигнина с флороглюцином использовалось для количественного определения лигнина [84, 85] и рекомендовалось в качестве одного из косвенных методов. Однако характер взаимодействия между лигнином и флороглюцином в настоящее время еще не изучен, и этот метод не нашел широкого применения в лабораторной практике, так как он не имеет преимуществ по сравнению с другими косвенными и особенно с прямыми методами определения лигнина.

Из других косвенных методов определения лигнина в растительных материалах можно назвать колориметрический метод [86]. Сначала производят варку точно отвешенной навески опилок (около 5 г) со 100 мл 4%-ного раствора едкого натра в течение 1 часа, при температуре около 180° и давлении 10 атм. Затем полученный раствор щелочного лигнина фильтруют и разбавляют до 250 мл. К небольшой части охлажденного раствора добавляется диазотированный бензидин, который готовится смешением 1 г бензидина, растворенного в 10 мл воды, 2 мл концентрированной соляной кислоты и 0,8 г нитрита натрия. Красное окрашивание, которое получается при смешении растворов лигнина и диазотированного бензидина, сравнивается с окрашиванием стандартных растворов, приготовленных из точно взвешенных количеств щелочного лигнина и определенного количества диазотированного раствора. Сравнение окраски растворов производится в обычном колориметре.

Рекомендованы и другие методы колориметрического определения лигнина. Например, растворы щелочного лигнина могут быть обработаны не диазотированным бензидином, а раствором вольфрамовокислого натрия и фосфорномолибденовой кислоты в 50 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 750 мл воды. С этим раствором щелочной лигнин дает голубое окрашивание, как и многие другие фенолы.

Бартунк [77] разработал колориметрический метод определения лигнина в целлюлозе, пригодный и для определения лигнина в древесине. Метод основан на применении азотной кислоты и наблюдении желтой окраски с помощью колориметра. Позднее

автор усовершенствовал метод, предложив использовать спектрофотометр [78].

Другие методы определения лигнина (способы выделения щелочного лигнина [86], определение с помощью фенола [87] и др.) здесь не описываются, как методы, не дающие достаточной точности при определениях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА В ЩЕЛОКАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Вопрос определения лигнина в щелоках, полученных при производстве целлюлозы, представляет практический интерес. Однако, как это будет видно ниже, задача определения лигнина в щелоках не проста.

Сульфатный щелок содержит ряд компонентов, среди которых наиболее важным является лигнин. Кроме лигнина, в нем содержатся лактоны оксикислот, небольшие количества растворенных полисахаридов, смоляные и жирные нелетучие кислоты и летучие органические кислоты (в виде натриевых солей), сернистый натр, сода, небольшие количества едкого натра и т. д.

Выделение лигнина из сульфатного щелока может быть осуществлено с целью количественного определения путем осаждения минеральными кислотами.

Вместе с лигнином при этом выпадает в осадок и некоторое количество углеводов. Если нагреть лигнин с разбавленными серной или соляной кислотами, то эти углеводы гидролизуются и становятся растворимыми. Таким образом, лигнин может быть освобожден от присутствующих в нем полисахаридов.

Для выделения лигнина из сульфатного щелока необходимо пробу щелока разбавить водой, добавить кислоту (серную или соляную) до слабо кислой реакции, нагреть до 90—95° для коагуляции лигнина и затем отфильтровать лигнин. Отфильтрованный продукт нужно промыть водой, высушить и взвесить, при этом отнести полученное количество лигнина к взятому объему щелока.

Полученный продукт может задержать соосажденные смоляные кислоты, поэтому для установления точного количества лигнина его следует проэкстрагировать сухим эфиром или петролейным эфиром, в которых лигнин не растворяется, а смолы растворяются. Вместе со смолами в эфире может раствориться и часть сернистых соединений, а также элементарной серы. Экстракцию лучше производить в аппарате Сокслета.

Выделять лигнин из черных щелоков натронного производства проще, так как эти щелока не содержат серы и ее соединений, находящихся в значительном количестве в щелоках сульфатцеллюлозного производства.

Гораздо труднее решить задачу определения лигнина в отработанном сульфитном щелоке, где лигнин содержится в виде лигносульфоновых кислот. Задача осложняется еще и тем, что

лигносульфоновые кислоты и их кальциевые соли, в виде которых и содержится лигнин в щелоках, растворимы в воде, кислотах и щелочах. Свободные кислоты растворяются в спирте и многих других органических растворителях. Кроме того, физические и химические свойства лигносульфонатов зависят от условий варки, температуры, времени, состава варочной кислоты и пр. В одних случаях можно получить лигносульфоновые кислоты с большим молекулярным весом, в другом случае — с меньшим. В одном случае содержание серы может быть высоким, в другом — низким и т. д. Кроме того, состав лигносульфоновых кислот зависит и от породы взятой древесины. Таким образом, вопрос выделения лигносульфоновых кислот осложняется многими факторами.

Для определения содержания лигносульфоновых кислот в сульфитном щелоке используют такую методику [89].

10 мл сульфитного щелока кипятят в стаканчике в течение 10—15 минут для удаления сернистого газа. Затем добавляют 10 мл 5%-ного раствора β -нафтиламина в 3 н (10—11%-ном) растворе соляной кислоты и нагревают в течение часа на кипящей водяной бане. Выделившийся осадок после охлаждения хорошо фильтруется. Отфильтрованный продукт подсушивают на воздухе и затем при 100—105°.

Количество лигносульфоновой кислоты получают умножением веса продукта на фактор 0,793, для пересчета веса β -нафтиламинлигносульфоната на лигнин, и на фактор 1,22, который является поправочным коэффициентом, учитывающим, что 18—20% лигносульфоновой кислоты не осаждается из раствора β -нафтиламином.

Таким образом, содержание лигносульфоновой кислоты может быть вычислено по уравнению

$$LC = a \cdot 0,793 \cdot 1,22$$

где a — вес осадка β -нафтиламинлигносульфоната.

Некоторые исследователи предлагают определять количество метоксилов в сухом остатке, полученном выпариванием сульфитного щелока, с последующим пересчетом на лигносульфоновые кислоты. Однако вряд ли этот способ можно считать удовлетворительным, поскольку лигносульфоновые кислоты мало изучены и содержание метоксилов в различных их препаратах неодинаково.

УСКОРЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИГНИНА В ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗАХ

Все описанные выше методы, применяемые для определения лигнина в растительных материалах, не могут быть использованы вследствие своей длительности в производстве целлюлозы для контроля процесса производства. В самом деле, обычные прямые способы определения содержания лигнина, как правило, являются весовыми, связанными с количественным выделением лигнина, которое заключается в гидролизе углеводной части древесины.

Так как процесс гидролиза является гетерогенным, то его количественное проведение связано с длительным временем. Обычно для полного гидролиза требуются многие часы. Часами измеряется и время высушивания проб до постоянного веса, и время, необходимое для определения зольности лигнина и т. д. Поэтому для контроля производственного процесса делигнификации древесины, когда нужно очень быстро получить ответ на вопрос, следует ли дальше вести процесс или он уже закончен, обычные методы определения лигнина, требующие для выполнения нескольких суток, непригодны.

Для производственного контроля в процессе получения целлюлозы разработаны способы определения лигнина, требующие всего нескольких минут. Обычно это объемные способы, основанные на легкой окисляемости лигнина под влиянием тех или иных окислителей.

Содержание лигнина в технической целлюлозе определяет глубину процесса варки, так как этот процесс заключается в освобождении растительных материалов от лигнина. По мере уменьшения содержания лигнина увеличивается степень провара целлюлоз. Степень провара, которая часто называется жесткостью, определяется остаточным содержанием лигнина в целлюлозах. Поэтому методы определения лигнина в продуктах варки растительных материалов называются методами определения жесткости целлюлоз.

Определение жесткости целлюлоз (содержания остаточного лигнина) необходимо и для других технологических целей. Например, жесткость целлюлозы влияет на способность волокна присоединять воду — гидратироваться при размоле. Она определяет расход щелочи в процессе облагораживания целлюлозы, которое часто применяется при получении специальных сортов целлюлозы (для химической переработки с целью получения поцеллюлоз. Степень провара, которая часто называется жесткостью, определяет расход хлора или гипохлоритов в процессе отбелки и т. д.

Методы определения жесткости целлюлоз, описываемые ниже, менее точны, чем способы прямого определения лигнина. Однако быстрота, равно как и достаточная для технических жесткость, определяет расход хлора или гипохлоритов в производственной практике. Эти способы можно использовать и при научных исследованиях, когда в целлюлозах нужно определять небольшие количества лигнина и производить быстрые серийные анализы.

а. Методы определения хлорных чисел

Финскими химиками разработан способ хлорного числа Энсо [92], основанный на методе определения белимости целлюлозы по Вреде [91].

10 г воздушно-сухой целлюлозы (что при 10% влажности составляет 9 г абсолютно сухой целлюлозы) расщепляют на мелкие кусочки и в большой фарфоровой чашке емкостью 2 л растирают с 250 мл воды. После превращения целлюлозы в однородную массу ее переносят в литровую колбу и добавляют 100 мл 0,25 н раствора гипохлорита кальция, содержащего 0,886 г активного хлора. Щелочность прибавленного раствора гипохлорита должна соответствовать 20 мл 0,1 н щелочи. Регулирование количества щелочи производится добавкой серной кислоты или известковой воды.

Колбу закрывают резиновой пробкой и нагревают на водяной бане при температуре 40° в течение 1 часа. Содержимое колбы периодически взбалтывают. Не израсходованный целлюлозой активный хлор после часа нагревания оттитровывают 0,25 н раствором мышьяковистой кислоты в присутствии йодокрахмальной бумаги.

Хлорное число вычисляют по формуле

$$N_3 = (100 - a) \cdot 0,0886,$$

где:

N_3 — хлорное число Энсо,

a — количество мл затраченной в реакции мышьяковистой кислоты.

Для пересчета хлорного числа Энсо на содержание лигнина можно использовать графическую зависимость (рис. 22).

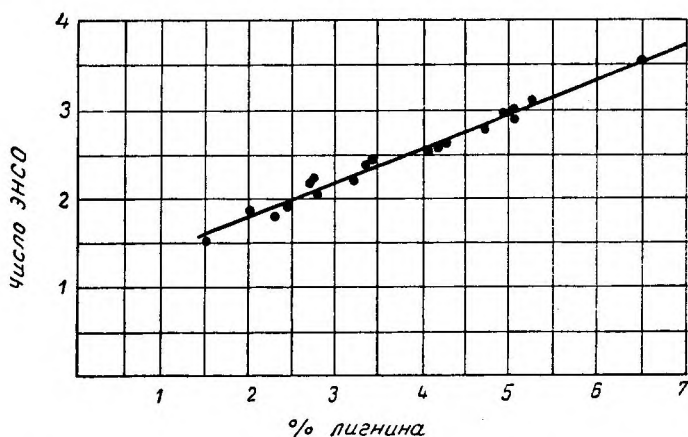


Рис. 22. Зависимость между содержанием лигнина и хлорным числом Энсо

На рис. 23 приводятся сравнительные данные результатов применения разных методов определения жесткости технических целлюлоз.

Существует также метод определения хлорного числа Зибера, рекомендуемый для сульфатных целлюлоз [93].

Берут навеску, соответствующую 5 г абсолютно сухой целлюлозы, помещают в банку из коричневого или зеленого стекла с притертой пробкой, добавляют около 150 мл воды. Банку закрывают и встряхивают до тех пор, пока целлюлоза не разобьется в однородную массу. Затем банку ставят в термостат

с температурой 20°, после достижения в банке этой температуры добавляют 100 мл раствора гипохлорита кальция, содержащего ровно 0,3 г активного хлора (6% от взятой целлюлозы) и оставляют на 1 час. Щелочность взятого раствора должна точно соответствовать 10 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Способ приготовления раствора гипохлорита указанной выше концентрации описан в книге Швальбе и Зибера [92]. Через 1 час реакции содержимое банки еще раз встряхивают, фильтруют массу через бронзовую сетку и из фильтрата отбирают 50 мл раствора, в котором обычным способом, путем титрования раствором мышьяковистой кислоты, определяют активный хлор. Затем вычисляют количество хлора в граммах, поглощенное 100 граммами целлюлозы, т. е. обычное хлорное число. Но чаще при использовании этого метода вычисляют хлорное число Зибера. Взятый в реакцию активный хлор (0,3 г) приравнивается к 100%. Процент прореагировавшего активного хлора и будет называться числом Зибера.

Иногда расчет ведут не по прореагировавшему хлору, а по количеству мышьяковистой кислоты, пошедшей на обратное титрование. Если хлор совершенно не расходуется взятой целлюлозой, т. е. она не содержит лигнина, то на 50 мл реакционной жидкости расходуется 16,9 мл 0,1 н. раствора мышьяковистой кислоты. Если же прореагирует весь хлор, то это означает, что в целлюлозе содержится лигнин по меньшей мере столько, сколько связывается с 0,3 г активного хлора, а может быть и больше. Поэтому строят номограмму, в которой расстояние между 0 и 16,9 мл 0,1 н. мышьяковистой кислоты делят на 100 частей. На рис. 24 представлена эта номограмма, по которой можно, на основании данных титрования мышьяковистой кислотой, определить число Зибера и процент лигнина.

Зависимость между числом Зибера и процентом лигнина представлена кривой на рис. 25.

Для определения хлорного числа Бергмана [91] отвечивают 3 образца целлюлозы весом по 10 г, каждый из которых разбивается с дистиллированной

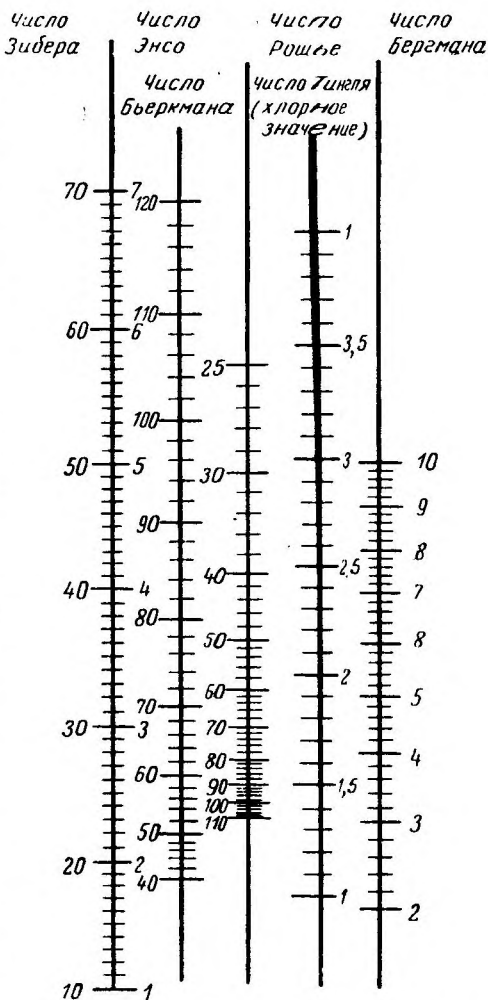


Рис. 23. Номограмма для пересчета различных хлорных чисел

водой в равномерную массу. Затем добавляют раствор хлорной извести до получения избытка активного хлора и разбавляют водой так, чтобы концентрация волокна составила 3,5%. Нагревают до 40° и выдерживают при этой температуре 5 часов при периодическом перемешивании. Избыток активного хлора определяют обычным путем и вычисляют хлорное число Бергмана [95]

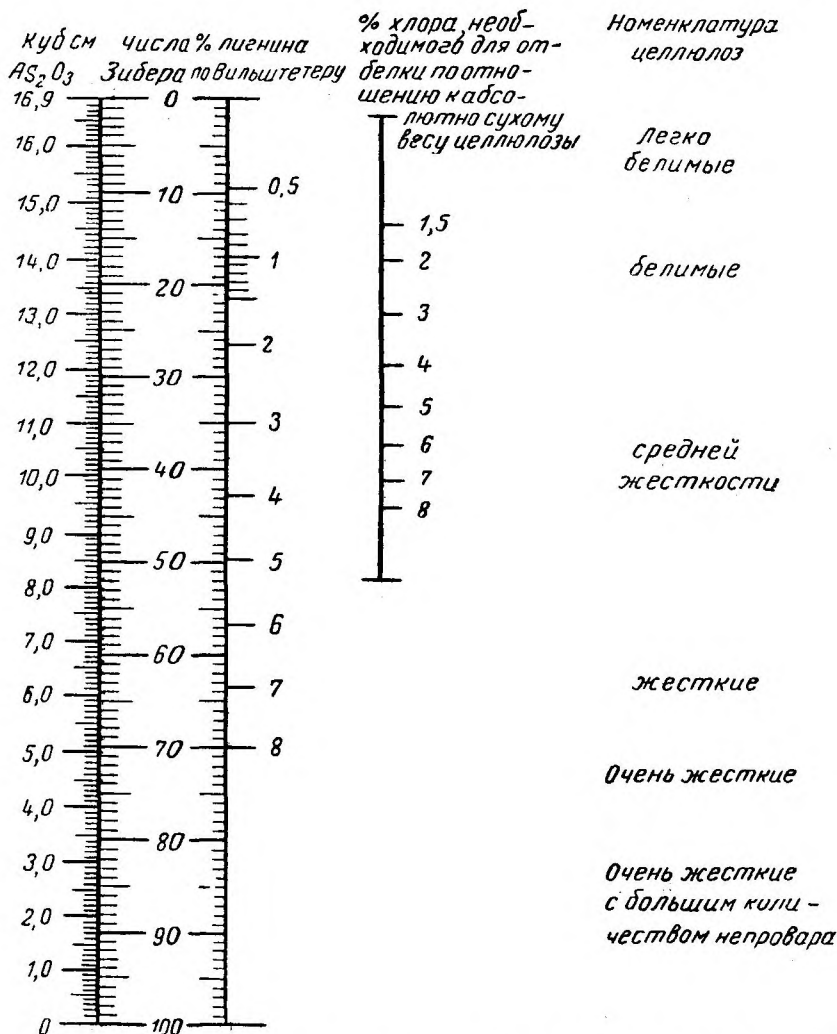


Рис. 24. Номограмма для вычисления числа Зибера и содержания лигнина в целлюлозе

Зависимость между числом Бергмана и содержанием лигнина дана на рис. 26. Эта зависимость получена из сравнения номограмм, представленных на рис. 23.

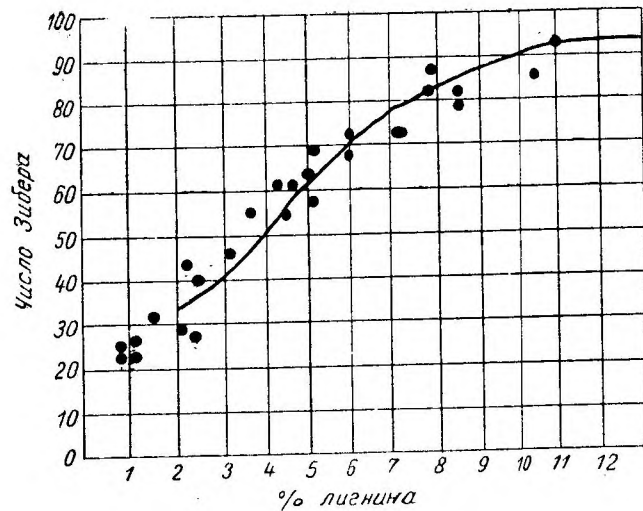


Рис. 25. Зависимость между содержанием лигнина и хлорным числом Зибера

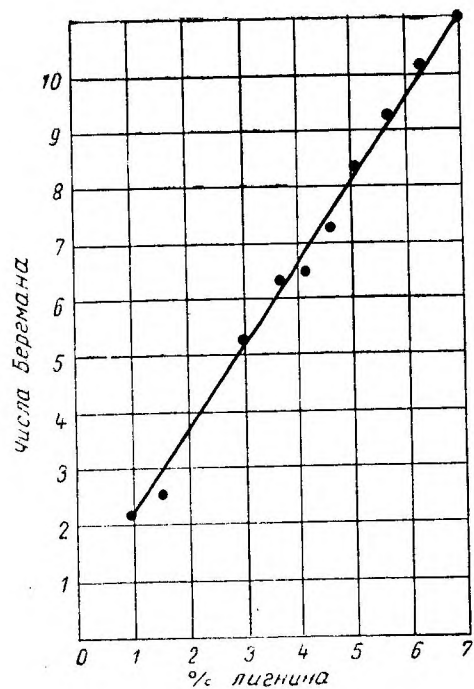


Рис. 26. Зависимость между содержанием лигнина и хлорным числом Бергмана

Широко известным является метод определения хлорного числа целлюлоз Рое [96]. Этот метод используется в практике американских и канадских целлюлозных предприятий. Он похож на способ, предложенный Вентигом с сотрудниками [82, 83]. Здесь тоже используется газообразный хлор.

