

М. Н. ЛЕТОНМЯКИ, Н. Ф. КОМШИЛОВ, Н. Г. ДЖУРИНСКАЯ

СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА

В двух предыдущих сообщениях (8, 9) мы сделали попытку разобраться в том многообразии органических веществ, которые возникают в результате разрушения древесины сосны под воздействием варочного щелока на сульфатцеллюлозных предприятиях. Было показано, что при варке древесины на сульфатную целлюлозу в черных щелоках содержится 66,9—67,1% органических веществ, из которых 33,4—35,3% приходится на лигнин и лигниноподобные вещества и 33,7—31,6% на остальные продукты разрушения целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. О природе последних известно пока очень мало.

Сарнио и Густафсон (19), изучая разрушение углеводов в процессе сульфатной варки, нашли, что в черном щелоке вначале варки происходит накопление полисахаридов, а затем, вследствие возрастания процесса разрушения, содержание полисахаридов резко падает. В конце варки Сарнио и Густафсон не нашли ни полисахаридов, ни моносахаридов. Наши (8, 9) анализы (табл. 2) также показали, что в черных щелоках очень мало сахаров. Количество их не превышает 0,78—0,96% в пересчете на глюкозу и сухое вещество черного щелока. Столь же мало в черных щелоках и полисахаридов, количество которых колеблется от 0,28 до 0,92%.

Полисахариды, образовавшиеся в начале варки, Сарнио и Густафсон подвергли гидролизу, а гидролизат анализировали хроматографическим методом. Анализ показал, что в состав полисахаридов входят глюкан, маннан, галактан, ксилан и арабан.

Для того, чтобы иметь представление о том, в каком количестве эти вещества были в основе органической части черного щелока, нами была составлена табл. 1. В ней приведен баланс состава древесины, поступившей на варку целлюлозы, и состава веществ, полученных в результате варки. Составы даны: древесины сосны — по анализам Комарова (6, 7) сульфатной целлюлозы и ее выход — 42—48% — по справочнику бумажника (15), органической части сульфатного мыла — на основании наших анализов. Так, в одном из образцов сульфатного мыла Сегежского комбината содержалось 56,6% веществ таллового масла и 3% лигнина. Выход таллового масла принят 50 кг от одной тонны целлюлозы (17). Остальные цифры (отмечены звездочкой) получены как разность между общим содержанием веществ в древесине и содержанием их в целлюлозе. При этом получилось, что выход органической части мыла составил 2,5%, а органической части черного щелока 49,5—55,5% от веса древесины.

Табл. 1 показывает, что продукты черного щелока гемицеллюлозного происхождения в основном должны образовываться из полисахаридов гексозного типа. Это прежде всего продукты разрушения целлюлозы, а затем маннана и галактана. Количество этих продуктов вычисляется не менее, как в 16,1—17,7%, а если учесть, что уроновых кислот и метилпентозанов в древесине сосны должно быть не менее 3,5%, то продуктов гексозного происхождения должно быть не менее 19,6—21,2% от веса древесины, или $\frac{3}{4}$ от веществ, остающихся в черном щелоке после удаления из него лигнина. Количество продуктов пентозного происхождения вычисляется не более 3,8—4,2% от веса древесины.

Таблица 1

Баланс составных частей древесины при сульфатной варке

Статьи баланса	Целлюлоза (%)	Лигнин (%)	Пентозаны: ксилан 4,69, арабан 1,83, метилпентозаны 0,73, уроновые кислоты 2,80 (%)	Гексозаны: маннан 6,8, галактан 1,5 (%)	Растворимые в горячей воде: пектины 0,5, дубильные вещества, сахара (%)	Растворимые в эфире: смолы, жиры и воск (%)	Зольные вещества (%)	Выход продуктов (%)
Получена техническая сульфатная целлюлоза жесткая	40,0	3,7	2,8	1,1	—	0,1	0,3	48,0
белая	37,7	0,7	2,4	0,8	—	—	—	42,0
Получено сульфатное мыло	—	0,1	—	—	—	2,4	—	2,5
Может быть получен сульфатный лигнин	0,1	22,7*	—	—	—	0,9	—	23,7
	1,1	25,7*	—	—	—	—	—	27,7
Остается в черном щелоке после удаления лигнина	8,9*	—	7,3*	7,2*	2,3	—	0,1	25,8*
	10,2*	—	7,7*	7,5*	—	—	—	27,8*
Поступает на сульфатную варку сосновая древесина	49,0	26,5	10,1	8,3	2,3	3,4	0,4	100,0

