

ОКСИКИСЛОТЫ ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ

Л. Г. ПИЛЮГИНА, Н. Ф. КОМШИЛОВ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Рациональное использование сульфатного черного щелока с целью получения товарной продукции — важная проблема сульфатно-целлюлозной промышленности.

В настоящее время ставится вопрос о выделении и использовании только одного лигнина, составляющего треть черных щелоков. О возможности использования остальных органических продуктов черного щелока известно мало, что объясняется недостаточной изученностью их.

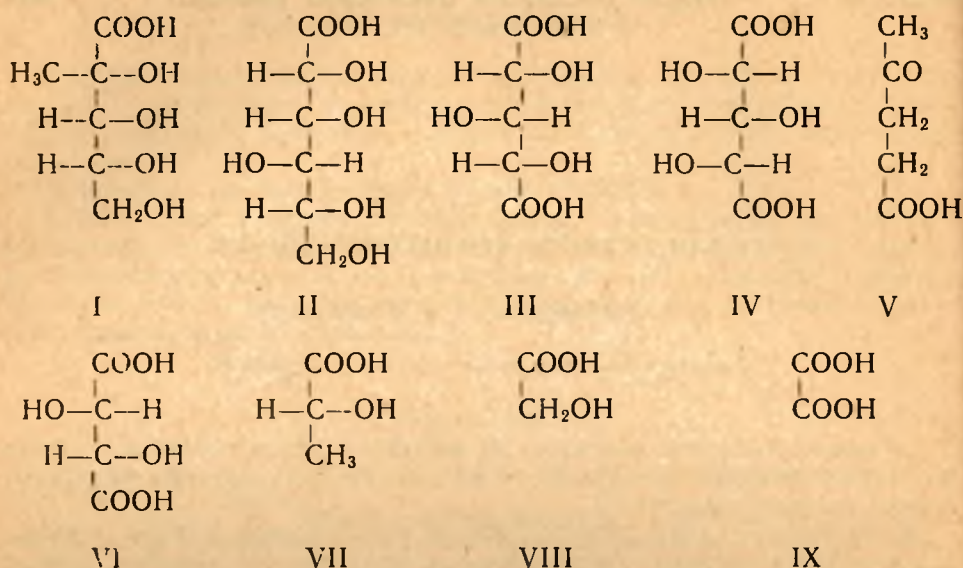
В работах ряда исследователей [7, 9, 14] и наших работах [4, 5] было показано, что продукты распада гемицеллюлоз и лигнина составляют 16,5—16,9% от веса исходной сосновой древесины и имеют в основном средний эквивалентный вес 158,2; около пятой части приходится на продукты разрушения с ацетогруппами $\text{CH}_3\text{—CO—}$ на концах молекул.

Чтобы составить представление о том, какие изменения претерпевают полисахариды в условиях щелочной варки, мы произвели сопоставление результатов исследований по изучению воздействия щелочей на чистые препараты моносахаридов. Было определено [1, 6], что глюкоза, фруктоза и другие альдо- и кетогексозы при обработке щелочью довольно легко окисляются, давая молочную кислоту с большим выходом и другие оксикислоты. Кроме гексоз, молочную кислоту дают и пентозы; при этом считают, что промежуточным продуктом является метилглиоксаль $\text{CH}_3\text{—CO—CHO}$, который в щелочной среде, присоединяя воду, переходит в молочную кислоту.

Помимо этого, при реакции сахаров со щелочами образуются еще соединения типа «сахаринов», имеющих лактонный характер. Так, при воздействии едкой извести на глюкозу происходит перегруппировка ее атомов с исчезновением альдегидной группы, образованием кислотного радикала и с дальнейшей потерей воды. Элементарный состав этого соединения отвечает формуле $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_n - \text{H}_2\text{O}]$.

При действии щелочей на лактозу и галактозу удалось выделить из продуктов воздействия *m*- и *n*-сахариновые кислоты.

По нашим представлениям, в составе продуктов разрушения гемицеллюлоз черного щелока возможно присутствие таких кислот, как сахариновые (I, II), триоксиглутаровые (III, IV), леулиновая (V), l-винная (VI), молочная (VII), гликолевая (VIII) и щавелевая (IX), т. е. эта часть черного щелока представляет собой сложную смесь продуктов распада сахаров в виде оксикислот с 2—6 атомами углерода и их производных.