Но по способу Вентига присоединение хлора определяется весовым путем, а здесь измеряется объем прореагировавшего

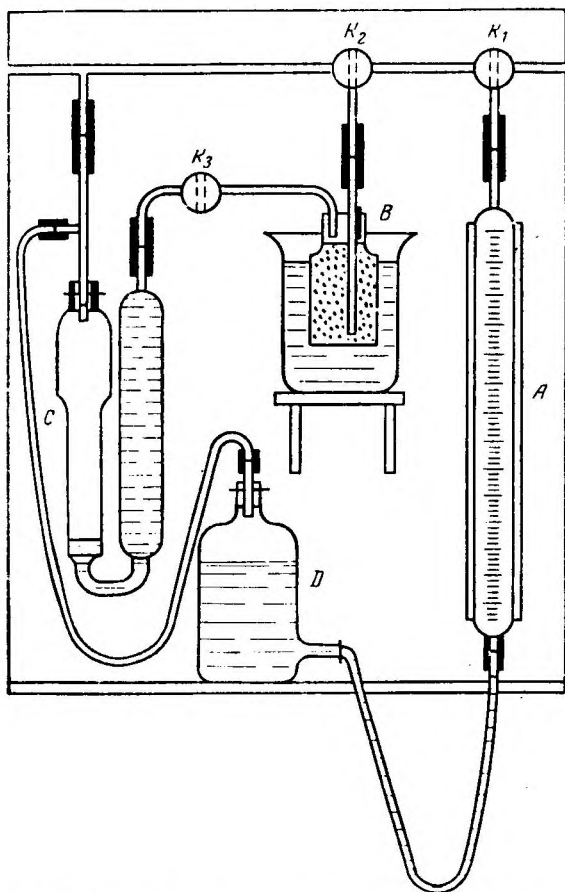


Рис. 27. Схема аппарата для определения числа Рое

хлора, а затем вычисляется хлорное число, которое представляет собою весовое количество хлора, прореагировавшее со 100 г абсолютно сухой целлюлозы в течение 15 минут при комнатной температуре.

Определение проводится в специальной стеклянной аппаратуре без применения резиновых пробок, так как резина реагирует с хлором и это может исказить результаты исследований.

Устройство аппарата показано на рис. 27 [92].

Для исследований применяют следующую методику [98]. 2 г целлюлозы (в пересчете на абсолютно сухую) тщательно измельчают, помещают в реакционный сосуд *B* и увлажняют паром, чтобы вес влаги составил 2,5 г. Сосуд затем охлаждают до 20°. Краном *K*₂ в сосуде *B* устанавливается атмосферное давление, затем кран *K*₂ закрывается и бюретка *A* заполняется хлором из баллона. В гидравлическом затворе *D* содержится жидкость, представляющая раствор 30 г хлористого кальция в 100 г воды. Эту жидкость следует насытить хлором. Измеряют объем хлора в бюретке *A* и посредством поднятия сосуда *D* и соответствующей установкой кранов *K*₁, *K*₂ и *K*₃ воздух, содержащийся в сосуде *B*, переводится в правое колено трубки *C*. Сосуд *D* подвешивают таким образом, чтобы в системе установилось атмосферное давление. По мере того, как хлор поглощается целлюлозой в сосуде *B*, сосуд *D* следует поднимать. Ровно через 15 минут сосуд *D* опускают. Жидкость из левого колена трубки *C* переходит в правое и занимает такое же положение, как и в начале опыта. После этого закрывают кран *K*₃ и отсчитывают объем газа. Из поглощенного количества хлора нужно вычесть объем хлора, определяемый контрольным опытом (поглощение хлора 2 г чистой фильтровальной бумаги и 2,5 г воды). Хлорное число вычисляют по формуле

$$X. Ч = \frac{0,0004168 \cdot v \cdot h}{f \cdot g},$$

где *v* — объем поглощенного хлора с поправкой на контрольный опыт,

h — давление в мм ртутного столба,

$$f = 1 + \frac{t}{273},$$

t — температура в °С,

g — вес абсолютно сухой целлюлозы.

Метод Рое дает возможность произвести определение лигнина за 25—30 минут, т. е. является одним из наиболее быстрых методов определения лигнина. Точность этого способа довольно велика (этот метод считается наиболее точным из всех методов определения жесткости целлюлозы). Зависимость между хлорным числом Рое и содержанием лигнина графически изображена на рис. 28.

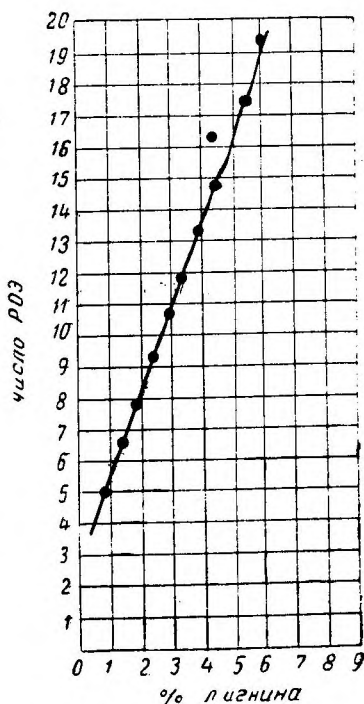


Рис. 28. Зависимость между содержанием лигнина и хлорным числом Рое

6. Бромное число

Вместо хлора иногда рекомендуют использовать бром и определять бромное число [99].

Приготавливают раствор 8 г брома в 100 мл 1 н. раствора едкого натра, а затем разбавляют его до 1 л. Раствор должен быть примерно 0,1 н. Нормальность раствора устанавливают титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата после добавки йодистого калия.

Целлюлоза предварительно растворяется в смеси, состоящей из 450 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 50 мл серной кислоты (уд. вес 1,84). 0,6—0,75 г сухой целлюлозы помещают в высушенную коническую колбу емкостью 200 мл с притертой пробкой, добавляют 30 мл смеси кислот и в течение 5 минут встряхивают до полного растворения. К раствору прибавляют 20—25 мл раствора брома, а затем 2 г йодистого калия, растворенного в 25 мл воды. Всю массу потом разбавляют водой и оттитровывают тиосульфатом.

Вычисление процентного содержания лигнина по бромному числу можно легко сделать с помощью кривой, изображенной на рис. 29.

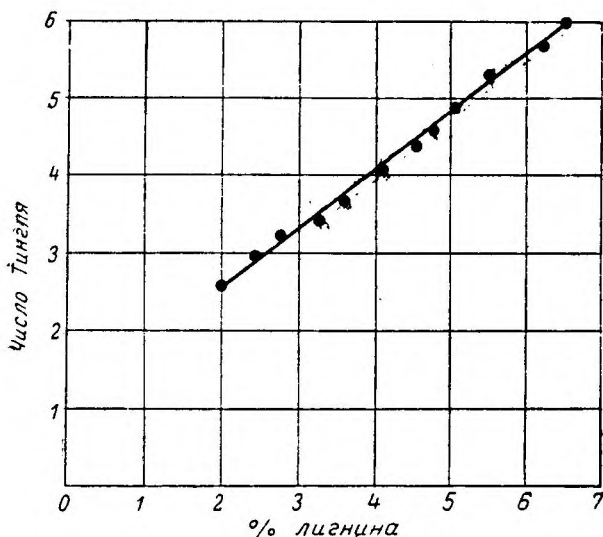


Рис. 29. Зависимость между содержанием лигнина и числом Тингла

По методу Кюршнера и Виттенбергера [100] поглощение брома лигнином лучше протекает в вакууме, и реакция заканчивается через полчаса. Довольно сложная методика определения заключается в следующем.

Лигнифицированный материал помещается в склянку, снабженную капельной воронкой. Туда же помещается и тонкостенная запаянная ампула, содержащая взвешенное количество брома. Из склянки откачивается воздух, ампула с бромом разбивается, и склянка ставится в темное место на $\frac{1}{2}$ часа. После этого добавляется раствор йодистого калия. Йод, выделенный избыточным бромом, оттитровывается тиосульфатом. По данным авторов, количество затраченного брома пропорционально содержанию лигнина.

в. Определение перманганатных чисел

Большинство методов быстрого, но приблизительного определения лигнина путем определения жесткости целлюлоз базируется на окислении лигнина в целлюлозах раствором перманганата калия. По расходу перманганата определяют количество лигнина, находящегося в целлюлозе, и таким образом устанавливают степень провара.

Расход перманганата калия зависит не только от количества лигнина в целлюлозе, но и от таких факторов, как температура реакции, концентрация применяемого раствора перманганата и продолжительность взаимодействия. Поэтому в зависимости от условий реакции могут получаться различные перманганатные числа у одной и той же пробы целлюлозы. Однако методы определения перманганатных чисел проще, чем методы определения хлорных чисел. Приведем несколько способов определения перманганатных чисел.

По Ионсену и Парсонсу [101] берут 10 г абсолютно сухой целлюлозы, разбивают в однородную массу с небольшим количеством дистиллированной воды, а затем помещают в широкогорлую банку с притертой пробкой объемом 500 мл, куда добавляют столько воды, чтобы общее ее количество составило 225 мл, считая и воду, добавленную вместе с целлюлозой. Производят нагревание на водяной бане до 25°, добавляют из бюретки 25 мл 1 н. раствора перманганата калия и при частом размешивании стеклянной палочкой выдерживают ровно 1 час, поддерживая температуру 25°. Затем банку закрывают притертой пробкой, встряхивают и отфильтровывают под вакуумом около 100 мл раствора. Из фильтрата отбирают пипеткой 10 мл в коническую колбу, в которой уже находится 10 мл 0,1 н. щавелевой кислоты и около 100 мл теплой воды, подкисленной серной кислотой. Полученный раствор оттитровывают 0,1 н. раствором перманганата. Перманганатным числом называют количество мл раствора перманганата, пошедшее на титрование.

Очень широкое распространение в технике получил метод определения перманганатных чисел по Бьеркману [102, 103].

Этот способ, подобно предыдущему методу, основан на взаимодействии перманганата с лигнином, причем считают, что расход перманганата пропорционален количеству содержащегося в целлюлозе лигнина. Чтобы окислить весь лигнин, берут избыток перманганата, который после реакции оттитровывают.

Для определения жесткости по Бьеркману берут 2 г абсолютно сухой целлюлозы, хорошо измельчают ее и увлажняют 5 мл воды. Иногда для определения берут 5—6 г влажной целлюлозы, отжатой рукой до содержания 60% влаги. Целлюлозу помещают в литровый фарфоровый стакан, содержащий смесь 150 мл 0,02 н. раствора перманганата калия и 5 мл 1 н. серной кислоты, подогретую до 25°. Пускается в ход лопастная мешалка. Через 30 секунд после внесения целлюлозы добавляют 100 мл 0,02 н. раствора сернокислого железа (соли Мора). Избыточный перманганат тотчас же реагирует. Стаканчик, из которого заливается соль Мора, споласкивают 40 мл воды. В результате всех этих операций в стакане оказывается 300 мл жидкости. После 10 секунд перемешивания мешалку останавливают. Из полученного раствора отбирают 100 мл и титруют перманганатом для определения расхода соли Мора, пошедшей на связывание не израсходованного в реакции с лигнином перманганата.

Титрование избытка соли Мора перманганатом ведут по возможности быстро, чтобы избежать окисления целлюлозы, содержащейся в растворе.

Количество мл перманганата, пошедшее на титрование 2 г целлюлозы (абсолютно сухой), рассчитывается по формуле

$$\text{мл КМnO}_4 = 150 - (100 - 3a),$$

где a — количество мл перманганата, пошедшее на титрование 100 мл жидкости, отфильтрованной после обработки солью железа.

Большим преимуществом этого метода является его быстрота. При достаточном навыке определение можно сделать за 3—5 минут, что чрезвычайно важно для определения степени провара в процессе варки целлюлозы.

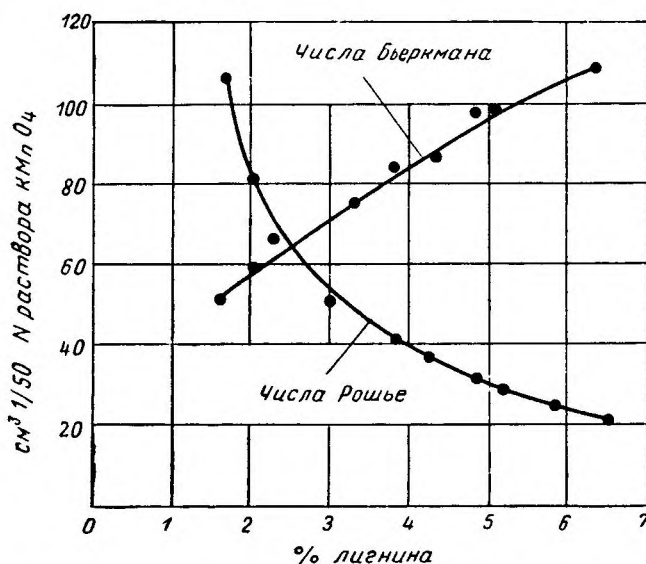


Рис. 30. Зависимость между содержанием лигнина и перманганатными числами Бьеркмана и Рошье

Жесткость по Бьеркману, выраженная в мл 0,02 н. раствора перманганата, может быть пересчитана на процентное содержание лигнина с помощью кривой (рис. 30).

Метод числа Бьеркмана лежит в основе ГОСТ 6845 — 54.

Следует отметить, что этот метод пригоден для сульфитных целлюлоз со сравнительно невысокой жесткостью. При большом содержании лигнина пропорциональность между перманганатными числами и содержанием лигнина, выражаемая этой кривой, нарушается и показатели содержания лигнина, определенные по этой кривой, оказываются неправильными, как это показывают методы прямого определения лигнина. Для более жестких сульфитных целлюлоз иногда применяют перманганатный метод Кюнга [80].

Для жестких сульфатных целлюлоз, в частности для крафт-целлюлозы, можно применять также метод Рошье [104].

80 мл 0,01 н. перманганата калия наливают в банку с притертой пробкой емкостью 300—400 мл, подкисляют 1,6 мл 0,1 н. серной кислоты. Затем 2 г воздушно-сухой или 6 г отжатой рукой мокрой целлюлозы, отвешенной на технических весах, размельчают, помещают в банку, наполненную подкисленным раствором перманганата, и пускают секундомер. Сосуд равномерно встряхивают. Когда перманганат обесцветится, секундомер останавливают. Определение целесообразно проводить при 20°, так как температура сильно влияет на время обесцвечивания перманганата.

Из опыта установлено, что для обесцвечивания перманганата различные сорта целлюлозы требуют различного времени

Легко белимая целлюлоза	70 сек.
Трудно белимая целлюлоза	50—70 сек.
Полужесткая целлюлоза	35—50 сек.
Очень жесткая целлюлоза	25 сек.

Существуют некоторые разновидности этого метода, отличающиеся некоторыми деталями определения (концентрацией перманганата и серной кислоты, аппаратурой) [105, 106, 107].

Зависимость между числом Рошье и содержанием в целлюлозе лигнина графически изображена на рис. 30.

Метод Рошье является самым быстрым и самым простым методом, но эти достоинства сказываются на его точности. Поэтому его нельзя применять при точных исследованиях, а также для анализа целлюлоз неизвестного происхождения.

В последнее время для сульфатных целлюлоз стали рекомендовать вместо определения хлорного числа Зиберга определение перманганатного числа Эстранда [79]. Метод числа Эстранда считается наиболее точным из всех разработанных до настоящего времени перманганатных методов и превосходит по точности метод числа Зиберга.

Сравнивая различные методы определения хлорных и перманганатных чисел, большинство исследователей [81, 88 и др.] приходит к заключению, что наибольшими преимуществами обладают методы определения чисел Рое и Эстранда и поэтому их и следует рекомендовать для применения в заводской практике.

Однако все вышеперечисленные методы определения перманганатных и хлорных чисел не пригодны в виде единой методики для всех сортов небеленых целлюлоз, особенно для целлюлоз с высоким содержанием лигнина.

Кроме того, все методы определения степени провара целлюлозы не всегда позволяют непосредственно судить о процентном содержании лигнина.

Недавно был разработан новый метод определения перманганатного числа, пригодный как для сульфатных, так и для сульфитных целлюлоз с широким диапазоном содержания лигнина [90, 94, 97]. Новое перманганатное число было названо «числом Каппа».

Число Каппа — это количество мл 0,1 н. раствора перманганата калия, расходуемое на 1 г абсолютно сухой целлюлозы в условиях стандартного определения, предусматривающего 50%-ное поглощение перманганата от всего количества добавленного перманганата.

Метод числа Каппа обладает рядом преимуществ. Он пригоден для широкого интервала сульфитных и сульфатных (небеленых и полубеленых) целлюлоз и полуцеллюлоз с содержанием лигнина Класона от 2 до 22% для хвойных и до 15% для лиственных целлюлоз. Преимуществами этого метода являются также быстрота, простота выполнения и хорошая воспроизводимость.

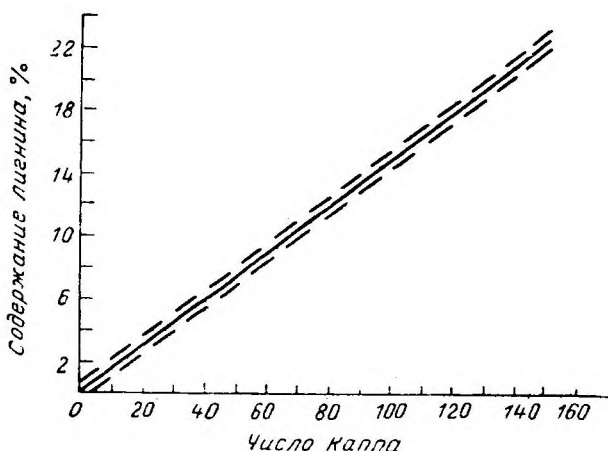


Рис. 31. Зависимость между содержанием лигнина и числом Каппа для сульфатной целлюлозы

Метод числа Каппа неоднократно проверялся [7, 16]; в том числе в лаборатории химии древесины и целлюлозы Ленинградской лесотехнической академии [117].

Можно считать, что метод числа Каппа превосходит по точности применявшиеся до сих пор методы определения жесткости.

Для быстрого определения содержания остаточного лигнина в целлюлозе можно пользоваться определением числа Каппа с вычислением процентного содержания лигнина по уравнению

$$\% \text{ лигнина} = \text{число Капп} \times F.$$

Коэффициент пересчета F для сульфитных целлюлоз равен 0,17, для сульфатных целлюлоз 0,15.

Для сульфатных целлюлоз можно пользоваться диаграммой (рис. 31), на которой представлена прямолинейная зависимость

между содержанием лигнина в сульфатной целлюлозе и числом Каппа (при условии $F = 0,147$) [118].

г. Другие способы быстрого определения лигнина

Из других способов быстрого количественного определения лигнина в целлюлозах можно указать на метод взаимодействия содержащегося в них лигнина с азотной кислотой при повышенной температуре (температура кипящей бани) [108]. В этих условиях при взаимодействии азотной кислоты с лигнином выделяются окислы азота, которые улавливаются в специальной аппаратуре. Аналитическое определение окислов азота дает возможность судить о количестве лигнина, которое вычисляется в соответствии с эмпирическим коэффициентом пересчета. Подробная методика определения лигнина, а также описание аппаратуры даны в книге Швальбе и Зиберы [92].

ЛИТЕРАТУРА

1. Nickel E., Die Fabbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. Berlin, 1890.
2. Jaume G., Harders-Steinhäuser M., *Holzforschung*, **1**, 33, (1947).
3. Ungar E., Диссертация, Zürich, 1914.
4. Czapek F., *Z. physicl. Chem.*, **27**, 154, (1899).
5. Grafe V., *Monatsh.*, **25**, 987, (1904).
6. Hoffmeister C., *Ber.*, **60**, 2062 (1927).
7. Bethge P., Wilson K., *Svensk Papperstidn.*, N 2, 28 (1960).
8. Brauns F. E., *Paper Trade J.*, **111**, N 14, 33 (1940).
9. Wenzel F., *Monatsh.*, **34**, 1943, (1913).
10. Mäule G., *Beitr. wiss. Bot.*, **4**, 166 (1900).
11. Mäule G., Das Verhalten der verholzten Membranen gegen Kaliumpermanganat. *Fünfstück's Jahrbuch.*, 1902.
12. Crocker E. C., *Ind. Eng. Chem.*, **13**, 625 (1921).
13. Crocker E. C., *Botan. Gaz.*, **95**, 168, (1933).
14. Schorger A. W., *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 561, (1917).
15. Creighton R. H. J., Gibbs R. D., Hibbert H. J. *Am. Chem. Soc.*, **66**, 32 (1944).
16. Kaszynska J., *Przegląd Papierniczy*, **15**, N 10, 295 (1959).
17. Ritter G., Barbour J., *Ind. Eng. Chem. an. ed.*, **7**, 238, (1935).
18. Norman A., *Biochem. J.*, **31**, 1567 (1937).
19. Shrikhande J., *Biochem. J.*, **34**, 783 (1940).
20. Розенбергер Н. А., Сборник трудов ЦНИИБ, № 40 (1952).
21. Зайцева А., Никитин Н. И., *ЖПХ*, **24**, 392, (1951).
22. Sieber R., *Zellstoffchem. Abhandl.*, **1**, 53, (1920).
23. Wiertelak J., Dzieragowski M., *Przemysl. Chem.*, **23**, 227, (1939).
24. Phillips M., *J. Agr. Chemists.*, **19**, 35, (1936).
25. Brauns F., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2120 (1939).
26. Cohen W., Australia. Forest Products Tech. Paper., N 20 (1936).
27. Cohen W., Australia. Forest Products Tech. Paper., N 14 (1934).
28. Cohen W., Dadswell H., Australia. Forest Products Tech. Paper. N 3 (1931).
29. Beckmann E., Lische O., Lehmann F., *Z. ang. Chem.*, **34**, 285 (1921).
30. Campbell W., Booth J., *Biochem. J.*, **24**, 642 (1930).