Если произвести сопоставление выходов продуктов сульфатной варки сосновой древесины, рассчитанных (табл. 1) и найденных опытным путем (2) (табл. 2), то становится очевидным, что разница между вычисленной и опытной величинами не превышает 1,5%. Так, например, веществ, главным образом, углеводного происхождения получено 24,87—26,21%, а вычислено 25,8—27,8%. Веществ лигнинового типа получено 24,63—29,29%, а вычислено соответственно 23,7—27,7%.

При сопоставлении опытных величин с вычисленными обращает внимание тот факт, что лигнина определяется больше, чем вычисляется. Создается впечатление, что некоторое количество веществ углеводного происхождения переходит в лигниновую фракцию. Причем для питкьярантских образцов это количество больше, чем для сегежских,

Таблица 2

Состав органической части черного щелока

Наименование соединений органической части черного щелока	Сегежский комбинат		Питкярантский завод	
	% от веществ черного щелока	% от древесины сосны	% от веществ черного щелока	% от древесины сосны
I. Лигнин	33,41	24,63	35,30	29,29
в том числе растворимый в метаноле.	25,21	18,58	22,84	18,95
нерастворимый в метаноле	8,20	6,05	12,46	10,34
II. Прочие вещества черного щелока	33,74	24,87	31,58	26,21
в том числе:				
целлюлоза	0,19	0,14	1,33	1,10
полисахариды	0,88	0,65	0,29	0,24
сахара	0,87	0,64	0,88	0,73
смолистые вещества	4,42	3,26	3,19	2,64
продукты, растворимые в серном эфире, сопутствующие смолистым веществам	0,84	0,62	1,25	1,04
муравьиная кислота	2,35	1,73	4,37	3,63
уксусная кислота	1,30	0,96	0,36	0,30
прочие продукты разрушения гемицеллюлоз и лигнина	22,89	16,87	19,91	16,53
Итого выход	67,15	49,5	66,88	55,5

и увеличивается, в основном, за счет лигнина, нерастворимого в метаноле. Об этом же свидетельствуют и данные, полученные другими исследователями.

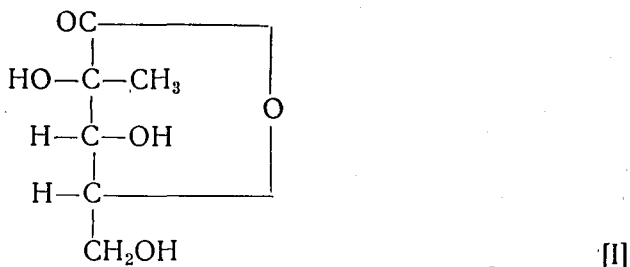
Прей, Валдьман и Штигельбруннер (18) изучали влияние гемицеллюлоз на выход щелочного лигнина и нашли, что выход спирторастворимой части лигнина не зависит от содержания гемицеллюлоз. Выход же нерастворимого в спирте лигнина уменьшается с понижением содержания гемицеллюлоз в древесине. Хроматограмма гидролизата не растворимой в спирте фракции лигнина показывает присутствие больших количеств ксилана и глюкана.

Эти лигниноподобные вещества, возможно, возникают в результате взаимодействия лигнина с продуктами углеводного характера по типу фенол-формальдегидных реакций, через углерод — углеродную связь с выделением воды.

Для того, чтобы составить представление о том, какие изменения претерпевают полисахариды под воздействием щелочи варочного щелока, можно произвести сопоставление данных ряда исследований (12), имевших целью изучение воздействия едких щелочей на чистые препараты моносахаридов.

При воздействии едкой извести на глюкозу происходит перегруппировка ее атомов с исчезновением альдегидной группы, с образованием кислотного радикала и дальнейшей потерей молекулы воды.