Нами была предпринята попытка разобраться в этой сложной смеси методом бумажной хроматографии. Кроме того, для изучения природы оксикислот, образующихся при варке, использовался метод воздействия щелочных растворов на чистые сахара с последующей хроматографией этих растворов.

Была проведена обработка глюкозы, арабинозы и галактозы 4-процентным раствором едкого натра в условиях, близких к режимам производственных варок (табл. 2). Для исследований были взяты черные щелока, полученные в результате варки крафт-целлюлозы и целлюлозы высокого выхода на Сегежском целлюлозно-бумажном комбинате.

Из черных щелоков путем осаждения неразрушенного лигнина 30-процентной серной кислотой выделялась фракция, содержащая продукты разрушения гемицеллюлоз и лигнина; полученный фильтрат очищался от минеральной части на катионообменных колонках. Нейтральные вещества, затруднявшие хроматографирование, удалось отделить фильтрацией раствора через анионит.

Растворы, полученные от щелочных обработок моносахаридов, подготавливались к анализу так же, как фракция черного щелока, содержащая продукты разрушения гемицеллюлоз, и анализировались методом восходящей хроматографии. Идентификация веществ, разделенных в результате хроматографирования, производилась путем сравнения R_f чистых оксикислот-метчиков.

Так как величина R_f может изменяться в зависимости от природы растворителя, метода хроматографирования, кратности и продолжительности разгонки, температуры и герметичности камеры, то для каждого исследуемого раствора и растворов чистых веществ-метчиков проводилось по 7—8 анализов в идентичных условиях. Полученные значения R_f для исследуемых растворов и метчиков помещены в табл. 1.

Таблица I

Данные хроматографического анализа оксикислот черного щелока и продуктов разрушения сахаров

№№ п/п	Исследуемые растворы после варки с 4-процент- ным раствором щелочи			Черный ще- лок (варка крафт-целлю- лозы)	Черный ще- лок (варка целлюлозы высокого вы- хода)	Смесь мет- чиков	Наименование метчиков-кислот
	глюкозы	араби- нозы	галак- тозы				
Rf ₁	0,92	0,94	0,94	0,93	0,94	0,95 0,92	пировиноградная левулиновая
Rf ₂	0,84	0,85	0,85	0,83	0,84	0,85	молочная
Rf ₃	0,70	0,74	0,77	0,74	0,74	0,75	гликолевая
Rf ₄	0,61	0,64	0,66	0,63	0,60	0,62	лимонная щавелевая
Rf ₅	0,52	0,55	0,56	0,52	—	—	—
Rf ₆	0,44	0,45	0,46	0,40	—	0,46	винная аработриоксиглутаровая

В графе 1 табл. I объединены данные трех варок глюкозы, показавших при хроматографировании сходящиеся результаты. Сравнивая R_f варок между собой, можно видеть, что при реакции этих сахаров со щелочью получено по шесть веществ кислотного характера.

Вещество, дающее верхнее пятно с R_{f1} = 0,92—0,94, проявлялось в варке глюкозы слабо и не во всех опытах. В варке арабинозы оно имело довольно четкое проявление, но слабее, чем два последующих вещества, что свидетельствует о его небольшом, по сравнению с другими веществами, содержании в исследуемых растворах. В хроматограммах варки галактозы пятно с R_{f1} = 0,93 имело довольно четкое проявление.

Следующие два пятна с R_{f2} = 0,83—0,85 и R_{f3} = 0,70—0,77 проявлялись во всех исследуемых растворах очень четко. Сравнение растворов из черных щелоков, полученных при варке целлюлозы высокого выхода и крафт-целлюлозы, показало, что при более глубокой варке кислот образуется больше. В первом щелоке было проявлено четыре вещества, а во втором шесть. Ярко и четко проявлялись для обоих щелоков вещества с R_{f1} = 0,93—0,94; R_{f2} = 0,83—0,84 и R_{f3} = 0,74. Пятна, расположенные ниже, проявлялись слабее, как и в случае варок сахаров.