31. Friedrich A., Diwald J., Monatsh., 46, 31 (1925).
32. Harris E., Mitchell R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 153 (1939).
33. Cohen W., Harris E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 234 (1937).
34. Klason P., Cellulosechem., 4, 81 (1923).
35. Klason P., Cellulosechem., 12, 37 (1931).
36. Klason P., Svensk Kem. Tid., 47, 298 (1935).
37. Flechsig E., Z. physiol. Chem., 7, 523, (1883).
38. Fremy E., Terreil A., Bull. soc. chim. France, 9, 436 (1868).
39. König J., Rump E., Nahr. Genussm., 28, 184 (1914).
40. Klason P., Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes. Berlin (1911).
41. König J., Becker E., Z. angew. Chem., 32, 155, (1919).
42. Schwalbe C., Becker E., Z. angew. Chem., 32, 126, (1919).
43. Dore W., Ind. Eng. Chem., 12, 476, (1920).
44. Schorger A., Ind. Eng. Chem., 9, 560, (1917).
45. Ritter G., Siborg R., Mitchell R., Ind. Eng. Chem. an. ed., 4, 202 (1932).
46. Hägglund E., Holzchemie, Leipzig, 1939.
47. Hawley L., Wiertelak J., Ind. Eng. Chem., 23, 184, (1931).
48. Hilpert R., Littmann E., Ber., 67, 1551 (1934).
49. Hilpert R., Littmann E., Ber., 68, 16 (1935).
50. Phillips M., J. Agr. Chemists., 15, 118 (1932).
51. Ploetz T., Cellulosechem., 18, 49 (1940).
52. Freudenberg K., Ploetz T., Ber., 73, 754 (1940).
53. Комаров Ф. П., Руководство к лабораторным работам по химии древесины и целлюлозы. Ленинград, Гослестехиздат, (1934).
54. Wilstätter R., Zechmeister L., Ber., 46, 2401 (1913).
55. Wohl A., Krull H., Cellulosechem., 2, 1, (1921).
56. Krull H., Dissertation. Danzig (1921).
57. Wilstätter R., Kalb L., Ber., 55, 2637 (1922).
58. Попов И., Z. Tierernähr. Futtermittelk., 1, 245, (1938).
59. Schwalbe H., Papier-Fabr., 23, 174, (1925).
60. Kalb L., Kucher F., Tournel O., Cellulosechem., 12, 1 (1931).
61. Halse E., Papier., 27, 1383 (1924).
62. Noll A., Holder F., Papier Fabr., 29, 485 (1931).
63. Noll A., Bolz F., Fielder H., Papier Fabr. m. 30, 613 (1932).
64. Noll A., Bolz F., Fielder H., Papier Fabr., 32, 169, (1934).
65. Ross J., Hill A., Pulp. Paper Mag. Can., 27, 541 (1929).
66. Ross J., Potter J., Pulp Paper Mag. Can., 29, 509 (1930).
67. Целлюлоза, бумага и картон. Сборник стандартов, стр. 27, Стандартгиз (1953).
68. Schmidt E., Graumann E., Ber., 54, 1863, (1921).
69. Schmidt E., Haag W., Abele J., Sperling L., Ber., 58, 1394 (1925).
70. Schmidt E., Cellulosechem., 12, 201, (1931).
71. Schmidt E., Cellulosechem., 13, 129, (1932).
72. Schmidt E., Tang J., Janderbeur W., Naturwiss, 18, 734 (1930).
73. Никитин В. М., Химия древесины и целлюлозы, стр. 181, Гослесбумиздат, (1951).
74. Ritter G., Kurth E., Ind. Eng. Chem., 25, 1250, (1933).
75. Van Beckum W., Ritter G., Paper Trade J., 105, 18, 127 (1937).
76. Ritter G., Barbour J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 7, 238, (1935).
77. Bartunek R., Cellulosechemie, 22, 56, (1944).
78. Bartunek R., Tappi 42, 552 (1959).
79. Johansson D., Svensk Papperstidn., 35, 580 (1932).
80. Küng A., Papierfabrik., 29, (Festheft) 73 (1931).
81. Maj J., Palczewski T., Przegląd Papierniczy, N 10 (1957).
82. Waentig P., Gierisch W., Z. ang. Chem., 32, 173 (1919).
83. Waentig P., Kerenyi E., Papier Fabr., 18, 920, (1920).
84. Cross C., Bevan E., Briggs J., Ber., 40, 3119 (1907).

85. Cross C., Bevan E., Briggs J., Papier Ztg., 32, 4113 (1907).
 86. Mehta M., Biochem. J., 19, 966 (1925).
 87. Фукс В., Химия лигнина, ОНТИ, Ленинград (1936).
 88. Chomin Z., Przegląd Papierniczy, N 6 (1959).
 89. Partansky A., Benson H., Paper Trade J., 102, 29, (1936).
 90. Tasman J., Berzins B., Tappi 40, N 9, 69 (1957).
 91. Bergman, Papierfabrikant, 24, 744, (1926).
 92. Швальбе, Зибер, Химический производственный контроль в целлюлозной и бумажной промышленности, Гослесбумиздат (1934).
 93. Moerbeck, Papierfabrikant, 22, 409 (1924).
 94. Tasman J., Pulp Paper Mag. Can., 60, N 6, 231 (1959).
 95. Lampen, Zellstoff und Papier, 8, 289, (1928).
 96. Roe R., Ind. Eng. Chem., 16, 808, (1924).
 97. Valeur C., Törngren J., Svensk Papperstidn., 60, 22, 829 (1957).
 98. Logannson, Svensk Papperstidn., 33, 278 (1930).
 99. Tingl A., Ind. Eng. Chem., 14, 40 (1922).
 100. Kürschner K., Wittenberger K., Papier-Fabr., 37, 285 (1939).
 101. Johnsen, Porsons, Zellstoff, und Papier, 2, 258 (1922).
 102. Björkman, Papierfabrikant, 25, 708 (1927).
 103. Björkman, Papierfabrikant, 25, 729 (1927).
 104. Roschier, Zellstoff und Papier, 2, 184, (1922).
 105. Jocchim, Papierfabrikant, 29, 317 (1931).
 106. Karlberg, Hagfeld, Papierfabrikant, 28, 757 (1930).
 107. Швальбе, Зибер, цит. выше, стр. 268, 252.
 108. Richter, Wochenblatt f. Papier., 59, 767, (1928).
 109. Adler E., Björkvist K., Häggroth S., Acta Chem. Scand., 2, 93 (1948).
 110. Adler E., Svensk. Papperstidn., 54, 445 (1951).
 111. Kratzl K., Rettenbacher F., Monatsh., 80, 622 (1949).
 112. Pew J., J. Am. Chem. Soc., 73, 1674 (1951).
 113. Pew J., J. Am. Chem. Soc., 74, 5784 (1952).
 114. Adler E., цит. по: Hägglund, Chemistry of Wood, 456, New York (1951).
 115. Gierer J., Acta Chem. Scand., 8, 1319 (1954).
 116. Gierer J., Chem., Ber., 80, 257 (1956).
 117. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Труды ЛТА, в печати (1961).
 118. Pulp Paper Mag. Can., 62, N 1, T-2 (1961).
 119. Nakamura T., Kitauro S., Ind. Eng. Chem., 49, 1388 (1957).
-

Глава 8

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

При химической переработке древесины, за исключением сухой перегонки, используют углеводную часть дерева, лигнин же, как правило, не используется. Поэтому в результате химической переработки половина древесины превращается в ценные продукты, другая же половина — в трудно утилизируемый отход.

Если рассмотреть наиболее распространенный вид химической переработки древесины — целлюлозное производство, которое потребляет наибольшую долю древесины, то можно увидеть, что в лучшем случае (в производстве сульфитной целлюлозы) выход полезного продукта достигает не более 50%. 30% лигнина, содержащегося в хвойной древесине (ели или пихте), переходит в раствор сульфитного щелока. Выход целлюлозы в сульфатном и натронном производстве еще ниже. Он составляет примерно 40% от абсолютно сухой хвойной древесины (выход целлюлозы из лиственных пород еще меньше). 30% лигнина вместе с 30% углеводов переходят в раствор черного щелока, а затем сжигаются в процессе регенерации едкого натра.

Хлорно-щелочной и другие способы получения целлюлозы из растительных материалов (азотно-щелочной, моносульфитный и т. д.) также приводят только к выделению целлюлозы из древесины, а остальная часть углеводов и лигнин переходят в раствор и далее, как правило, не используются.

Гидролизное производство, которое стоит на втором месте после целлюлозного по количеству потребляемой древесины, также использует лишь углеводную часть древесины, которая при этом превращается в моносахариды и переходит в раствор — гидролизат. Последний используется для получения разнообразных ценных продуктов, в первую очередь, этилового спирта. По-прежнему, свыше 30% потребляемой абсолютно сухой древесины идет в отход, состоящий главным образом из лигнина.

Таким образом, вопрос промышленного использования лигнина, получаемого в том или ином виде при химической перера-

ботке древесины, является делом большой государственной важности, так как он касается использования миллионов тонн химического сырья, до сих пор используемого крайне нерационально.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

Наибольшее количество лигнина в виде сульфитного щелока дает сульфитцеллюлозное производство.

В сульфитцеллюлозном производстве еловая или пихтовая древесная щепа обрабатывается варочной кислотой, содержащей свободную сернистую кислоту и бисульфит кальция. В зависимости от состава применяемой варочной кислоты и режима варки можно довольно в широких пределах изменять состав и свойства получаемой целлюлозы [1]. Эти же условия определяют и состав отработанного сульфитного щелока.

На каждую тонну воздушно-сухой целлюлозы в производстве получается около 10 м³ сульфитного щелока, в состав которого входят летучие органические и неорганические вещества, составляющие 0,4—0,9% этого щелока, нелетучие минеральные вещества в количестве 0,75—1,65% и 8—10% нелетучих органических веществ.

В состав органических и минеральных летучих веществ сульфитного щелока входит ряд соединений, представленных в табл. 20.

Таблица 20

Летучие компоненты сульфитного щелока

Компоненты щелока	Содержание в щелоке, %
Сернистый ангидрид	0,06—0,26
Ацетон	0,01—0,02
Фурфурол и его гомологи	0,02—0,06
Терпены	меньше 0,01
Метанол	0,02—0,06
Муравьиная кислота	0,04—0,09
Уксусная кислота	0,26—0,42

Таким образом, в 1 м³ щелока содержится 4—9 кг летучих веществ, в том числе 3—5 кг летучих органических кислот — уксусной и муравьиной. Иначе говоря, на 1 т получаемой целлюлозы со щелоками уходит 30—50 кг органических летучих кислот.

В состав нелетучих минеральных веществ сульфитного щелока, образующих золу при сжигании этих щелоков, входит ряд соединений (табл. 21).

Таблица 21

Нелетучие минеральные вещества сульфитного щелока

Компоненты щелока	Содержание в щелоке, %
CaO	0,35—1,00
MgO	0,01—0,40
SO ₂ (минерально-связанная)	0,25—0,45
H ₂ SO ₄	0,12—0,60
Полуторные окислы	0,001—0,012
K ₂ O + Na ₂ O	0,002

Итак, главными составными частями минерального остатка сульфитного щелока являются: кальций, сернистая кислота, связанная с кальцием и другими катионами, а также серная кислота в виде ее солей.

Состав органической нелетучей части сульфитного щелока приводится в табл. 22.

Таблица 22

Органические нелетучие компоненты сульфитного щелока

Компоненты щелока	Содержание в щелоке, %
Полисахариды	0,02—1,00
Моносахариды	1,75—3,00
в том числе:	
пентозы	0,65—1,20
гексозы	1,10—2,20
Лигносulьфоновые кислоты	3,50—5,50
Смолы и жиры	0,05—0,15
Таннины	2,90—3,90

Главной составной частью органических веществ сульфитного щелока являются лигносульфоновые кислоты, которые составляют около половины нелетучих органических веществ щелока. На втором месте стоят дубильные вещества, моносахариды составляют от 20 до 30%.

Из этих моносахаридов около двух третей составляют гексозы, способные сбраживаться в спирт. Поэтому схема переработки сульфитного щелока всегда предусматривает получение этилового спирта. Сульфитный щелок, имеющий кислую реакцию, нейтрализуют известковым молоком до pH 4,9—5,5 (на 1 м³ щелока расходуется около 4—5 кг извести). После добавки дрожжей соответствующей расы, устойчивой к действию сернистой кислоты, суперфосфата (0,1 кг на 1 м³ щелока) и сернокислого аммония (0,2 кг на 1 м³), щелок направляется на сбраживание. Выход спирта в производственных условиях составляет около 5 л из 1 м³ щелока.

После отгонки спирта на непрерывно действующих ректификационных колоннах получается барда, содержащая все минеральные вещества, имевшиеся в сульфитном щелоке и добавленные перед брожением, а также оставшиеся после брожения нелетучие вещества органического характера. Минеральные соли, остающиеся в барде после брожения, не представляют какого-либо практического интереса, но органические вещества могут и должны использоваться. Это касается в первую очередь лигносульфоновых кислот и дубильных веществ. Их содержание в 1 м³ щелока составляет, соответственно, 35—55 кг и 30—40 кг. Использование этих двух веществ и является задачей утилизации бардяных концентратов, получаемых из барды.

Спуск барды в водоемы, как это иногда делается, загрязняет эти водоемы и поэтому, как правило, запрещается санитарной инспекцией. Попадая в воду, органические вещества сульфитного щелока энергично поглощают кислород, в результате чего вода лишается растворенного кислорода, что приводит к гибели рыбы. В такой воде развиваются анаэробные гнилостные бактерии, и она становится непригодной к употреблению. Поэтому, вопрос использования барды является не только вопросом использования органических веществ сульфитного щелока, но и в значительной мере вопросом санитарного характера.

Весьма логично было бы использовать органические вещества барды для сжигания в топках с целью получения технологического тепла. Сульфитцеллюлозное производство является весьма энергоемким и поэтому любая экономия топлива приведет к улучшению экономических показателей.

Важной ступенью использования барды в качестве топлива должно быть ее концентрирование. Однако экономические расчеты показали, что при существующих методах производства упаривание барды и использование ее в качестве топлива не дает сколько-нибудь заметной экономии топлива, так как испарение больших количеств воды вызывает значительный расход тепла.

В случае варки сульфитной целлюлозы на кальциевом основании сжигание сульфитных щелоков пока считают невыгодным. В случае же варки на натриевом основании процесс упаривания

и сжигания щелока, после сбраживания сахаристых веществ, применяется с целью регенерации натриевого основания в установках, подобных тем, которые используются для регенерации щелочи в сульфатцеллюлозном производстве. Такие установки для получения сульфитной целлюлозы на натриевом основании с регенерацией основания и получением при сжигании дополнительного тепла существуют за границей (Швеция, Финляндия).

Однако в СССР наибольшее значение пока имеет производство сульфитной целлюлозы на кальциевом основании, и поэтому сжигание щелоков не применяется.

Наиболее распространенным методом использования сульфитного щелока является упаривание барды после сбраживания щелоков с получением бардяных концентратов. При упаривании барды до 50% сухого вещества получается жидкий концентрат, при упаривании до 80% — твердый. Методика получения бардяных концентратов, рациональные схемы упаривания, аппаратура, применяемая при этом процессе, и другие связанные с этим процессом вопросы описаны в специальных работах, а также в учебниках и учебных пособиях по гидролизу древесины и производству целлюлозы [2, 3].

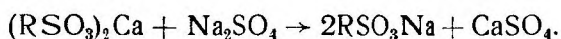
В зависимости от метода использования бардяного концентрата к нему предъявляются определенные требования. В соответствии с ними избирается и схема получения.

Как уже указывалось несколько ранее, в состав сульфитного щелока входит значительное количество таннидов. Эти танниды, определяемые как дубильные вещества по методу с гольевым порошком, представляют собой не только танниды, содержащиеся в древесине, но и продукты распада лигнина, продукты сульфирования лигнина (частично лигносульфоновые кислоты) и другие вещества, способные дубить кожу.

Вследствие того, что в состав органических веществ сульфитного щелока входят кальциевые соли лигносульфоновых кислот, а также кальциевые производные таннидов, являющихся многоатомными фенолами и обладающих кислыми свойствами, при выпаривании барды получают продукты, содержащие значительные количества кальция.

Наличие кальция в бардяных концентратах затрудняет применение их в качестве дубителей, так как кальций в дубильных веществах делает кожу хрупкой. Поэтому бардяные концентраты, применяемые в качестве дубителей, не должны содержать кальция. Удалить кальций можно путем замены его натрием, аммонием или алюминием.

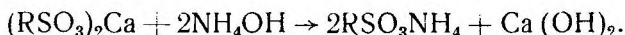
Чтобы использовать бардяные концентраты в качестве дубителей, можно, например, превращать кальциевые лигносульфонаты в натриевые. Последние получают при обработке барды сульфатом натрия. При этом происходит следующая реакция:



Образующийся при этой реакции гипс выпадает в осадок, который отфильтровывается, а раствор натриевой соли лигносульфоновой кислоты упаривается до необходимой концентрации. Существуют различные модификации этого процесса, отличающиеся последовательностью операций, расходом сульфата натрия и т. д.

Для дубления часто применяются аммиачные концентраты, которые могут быть приготовлены, например, по такой методике:

Бардяной концентрат нагревают до кипения и обрабатывают аммиаком до pH 4,5—5,0. Образуется гидрат окиси кальция по реакции:



Его отфильтровывают и раствор упаривают примерно до 40%-ной концентрации. Затем снова производят нагревание до 100° и обрабатывают раствор сульфатом натрия. При этом выпадает осадок сернистого кальция, который отфильтровывают, а раствор упаривают или до 80%-ной концентрации (в случае получения сухого продукта) или до 50%-ной (в случае получения жидкого концентрата).

В последние годы аммиачный концентрат получают и по такой методике [2].

Барду упаривают до концентрации 25% и обрабатывают газообразным аммиаком до pH 10. При этом, как и в предыдущем случае, образуется гидрат окиси кальция, выпадающий из раствора в осадок. Однако выпадение его в осадок происходит не полностью вследствие частичной растворимости. Полное осаждение кальция осуществляется продувкой углекислым газом, в результате которой образуется нерастворимый углекислый кальций. Его можно легко отделить от раствора фильтрацией или отстаиванием.

Упаривание освобожденного от осадка раствора дает аммиачный концентрат, содержащий мало кальция, мало золы и отличающийся гораздо более высоким качеством, как дубитель, по сравнению с кальциевой солью лигносульфоновой кислоты.

Аммиачные концентраты используются в кожевенной промышленности в качестве дубителя не в чистом виде, а в смеси с другими, обычно растительными или синтетическими дубителями (синтанами). При этом дубление растительными или хромовыми дубителями с примесью лигносульфонатов повышает качество кожи по сравнению с обычным дублением.

В качестве дубителя может быть использован продукт, который готовится по методике, разработанной во ВНИИГС.

Барда нейтрализуется известковым молоком, в результате чего в осадок выпадает основной лигносульфонат кальция. Раствор декантируется и спускается в канализацию, а осадок после промывки разлагается серной кислотой. В результате получается гипс, который отфильтровывается, а в раствор переходит нейтральная кальциевая соль лигносульфоновой кислоты. Фильтрат снова обрабатывается серной кислотой. Получается кислая кальциевая соль лигносульфоновой кислоты и гипс, который снова отфильтровывается. Полученный после фильтрации раствор обрабатывается алюмоаммиачными квасцами. Получающийся при этом гипс отфильтровывается, а фильтрат, представляющий собою раствор алюмоаммиачной соли лигносульфоновых кислот,

упаривается до необходимой концентрации. После конденсации с 25—35% (от веса сухого алюмоаммонийного концентрата) новолачной смолы (продукта конденсации фенола с формальдегидом) получается материал, пригодный для применения в качестве дубителя даже без добавки природных дубильных экстрактов или синтанов [4].

Таким образом, в результате переработки сульфитно-спиртовой барды получаются материалы, пригодные для использования в качестве дубителей для кожевенной промышленности в смеси с другими дубителями или самостоятельно.

Важным направлением применения бардяных концентратов является их использование в качестве крепителей в литейном деле. Здесь они применяются для склеивания формовочной земли и для придания ей необходимой прочности. Бардяные концентраты при этом заменяют такие ранее широко применявшиеся для этой цели материалы, как декстрин, растительное масло и патока. По данным В. И. Шаркова [2], 1 т 80%-ного бардяного концентрата заменяет 0,5 т декстрина, 0,33 т растительного масла или 1,45 т патоки.