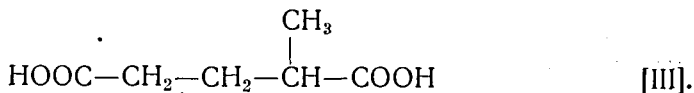
Соединение выделено в лактонной форме и названо «сахарином». Элементарный состав лактона отвечает формуле $[(\text{CH}_2\text{O})_6 - \text{H}_2\text{O}]$. Развернутая формула имеет следующий вид:



Разветвленное строение лактона и сахариновой кислоты доказывалось путем восстановления иодистым водородом в присутствии фосфора до 2 — метилпентановой кислоты:



а также путем окисления сахариновой кислоты до двухосновной кислоты, которая затем восстанавливалась иодистым водородом в присутствии фосфора до 2 — метилглutarовой кислоты:



При воздействии щелочей на другие сахара были получены сахариновые кислоты несколько иного строения с прямой и разветвленной цепью (12).

Переходя к обсуждению результатов наших анализов, можно отметить, что количество продуктов разрушения гемицеллюлоз и лигнина для черного щелока Сегежского комбината и Питкярантского завода оказалось одинаковым и равным 16,9 — 16,5% от веса сосновой древесины. По аналитическим данным эта смесь также оказалась близкой по составу. Различия в технологии почти не сказались на составе этой смеси, хотя первое предприятие выпускает жесткую целлюлозу, а второе — белимую и конденсаторную.

Анализ черного щелока показал, что количество продуктов, сохранивших структуру уроновых кислот, уменьшилось почти в два раза и составило 1,42—1,82% от веса древесины. Значительно уменьшилось количество продуктов, сохранивших структуру, присущую пентозанам. За вычетом уроновых кислот и при пересчете на пентозаны продуктов, способных давать фурфурол, находилось 0,90—1,83% от веса древесины.

На основании цифрового материала, приводимого в табл. 3, можно прийти к заключению, что часть черного щелока углеводного происхождения в основном состоит из продуктов распада полисахаридов со средним эквивалентным весом, равным 158,2. Близкий к этому эквивалентный вес имеет лактон сахариновой кислоты (162,14). Кроме того, имеются вещества более глубокого разрушения с ацето-группами на

концах молекул ($\text{CH}_3\text{—CO—}$), которые не превышают $\frac{1}{5}$ всего количества этих веществ. Последний вывод сделан на основании сопоставления количества ацето-групп и двойных связей, которые возникают для энольной формы.

Для сегежского образца было произведено разделение продуктов разрушения гемицеллюлоз и лигнина на фракции. Методика разделения показана в прилагаемой схеме. Анализ фракций приведен в табл. 4.

4. Те фракции, которые мы получили, не могут быть признаны за индивидуальные вещества. Фракция, названная нами лигниноподобной, вероятно, содержала комплекс, состоящий из лигниновых остатков. Лигниновые остатки дают высокий процент метоксильных групп, а наличие ацето-групп может служить указанием как на содержание лигниновых остатков, так и продуктов разрушения углеводов.

Наиболее индивидуализированной можно считать основную фракцию, составляющую 37,3% от продуктов разрушения гемицеллюлоз и лигнина или 6,3% от веса абсолютно сухой древесины.

Для основной фракции, имеющей углеводное происхождение, дан наиболее полный анализ:

	Найдено:		Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_8$:
% С	42,89;	42,64	42,51
% Н	7,13;	7,42	7,14
% ОН по Верлею—без учета третичных спиртовых групп (5)	13,10;	13,71	13,38
Молекулярный вес по Расту	254,7;	250,9	254,23
Эквивалент по ацетатному методу (16)	253,6;	273,6	254,23—раскрытие одной лактонной группы
Эквивалент при горячем титровании	158,46;	158,25;	169,49—раскрытие всех лактонных и сложно-эфирных групп
% $\text{CH}_3\text{O—}$	2,22;	2,26;	—
% $\text{CH}_3\text{—CO—}$	3,33;	2,88	—

На основании аналитических данных можно сделать предположение о том, что фракция углеводного происхождения является смесью, состоящей, в основном, из двух веществ: лактона I состава $[(\text{CH}_2\text{O})_6\text{—H}_2\text{O}]$, строение которого для глюкозного остатка показано выше, и сложного эфира IV состава $[(\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{—H}_2\text{O}]$, строение которого можно представить различно. Мы его представляем так, как это показано в формуле:

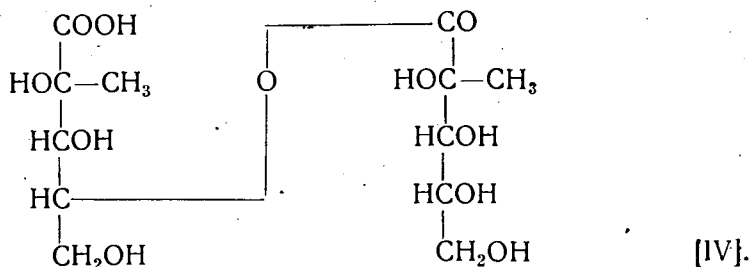


Схема анализа

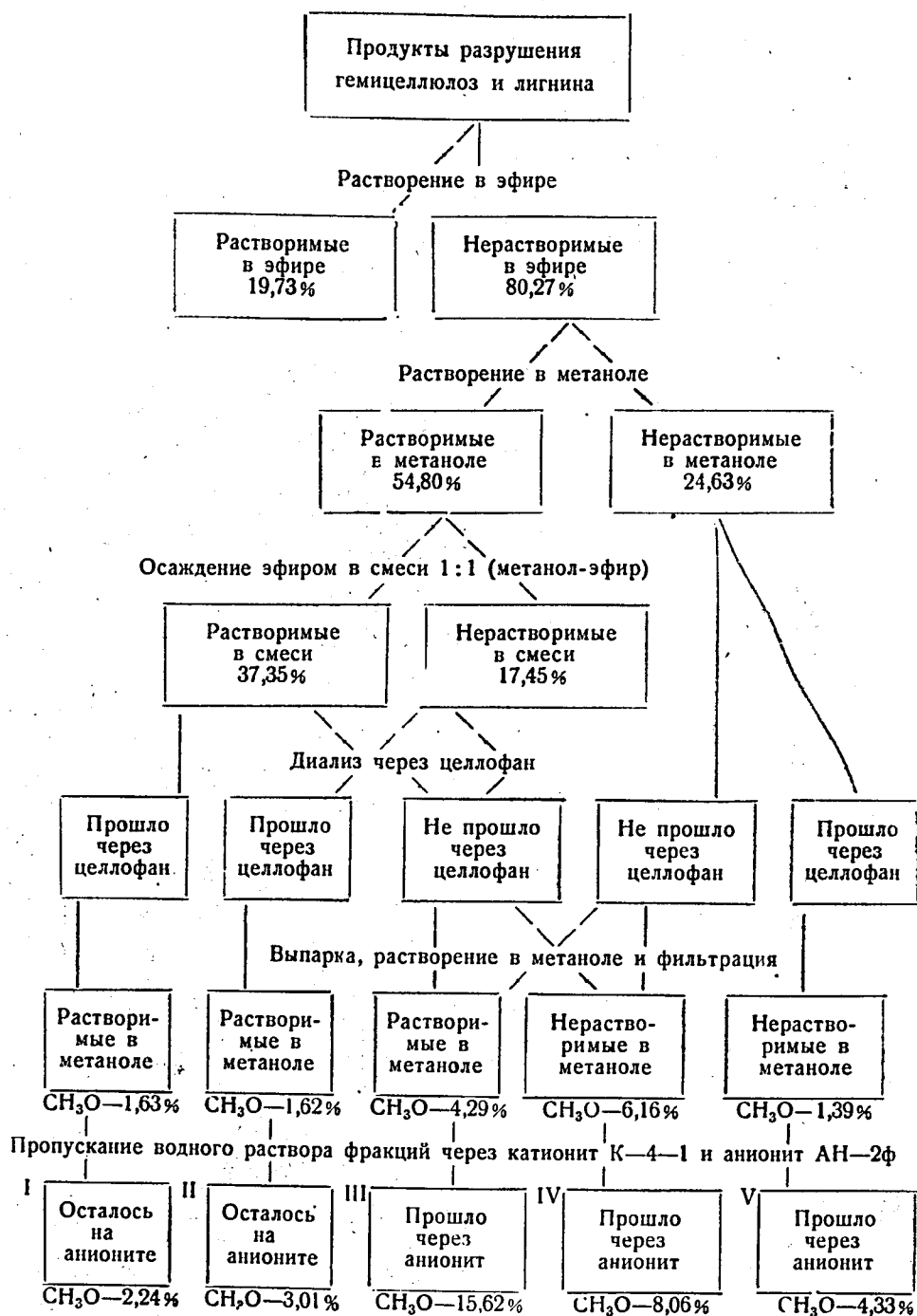


Таблица 3

Анализ органической части черного щелока,
освобожденной от лигнина

Аналитические показатели	Сегежский комбинат		Питкярантский завод	
	Уд. вес 1,270 (1955 г.)	Уд. вес 1,285 (1955 г.)	Уд. вес 1,086 (1956 г.)	Уд. вес 1,097 (1956 г.)
Элементарный анализ %C	44,46	44,27	44,85	45,08
%Н	6,72	7,12	6,81	6,52
%N	0,35	0,44	0,37	0,53
Эквивалент—горячее титр. . . .	158,35	178,53	147,90	148,13
Количество двойных связей отно- сительно эквивалента	0,28	0,25	0,24	0,27
Ацето-группы %—CO—CH ₃ . .	5,11	5,17	4,23	5,54
Метоксильных гр. %—O—CH ₃	3,55	2,32	1,67	1,75

Таблица 4

Анализ фракций органической части черного щелока,
освобожденной от лигнина

Аналитические показатели	I фракция основная	II фракция основная	III фракция	IV фракция лигнино- подобных	V фракция
Элементарный анализ % C	42,76	44,66	49,24	52,90	50,57
% Н	7,27	8,43	8,25	6,61	7,02
Ацето-групп %	3,10	5,92	8,31	13,52	8,77
Метоксильных групп %	2,24	3,01	15,62	8,06	4,33

Примечание. Данные табл. 2, 3, 4 являются средними двух определений.