Для идентификации этих веществ хроматографировались растворы следующих чистых кислот: пировиноградной, левулиновой, гликолевой, яблочной, l-винной, dl-винной, щавелевой, янтарной, лимонной. Кроме этих, были получены в лабораторных условиях две кислоты: ксилотриоксиглутаровая из ксилотриозы и аработриоксиглутаровая из арабинозы [10, 11, 12]. На хроматограммы метчики наносились как в виде растворов индивидуальных веществ, так и в смеси из 2—3 и более компонентов.

В результате этих разгонок выяснилось, что веществу в исследуемых растворах с R_{f1} = 0,92—0,94 соответствуют две кислоты: пиро-

виноградная с $R_f = 0,95$ и леулиновая с $R_f = 0,92$. Однако пировиноградная кислота разрушается при температуре выше 165° , поэтому ее присутствие в черных щелоках маловероятно. Остается предполагать присутствие леулиновой кислоты.

Веществу с $R_{f_2} = 0,83-0,85$, которое четко проявилось во всех исследуемых растворах, соответствовала в наших опытах молочная кислота с $R_f = 0,85$.

Следующее пятно с $R_{f_3} = 0,70-0,77$, несмотря на некоторые отклонения, может быть идентифицировано как гликолевая кислота, имеющая $R_f = 0,75$, так как в параллельных опытах с исследуемыми растворами она давала сходящиеся результаты.

Вещества с $R_{f_4} = 0,60-0,66$ и $R_{f_5} = 0,52-0,56$ идентифицировать не удалось. Из метчиков, имеющих R_f близкие к R_f данных веществ, можно отметить щавелевую и лимонную кислоты. Однако первая давала в параллельных опытах значительные колебания R_f , и получить стабильные результаты не удалось, а присутствие второй кислоты в исследуемых растворах представляется весьма маловероятным.

Веществу с $R_{f_6} = 0,44-0,46$ соответствовали две кислоты: l-винная и арабтриоксиглутаровая, имеющие одинаковые R_f , равные 0,46. Проверялись R_f для dl-винной и ксилотриоксиглутаровой кислот. Первая дала два пятна с $R_f = 0,47$ и 0,39; вторая 0,38, что исключает наличие этих двух кислот в растворе. Присутствие l-винной и арабтриоксиглутаровой кислот одинаково вероятно, так как при окислении моносахаров и уроновых кислот в щелочной среде кислородом происходит отщепление первого углеродного атома с образованием монокарбонной и муравьиной кислот. При окислении ксилозы получается d-треоновая кислота, при окислении глюкозы — l-арабонная, которые при последующем окислении дают соответственно l-винную и арабтриоксиглутаровую кислоты [10]. Таким образом, хроматографический анализ показал, что в сульфатных черных щелоках содержится молочная, гликолевая и леулиновая кислоты. Наличие же щавелевой, винной и триоксиглутаровой нуждается в дополнительном подтверждении каким-либо другим методом анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка черного щелока к хроматографическому анализу органических кислот

Поскольку выделение органических кислот из черного щелока довольно затруднительно, вначале была сделана попытка хроматографирования их в смеси с другими веществами. Черный щелок обрабатывался так же, как и для хроматографирования сахаров [3], т. е. подкислением серной кислотой удалялся лигнин, а избыток серной кислоты нейтрализовался углекислым кальцием. В полученном растворе, наряду с другими веществами, содержались натриевые соли органических кислот. Чтобы иметь их в свободном состоянии, раствор обрабатывали концентрированной уксусной кислотой до кислой реакции (I вариант).

Однако присутствие солей и нейтральных веществ в растворе затрудняло и нанесение раствора на хроматограмму, вызывая образова-

ние паточкообразной пленки и разделение кислот при хроматографировании.

Для устранения этих затруднений была предпринята очистка раствора от солей на катионообменных колонках со смолой КУ-1 и от нейтральных веществ на анионообменных колонках со смолой АН-1. Раствор в начале фильтровался через четыре катионообменных колонки и проверялся после каждой на чистоту отделения катионов, а затем фильтровался через анионообменную колонку.

Часть кислот раствора сразу же переходила в фильтрат, часть задерживалась в колонке до полного насыщения и только после этого переходила в фильтрат. Нейтральные вещества задерживались в верхнем слое анионообменной смолы. После пропускания раствора колонка промывалась водой до нейтральной реакции.