Согласно результатам исследований, полученным во ВНИИГС [2], клеящая способность бардяных концентратов в значительной мере зависит от катиона, с которым связана лигносульфоновая кислота.

В табл. 23 приводятся показатели прочности на разрыв песчаных смесей, склеенных при помощи бардяных концентратов, содержащих различные ионы металлов.

Таблица 23

Влияние различных катионов на прочность песчаных смесей, склеенных при помощи бардяных концентратов

Катион	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
Прочность на разрыв (в сухом состоянии), кг/см ²	5,4	4,9	5,3	1,6	1,8	1,6	1,2	0,4

Таким образом, для повышения клеящей способности бардяных концентратов также очень важно заменить кальций, содержащийся в бардяных концентратах, на натрий или аммоний. Поэтому описанные выше способы облагораживания бардяных концентратов с получением натриевых или аммониевых производных, используемых в качестве дубителей, пригодны и для получения облагороженных бардяных концентратов для литейной промышленности.

Одним из современных способов применения бардяных концентратов является их добавка к глинистому раствору при буре-

нии нефтяных скважин. Благодаря коллоидной природе лигно-носультонные кислоты стабилизируют глинистый раствор. Применение бардных концентратов при бурении нефтяных скважин повышает скорости бурения, что имеет очень важное значение для нефтяной промышленности.

Бардные концентраты можно использовать и при производстве безобжигового шамотного и динасового кирпича. Клеящие свойства концентратов придают кирпичу механическую прочность, необходимую при перевозке.

При производстве огнеупорного кирпича добавка бардных концентратов придает неупорному пластичность густой смеси размоленных минеральных компонентов с известковым молоком. Бардные концентраты добавляют к смеси перед формованием. С этой же целью используют бардные концентраты при производстве точильных камней, наждачных кругов и прочих абразивных изделий.

Клеящая способность сульфитного щелока используется для поливки дорог. Нанесенный в количестве около 2,5 л на 1 м² поверхности дороги щелок, благодаря своим гигроскопическим свойствам, поддерживает полотно дороги в слегка влажном состоянии. Поэтому такие дороги не бывают пыльными. В литературе имеются указания на то, что дороги, политые сульфитным щелоком, меньше изнашиваются и расходы по их ремонту уменьшаются приблизительно на 40% [13].

Лигносультонаты применяются в качестве флотационных агентов, например при флотационном обогащении сульфидов меди.

Сульфитные бардные концентраты могут быть использованы при получении препаратов, добавляемых в воду паровых котлов для уменьшения образования накипи на их внутренних поверхностях. Такие препараты, называемые антинакипинами, имеют важное значение для теплового хозяйства.

Бардные концентраты могут быть использованы и в качестве противопожарного покрытия древесины. Вспучивание покрытия, происходящее под действием высокой температуры, защищает древесину от загорания.

Высокое поверхностное натяжение, которое присуще растворам бардных концентратов, используется в работе пенных огнегасителей. При зарядке их применяется некоторое количество бардных концентратов.

Весьма интересным является использование дезинфицирующих свойств бардных концентратов и сульфитных щелоков. Для предохранения деревянных сооружений от разрушения их грибами применяют различные поверхностные обмазки (суперобмазки). В состав таких обмазок могут входить бардные концентраты в смеси с фтористым натрием или другим фумигантом [5]. Дезинфицирующие свойства сульфитного щелока применяются и для защиты не только древесины, но и других расте-

ний. Комплекс лигносульфонатов с железом применяют для опыления фруктовых деревьев с целью борьбы с хлорозом.

Сульфитный щелок применяется для изготовления моющих средств. Для этого используются натриевые соли лигносульфоновых кислот. Хотя эти моющие средства и их растворы не бесцветны, они не окрашивают тканей, а поэтому могут быть с успехом использованы как дешевые моющие материалы.

При гальванических покрытиях цинком и кадмием в ванну можно добавлять 1—2% сульфитного щелока или бардяного концентрата. Покрытия при этом получаются более плотными и блестящими.

Сульфитный щелок или бардяные концентраты, добавляемые в небольших количествах к цементу, повышают его твердость, увеличивают долговечность бетонных сооружений и уменьшают время схватывания [5].

Бардяные концентраты применяются в качестве связующего материала при брикетировании угля и руды.

Бардяные концентраты могут быть использованы при изготовлении различных клеев вместо применяющихся в настоящее время крахмала, декстрина и некоторых других материалов углеводного или полиуронидного характера. Это дает возможность экономить пищевое сырье за счет непищевого, как и в случае применения бардяных концентратов в литейном деле.

Очень важное значение имеет получение ванилина из бардяных концентратов. Длительное время при окислении лигнина не удавалось получить большие выходы ванилина, пока для окисления не был применен нитробензол в щелочной среде [6, 10]. В дальнейшем было установлено [10], что многие лигнины, в том числе лигносульфоновые кислоты, при окислении нитробензолом дают довольно высокий выход ванилина, доходящий до 23% от содержащегося в сульфитном щелоке лигнина. Кроме того, исследования показали, что ванилин может быть получен из лигносульфонатов не только при их окислении нитробензолом, но и при щелочном разложении.

Разработка технологии получения ванилина из сульфитных щелоков в СССР была начата в 1932—1933 годах под руководством В. Р. Вильямса и Р. Я. Рафановой (НИИ кондитерской промышленности). В 1935 г. была сдана в эксплуатацию опытная установка, результаты работы которой полностью подтвердили принципиальную возможность получения ванилина из лигносульфонатов [9].

Первая крупная ползаводская установка по получению ванилина из лигносульфонатов в США была пущена в 1937 г. [34]. Несколько позднее промышленным фирмам по производству целлюлозы удалось почти полностью удовлетворить большую часть потребности США в ванилине за счет получения его из сульфитного щелока [33].

С 1940 г. вопросом получения ванилина из лигносульфонатов

в СССР систематически занимается Всесоюзный научно-исследовательский институт гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности. В результате его работ была спроектирована, построена и теперь успешно работает крупная установка по получению ванилина на Сясьском целлюлозно-бумажном комбинате [38]. Принципиальная схема работы этой установки представлена на рис. 32 [35].

Сульфитно-бардяной концентрат смешивают в смесителе с раствором едкого натра. Полученную смесь загружают в автоклав, в котором ее нагревают до 160—180° и выдерживают при этой температуре. В результате щелочного разложения лигно-

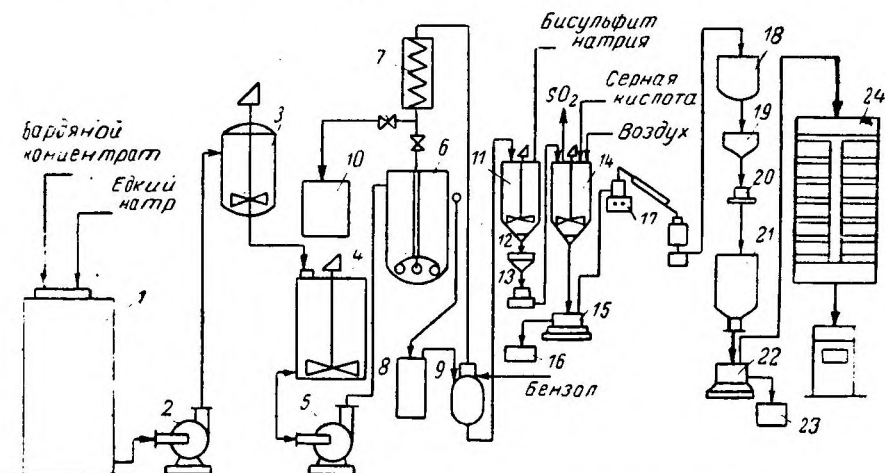


Рис. 32. Схема получения ванилина из лигносульфонатов:

1 — смеситель; 2 — насос; 3 — реактор; 4 — нейтрализатор; 5 — насос; 6 — экстрактор; 7 — холодильник; 8 — ловушка; 9 — испаритель; 10 — сборник бензола; 11 — бисульфитатор; 12 — абсорбер; 13 — фильтр периодического действия; 14 — аппарат для разложения; 15 — центрифуга; 16 — сборник; 17 — дистилляционная установка; 18 — растворитель; 19 — абсорбер; 20 — фильтр периодического действия; 21 — кристаллизатор; 22 — центрифуга; 23 — сборник; 24 — сушилка

сульфонатов происходит образование ванилина и в автоклаве получается щелочной раствор, содержащий ванилат натрия, продукты деполимеризации лигнина и ряд других веществ. При подкислении до pH 4,5 серной кислотой ванилат натрия превращается в ванилин. После этого массу (для предотвращения образования стойкой эмульсии при последующей экстракции бензолом) в течение некоторого времени нагревают, а затем при 60° экстрагируют бензолом.

После отгонки бензола из экстракта получается полупродукт, содержащий 40—50% ванилина и 50—60% смол, образовавшихся из лигнина и продуктов его превращений. Для отделения ванилина от смол производят обработку этого полупродукта водным раствором бисульфита натрия, с которым ванилин, как аль-

дегид образует растворимое в воде соединение, в результате чего смолы отделяются.

Водный раствор бисульфитного соединения ванилина разлагают серной кислотой. Выделяющийся при этом сернистый газ удаляют продувкой воздухом. Ванилин, выпадающий из раствора, отделяется на центрифуге. В результате получается ванилин-сырец, содержащий около 60—70% ванилина и различные примеси, в том числе смолы, растворимый лигнин, воду и т. д.

Вакуумная разгонка ванилина-сырца при температуре около 140° и остаточном давлении 1—3 мм дает продукт серовато-кремового цвета, содержащий 92—97% чистого ванилина.

После перекристаллизации ванилина-сырца из дистиллированной воды, с предварительной очисткой кристаллизационного раствора активированным углем, получается продукт в виде игольчатых кристаллов, которые отжимаются на центрифуге и высушиваются. Маточные растворы после отделения кристаллов применяют для растворения сырого ванилина, идущего на перекристаллизацию.

В промышленных условиях ванилин может быть получен и по несколько иным схемам. Например, некоторые исследователи предлагали не подвергать щелочные растворы нейтрализации кислотой, а извлекать из щелочного раствора ванилат натрия бутанолом [32, 36].

Существует мнение, что увеличения выхода ванилина в промышленных условиях можно добиться путем продувания кислорода (30 г на 100 г лигнина) через щелочную смесь лигносульфоната натрия при температуре 160° [37].

В литературе есть сведения, что для щелочной обработки лигносульфоната некоторые заграничные фирмы применяют известковое молоко. С экономической точки зрения это вполне целесообразно [33, 25].

В настоящее время в производственных условиях выход ванилина достигает 5—5,5% от взятого лигнина.

Существуют многочисленные патенты на увеличение выхода ванилина из сульфитных щелоков разнообразными путями, например путем применения катализаторов, окисления разнообразными окислителями (гидратом окиси меди, окисью серебра, окисью ртути, различными нитропроизводными ароматического ряда) и т. д. [29, 42 и др.].

В качестве растворителей для экстракции ванилина или ванилата натрия, кроме бензола и бутилового спирта, авторы различных патентов предлагают третичный бутиловый спирт, пропиловый спирт, бутиловый эфир этиленгликоля и другие растворители.

Ванилин применяется в парфюмерной и мыловаренной промышленности в качестве душистого вещества. В очень больших количествах ванилин потребляет пищевая промышленность.

Кроме того, ванилин является безвредным консервирующим и дезинфицирующим материалом.

Если бы удалось получать ванилин в больших количествах и по низкой цене, то ему было бы обеспечено широкое применение в качестве фенола при получении пластических масс, красителей трифенилметанового ряда и азокрасителей, лекарственных материалов, пластификаторов и пр. Кроме того, ванилин мог бы найти себе широкое применение и как ароматический альдегид в различных отраслях химической промышленности.

Из ванилина можно получить ванилиновую кислоту, гваякол, ацетованилон, сиреневый альдегид, сиреневую кислоту, 5-карбоксиванилин, 5-карбоксиванилиновую кислоту и другие ценные продукты. Недавно был разработан способ получения полиэфиров ванилиновой кислоты и полиэфирного волокна, которое обладает рядом ценных качеств [39]. Подобный продукт был получен и из протокатеховой кислоты, которую в свою очередь также можно получить из ванилина. Однако до сих пор ванилин еще очень дорог и это ограничивает его применение в химической промышленности.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО И ЩЕЛОЧНОГО ЛИГНИНОВ

Использование щелочного (сульфатного) лигнина — дело будущего, так как в настоящее время в сульфатцеллюлозной промышленности наиболее экономически эффективной считается схема производства, предусматривающая сжигание щелочного лигнина при регенерации едкого натра.

В результате варочного процесса получается целлюлоза с выходом около 40% от веса взятой абсолютно сухой хвойной древесины, остальные же 60% древесины переходят в раствор черного шелока.

Черный щелок вынаривается и сжигается в специальных печах, в результате чего получается пар, идущий на производственные нужды. Образовавшийся при сжигании минеральный остаток (зола), содержащий соду, направляют на дальнейшую переработку для получения едкого натра. Схема регенерации едкого натра представлена на рис. 33.

Сжигание органической части черного шелока при правильном ведении теплового хозяйства и при должной экономии тепла на всех стадиях производства может дать количество пара, достаточное для замыкания теплового цикла сульфатцеллюлозного завода, т. е. нет необходимости затрачивать на получение пара дополнительное топливо, так как весь пар, необходимый для технологического процесса, вырабатывается при сжигании черного шелока в процессе регенерации едкого натра.

За границей, особенно в странах, потребляющих привозное топливо (Швеция, Финляндия), существуют такие предприятия с замкнутым тепловым циклом [14]. Но этот идеальный процесс

осуществляется с известным трудом и далеко не везде. Тем не менее, и в случае неполного замыкания теплового цикла процесс сжигания органических веществ черного щелока дает возможность значительно сократить расход топлива в производстве целлюлозы.

Однако оказывается, что при регенерации 200 кг едкого натра (на 1 т производимой целлюлозы) для получения пара сжигается большое количество ценных веществ — примерно 600 кг лигнина и 125 кг органических кислот — уксусной и муравьиной.

Завод с производительностью 100 тыс. т сульфатной целлюлозы в год сжигает 12,5 тыс. т органических кислот. Это примерно половина годовой производительности уксусной кислоты в СССР. Выделение из черного щелока лигнина и одновременное получение уксусной и муравьиной кислот могло бы увеличить рентабельность сульфатцеллюлозных заводов. При такой схеме использования черного щелока завод производительностью

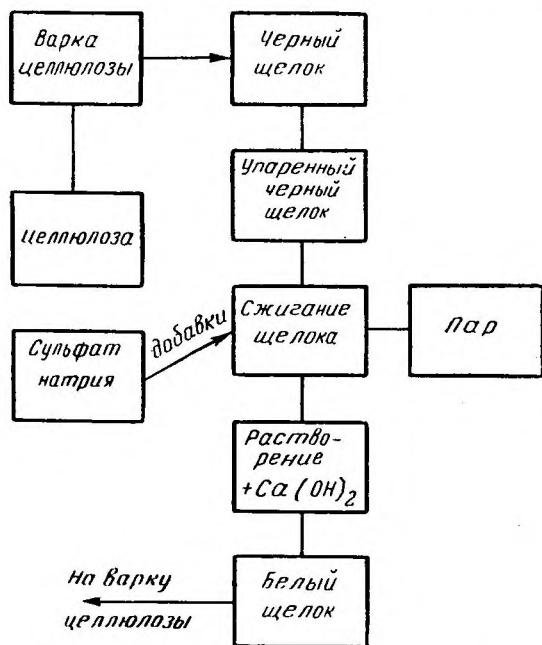


Рис. 33. Схема регенерации едкого натра в сульфатцеллюлозном производстве

100 тыс. т целлюлозы в год мог бы дать наряду с основным продуктом 60 тыс. т щелочного лигнина.

Остальные вещества черного щелока (лактоны оксикислот) могут сжигаться, пока не будут найдены более рациональные способы их применения.

Лигнин из черного щелока может быть выделен путем осаждения углекислотой, например дымовыми газами или же серной кислотой. В случае осаждения щелочного лигнина углекислым газом его выход составляет не более 70% от лигнина, осаждаемого минеральными кислотами (серной или соляной) [15]. Как показали исследования, применение углекислоты под давлением в 3—5 атм позволяет провести осаждение за несколько минут, а выход лигнина увеличить до 80% от лигнина, высаживаемого минеральными кислотами [8]. Щелочной лигнин, выделенный углекислым газом, по своим свойствам мало отличается от лигнина, осаждаемого серной кислотой.

Можно предложить следующую схему выделения лигнина из черного щелока при помощи углекислого газа с последующей регенерацией щелочи (рис. 34).

После насыщения CO_2 под давлением 3—5 атм при нагревании до 80° (для коагуляции лигнина) производится фильтрация лигнина. Оставшийся щелок упаривается и направляется на сжигание в обычных регенерационных печах.

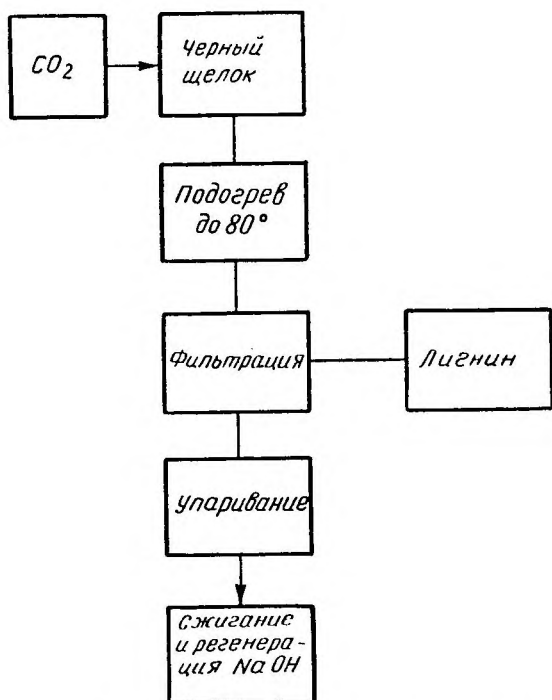


Рис. 34. Схема регенерации едкого натра с осаждением лигнина углекислотой

Получение щелочного лигнина из черных щелоков натронного и сульфатцеллюлозного производства в промышленных масштабах осуществляется некоторыми американскими фирмами, выпускающими товарный лигнин нескольких марок: «мидол» (натронный щелочной лигнин из лиственной древесины), «томлинит» (натронный лигнин из хвойной древесины) и «индулин» (сульфатный лигнин из хвойной древесины) [16, 17]. Недостаток органических веществ, возникающий при отборе щелочного лигнина, возмещается добавкой при озолении упаренного щелока размельченного угля или другого топлива.

В Советском Союзе щелочной лигнин пока не используется в промышленности. Он сжигается как топливо при регенерации едкого натра. В США щелочной лигнин, производимый как товарный продукт, находит применение в ряде отраслей промышленности.

Для щелочного лигнина, являющегося перспективным химическим сырьем, можно найти много путей использования в различных отраслях народного хозяйства.

Наиболее целесообразно использовать щелочной лигнин в резиновой промышленности при производстве разнообразных сортов резины в качестве активного наполнителя вместо сажи [18, 19, 30, 31].

Из всех промышленных лигнинов наиболее пригодными оказались именно щелочные, в частности сульфатные лигнины. Чтобы использовать гидролизные лигнины, необходимо сначала производить их активацию для придания растворимости в щелоках [40, 41].

В случае получения резины из латекса синтетического каучука с добавкой щелочного лигнина применяют, например, методику:

50 кг лигнина суспендируют в 140 л воды, а затем добавляют 10 кг 50%-ного едкого натра (100 кг NaOH на 1000 кг лигнина), хорошо перемешивая.

Параллельно готовят 400 кг латекса синтетического каучука, содержащего 25% каучука. Можно использовать и другие латексы, например, 263 кг латекса из натурального каучука, содержащего 38% последнего, а также латексы, приготовленные из бутадиен-акрилонитрилового, неопренового и различных других каучуков.

Приготавливают также 10 кг раствора серной кислоты (60° Be), разбавляя 1250 л воды и нагревая до 65°.

Раствор лигнина добавляют к латексу при перемешивании. Полученную смесь выливают при энергичном перемешивании в приготовленную теплую разбавленную кислоту, при этом pH должен стать равным 5.

Соосажденный продукт высушивается при 70—75° C.

Количества применяемой серной кислоты и едкого натра могут быть различными в зависимости от отношений между лигнином и латексом, которые могут быть самыми разнообразными. Например, при использовании натурального каучука можно применять смеси, в которых на 150 кг лигнина берется 100 кг каучука, смеси из 100 кг лигнина и 100 кг неопренового каучука и т. д.

Изучение резины, получаемой при использовании вместо ламповой сажи щелочного лигнина, показало, что свойства ее не хуже, а в ряде случаев даже лучше, чем у резины, в качестве активного наполнителя которой применялась сажа.