Этот сложный эфир, возможно, вторичного происхождения и возник при упаривании слабо кислых растворов.

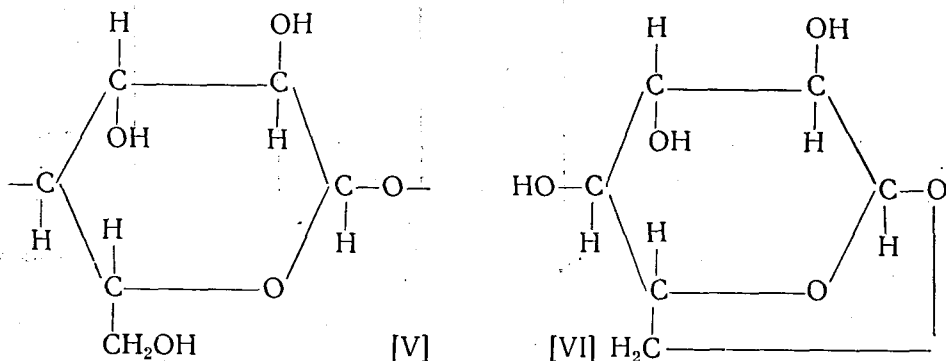
Так как в процессе образования «сахаринов» в качестве промежуточных продуктов, не возникают сахара, то механизм этой реакции нельзя объяснить как процесс гидролитического распада по схеме: целлюлоза → глюкоза → «сахарин».

Для объяснения механизма образования «сахаринов» заслуживают внимания работы, проводимые группой сотрудников Института органической химии АН СССР (4, 1, 2, 13, 14, 3). Вопрос касается получения из целлюлозы левоглюкозана.

Иванов, Голова и Пахомов (4) считают, что схема распада: целлюлоза → глюкоза → левоглюкозан несостоятельна хотя бы потому, что легко гидролизующиеся целлюлозы (типа гидратцеллюлозы) дают низкий выход левоглюкозана. Кроме того, при термическом разложении

целлюлозы в присутствии воды выход левоглюкозана не увеличивается, а в присутствии глюкозы даже уменьшается. Было показано, что наибольший выход левоглюкозана (до 60%) получается при термическом распаде целлюлозы в вакууме. При этом использовалась целлюлоза уплотненной структуры (хлопковая).