Все порции кислотных растворов объединялись, нейтрализовались углекислым барием до нейтральной реакции и упаривались на водяной бане.

Упаренный раствор обрабатывался серной кислотой до тех пор, пока не прекращалось выделение пузырьков углекислого газа. Осадок сульфата бария отфильтровывался.

Раствор кислот хроматографировался. В этом последнем случае (II вариант) разделение и проявление кислот было наиболее четким.

Обработка сахаров раствором щелочи и подготовка полученных растворов к хроматографии

Обработка сахаров раствором щелочи проводилась в условиях, близких к режиму варки целлюлозы.

Навески сахаров помещались в пробирки из тугоплавкого стекла, заливались 4-процентным раствором щелочи в отношении 1 : 5 и запаивались. Нагревание раствора в пробирках до 170° производилось в трубчатой печи. Для подбора наиболее мягкого режима разрушения сахаров в щелочной среде сделаны три варки глюкозы. В первых двух случаях получены смолистые осадки органических веществ, в третьем, когда продолжительность варки при 170° не превышала одного часа, осадка не было.

Для выяснения сходства и различия кислот, возникающих при разрушении сахаров, кроме щелочной варки глюкозы, были проведены щелочные варки арабинозы и галактозы (табл. 2).

Таблица 2

Режим щелочной варки сахаров

Наименование сахара	Количество вещества, взятого для варки, г	Время подъема температуры до 170°	Время варки при 170°	Содержание непрореагировавших сахаров, %
Глюкоза	6	4 ч	3 ч	16,7
—«—	6	1 ч	1,5 ч	17,0
—«—	5	1 ч	1 ч 10 мин	18,5
Арабиноза	2	15 мин	1 ч	18,4
Галактоза	2	20 мин	1 ч	16,0

Растворы, полученные после щелочных обработок, профильтровывались и очищались на катионообменных колонках так же, как очищался и черный щелок по II варианту. Растворы кислот и остатков сахаров хроматографировались.

Подготовка растворителей

Для разделения смеси кислот, содержащихся в черном щелоке, были испытаны следующие растворители:

1) смесь *изо*-бутилового спирта — воды — 90-процентной муравьиной кислоты в соотношении 70 : 15 : 15 [2].

Компоненты смешивались в делительной воронке, смесь отстаивалась в течение нескольких часов. Для работы использовался верхний слой;

2) смесь нормального бутилового спирта — воды — 90-процентной муравьиной кислоты в соотношении 18 : 9 : 2 [13]. Компоненты также смешивались в делительной воронке. После отстаивания использовался верхний слой;

3) смесь серного эфира — воды — 90-процентной муравьиной кислоты в соотношении 18 : 9 : 5 [8];

4) смесь *изо*-бутилового спирта, насыщенного водой, с 2 мл концентрированного водного раствора аммиака в атмосфере аммиака [2].

Наиболее четкое разделение смесей кислот черного щелока получено при использовании второго растворителя.

Подготовка проявителей

В качестве индикатора для проявления всех хроматограмм употреблялся бромфенол синий. Для хроматограмм, полученных при помощи первых трех растворителей, он готовился 0,04-процентной концентрации и доводился до pH-5 добавлением раствора едкого натра. Раствор индикатора при этом имел зеленовато-фиолетовый цвет.

Для проявления хроматограмм, полученных с четвертым растворителем, раствор бромфенола синего готовился 0,05-процентной концентрации с добавлением 100 мг лимонной кислоты на 100 мл раствора.

Подготовка метчиков-кислот

В качестве метчиков для идентификации кислот, содержащихся в черных щелоках, были использованы растворы следующих кислот: гликолевой, молочной, яблочной, леулиновой, аскорбиновой, щавелевой, янтарной, лимонной, винной, пировиноградной. Эти кислоты наносились на хроматограммы в виде одномолярных растворов [13] как отдельно, так и в смеси 2—6 кислот.

Полный набор метчиков использовался только для первых хроматограмм; впоследствии выяснилось, что все кислоты, кроме молочной, гликолевой, леулиновой, пировиноградной, винной и триоксиглутаровой, имеют R_f , сильно отличающиеся от R_f кислот черного щелока.