Фенольные группы щелочного лигнина создают условия для вступления его в реакцию с формальдегидом и различными другими альдегидами.

Исследования показали, что в присутствии кислых, а лучше — щелочных катализаторов щелочной лигнин конденсируется с альдегидами, образуя термореактивные смолы.

При получении фенолформальдегидных пластиков, как указывает И. П. Лосев [20], возможно заменить щелочным лигнином до 50% фенола. Выход смолы в этом случае составляет 260—270% от веса кристаллического фенола, взятого в реакцию. Пресс-порошки, изготовленные на основе подобных смол, дают изделия, обладающие удовлетворительными качествами. Из этих смол могут быть получены и слоистые пластики.

Интересным и важным в практическом отношении является применение щелочного лигнина для приготовления медленно распадающихся асфальтовых эмульсий, используемых при ремонте дорожных покрытий [21]. Асфальтовые эмульсии могут быть получены из различных асфальтов нефтяного происхождения путем энергичного размешивания их с водным раствором канифольного мыла. Особенно хорошо эмульсии получаются при применении коллоидной мельницы. Если к приготовленной таким образом асфальтовой эмульсии добавить водный раствор натриевой соли щелочного лигнина, то эмульсия, содержащая 55—65% сухого остатка, становится устойчивой и не расслаивается в течение достаточно долгого времени.

Растворы щелочного лигнина могут быть использованы и для стабилизации эмульсии вода — керосин.

Выяснено также, что натриевая соль щелочного лигнина делает стабильными глинистые растворы (суспензии глины в воде).

Для стабилизации эмульсии пригодны щелочные лигнины, высаженные из черных щелоков как серной кислотой, так и углекислым газом.

Имеется возможность применения щелочного (сульфатного) лигнина при получении красителя для дерева — морилки, применяющегося в мебельной промышленности [22].

Щелочной лигнин можно использовать в качестве ионообменного материала, например для освобождения воды от кальциевых и магниевых солей, т. е. для умягчения воды, применяемой в паровых котлах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Значительные количества лигнина получают не только в целлюлозном, но и в гидролизном производстве.

В результате гидролиза древесины или других растительных материалов (соломы, подсолнечной лузги, кукурузных початков и пр.) в раствор переходят углеводы и полиурониды в виде моносахаридов и уроновых кислот, а лигнин, загрязненный смолами,

жирами, восками и другими не растворимыми в воде и разбавленных кислотах веществами, остается в виде технического гидролизного лигнина. В гидролизном лигнине содержится некоторое количество негидролизующих полисахаридов.

Гидролизная промышленность в настоящее время перерабатывает большие количества древесины, в результате чего на гидролизных заводах получается много технического гидролизного лигнина. Количество лигнина в древесине в пересчете на абсолютно сухое вещество древесины достигает 30%; так как лигнин, удаляемый из гидролизных аппаратов, обладает очень большой влажностью, достигающей иногда 90% (в среднем около 70%), его транспортировка даже из цеха требует значительных расходов.

На гидролизном заводе средней мощности, вырабатывающем 5 000 000 л спирта в год, получается 8,5—9 тыс. т абсолютно сухого лигнина. При 70%-ной влажности выгружаемого из гидролизных аппаратов лигнина приходится транспортировать с территории завода около 30 тыс. т лигнина в год, что является весьма трудоемкой и дорогой операцией.

Возникает задача переработки этого материала, как химического сырья, сконцентрированного в значительных количествах.

Состав гидролизного лигнина может меняться в зависимости от состава сырья. Так, при гидролизе хвойной древесины получается наибольшее количество смолистых веществ, тогда как при гидролизе лиственной древесины и сельскохозяйственных отходов смолистых веществ из лигнина извлекается очень мало. Содержание золы в лигнине также может значительно колебаться. Так, получаемый при гидролизе соломы лигнин имеет 10—15% золы, тогда как гидролизный лигнин из древесины содержит 1—3% золы. Количество полисахаридов в лигнине в значительной мере зависит от способа гидролиза, режима процесса гидролиза, концентрации кислоты, температуры реакции, времени гидролиза и ряда других факторов.

Получающийся при гидролизе отходов лесопильных заводов разбавленной серной кислотой технический лигнин в среднем содержит 4—10% полисахаридов, 4—9% смол, жиров и восков, 1—3% золы и 0,3—0,7% серной кислоты.

Естественно, что и сам лигнин, получающийся из различного сырья, не одинаков. Так, при использовании лиственной древесины получается лигнин с высоким содержанием метоксидов, при использовании хвойной древесины (что чаще встречается в практике) содержание метоксидов в лигнине меньше. Еще меньше содержится метоксидов в лигнине, получаемом из сельскохозяйственных отходов.

До настоящего времени на большинстве наших гидролизных заводов лигнин еще не является ценным химическим сырьем и представляет собой лишь отход производства. Однако нет сомне-

ния, что в дальнейшем лигнин как химическое сырье будет играть значительную роль.

Ниже приводятся некоторые данные по вопросу использования гидролизного лигнина.

Гидролизное производство является весьма энергоемким: на каждую тонну используемой технологической древесины сжигается 2 т топливной древесины [23]. Отсюда понятно стремление найти способы применения лигнина в качестве топлива. Однако это связано с известными трудностями. Главная из них заключается в удалении воды, содержание которой в лигнине, как уже указывалось, достигает 70—80%. Влажный лигнин на каждый килограмм абсолютно сухого вещества содержит 4 кг воды, испарение которой требует большого количества тепла.

Поскольку вода связана с лигнином коллоидно, ее нельзя удалить простым отжимом. Подобное прочное связывание воды характерно также для влажного торфа и вообще для гидрофильных коллоидов. Известно, что с повышением температуры прочность связывания воды гидрофильными коллоидами уменьшается. Поэтому можно ожидать, что при отжиге с повышенной температурой можно получить более сухой продукт, чем в результате отжима при низкой температуре.

Опыты, проведенные Тищенко и Зарубиным [24], показали, что при отжиге лигнина (содержащего 65,5% воды) под давлением 18 кг/см² получаются брикеты, содержащие в случае отжима при 15° — 57% воды, при 100° — 47%, при 150° — 35% и при 170° — 27% воды.

Следовательно, если производить прессование лигнина при 175—180°, т. е. при температуре, которую имеет лигнин перед выстрелом из гидролизаппарата, то содержание воды в нем может быть снижено до 0,25 кг на каждые 0,75 кг лигнина, что уже вполне достаточно для экономного использования лигнина в качестве топлива.

В настоящее время, чтобы использовать лигнин в качестве топлива, его сушат с помощью дымовых газов. Однако вследствие наличия в лигнине серной кислоты, а также летучих органических кислот (уксусной и муравьиной) металлическая аппаратура для сушки быстро разрушается и выходит из строя.

Высушенный лигнин пригоден не только как технологическое топливо. Его можно также брикетировать и использовать в качестве бытового топлива.

В настоящее время на Ленинградском гидролизном заводе лигнин, выгружаемый из гидролизаппаратов, при помощи транспортеров сырым направляют в топки и сжигают. Оказалось, что такое сжигание вполне эффективно и дает возможность экономить значительное количество угля.

Большой интерес представляет использование гидролизного лигнина в качестве химического сырья, особенно если учесть его ароматическую природу. В этом направлении имеется ряд пред-

ложений, разработанных в лабораториях и в некоторых случаях проверенных в более широких масштабах.

В качестве одного из способов использования лигнина предложено его гидрирование с целью превращения в жидкие нефтеобразные продукты [26].

Лигнин, содержащий меньшее количество кислорода, чем древесина, требует для своего гидрирования меньшей непроеизводительной затраты водорода на образование воды. Однако торф и особенно каменный уголь содержат еще меньше кислорода, с этой точки зрения они являются более пригодными для гидрирования, чем лигнин.

Опыты гидрирования лигнина в лабораторных и опытных установках показали, что в результате гидрирования из лигнина может быть получено жидкое топливо, содержащее значительное количество ароматических углеводородов. Однако экономические подсчеты говорят, что получаемое этим путем жидкое топливо будет иметь очень высокую стоимость. В настоящее время получение жидкого топлива гидрированием гидролизного лигнина не считается целесообразным¹.

Многие исследователи, пытавшиеся использовать гидролизный лигнин для получения пластических масс [27, 28], показали, что гидролизный лигнин можно использовать для получения терморезактивных смол путем конденсации его с фенолом в присутствии кислых катализаторов. В результате взаимодействия с избыточным количеством фенола феноллигнин из неплавкого продукта превращается в плавкую смолу, пригодную для изготовления пластических масс. Этот способ был проверен в заводском масштабе и его можно использовать в производстве. Из феноллигниновых смол можно получать текстолит, мало отличающийся по свойствам от фенолформальдегидного текстолита.

При изготовлении слоистых пластиков вместо применяющихся в настоящее время спиртовых растворов фенолформальдегидных смол можно использовать феноллигниную смолу в щелочном растворе. Недостатком способа приготовления слоистых древесных пластиков типа лигнофоля с применением феноллигниновой смолы является выделение в процессе конденсации некоторого количества муравьиной и уксусной кислот, которые приводят к коррозии аппаратуры и поэтому требуют специальных некорродирующих материалов.

Применение гидролизного лигнина в производстве пластических масс могло бы значительно сократить расход фенола и фор-

¹ Приблизительные подсчеты стоимости промышленной установки для гидрирования лигнина, получаемого на гидролизном заводе, показали, что на строительство этой установки требуется затратить примерно такую же сумму, как и на строительство самого гидролизного завода, а стоимость продукции такой установки будет очень небольшой, значительно меньше стоимости продукции гидролизного завода.

мальдегида на единицу веса продукции. Такое использование лигнина в промышленности заслуживает серьезного внимания.

Измельченный гидролизный лигнин может быть использован и как наполнитель при изготовлении прессовочных порошков на базе фенолформальдегидных смол. Степень измельчения лигнина, применяемого для этой цели, должна быть очень высокой. Размолотый гидролизный лигнин должен проходить через сито с 2500—6400 отверстий на см².

Гидролизный лигнин может быть применен и для изготовления активированного угля. В результате карбонизации лигнина получается 50—55% угля наряду со смолистыми погонями, содержащими значительные количества ароматических веществ, в частности фенолов, а также некоторое количество высококалорийного газа. Из полукокса, образующегося при сухой перегонке лигнина путем применения соответствующих способов активации может быть получен активированный уголь различных марок. Активированный уголь используется для адсорбции и обесцвечивания окрашенных растворов в сахарной и кондитерской промышленности, промышленности органического синтеза, в медицине и т. д.

Полукоксы, получаемый из лигнина, может быть использован и для производства сероуглерода, в значительных количествах потребляемого в промышленности вискозного волокна, а также для получения четыреххлористого углерода.

Гидролизный лигнин может использоваться для очистки сточных вод от хлора, фенола, некоторых видов красителей, а также других веществ, особенно окислителей, так как он очень активно реагирует с ними, особенно в щелочной среде.

Гидролизный лигнин, смешанный с известью, является хорошим удобрением. В качестве последнего он может использоваться самостоятельно или в смеси с другими минеральными и органическими удобрениями.

Очень интересное применение гидролизному лигнину нашли работники холодильной промышленности. Эта отрасль народного хозяйства потребляет большое количество термоизоляционных материалов, измеряемое миллионами квадратных метров в год. Обычно для термоизоляции применяется пробковая кора и другие теплоизоляционные материалы, являющиеся заменителями пробковой коры. Среди них есть и такие, в основе которых лежит торф, бумажная макулатура, шлаковая вата и т. п. Оказалось, что высококачественный заменитель пробковой коры может быть получен на основе гидролизного лигнина. Этот теплоизоляционный материал назван лигнолитизом.

Для получения лигнолитиза берут гидролизный лигнин (60—70%), бумажную макулатуру или же целлюлозу (15%) и облагороженные древесные опилки и размалывают в роллах примерно до 20° помола. Иногда волокнистую массу размалывают предварительно, а затем производят смешение ее с размолотым гидролизным лигнином. Смесь затем перемешивают с эмульсией из

канифоли, квасцов или глинозема для придания ей водостойкости, разбавляют до 4%-ной концентрации и отливают листы или фасонные изделия необходимой формы, которые затем высушивают и направляют потребителю.

Полученный материал по физическим свойствам близок к натуральной пробковой коре. 1 м³ такого материала весит 150—180 кг. Коэффициент теплопроводности его равен 0,05—0,06 кал/час. Он практически не набухает в воде. Недостатком лигнолитиза по сравнению с пробковой корой является сравнительно низкая механическая прочность.

Согласно литературным данным [2], для получения 100 м³ лигноизоляционного материала расходуются следующие количества материалов: абсолютно сухого лигнина 13,2 т, древесных опилок 3,4 т, бумажной макулатуры 3,4 т, канифоли 0,7 т, квасцов 1,1 т. Расход технологического пара составляет 177,5 т, воды 250 т и электроэнергия 5888 квч.

Лигнолитиз может быть использован не только в холодильной промышленности, но и для изоляции горячих трубопроводов и аппаратов, для тепловой и звуковой изоляции в строительстве зданий, различных сооружений, судов, вагонов и т. д.

В настоящее время ведутся работы по получению из лигнина столярных плит, в которых гидролизный лигнин спрессован в пространстве между листами фанеры или шпона.

Гидролизный лигнин оказался мало пригодным для использования в резиновой промышленности в качестве заменителя сажи, так как он не давал продуктов удовлетворительного качества. Однако предложили из гидролизного лигнина получать щелочной лигнин, пригодный для замены сажи при изготовлении резиновых изделий. Для этого были разработаны специальные методы превращения гидролизного лигнина в щелочной при помощи нагревания с растворами едкого натра при температуре 160—170°, т. е. в условиях щелочной варки целлюлозы [40, 41, 43]. Следует, однако, признать, что превращение гидролизного лигнина в щелочной вряд ли является целесообразным. По-видимому, более целесообразно использовать щелочной лигнин сульфатцеллюлозного производства.

Одним из путей превращения гидролизного лигнина в растворимые продукты, пригодные для практического использования, является нитрование. Найдено, что лигнин, обработанный слабой азотной кислотой, может быть использован для улучшения свойств глинистых растворов, применяемых при бурении нефтяных и газовых скважин [44].

Хлорлигнин, полученный хлорированием гидролизного лигнина, можно использовать в качестве заменителя природных дубителей и также как добавку к глинистым растворам [45].

Гидролизный лигнин является сконцентрированным (в пределах каждого гидролизного завода) органическим сырьем ароматического характера, и нет сомнения, что уже в ближайшем будущем вопрос использования лигнина, стоящий перед гидролизными заводами, будет решен положительно. Не исключена воз-

возможность, что гидролизный лигнин в будущем окажется не менее ценным материалом, чем углеводные продукты, получаемые при гидролизе древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник бумажника-технолога, т. 1, Гослесбумиздат, стр. 250, (1955).
2. Шарков В. И., Гидролизное производство, т. 3, стр. 490, Гослесбумиздат (1950).
3. Непенин Н. Н., Производство целлюлозы, стр. 365, Гослесбумиздат, (1940).
4. Васильева Н. П., Сборник трудов ВНИИГС, т. 4, 49, (1952).
5. Никитин В. М., Химия древесины и целлюлозы, стр. 158, Гослесбумиздат, (1951).
6. Freudenberg K., Ber., 73, 167 (1940).
7. Камалдина О. Д., Сборник трудов ВНИИГС, т. 4, 60, (1952).
8. Никитин В. М., Оболенская А. В., Труды ЛТА № 00, (1950).
9. Рафанова Р. Я., Труды ЦНИИ конд. пром. вып. 61, (1937).
10. Кюршнер К., ЖПХ, 28, 957, (1955).
11. Камалдина О. Д., Массов Я. А., Сапотницкий С. А., Сухановский С. И., Гидролизн. и лесохим. пром. № 2, 12, (1955).
12. Sandborn L., пат. США 2104701 (1938).
13. Sarpezscky K., Przegląd Pap., 11, N 1, 23 (1955).
14. Edling G., Das Papier, 7, N 9/10, 159 (1953).
15. Одинцов П. Н., Винокурова, Бюлл. АН Узб. ССР, № 5, 3, (1945).
16. Plungian M., Ind. Eng. Chem., 32, 1399, (1940).
17. Brookbank E., Paper Trade J., 122, 44, (1946).
18. Keilen J., Pollak A., Ind. Eng. Chem., 39, 480 (1947).
19. Raff R., Tomlinson G., Can. J. Research., 27, 399, (1949).
20. Dawson T. J., Rubber Research, 18, 1 (1949).
21. McIntosh W., Ind. Eng. Chem., 44, 1656 (1952).
22. Никитин В. М., Красовская О. Н., Деревообработ. пром., (1954).
23. Шарков В. И., Гидролизное производство, т. 1, стр. 14, Гослестехиздат, Москва, (1945).
24. Тищенко Д. В., Зарубин М., Техническая информация ЛТА, № 7, 13, (1954).
25. Патент США 2576752-3 (1951).
26. Бобров П. А., Колотова Л. И., ДАН СССР, 24, 44, (1939).
27. Ушаков С. Н., Матвеев И. И., Гидролизн. пром. № 4, (1948).
28. Петров Г. С., Лосев И. П. Химия искусственных смол.
29. Lautsch W., Angew. Chem., 53, 450 (1940).
30. Salvesen J., пат. США 2434626 (1948).
31. Keilen J., Dougherty W., Cook W., Ind. Eng. Chem., 44, 103 (1952).
32. Sankey C. A., Marshall H. B., пат. США 2489200 (1949).
33. Канад. пат. 483827-8 (1952)
34. Табаков В. М., Американская техника и промышленность, 18, № 10 (1941).
35. Камалдина О. Д., Сборник трудов ВНИИТС, 4 (1952).
36. Сапотницкий С. А., Камалдина О. Д., Массов Я. А., Гидролизная промышленность (1956).
37. Пат. США 2434626 (1948).
38. Камалдина О. Д., Хим. наука и промышленность, 2, № 4, 462 (1957).
39. Патент США 2724723 (1955).
40. Сухановский С. И., Чудаков М. И., Труды ЛТА, № 75, 109 (1956).
41. Сухановский С. И., Чудаков М. И. ЖПХ 28, 410 (1956).
42. Pearl J., Tappi 33, N 11 (1950).
43. Сухановский С. И., Чудаков М. И., Яковенко А. З., Гидролизн. пром. № 3 (1956).