Пахомов (13) высказывает предположение о радикальном механизме образования левоглюкозана по следующей схеме: целлюлоза → свободный бирадикал → левоглюкозан. Эти бирадикалы [V] могут быть получены при разрыве 1—4 глюкозидной связи. Бирадикал [V] в отличие от монорадикала не должен вызывать цепную реакцию, так как происходит взаимное насыщение свободных валентностей и возникает левоглюкозан [VI].



По имеющимся материалам нельзя утверждать, что схема: целлюлоза → свободный бирадикал → «сахарин» обоснована опытным материалом, но имеет определенные преимущества перед гидролитической схемой, упоминаемой в литературе.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что органическая часть черного щелока составляет приблизительно 50% от веса древесины. Примерно половину органической части черного щелока составляют лигнин и лигниноподобные вещества.

2. Дан анализ освобожденной от лигнина органической части черного щелока, составляющей 16,5—16,9% от веса древесины. Эта часть черного щелока углеводного происхождения содержит, главным образом, продукты разрушения гексозанов. Ее эквивалентный вес равен 158,2.

3. Произведена фракционировка части черного щелока углеводного происхождения. Наиболее индивидуализированной можно считать основную фракцию, составляющую 6,3% от веса древесины. Молекулярный вес веществ этой фракции равен 252,8. На основании аналитических данных можно сделать вывод о том, что она является в основном смесью двух веществ: лактона [I], состава $[(\text{CH}_2\text{O})_6 - \text{H}_2\text{O}]$ и сложного эфира [IV], состава $[(\text{CH}_2\text{O})_{12} - \text{H}_2\text{O}]$.

4. Считаем, что образование под воздействием варочной щелочи низкомолекулярных веществ из полисахаридов идет по схеме: целлюлоза → свободный бирадикал → «сахарин».

ЛИТЕРАТУРА

1. Голова О. П., Пахомов А. М., Андриевская Е. А., Мерлис А. М. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 1957, стр. 389.
2. Голова О. П., Пахомов А. М., Андриевская Е. А. ДАН СССР, 112, № 3, 1957, стр. 430.
3. Голова О. П., Пахомов А. М., Андриевская Е. А. Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 1957, стр. 1499.
4. Иванов В. И., Голова О. П., Пахомов А. М. Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1956, стр. 1267.
5. Киселев В. С. Руководство к практическим занятиям по технологии планкообразующих веществ. Госхимиздат, М.—Л., 1948, стр. 58.
6. Комаров Ф. П., Яковлев А. Бум. пром. № 3, 1932, стр. 13.
7. Комаров Ф. П. Руководство к лабораторным работам по химии древесины и целлюлозы. 1934, стр. 89.
8. Комшилов Н. Ф., Летонмяки М. Н. Бум. пром. № 3, 1955, стр. 5.
9. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Изв. Карельского и Кольского филиалов АН СССР, № 2, 1958, стр. 158.
10. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы. Гослесбумиздат, М.—Л., 1951, стр. 73, 209, 350.
11. Никитин Н. И. Химия древесины. Гослестехиздат, Л., 1935, стр. 82.
12. Никитин Н. И. Химия древесины. Изд. АН СССР, 1951, стр. 184, 350, 541.
13. Пахомов А. М. Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 1957, стр. 1497.
14. Пахомов А. М., Голова О. П., Николаева И. И. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 1957, стр. 521.
15. Справочник бумажника (технолога). Гослесбумиздат, М.—Л., т. I, 1955, стр. 411, 431.
16. Сысков К. И., Кухаренко Г. А. Заводская лаборатория. № 1, 1947, стр. 13.
17. Худовеков В. Д. Сульфатное мыло и талловое масло (получение и переработка). Гослесбумиздат, М.—Л., 1952, стр. 14.
18. Prey V., Waldmann E., Stiglbrenner F. Monatsh Chem, 84, № 4, 1953. S. 824.
19. Sarnio J., Gustafsson Ch. Papperi ja puu, 35, № 3, 1953. S. 65, 78.