Подготовка хроматографической камеры

В качестве камеры использовался стеклянный цилиндр диаметром 24 см и высотой 40 см с шлифованной крышкой. Как и при хроматографии сахаров [3], цилиндрический сосуд помещался в водяной термостат с автоматическим регулятором температуры и мешалкой. Камера готовилась так же, как и для сахаров [3].

Подготовка хроматограмм

Для хроматографии кислот была взята бумага «медленная» Ленинградской фабрики им. Володарского. Подготовка полос бумаги и нанесение вещества производилось так же, как и для сахаров [3].

Наилучшие результаты дала трехкратная разгонка, проделанная в следующей последовательности: первая — до половины возможного пути прохождения растворителя в течение 4—6 ч, вторая — до двух третей всего пути в течение 7—8 ч и последняя, заключительная — почти до верхнего обреза полосы.

После каждого раза хроматограмма высушивалась на воздухе. Перед последним высушиванием на ней карандашом отмечался фронт растворителя, после чего высушивание производилось до полного исчезновения запаха растворителя.

Высушенные хроматограммы разрезались на отдельные полосы и проявлялись раствором бромфенола синего, а затем вновь высушивались на воздухе.

Кислоты проявлялись в виде желтых пятен на голубом фоне при разделении кислот в первых трех растворителях и в виде ярко-синих пятен при разделении натриевых солей в смеси *n*-бутилового спирта с аммиаком. Пятно обводилось карандашом, и затем подсчитывались R_f веществ.

ВЫВОДЫ

1. Методом распределительной хроматографии на бумаге исследовался качественный состав оксикислот черных щелоков сульфатно-целлюлозного производства и продуктов разрушения сахаров под воздействием щелочных растворов.

2. В черных щелоках найдены молочная, гликолевая и левулиновая кислоты. Присутствие же щавелевой, винной и триоксиглutarовой кислот нуждается в дополнительном подтверждении другими методами анализа.

3. Наличие перечисленных выше кислот в черных щелоках сульфатно-целлюлозного производства указывает на необходимость дальнейших исследований по комплексному использованию черных щелоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Демьянов Н. Я., Феофилактов В. В. Химия растительных веществ. М., Госхимиздат, 1933, стр. 15.
2. Климов А. Н. Распределительная хроматография органических кислот. В сб.: «Хроматография». Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1956, стр. 126.

3. Комшилов Н. Ф., Пилюгина Л. Г. Сахара черных шелоков. В данном сборнике.
4. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Состав черных шелоков и процессе растворения лигнина. «Изв. Карельск. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 2, стр. 158.
5. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф., Джуриная Н. Г. Состав органической части черного шелока. «Изв. Карельск. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 4, стр. 140.
6. Никитин Н. И. Химия древесины. Л., Гослестехиздат, 1935, стр. 345.
7. Никитин Н. И. Химия древесины. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 527.
8. Солдатенков С. В., Мазурова Г. А. Количественное определение ди- и трикарбоновых кислот методом бумажной хроматографии на бумаге. «Физиология растений», 1959, т. 6, вып. 1, стр. 112.
9. Хегглунд Э. Химия древесины. М., Госхимиздат, 1933, стр. 207.
10. Чалов Н. В., Горячих Е. Ф. Органические кислоты из растительного сырья. «Хим. наука и пром.», 1957, т. 2, № 4, стр. 458.
11. Чалов Н. В., Месникова Р. М. Разделение триоксиглутаровой и щавелевой кислот в процессе разложения смеси их кальциевых солей серной кислотой. «Журн. прикл. химии», 1952, т. 25, вып. 7, стр. 771.
12. Чалов Н. В., Темир О. Г., Гаврилова З. П., Кружевникова А. И. Сравнительная оценка различных методов получения триоксиглутаровой кислоты из ксилозы. «Журн. прикл. химии», 1951, т. 24, вып. 3, стр. 274.
13. Школьник Р. А. Определение нелетучих органических кислот в растительных экстрактах методом бумажной хроматографии. ДАН СССР, 1953, т. 90, № 5, стр. 847.
14. Hägg lund E. Natronzellstoff, Berlin, 1926, 86.