44. Шорыгина Н. Н., Изумрудова Т. А., Адель И. Б., Вагармистр О. С., Новости нефтяной техники № 7, 27 (1956); Труды ВНИИБТ, вып. 2, Гостоптехиздат (1959).
 45. Шорыгина Н. Н., Изумрудова Т. В., Эльхонс Н. М., Старостина К. М., Гидролизная и лесохим. пром. № 60 (1958).
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абразивные изделия 281
- Азот
- при окислении лигнина азотной кислотой 60
- Азотистая кислота 63
- — выделение лигнина
- Азотная кислота 168
- — выделение лигнина 24
 - — — целлюлозы 60
 - — колориметрический метод определения лигнина 256
 - — окисление лигнина 61
 - — определение лигнина 271
 - — спиртовой раствор 60
- Азотнокислотный лигнин (см. нитро-лигнин)
- Акридин 22
- Акролеиновая группировка 151
- Активированный уголь из гидролизованного лигнина 293
- Активный хлор 260, 261, 262
- Алкалоиды 242
- осаждение лигносульфоновых кислот 22
- Алкил-глюкозидная связь 230
- Алкилирование 90
- Алкоголиз 183, 204
- Алкоксильные группы 91
- Алюмоаммиачные квасцы 279
- Альдегидные группы 54, 171
- Амиловый спирт
- — выделение лигнина 12
 - — действие на лигнин 98
- Амилоспиртовый лигнин 98
- Аминогруппы 67
- Аминокислоты 244
- Аминолигнин 69
- Амины (см. ароматические амины)
- Аммиак 68, 279
- выделение лигнина 20
 - при окислении лигнина азотной кислотой 60
- Аммиачные концентраты 279
- Аммиачный лигнин
- — растворимость 29
- Анаэробные бактерии 277
- Ангидриды минеральных кислот
- действие на лигнин 85
- Ангидриды органических кислот
- действие на лигнин 88
- Анизол
- цветная реакция 237
- Анилин
- осаждение лигносульфоновых кислот 22
 - цветная реакция
- Антиакипины 281
- Антоцианидин 201
- Антраниловая кислота 62
- Арабиноза 246
- Арилкарбинолы 136
- Арилкарбинольные группы 155
- Ароматическая природа лигнина 36, 38, 41, 59
- Ароматические альдегиды 80, 166, 167, 168, 219
- Ароматические амины
- — ингибиторы окисления 62
 - — осаждение лигносульфоновых кислот 22
 - — цветные реакции 226
- Ароматические соединения
- — проблема синтеза 205
 - — ультрафиолетовые спектры поглощения 37
- Ассимиляция углекислоты 205
- Асфальтовые эмульсии 289
- Ацетали 99, 172, 183, 185
- Ацетальная связь 231
- Ацетилирование 88
- определение гидроксильных групп 89, 172
- Ацетилированная древесина 90, 225
- Ацетилированные углеводы 90
- Ацетилирующие агенты 88
- Ацетильные группы 88, 242
- — омыление 184
- Ацетованилон 285
- Ацетоллиз целлюлозы 88
- Ацетон 275
- выделение лигнина 15
 - при окислении лигнина 57

Ацетон при сухой перегонке лигнина 139, 141
— экстракция растительного материала 8, 10
Ацетоуксусный эфир 115
— — бромирование 188
— — выделение лигнина 14

Барбитуровая кислота 87
Барда 21, 277, 278
Бардяные концентраты 21, 277, 278, 280, 281, 282

Белая ель

— — определение лигнина 254

Беленая целлюлоза 250

Белимость целлюлозы 259

Белковые вещества 205

Белый дуб

— — определение лигнина 254

Бензакридин 22

Бензидин

— определение лигнина 256

— цветная реакция 237

Бензилмеркаптан

— выделение лигнина 13, 107

Бензиловый спирт

— — выделение лигнина 12

— — группировка в лигнине 97, 179

Бензиловый эфир 230

Бензильная группировка 108

Бензильный гидроксил 157, 214

Бензиндол

— цветная реакция 237

Бензойная кислота 45

Бензойнокислый натрий 17

Бензол

— экстракция ванилина 283

Бензолкарбоновые кислоты 46, 53, 123

Бензолпентакарбоновая кислота 45, 53

Бензольные ядра 183

Бензопирановые структуры 196

Бензопирановый цикл

— — взаимодействие с гидросульфидом 134

— — сульфирование 154

Бензофурановые структуры 196

Бензофурановый цикл

— — взаимодействие с гидросульфидом 134

— — сульфирование 154

Березовая древесина 247

— — окисление азотной кислотой 61

— — хлорное число 235

Биолигнин 24

— окисление 57

— растворимость 29

Биосинтез лигнина 204, 210, 211, 219

Биохимическая дегидрогенизация 201

Биохимические способы выделения лигнина 16

Бисульфит

— выделение лигнина 4, 20

— действие на лигнин 141, 143

— строение 142

Боковая цепочка 183

Боргидрид натрия

— — восстановление карбонильных групп 149, 172

Браунса лигнин (см. нативный лигнин Браунса)

Брикеты из гидролизного лигнина 291

Брожение 226

Бром 70, 179, 188

— определение лигнина 265

— присоединение к двойным связям 180, 189

6-Бромванилин 77, 168

Бромирование 76, 77, 180

— в вакууме 77

— и кето-энольная таутомерия 188

Бромистоводородная кислота

— — цветная реакция 238

Бромистый водород 179

Бромлигнин 76

Бромная вода 70, 76

Бромноватистая кислота 77

Бромное число 265

Бромформ 78

Бруцин

— осаждение лигносульфоновых кислот 22

Бук

— хлорное число 255

Буковый лигнин

— — щелочное плавление 130

Бумага

— количественное определение лигнина 250

Бурые гнили 16

Бутанол (см. бутиловый спирт)

— извлечение ванилата натрия 284

Бутанолигнин 12, 98

Бутилмеркаптан

— выделение лигнина 13, 107

Бутилмеркаптановый лигнин

— — растворимость 29

Бутиловый спирт 284

— — выделение лигнина 12

— — действие на лигнин 98

Бутиловый эфир этиленгликоля

— — экстракция ванилина 284

Бьеркмана лигнин 16, 216

— — молекулярный вес 35

— — содержание карбонильных групп 172

— — фенольных гидроксильных 177

— — эмпирическая формула 213

Вакуумная перегонка 140

Ванилат натрия
 — — извлечение бутанолом 284
 Ванилин 37, 51, 54, 57, 101, 167, 177, 218, 236, 239
 — бисульфитное соединение 283
 — получение из сульфитных щелоков 109, 125, 282, 285
 — применение 285
 — радиоактивный 209
 — сырец 284
 Ванилиновая группировка 170
 Ванилиновая кислота 140, 167, 195, 285
 Ванилиновый спирт 37
 — — модель группы X 157
 — — хлорирование 75
 Ванилоилметилкетон 101
 Варочная кислота 20, 141, 190
 Вератрилглицерин
 — модель группы Z 158
 Вератровая кислота 53, 129
 Вератровый альдегид 177
 — спирт
 — — модель группы X 157
 — — этиловый эфир 158
 — — хлорирование 75
 Вератрилмуравьиная кислота 129, 167
 Вибрационная мельница 15
 Вильштеттера лигнин (см. также солянокислотный лигнин) 10
 Вискозная облагороженная целлюлоза 251
 Витамины 313
 Влажность растительного материала 240
 Внутримолекулярная конденсация 124
 Внутримолекулярная перегруппировка 123
 Вода горячая
 — — действие на древесину 227
 — — на лигнин 194
 — — экстракция 241
 Водород
 — каталитическое гидрирование при нормальной температуре 84, 180
 Водородные связи 31, 32, 41, 42
 — — с углеводами 42
 Вольфрамвоокислый натрий 256
 Восстановительная сухая перегонка 85
 Восстановление 78
 — гидразингидратом 85
 — подистоводородной кислотой 84
 Вторичные кислоты 115
 Вторичные спиртовые гидроксилы 93, 98, 215
 — в α -положении 95, 99
 Вторичные спирты
 — — взаимодействие тозилых эфиров с гидразином 174

Вторичный слой клеточной стенки 223, 224
 Выделенные лигнины 235, 238
 Высаливание лигносульфонатов 21
 Высокомолекулярная структура 197
 Вязкость 32
 Гадромаль 236
 Газогенераторы 138
 Газообразные продукты
 — — при окислении азотной кислотой 60
 — — при сухой перегонке 139
 Галондирование 69, 181
 Галондные алкилы 93
 Галондофенолы
 — выделение лигнина 13
 Галонды 69
 Гваякол 85, 140, 167, 285
 Гваяцилглицерин- β -кониферилловый эфир 212
 Гваяцилиндофенол 178
 Гваяцилкарбинольная группа 136, 178, 238
 — — реакция с метанолом 178
 β -Гваяциловый эфир вератрилглицерина 215
 — — — модель группы В' 158
 — — — этанолиз 105
 β -Гваяциловый эфир гваяцилглицерина 214, 215
 — — — группировка в лигнине 106
 Гваяцильная группа 210
 Гваяцильные фенилпропановые звенья 110
 Гексагидрофлуорен 140
 Гексозаны 252
 Гексозы 276
 Гель лигнина 30, 61
 Гемимеллитовая кислота 45
 Гемичеселлюлозы 223, 227, 243
 — связь с лигнином 228
 Гетероциклические соединения
 — — фуранового ряда 141
 — — цветные реакции 237
 Гидразин 62, 172, 174
 Гидразингидрат
 — восстановление лигнина 85
 Гидразоны 172
 Гидрат окиси бария
 — — — осаждение лигносульфоновых кислот 22
 — — — определение фенольных гидроксидов 176
 Гидрат окиси лития 177
 Гидрат окиси меди 284
 — — — окисление лигнина 55, 219
 Гидрирование 78, 79, 167, 180
 — в присутствии никеля Ренея 81
 — двойной связи энольной формы 187

- Гидрирование кленовой древесины 81, 83
 — метанолигнина 81, 83
 — периодатного лигнина 82
 — солянокислотного лигнина 82
 — щелочного лигнина 83, 180, 187
 Гидроароматические вещества 167
 Гидроароматический характер 166, 196
 Гидрогенолиз 78, 204
 Гидроксиламин 62, 172, 236
 Гидроксильное окисление 210
 Гидроксильные группы 95, 172
 — введение в лигнин 210
 — взаимодействие с органическими кислотами 88
 — определение методом ацетилирования 172
 — — — методом метилирования 173
 — — поведение при хлорировании 76
 — — реакция с тиогликолевой кислотой 108
 — — характер 173
 Гидролиз 223, 226, 242, 245, 249, 258, 289
 — выделение лигнина 8
 — определение лигнина 244
 Гидролиз сернистого натра 132
 Гидролизат 274
 Гидролизное производство 274, 289
 Гидролизный аппарат 290
 Гидролизный лигнин 11
 — влажность 290
 — гидрирование 79, 80, 292
 — использование 289
 — как топливо 291
 — — — удобрение 293
 — — химическое сырье 291
 — окисление азотной кислотой 69
 — окисление кислородом 51
 — отжим влажного лигнина 291
 — получение активированного угля 293
 — — — получение теплоизоляционных материалов 293
 — — превращение в щелочной 294
 — — растворимость 29
 — — содержание метоксильных групп 170
 — — состав 290
 — — сушка 291
 — — хлорирование 76, 294
 Гидроокись метилфениламмония 176
 Гидросульфид натрия
 — реакция с лигнином 132
 Гидротропные растворы
 — выделение лигнина 17
 Гидротропный лигнин 17
 Гидрофильные коллоиды 291
 Гидрофобность 232
 Гидрохинон 63
 Гидрохинон цветная реакция 237
 Гипотеза Эрдтмана 201
 Гипохлорит кальция 261
 Гипохлориты 59
 Глицоль 100
 Глицольлигнин 100
 — вакуумная перегонка 140
 — молекулярный вес 34
 — растворимость 29, 30
 — ультрафиолетовый спектр поглощения 37
 Глинистый раствор
 — стабилизация лигнином 280, 289, 294
 Глицерин
 — выделение лигнина 13
 Глюкоза 205, 206, 207, 209, 210, 246
 Глюкозидаза 210
 Глюкозидная связь 229
 Глюкозидный гидроксил 56, 238
 Голосеменные породы 278
 Гольевой порошок
 Графит
 — пространственная решетка 36
 Грибы
 — выделение лигнина 16
 — оксидаза 211
 Гуминовые кислоты 46
 Гумификация 247, 249
 Гумифицированные продукты 246
 Двойные связи 179, 184, 185, 187, 190
 — гидрирование 187
 — конъюгированные 39, 216
 — окисление 184
 — присоединение брома 77, 180
 — реакция с малеиновым ангидридом 181
 — — с сернистой кислотой и сульфитами 147, 151
 — — с тетраацетатом свинца 181
 — — «скрытые» 148
 — сопряженные 125, 185
 Двуокись азота 60
 — цветная реакция 238
 Двуокись углерода 60
 Двуокись хлора 252
 Двухатомные фенолы
 — выделение лигнина 13
 — ингибиторы окисления 63
 Дегидрированный полимеризат (см. дегидрополимеризат)
 Дегидродиванилин 58, 218
 Дегидродивератровая кислота 129
 Дегидродизовгенол 204, 210
 Дегидродиконифероловый спирт 212
 Дегидрополимеризат 211, 215
 — щелочное плавление 120
 5-Дегидрохиновая кислота 205, 206
 5-Дегидрошикимовая кислота 205, 206

Дегидроэвгенол 201, 202
 Деактивация 146
 Декалин 79
 Делигнификация 24, 109, 147, 224, 232
 Деметилирование
 — минеральными кислотами 86
 — при окислении лигнина 46
 Деметилированный лигнин 86
 Деполимеризация 244
 Деструктивная гидрогенизация 78, 80, 167, 183
 — — продукты 80
 Деструкция под влиянием щелочей 111
 Десульфирование 97
 Джут
 — кислотное число 232
 — метилирование лигнина 91
 — микроскопическое исследование волокон 221
 Диазометан 90, 93, 173
 Диализ 23
 Диарильные простые эфирные связи 214
 Дибензилдисульфид 137
 Дибензилсульфид 137
 Дигидродегидродиконифериловый спирт 216
 Дигидроэвгенол 82
 β -Дикарбонильные соединения 185
 β -Дикетоны 785
 Димедон 87
 Димерные продукты 211
 Диметиланилин 62, 251
 4,4'-Диметилдиаминодифенилметан 22
 Диметилсульфат 91, 129
 Диметилсульфоксид 31
 Диметил-*n*-фенилдиамин
 — цветная реакция 237
 Диметилформамид 31, 177, 228
 3,5-Динитрогваякол 69
 Диоксан
 — выделение лигнина 13, 14, 15
 — как растворитель лигнина 31
 Диоксанлигнин
 — растворимость 29
 — гидролиз 229
 Диоксиметиленовая группировка 87, 171
 3,4-Диоксифенилпропановая группа 198
 3,4-Диоксициклогексил-1-пропанол 83
 Дифениламин 62
 — цветная реакция 237
 Дифенилметановая структура 97
 Дифениловая структура 58
 Дифенилпропиомезитилен 116
 Дифенильные связи 218
 Дифференциальная кривая ультрафиолетового поглощения 176 (см. также 39)

Диффузии метод определения молекулярного веса 34
 Дихлорэтан
 — экстракция растительного материала 8, 240, 242
 Доноры водорода 79
 — электронов 78
 Древесина
 — взаимодействие с медноаммиачным раствором 225
 — взаимодействие с сернистой кислотой 142
 — измельчение 240
 — метилирование диазометаном 216
 — получение изогемипиновой кислоты 131
 — рентгенограмма 224
 — сбраживание 226
 — сплавление со щелочью 127, 132
 — средний состав клеточной стенки 223
 сухая перегонка 138
 — сушка 138
 — хлорирование 232
 — эфиры 225
 — дуба
 — — хлорное число 255
 — — экстракция водой 227
 — ели
 — — взаимодействие с сероводородом 135
 — — взаимодействие с этиловым спиртом 100
 — — выход ванилина 57
 — — нагревание с водой 241
 — — хлорное число 255
 Древесная масса 226
 Древесный комплекс 227
 Дуб (см. древесина дуба)
 Дубильные вещества 229, 276, 278
 Дымовые газы
 — — осаждение лигнина из черного щелока 286
 — — сушка гидролизного лигнина 291
 Дымящая азотная кислота 66
 Едкий натр 19
 — — водноспиртовой раствор 20
 — — и окисление лигнина 45
 — — регенерация в сульфатцеллюлозном производстве 285
 — — сплавление лигнина 127
 — — экстракция растительного материала 240, 243
 Едкий кали
 — — и окисление лигнина 47
 — — сплавление лигнина 127
 Еловая древесина (см. древесина ели)
 Железные тигли 127

Жесткость целлюлозы 72, 256, 259
 — — методы определения 259
 — — хлорное число 259
 — — бромное число 265
 — перманганатное число 267
 Жидкое топливо из гидролизного лигнина 292
 Жирные кислоты 257
 Жиры 242
 — в сульфитном шелоке 276
 Закись азота
 — — при окислении лигнина азотной кислотой 60
 Западный хемлок
 — — определение лигнина 254
 Зольность лигнина 240, 242
 Ива
 — — определение лигнина 254
 Известковое молоко 22, 277, 284
 Изобутилметилкетон 57
 Изогемипиновая кислота 53, 129, 167, 216
 — — радиоактивная 131, 217
 Изофталевая кислота 45
 Изозвенол 85, 210
 Ингибиторы 61, 64
 Индол
 — — цветная реакция 237
 Индофеноловая реакция 158
 Индулин
 Инертная атмосфера при сплавлении со щелочью 127
 Инкрустационная теория 224
 Инулин 246
 Инфракрасная спектроскопия 41
 — — определение водородных связей 32, 41
 Инфракрасные спектры поглощения 41
 Ионизация 40
 Ионизируемые хромофоры 39
 Ионообменные смолы 23
 Искусственный лигнин
 — — содержание фенольных гидроксидов 40
 Истинный молекулярный вес 33
 Истинные растворы 30, 112
 Йод
 — — присоединение к лигнину 70, 181
 Йодистоводородная кислота
 — — восстановление лигнина 84
 — — конденсация лигнина 84
 — — отщепление метоксильных групп 87, 169
 — — цветная реакция 238
 Йодистый метил 93
 Кальциевые соли лигносульфоновых кислот 21

Камбиальный слой 196
 — сок 210
 Камеди 243
 Канадская пихта
 — — определение лигнина 254
 5-Карбоксиванилин 58, 254
 5-Карбоксиванилиновая кислота 285
 Карбоксильные группы 93, 182, 189, 231
 — — взаимодействие со щелочью 115
 — — в щелочном лигнине 99, 115
 — — ионизация 40
 — — образование при денитрации 69
 — — отщепление при сплавлении со щелочью 126
 — — полосы инфракрасного поглощения 41
 Карбонизация 293
 Карбонильные группы 171, 184, 219, 236
 — — в лигнине Бьеркмана 172
 — — водородные связи 31
 — — восстановление боргидридом натрия 149, 172
 — — — цветные реакции 236
 — — методы определения 172
 — — полосы инфракрасного поглощения 41
 — — сульфирование 149
 — — энолизация 95, 183
 Катализаторы
 — гидрирования 79
 — окисления 55, 61, 63
 — при получении ванилина 284
 Каталитическое гидрирование 78
 — — водородом при нормальной температуре 84
 Катехин 201, 203
 Качественный состав 195
 Кетали 98, 172
 β -Кетоальдегиды 185
 Кетонные группы 17
 — — реакции с меркаптанами 107
 — — — со спиртами 98
 — — — с сернистой кислотой 148
 — — энолизация 185
 Кетокислоты 119, 185
 Кетоны
 — из лигнина 101
 — Гибберта 103, 104, 105, 215
 Кетоформа 185
 — переход в энолят 186
 Кето-энольная таутомерия 47, 78, 84, 89, 113, 115, 148, 174, 180, 181, 184, 187, 188
 Кето-энольные группы 184
 — — бромирование 188
 — — взаимодействие с сернистой кислотой 190
 — — кислотное расщепление 189

Кислород
 — окисление гидролизного лигнина 51
 — — солянокислотного лигнина 45
 — — щелочного лигнина 46, 114, 188
 Кислородные мостики (см. кислородные связи)
 Кислородные связи 183, 197, 204, 214, 231
 Кислота Эрдтмана 27
 — — сульфирование 155
 Кислотное расщепление 99, 119, 189
 Кислотное число 111, 113
 Кислотные лигнины (см. также серноокислотный и солянокислотный лигнины) 244
 — — действие щелочей 85
 — — образование из спиртовых лигнинов 98
 — — трехмерная структура
 Кислоты разбавленные
 — — экстракция растительных материалов 243
 Кислые группы 93
 — — взаимодействие со щелочью 111, 115
 — — метод определения 176
 Кленовая древесина
 — — взаимодействие с этиловым спиртом 100
 — — гидрирование 81
 — — определение лигнина 254
 Клеточная стенка 223
 Количественное определение лигнина (см. также методы количественного определения лигнина)
 — — — приготовление проб 239
 Коллоидная мельница 15, 289
 Коллоидно-адсорбционные связи 90
 Коллоидно-химические связи 241
 Коллоидные растворы 30
 Колориметр 256
 Колориметрические методы определения лигнина 256
 Конденсация 30, 84, 86
 — первичного лигнина 198
 — под влиянием щелочей 111, 119
 Кондуктометрическое титрование 176
 Кондендрин 40, 201, 203
 КониFERиловый альдегид 196, 236
 — — группировка 40, 125, 149, 238
 — — в лигнине Бьеркмана 172
 КониFERиловый паральдегид 197
 КониFERиловый спирт 41, 196, 205, 207, 208, 211
 — — меченый 130, 217
 — — продукты полимеризации 196
 β -КониFERиловый эфир гваяцилглицерина 212
 КониFERин 196, 205, 207, 209, 210, 229
 Концевые метильные группы 104, 184

Концентрированные кислоты
 — — определение лигнина 244
 Конъюгированные двойные связи 39, 216
 Конъюгированные фенолы 39
 Корейский кедр 16
 Коричная кислота 210
 Косвенные способы определения лигнина 254
 Коэффициент преломления 36, 167
 Красная ель
 — — определение лигнина 254
 Красная кровяная соль 238
 Красящие вещества 241
 Крахмал 246
o-Крезол 141
п- и *м*-Крезолы
 — — цветные реакции 237
 Крекинг 78, 168
 Крепители формовочной земли 280
 Де-Кривая 39
 Криоскопический метод 33
 Ксантогенат 225
 Ксилан 228
 Ксиледины
 — — цветные реакции 237
 Ксилобиоза 228, 246, 249
 Ксилоза
 Ксилосульфонат натрия 17
 Кукурузные початки 247, 289
п-Кумаровый спирт 209
 Кумарон 196
 Лактон сульфитного щелока (см. конидендрин)
 Лактоны оксикислот 112, 257, 286
 Латекс 288
 Легкоотщепляемая сернистая кислота 159
 Лигнаны 15
 Лигноизоляционный материал 294
 Лигнолитиз 293
 Лигноподобные продукты 246
 Лигносульфоновые кислоты 4, 21, 141, 151
 — — α - и β 23
 — — бромирование 78
 — — выделение из сульфитного щелока 21
 — — гидрирование 79
 — — действие азотной кислоты 67
 — — карбоксильные группы 182
 — — кривые ультрафиолетового поглощения 37, 39
 — — медное число 54
 — — метилирование 92, 150
 — — молекулярный вес 35
 — — образование 142
 — — окисление 58

Лигносulьфоновые кислоты определе-
 ние в сульфитном щелоке 258
 — — получение ванилина 54, 124, 282
 — — растворимость 29
 — — твердая лигносульфоновая ки-
 слота 147
 — — фенолирование 97
 — — хлорирование 74
 Лигнотиогликолевая кислота 14, 108
 Лигноуглеводные комплексы 226
 Лигнофоль 292
 Лигноцеллюлоза 226
 Линейные полимеры 205, 232
 Лиственница 243
 Лиственные породы 238
 Лиственный лигнин 103, 170, 219
 Литейное дело
 — — применение бардных концен-
 тратов 280
 Максимум ультрафиолетового погло-
 щения 37, 216
 Малениновый ангидрид 181
 Манноза 246
 Медноаммиачный лигнин 11, 225
 — — ацетилирование 89
 — — бромлигнин 76
 — — кето-энольная таугомерия 190
 — — метилирование 94
 — — насыпной вес 36
 — — окисление хромовой кислотой
 184
 — — получение ванилина 55, 57
 — — растворение в бисульфите 144
 — — растворимость 29
 — — реакция с тетраацетатом свин-
 ца 181
 — — содержание метоксильных
 групп 170
 — — тозилловый эфир 176
 Медноаммиачный раствор 225, 228,
 233
 — — выделение лигнина 10
 Медное число 54, 171
 Медно-хромовый катализатор 82, 83
 Межклеточное вещество 223, 228
 Мейле цветная реакция 238
 Мельница 240
 — — вибрационная 15
 — — коллоидная 15, 289
 — Лампена 15
 Меркаптали 107
 Меркаптанная группа 136
 Меркаптаны
 — — взаимодействие с лигнином 106
 — — выделение лигнина 13
 Меркурирование 168
 Мерсеризация 224
 Метаборат лития 177
 Метатегипиновая кислота 53

Металлический натрий
 — — расщепление лигнина 200, 214
 — — реакция с кето-энольными со-
 единениями 115
 Метан 139
 Метанол (см. также метиловый
 спирт) 169, 275
 — — взаимодействие с гваяцилкарби-
 нольными группами 178
 — — действие на лигнин 172, 215
 — — деполимеризация лигнина 100
 — — действие на модельные соедине-
 ния 215
 — — при гидрировании лигнина 82, 83
 — — при сухой перегонке лигнина 139
 Метанолигнин 12
 — — ацетилирование 89
 — — гидрирование 80, 81, 83
 — — метилирование 92, 94
 — — молекулярный вес 34
 — — ультрафиолетовый спектр погло-
 щения 37
 Метилат калия 177
 β-Метилиндол цветная реакция 237
 Метилирование
 — — влияние на сульфитную варку 146
 — — вторичного спиртового гидро-
 ксила в α-положении 99
 — — гваяцилкарбинольных групп 178
 — — гидроокисью метилфениламмония
 176
 — — диазометаном 93, 216
 — — диметилсульфатом 92, 129
 Метилированная древесина 95
 — — окисление перманганатом ка-
 лия 216
 Метилированные кетоны Гибберта 105
 Метилированные лигнины
 — — растворимость 95
 — — результаты анализа 92
 Метиловый спирт (см. также мета-
 нол)
 — — в сульфитном щелоке 21
 — — выделение лигнина 12, 14
 — — связь с урсонными кислотами
 232
 Метилпентозаны 252
 Метилфурфурол 236
 Метилэтилкетон 57
 Метод Кросса и Бивена 70
 — Кюршнера 60
 Методика установления строения ор-
 ганических веществ 194
 Методы выделения лигнина из рас-
 тительных тканей 7
 — — — — — Асплунда 15
 — — — — — Браунса 14
 — — — — — Бьеркмана 15
 — — — — — Вильштеттера 9
 — — — — — Класона 8

- Методы выделения лигнина из растительных тканей Попова 10
- — — — — Фрейденберга 10
 - — — — — качественного определения лигнина 235
- Методы количественного определения лигнина 244
- — — — — Вильштеттера и Кальба 249
 - — — — — в сульфатном щелоке 257
 - — — — — в сульфитном щелоке 258
 - — — — — в целлюлозе 258
 - — — — — Кения и Румпа 245, 248
 - — — — — кислотные 244
 - — — — — Класона 245, 247
 - — — — — колориметрические 256
 - — — — — косвенные 254
 - — — — — модификация Комарова 248
 - — — — — Лаборатории лесных продуктов 247
 - — — — — Попова 250
 - — — — — по хлорным числам 254
 - — — — — по щелочному лигнину 257
 - — — — — путем выделения холоцеллюлозы 252
 - — — — — с серной кислотой 245
 - — — — — соляной кислотой 248
 - — — — — смесями кислот 250
 - — — — — фенолом 257
 - — — — — формалином 251
 - — — — — хлористым цинком 250
- Метоксильные группы 169
- — введение в лигнин
 - — в гемицеллюлозах 169
 - — количественное определение лигнина 254
 - — омыление 170
 - — определение по Цейзелю 87
 - — отщепление минеральными кислотами 86
 - — сложнэфирные 169
 - — содержание в различных лигнинах 170
- 2-Метокси-4-этилциклогексанол 82
- Меченая коричная кислота 210
- феруловая кислота 210
 - шикимовая кислота 209
- Меченые атомы 209, 210
- Меченый кониферилловый спирт 130
- фенилаланин 210
- Мидол 287
- Микроманипулятор 224
- Минеральные вещества сульфитного щелока 276
- Минеральные кислоты
- — действие на лигнин 85
 - — отщепление формальдегида 87
- Минеральные кислоты — — осажде-
ние лигнина из черного щелока 257
- — расщепление химической связи с углеводами 229
- Модельные соединения 214
- — сульфатная варка 136
 - — сульфидирование 136
 - — сульфирование 155
 - — хлорирование 75
 - — этанолиз 105
- Молекулярный вес 32, 195
- — истинный 33
 - — структурной единицы 33
- Молекулы древесины 226
- Моноэтаноламин 232, 253
- Мочевина 61
- Муравьиная кислота 242, 286
- — в сульфитном щелоке 275
 - — выделение лигнина 14
 - — при окислении лигнина 45, 46, 52, 67
- Муравьинокислотный лигнин
- — молекулярный вес 34
 - — растворимость 29
- Мышьяковистая кислота 260, 261
- Надбензойная кислота 236
- Наименьший молекулярный вес 33
- Наркотин 87
- Нарценин 87
- Насыпной вес 36
- Нативный лигнин Браунса 211
- — — — — инфракрасный спектр поглощения 41
 - — — — — метилирование 94, 185
 - — — — — молекулярный вес 34
 - — — — — структурной единицы 33
 - — — — — растворение в бисульфите 144
 - — — — — растворимость 29
 - — — — — фенольных гидроксидов 40
 - — — — — ультрафиолетовый спектр поглощения 37, 39
 - — — — — формула 185
- Натриевые соли лигнина 110
- Натрий металлический (см. металлический натрий)
- Натронная варка 109, 116
- Натронный лигнин 109, 287
- — гидрирование 80
- Нафталиновая подушка 252
- β -Нафтиламин
- — ингибитор окисления 62
 - — определение лигнина в сульфитном щелоке 258

- β-Нафтиламин — осаждение лигно-сульфоновых кислот 23
- цветная реакция 237
- β-Нафтиламинлигносульфонат 258
- α- и β-Нафтолы
- цветные реакции 237
- Небеленая целлюлоза 251
- Неионизируемые хромофоры 39
- Неконъюгированные гваяколы 39
- Нефтеподобные масла 79
- Никелевые тигли 127
- Никель Ренея 80, 81
- Нитрит натрия 24, 64
- Нитробензол
- окисление лигнина 55, 209, 218, 239, 282
- Нитрование лигнина 61, 67, 168
- Нитрованная древесина 225
- Нитрогруппы 60, 67, 68
- восстановление в аминогруппы 67, 69
- Нитрозогруппы 68
- Нитролигнин 24, 60
- молекулярный вес 34
- молекулярный вес структурной единицы 33
- растворимость 29
- Нитрующая смесь 66
- Облагораживание бардяных концентратов 280
- Облагораживание древесины 223
- Облагораживание целлюлозы 223
- Объемный вес 36
- Однолетние растения 109
- Одревеснение 235
- Озон
- окисление лигнина 52
- Окисление 44
- азотной кислотой 61
- бромом 77
- галоидами 70
- гидратом окиси меди 55
- гидролизного лигнина кислородом 51
- двойных связей
- нитробензолом 55, 209, 218, 239, 282
- образование карбоксильных групп 182
- озоном 52
- перекисью водорода 52
- перекисью натрия 52
- перманганатом калия 52
- при сплавлении со щелочами 129
- солянокислотного лигнина кислородом 45
- фелинговой жидкостью 54
- хлором 73
- хромовой кислотой 184
- Окисление — щелочного лигнина кислородом 46, 113
- электролитическим способом 56
- энзиматическое 212
- Окисленный щелочной лигнин 51
- Окислители (см. окисляющие вещества)
- Окислительная полимеризация 212
- Окислительная экстракция 227
- Окисляющие вещества 224
- — выделение лигнина 8, 23
- Окиси этилена группировка 134, 151
- n*-Оксибензальдегид 56, 57, 209
- n*-Оксидбензиловый эфир 136
- n*-Оксибензиловый спирт 136, 156
- — реакция с монохлоримидом 177
- n*-Оксибензилтиолы 136
- n*-Оксибензойная кислота 57
- n*-Оксидбензиловый эфир 136
- Оксидаза 211, 212
- 4-Окси-3,5-диметоксифенилэтан 81
- 2-(4-Окси-3,5-диметоксифенил) этанол 81
- β-Скисконифериловый спирт
- — группировка в лигнине 104, 106
- 2-Окси-3-метоксифенилпропан
- димеры 201
- 4-Окси-3-метоксифенилэтан 81
- Оксимы 172
- Оксифенилпировиноградная кислота 207
- 3-(4-Оксициклогексил)-1-пропанол 82
- Олигосахариды 9, 246, 249
- Ольха
- хлорное число 255
- Определение лигнина в технических целлюлозах 258
- Оптическая активность 35
- Оптический метод определения фенольных гидроксидов 176
- Органические кислоты
- — действие на лигнин 88
- Органические растворители
- — выделение лигнина 11, 225
- — действие на древесину 7
- — экстракция растительных материалов 8, 242
- Орсин
- цветная реакция 237
- Осина
- определение лигнина 254
- Осмоление моносахаридов 246
- Осмотическое давление
- — определение молекулярного веса 33, 34
- Основание в варочной кислоте 149
- Основания
- действие на древесину 7

- Основной лигносульфонат кальция 22, 279
 Основной лигносульфат свинца 22
 Остаточная Де-кривая 40
 Отбелка целлюлозы
 — кислородом в щелочной среде 52
 — — реакции 75
- Палладиевый катализатор 84, 180, 187
 Параметр растворимости Гильдебранда 31
 Пектиновые вещества 232, 243
 Пентозаны 227, 243, 247, 252
 Пентозы 276
 Первичные кислоты 115
 Первичные спиртовые группы 87, 93, 98, 214
 Первичные спирты
 — — взаимодействие тозилowych эфиров с гидразином 174
 Первичный лигнин 198
 — слой клеточной стенки 223
 Пергидробензофенантрен 84
 Перекись водорода
 — — окисление древесины 227
 — — окисление лигнина 52
 Перекись натрия
 — — окисление лигнина 52
 Перемешивание при окислении азотной кислотой 65
 Периодат натрия
 — — выделение лигнина 11
 — — определение фенольных гидроксидов 177
 Периодатный лигнин 11
 — — гидрирование 82
 — — получение ванилина 55
 — — растворение в бисульфите 143
 — — растворимость 29
 — — содержание метоксильных групп 170
 Перманганат калия 238
 — — окисление лигнина 52
 — — окисление метилированной древесины 216
 — — при щелочном плавлении 129
 Перманганатное число 267
 — Бьеркмана 267
 — по Йонсену и Парсонсу 267
 — Каппа 269
 — Рошье 269
 — Эстранда 269
 Петролейный эфир 257
 Пинорезинол 201, 202, 212, 215, 221
 Пиперидин 22
 Пилероналевая группировка 87
 Пиридин 232, 253
 — как растворитель лигнина 31
 Пиридин при ацетилировании 89
 Пировиноградная кислота 205
 Пирогаллол 63, 126
 — цветная реакция 237
 Пирогаллольная система 210
 Пирокатехин 63, 82, 126, 127, 154, 167, 236, 237
 Пирокатехиновая система 210
 Пиррол
 — цветная реакция 237
 Пластические массы из гидролизного лигнина 292
 Поверхностные обмазки 281
 Подготовка растительных материалов 8
 Подсолнечная лузга 247, 289
 Покрытосемянные породы 56, 239
 Поливалентные металлы
 — — осаждение щелочного лигнина 20
 Поликонденсация 212
 Полимеризация
 — ацетального типа 197
 — ненасыщенных цепей кониферилового спирта 218
 — окислительная 212
 — соединений типа *n*-оксифенилпропана 210
 Поли-8-метоксидигидробензопирон 200
 Полисахариды
 — в сульфитном щелоке 276
 Полиэфирное волокно 285
 Полиэфиры ванилиновой кислоты 285
 Полиурониды 227, 252
 Полиуроновые кислоты 223
 — — связь с лигнином 231, 232
 Полуацетальная связь 231
 Полукюкс 293
 Полупроницаемая перегородка 23
 Полуцеллюлоза 270
 Потенциометрическое титрование 176
 Предгидролиз 243, 247
 — влияние на сульфитную варку 145
 Пресс-порошки 289, 293
 Префеновая кислота 205, 206
 Природный лигнин
 — ацетилирование 90
 Пропановая цепочка 184, 210
 1-Пропил-3-метокси-4-оксibenзол 141, 167
 Пропиловый спирт
 — — экстракция ванилина 284
 Пропилциклогексан 80, 168
 4-Пропилциклогексан-1,2-диол 82, 83
 4-Пропилциклогексанола 80, 81, 82, 168
 Пропитка древесины 223
 Пространственная решетка 36
 Пространственные затруднения 40
 Простые эфирные связи 183, 200, 230

- Простые эфирные связи диарилные 214
- образование водородных связей 31
 - типа бензильного эфира 230
- Простые эфиры 90, 98, 225
- целлюлозы 225
- Противопожарные покрытия 281
- Протокатеховая кислота 57, 82, 126, 127, 154, 167
- декарбоксилирование 127
 - — получение волокна 285
- Псевдолигнин 246
- Радиоактивная изогемипиновая кислота 131, 217
- Радиоактивный ванилин 209
- кониферин 210
 - лигнин 210
 - *п*-оксибензальдегид 209
 - сиреневый альдегид 209
 - углерод 130, 131, 209, 210
- Растворимость 28, 29
- влияние углеводов 32
- Растворители лигнина 31
- Растворы лигнина 30
- — вязкость 32
 - — характер 30
- Расщепление металлическим натрием в жидком аммиаке 200, 214
- Реверсия моносахаридов 246, 249
- Регенерация едкого натра 285
- натриевого основания 278
- Резиновая промышленность
- — применение щелочного лигнина 288
- Резинол лиственницы 201, 202
- β -Резорциловая кислота 57
- Резорцин 63
- взаимодействие с сернистым газом 153
 - цветная реакция 237
- Рентгеновские исследования 36
- Рентгенограмма 36, 224
- Роданистый кобальт
- — цветная реакция 239
- Сажа 288
- Сахара 241, 242
- гуммифицированные 246
- Сахароза 246, 249
- Сбраживание целлюлозы и древесины 226
- Сверхконцентрированная соляная кислота 9, 248
- Свободные радикалы 142, 201, 212
- Связи между фенилпропановыми единицами 214
- дифенильные 218
 - типа β -арилалкилового эфира 214
- Связь лигнина с другими веществами древесины 223
- Седогентулоза 205, 206
- Сера 106, 136, 142
- в серосодержащих лигнинах 136
 - в сульфитном щелоке 151
 - в щелочном лигнине 18
 - наименьшее количество, необходимое для растворения лигнина 144
 - отщепление от лигносульфоновых кислот при хлорировании 74
 - характер связи с лигнином 137
 - элементарная 257
- Серная кислота
- — выделение лигнина 8
 - — действие на спиртовые лигнины 98
 - — катализатор ацетилирования 89
 - — качественное определение лигнина 235
 - — количественное определение лигнина 245
 - — осаждение лигнина из черного щелока 286
 - — отщепление формальдегида 215
 - — сульфирование лигнина 145
 - — цветная реакция 238
- Сернистая кислота
- — взаимодействие с кето-энольными группами 190
 - — взаимодействие с лигнином 141
 - — выделение лигнина 7, 20
 - — легкоотщепляемая 149
 - — окисление в серную кислоту 142
 - — реакции по двойным связям 147, 151
 - — реакция с группой окиси этилена 151
 - — реакция с кетонной (альдегидной) группой 148
 - — строение 142
 - — трудноотщепляемая 151
- Сернистые соединения 257
- Сернистый ангидрид 275
- Сернистый натр
- — действие на лигнин 132
 - — как восстановитель 137
- Сернокислотный лигнин 9, 244
- — гидрирование 80
 - — метилирование 185
 - — молекулярный вес 34
 - — получение ванилина 55
 - — растворимость 29
 - — содержание метоксильных
- Сероводород
- — взаимодействие с лигнином 135, 137
- Сероводородная древесина 135
- Сероводородный лигнин 135
- Сероуглерод 225
- Синапиновый спирт 209, 221
- Синтаны 279

Синтез лигнина в растениях (см. биосинтез лигнина)
 Синтетический каучук 288
 Синтетический лигнин (см. Дегидрополимеризат)
 Сиреневая кислота 285
 Сиреневый альдегид 56, 101, 239, 285
 — — группировка 170
 — — радиоактивный 209
 Сиригарезинол 221
 Сиригилиндофенол 178
 Сиригильная группа 210
 Сиригильные фенилпропановые звенья 110
 Сиригноилметилкетон 102
 Скатол
 — цветная реакция 237
 Скелетное вещество 252, 253
 Сложноэфирные группы 111
 — связи 237
 Сложные эфиры
 — — с органическими кислотами 89
 — — со спиртами 99
 Слоистая решетка 36
 Слоистые пластики 292
 Смеси кислот
 — — количественное определение лигнина 250
 Смеси растворителей
 — — выделение лигнина 14
 Смолы 139, 242
 — в сульфитном щелоке 276
 Смоляные кислоты 257
 Сокслета аппарат 235, 243, 247, 257
 Солома
 — извлечение лигнина щелочью 18
 Соль Мора 267
 Соляная кислота
 — — выделение лигнина 9
 — — действие на спиртовые лигнины 98
 — — качественное определение лигнина 235
 — — количественное определение лигнина 248
 — — конденсация лигнина 86
 — — цветная реакция 238
 Солянокислотный лигнин 244
 — — ацетилирование 88
 — — бромлигнин 76
 — — взаимодействие с сернистым натром 134
 — — гидрирование 82
 — — деметилирование 86
 — — медное число 54
 — — метилирование 91, 94
 — — нитрованного молекулярный вес 34
 — — окисление азотной кислотой 66, 69

Солянокислотный лигнин растворяние в бисульфите 144
 — — растворимость 29
 — — содержание метоксильных групп 170
 — — содержание свободных гидроксильных 173
 сплавление со щелочью 128
 — — сухая перегонка 140
 — — хлорирование 73
 — — хлорное число 71
 Солянокислый амин 235
 Сопряженные двойные связи 125, 185
 Созна
 — хлорное число 255
 Спектроскопический метод определения фенольных гидроксильных 38, 176
 Спектрофотометр 257
 Спирто-бензольная смесь 8, 9, 16, 235, 240, 242, 247
 Спиртовые гидроксильные 98, 173
 — — образование водородных связей 31
 Спиртовый лигнин 98, 225
 — — бромирование 76
 — — молекулярный вес 34
 — — образование из кислотных лигнинов 98
 — — сплавление со щелочью 128
 Спирты
 — взаимодействие с лигнином 92, 97
 — выделение лигнина 12
 Сплавление со щелочью 125, 167, 217
 Срединная пластинка 15, 223, 224
 Срез древесины 235
 Старение первичного лигнина 198
 Степень полимеризации 35
 Стерические препятствия 156
 Столярные плиты из гидролизного лигнина 294
 Стильбен
 — получение производных при окислении лигнина 219
 Стрихнин
 — осаждение лигносульфоновых кислот 22
 Строение лигнина 194
 Структурная единица 195
 — — молекулярный вес 33
 Структурные элементы лигнина 103, 219
 Ступенчатое метилирование 94
 Сублимация 140, 195
 Сульфаниловая кислота 62
 Сульфатная варка 109, 132
 Сульфатный лигнин (см. также щелочной лигнин)
 — — использование 285
 — — растворимость 29
 — — сплавление со щелочью 128

Сульфатный щелок (см. черный щелок)
 Сульфгидрильная группа 107
 Сульфид натрия (см. сернистый натр)
 Сульфидирование модельных соединений 136
 Сульфидность 135
 Сульфирование 141, 142, 180
 — бензофурановых и бензопирановых циклов 154
 — в бензольном кольце 152
 — и гидроксильные группы 149, 152
 — и кето-энольная таутомерия 190
 — кислоты Эрлмана 155
 — механизм реакции 147, 150
 — модельных веществ 155
 — серной кислотой 145
 — связь с фенолированием 97
 Сульфлирующиеся группы 156
 Сульфитная варка 141
 Сульфитная варочная кислота 20, 141, 190
 Сульфитная целлюлоза 141
 Сульфитный щелок 20
 — — дезинфицирующие свойства 281
 — — использование 275
 — — клеящая способность 280
 — — моющие свойства 281
 — — определение лигнина 257, 258
 — — получение ванилина 54, 125, 285
 — — получение этилового спирта 277
 — — состав 275
 Сульфитцеллюлозное производство
 Сульфогруппа 141
 — присоединение в α -положение боковой цепи 148
 Сульфонирование 141
 Сульфотиазол
 — цветная реакция 237
 Суперобмазки 281
 Сухая перегонка 138, 167, 183, 293
 — — с цинковой пылью 85, 141
 Сушка
 — — гидролизного лигнина 291
 — — древесины 138
 Схема возможных типов соединения фенилпропановых элементов в молекуле лигнина по Адлеру 220
 Сшитые молекулы 232
 Танины 241, 242, 243, 276, 278
 Твердая лигносульфоная кислота 147
 Текстолит 292
 Температура плавления 195
 Теория механической связи 224
 Теория строения Фрейденберга 197
 — химической связи 225
 Термоизоляционные материалы 293
 Терморезактивные смолы 289, 292

Терпены 275
 Тетраацетат свинца 181, 190
 Тетрахлоргваякол 75
 Технические лигнины
 — — применение 274
 Тиогликолевая кислота
 — — взаимодействие с лигнином 107
 — — выделение лигнина 14
 — — механизм реакции с лигнином 108
 Тиогликолевокислотный лигнин
 — — молекулярный вес 35
 — — растворимость 29
 Тиокислоты
 — — взаимодействие с лигнином 107, 108
 Тиолигнины 109, 136
 — инфракрасные спектры поглощения 41
 Тиольная группа 136
 Тиомолочная кислота
 — выделение лигнина 14
 Тизоэфиры 107
 Тирозин 206
 Тозилловые эфиры лигнина
 — — — взаимодействие с гидразином 174
о- и *п*-Толуидины
 — осаждение лигносульфоновых кислот 22
 — цветные реакции 237
м-Толуиловая кислота 57
 Толуол 15, 228
 Толуолсульфиновая кислота 175
 Толуолсульфогидразид 175
п-Толуолсульфокислота 174
 Толуолсульфонат натрия 17
 Томлинит 287
 Тополь
 — хлорное число 255
 Точка кипения 195
 Трансаминирование 205
 Третичный бутиловый спирт
 — экстракция ванилина 284
 Третичные спирты
 — взаимодействие тозилловых эфиров с гидразином 174
 Трехмерная структура 9
 Триметилгалловая кислота 130
 2, 3, 4-Триметилксиллоза 229
 Трудноотщепляемая сернистая кислота 151
 Турбуллева синь 239
 Тяжелый метанол 31
 Углеводная часть древесины 252
 Углеводы 223
 — первичные продукты ассимиляции углекислоты 205
 — примесь к лигнину 87

- Углежжение 138
 Углекислота
 — ассимиляция из воздуха 205
 — осаждение щелочного лигнина 20, 286
 — при окислении лигнина 51
 — при сухой перегонке лигнина 139
 Углерод радиоактивный 130, 131, 209, 210
 α — Углеродный атом 97, 213, 214, 217
 β — Углеродный атом 213, 214, 215, 217
 γ — Углеродный атом 214
 Углеродные связи 183, 198, 204, 213, 217
 — образование при реакции с фенолом 97
 Уголь 139
 Угольная кислота (см. углекислота)
 Удельная вязкость 32
 Удельный вес 36
 Уксусная кислота 242, 286
 — — в сульфитном щелоке 275
 — — в холоцеллюлозе 169
 — — выделение лигнина 14, 229
 — — при окислении лигнина 45, 46, 51, 52, 57, 59, 184
 — — при сухой перегонке лигнина 139, 141
 Уксуснокислотный лигнин 88
 — метилированный 92
 — растворимость 29
 Уксусноэтиловый эфир
 — экстракция растительного материала 8
 Уксусный альдегид 125
 Уксусный ангидрид
 — ацетилирование лигнина 88
 Ультрафиолетовые спектры отражения 40, 167
 Ультрафиолетовые спектры поглощения 36, 38
 — — — в области коротких волн 40
 — — — определение лигнина 38
 Ультрацентрифуга
 — определение молекулярного веса 33, 35
 Фелингова жидкость 54, 171
 Фенилаланин 205, 206, 208, 210
 Фенилгидразин 236
 — взаимодействие с лигнином 171, 186
 — осаждение лигносульфоновых кислот 22
 Фенилгидразоны 171, 186
 o- и p-Фенилендиамин
 — цветные реакции 237
 Фенилкарбинолы 136
 Фенилкумаран 210
 Фенилкумарановая структура 216, 217
 Фенилкумарон 216
 Фенилпировиноградная кислота 205, 206, 207
 Фенилпропановые звенья 84, 183, 197, 205, 219
 — — гваяцильные и сирингильные 110
 — — молекулярный вес 33
 — — связи между ними 183, 214, 219
 Фенол
 — определение лигнина 257
 — при сухой перегонке 141
 — цветная реакция 237
 Фенолаза 210
 Фенолирование
 — связь с сульфированием 97
 Феноллигнин 13, 96, 292
 — ацетилирование 89
 — вязкость 32
 — действие кислот 96
 — метилирование 94, 96
 — растворимость 29
 Феноллигниновые смолы 292
 Фенолы
 — взаимодействие тозилых эфиров с гидразином 175
 — выделение лигнина 13, 95
 — ингибиторы окисления 63
 — конденсация с группой бензильного спирта 97
 — механизм реакции с лигнином 97
 — присоединение сернистой кислоты 153
 — цветные реакции 226, 237
 Фенольное ядро 38
 Фенольные гидроксилы 93, 176, 214
 — — взаимодействие со щелочью 115
 — — методы определения 176
 — — не поддающиеся количественному определению 112
 — — образование водородных связей 31
 — — реакция со спиртами 98
 — — спектроскопический метод определения 38, 176
 Феруловая кислота 208, 210
 Физико-химические связи 224, 226, 241
 Физические методы определения молекулярного веса 33
 Физические свойства 28
 Флаван 196, 201, 203
 Флобафены 242, 243
 Флороглюцин 236
 — определение лигнина 256
 — цветная реакция 237, 238, 253
 Флотационные агенты 281

Форма молекул 32, 35
 Формалин 251
 Формальдегид
 — выделение лигнина 14
 — отщепление от лигнина 87
 — отщепление от модельных соединений 215
 — реакция с лигнином 289
 5-Формилванилин 57
 Формильные группы 242
 Формула строения
 — — Класона 196
 — — Кросса и Бивена 196
 — — Кюршнера 197
 — — Рассова и Габриеля 200
 — — Фрейденберга 198
 — — Шамбова 200
 — — Шраута 196
 Фосфорная кислота
 — — выделение лигнина 10
 Фосфорно-молібденовая кислота 256
 Фосфорный эфир седогептулозы 206
 Фрейденберга лигнин (см. медноаммиачный лигнин)
 Фруктоза 246, 249
 Фталевая кислота 45
 Фтористоводородная кислота
 — — выделение лигнина 10
 Фтористоводородный лигнин
 — — растворимость 29
 Фтористый натрий 281
 Фуксин основной
 — — осаждение лигносульфоновых кислот 22
 Фуксинсернистая кислота 236
 Фумаровая кислота 45
 Фумигант 281
 Функциональные группы 166
 Фуран
 — цветная реакция 237
 Фурфурол 275
 — конденсация с лигнином 243

Хвойные породы 238, 247
 Хвойный лигнин 101, 170
 Хемосорбционный метод определения фенольных гидроксидов 176
 Химические методы определения молекулярного веса 32, 33
 Химические связи 225, 226, 241
 — — с гемицеллюлозами 228
 — — с ксиланом 228
 — — с пектиновыми веществами 232
 — — с полиуроновыми кислотами 231
 — — с целлюлозой 224, 226, 227, 228
 — — характер 227, 229
 Химические реакции 44
 Хинин
 — осаждение лигносульфоновых кислот 22

Хинолин
 — осаждение лигносульфоновых кислот 22
 Хинонметиды 158, 179
 Хинонмоноклоримид 177, 238
 Хиноны
 — образование при хлорировании 75
 Хлор 59, 69, 179, 232, 254
 — количественное определение лигнина 76, 254, 260
 — отщепление от хлорированного лигнина 76
 — присоединение к двойным связям 180
 — цветная реакция 70, 239
 Хлоралгидрат
 — выделение лигнина 14
 Хлорангидриды органических кислот 88
 Хлоранилин
 — цветная реакция 237
 6-Хлорванилин 74
 Хлорирование 70, 180
 — древесины 71
 — механизм реакции 74
 — модельных соединений 75
 Хлористый ацетил
 — ацетилирование лигнина 89
 Хлористый барий
 — — определение фенольных гидроксидов 176
 Хлористый водород 12, 70, 72, 89, 100, 248
 — — цветная реакция 238
 Хлористый кальций
 — — высаливание лигносульфонатов 21
 Хлористый натрий
 — — высаливание лигносульфонатов 21
 Хлористый цинк
 — — выделение лигнина 10
 — — количественное определение лигнина 250
 — — цветная реакция 239
 Хлорит натрия 232, 236
 Хлорлигнин 70, 72
 — из гидролизного лигнина 294
 — карбоксильные группы 182
 — окисление 74
 — омыление 76
 — растворимость 29
 Хлорлигнин 73
 Хлорная вода 59
 — — цветная реакция 239
 Хлорная известь 262
 Хлорноватистая кислота 73
 Хлорно-щелочной способ получения целлюлозы 70
 Хлорное железо 239

- Хлорное число 71, 254, 259
 — — Бергмана 261
 — — Зибера 260
 — — по Вентигу 264
 — — Рое 264
 — — Энсо 259
 Хлорный метод определения лигнина 255
 Хлорофилл 242
 Хлороформ 184, 251
 — выделение лигнина 14
 Хлорпроизводные фенолов
 — — действие на лигнин 96
 Хлоруксусная кислота
 — выделение лигнина 14
 Хлорцинкйод 226
 Холодильная промышленность
 — — применение лигнина 293
 Холоцеллюлоза 169, 232, 252
 — и количественное определение лигнина 252
 Хроматография 57, 201, 214
 Хромовая кислота
 — — окисление лигнина 184
 Хромон 196
 Хромоформные группы 39, 236
 Цветная реакция Мейле 238
 Цветная реакция с хлорцинкйодом 226
 Цветные реакции с неорганическими реактивами 238
 — — с органическими веществами 235
 Целлодекстрины 9
 Целлофановый мешочек 23
 Целлюлоза 195, 223, 224, 252
 — беленая 250
 — вискозная облагороженная 251
 — выделение азотной кислотой 60
 — жесткость 72, 259
 — извлечение медноаммиачным раствором 225
 — количественное определение лигнина 250, 251, 258
 — — по бромному числу 265
 — — по перманганатному числу 267
 — — по хлорному числу 259
 — — с азотной кислотой 271
 — — со смесью кислот 250
 — — стандартные методы 251
 — — ускоренные методы 258
 — кристаллическая решетка 228
 — легко белимая 269
 — натронная варка 109
 — небеленая 250
 — очень жесткая 269
 — по Кроссу и Бивену 70
 — по Кюршнеру 25
 — полужесткая 269
 — рентгенограмма 224
 Целлюлоза сбраживание 226
 — сульфатная варка 109
 — сульфитная варка 141
 — сухая перегонка 138
 — труднобелимая 269
 — хлопковая 224
 — хлорное число 256
 Целлюлозное производство 274
 Целлюлозные бактерии 226
 Цепная реакция окисления 61, 65
 Цепная реакция окисления Цианистый водород
 — — при окислении азотной кислотой 60
 Циклогексанол
 — выделение лигнина 12
 3-Циклогексил-1-пропанол 81
 Цимол 21
 Цинковая пыль
 — — сухая перегонка лигнина 85, 141
 Черный шлок 18
 — — выход щелочного лигнина 116
 — — определение лигнина 257
 — — осаждение щелочного лигнина 111, 286
 — — сжигание 285
 — — состав 124
 Четырехвалентная сера 142
 Число Каппа 269
 Шампиньон
 — оксидаза 211
 Шестивалентная сера 142
 Шикимовая кислота 205, 206, 207, 208
 Шавелевая кислота 45, 52, 57, 59, 127
 Щелочи 108
 — взаимодействие с кислыми группами лигнина 111
 — выделение лигнина 18, 231
 — действие на лигнин 108
 — деструкция лигнина 111
 — конденсация лигнина 111, 119
 — расщепление лигнина 119, 189
 — славление лигнина 125, 167
 — экстракция растительных материалов 243
 Щелочная варка
 — — появление карбоксильных групп 189
 Щелочное плавление 125, 167
 Щелочной лигнин 18, 19, 20, 285
 — — активный наполнитель резины 288
 — — ацелирование 89
 — — взаимодействие со спиртами 99
 — — взаимодействие с фенилгидразином 171, 186
 — — взаимодействие со щелочью 186
 — — гидрирование 83

- — — водородом при нормальной температуре 84, 187
- — — из гидролизного лигнина 124, 294
- — — и количественное определение лигнина 257
- — — ионообменный материал 289
- — — карбоксильные группы 99, 182
- — — кето-энольная таутомерия 84, 113, 180
- — — конденсация с альдегидами 289
- — — краситель для дерева 289
- — — медное число 54, 171
- — — метилирование 91, 94
- — — механизм расщепления щелочью 119, 189
- — — молекулярный вес 33, 34
- — — нитрование 67
- — — окисление кислородом 46
- — — окисленный 51, 188
- — — поведение в условиях щелочной варки 117
- — — получение ванилина 55
- — — получение фенолформальдегидных пластиков 289
- — — применение 285
- — — растворение в бисульфите 144
- — — растворимость 29
- — — реакция с формальдегидом 289
- — — сжигание 286
- — — содержание метоксильных групп 170
- — — содержание свободных гидроксидов 173
- — — сплавление со щелочью 128
- — — стабилизация эмульсий 289
- — — сухая перегонка 141
- — — титрование щелочью 111, 113
- — — ультрафиолетовый спектр поглощения 37
- — — фенилгидразон 186
- — — элементарный состав 110, 123
- Эбулиоскопический метод 33
- Эвгенол 37, 40, 140, 167
- Эвкалипт 243
- Эгонол 201
- Эквивалентный вес 33
- Эквимолекулярная смесь кониферолового и синапинового спиртов 221
- Экстрактивные вещества 241
- Экстракция 239, 241
- спиртом 242
- эфиром и другими растворителями 242
- Электродиализ 23
- Электролитический способ окисления
- Электрофорез 228
- Элементарная кристаллическая ячейка 36
- Элементарный состав 195
- — — и ароматическая природа 168
- — — щелочного лигнина 51, 110, 123
- Эмпирическая формула 195
- — — лигнина Бьеркмана 213
- Энергия водородных связей 42
- Энзиматическое окисление 212
- Энзимы 210, 211, 221, 226
- Энолизация карбонильных групп 95, 183
- Энольная форма 185
- гидрирование двойной связи 187
- Энольное число 113, 188
- Энольные гидроксилы 89, 93, 112, 184
- — — взаимодействие со щелочью 115
- — — метилирование 191
- — — реакция со спиртами 99
- Энолы
- — — взаимодействие тозилловых эфиров с гидразином 175
- Энолят 113
- Этан 139
- Этанол (см. этиловый спирт)
- Этаноламин
- — — выделение лигнина 12
- Этаноллиз 106, 183
- — — модельных соединений 215
- Этаноллигнин 12
- — — ацетилирование 89
- — — молекулярный вес 34
- — — растворимость 29
- — — ультрафиолетовый спектр поглощения 37
- Этерифицированная древесина 226
- Этилягваякол 85
- Этиленгликоль 13
- — — выделение лигнина 14
- Этиленовые двойные связи 179
- Этиленхлоргидрин
- — — выделение лигнина
- Этилиндол
- — — цветная реакция 237
- Этиловый спирт
- — — выделение лигнина 12, 15, 16
- — — действие на лигнин 98
- — — расщепление лигнина 100
- — — из сульфитного щелока 277
- Этиловый эфир
- — — как растворитель лигнина 31
- — — экстракция растительного материала 8, 242
- Этиловый эфир вератрового спирта
- — — — модель группы В 158
- 4-Этилциклогексано́л 82
- α-Этоксипропиовани́лон 101
- α-Этоксипропиовера́трон 101
- α-Этоксипропиоси́рингон 101
- Эфир сернистой кислоты 152
- Эфиры фенола
- — — выделение лигнина 13
- Янтарная кислота 45

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава 1. Методы выделения лигнина из растительных тканей	7
Подготовка растительных материалов	8
Выделение лигнина действием кислот	8
Выделение периодатного лигнина	11
Выделение лигнина органическими растворителями	11
Выделение лигнина биохимическими способами	16
Выделение гидротропного лигнина	17
Выделение лигнина действием щелочей	18
Выделение лигнина при помощи сульфита, бисульфита или же чистой сернистой кислоты	20
Выделение лигнина действием окисляющих агентов	23
Выделение лигнина действием азотной кислоты	24
Глава 2. Физические свойства лигнина	28
Глава 3. Химические реакции лигнина	44
Окисление лигнина	44
Действие азотной кислоты	59
Взаимодействие с галоидами	69
Гидрирование и восстановление лигнина	78
Действие на лигнин кислот и их ангидридов	85
Алкилирование лигнинов	90
Действие на лигнин фенолов	95
Действие на лигнин спиртов	97
Взаимодействие лигнина с меркаптанами	106
Действие на лигнин разбавленных щелочей	108
Сплавление лигнина со щелочами	125
Действие на лигнин сернистого натра	132
Сухая перегонка лигнина	138
Сульфирование лигнина	141
Глава 4. Функциональные группы лигнина	166
Ароматический характер лигнина	166
Метоксильные группы	169
Карбонильные группы	171
Гидроксильные группы	172
Двойные связи	179
Карбоксильные группы	182
Характер боковой цепочки лигнина	183
Кето-энольные группы	184
Глава 5. Строение лигнина	194
Глава 6. О связи лигнина с другими веществами древесины	223

	Стр.
Глава 7. Методы качественного и количественного определения лигнина	235
Качественные цветные реакции с органическими веществами	235
Цветные реакции с неорганическими веществами	238
Приготовление проб для количественного определения лигнина	239
Удаление веществ, которые могут сопутствовать лигнину, подходящими растворителями	241
Кислотные методы определения лигнина	244
Определение лигнина посредством выделения холоцеллюлозы	252
Другие косвенные способы определения лигнина	254
Определение лигнина в щелочах при получении целлюлозы	257
Ускоренные методы определения лигнина в технических целлюлозах	258
Глава 8. Применение технических лигнинов	274
Использование сульфитных щелоков	275
Использование сульфатного и щелочного лигнинов	285
Использование гидролизного лигнина	289
Предметный указатель	297

Автор *Виктор Михайлович Никитин*
 Редактор *А. В. Оболенская*
 Редактор издательства *А. В. Оболенская*
 Технический редактор *В. М. Вдовина*
 Корректоры *А. В. Королева, Е. Л. Фейгина*
 Переплет художника *А. М. Абрамовой*

Т-11760 Сдано в производство 30/VIII 1961 г. Подписано к печати 22/XI 1961 г.
 Бумага 60 × 90¹/₁₆. Печ. л. 19,75 Уч.-изд. л. 21,67.
 Тираж 1600 экз. Издат. № 99/56. Цена 1 р. 08 к., переплет 20 к. Зак. 892.
 Москва, Гослесбумиздат

Типография № 12 УПП Ленсовнархоза. Ленинград, Литейный пр., 55

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
97	8 снизу	дисульфирование	десульфирование
128	8 снизу, 7 и 8 графы	14,9 % растворимых в эфире	14,9% растворимых в эфире
134	4 сверху	$ \begin{array}{c} R-CH-CH+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} $	$ \begin{array}{c} R-CH-CH-+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} $
157	Под формулой	<i>B</i>	<i>B'</i>
162	24 снизу	Розенберг	Розенбергер
190	8 сверху	\rightleftharpoons	\rightleftharpoons
212	17 снизу	(<i>al</i>)-Пинорезинол	(<i>dl</i>)-Пинорезинол
259	14, 15 снизу	целлюлоз. Степень про- вара, которая часто называется жесткость	рохов, искусственного волокна, пластмасс, лаков и др). Жесткость
259	9 снизу	кость, определяет расход хлора или гипохлоритов в про- цессе	целей точность обуслав- ливает их широкое применение в производ-
295	15 сверху	№ 00, (1950)	№ 85, (1960)
316	12	щелочах	щелоках