

К вопросу о составе лигнина.

Наблюдая колоссальный рост бумажной промышленности, приходится признать, что ее развитие базируется на достижениях в различных отделах техники, но не в химии производства. Мы в полной мере использовали успехи паросиловой техники, успехи в машиностроении как паровых двигателей, так и машин-орудий, достигли громадной производительности варочных аппаратов и специальных машин производства, но в области химии производства стоим почти на том же уровне, как и несколько десятилетий назад, и не вышли из области преемственно воспринимаемой рецептуры. Прямым результатом является то, что в то время, как все расходы калькуляции непрерывно понижаются, стоимость сырья на пуд готового продукта также непрерывно повышается, и в Соед. Штатах, например, достигла уже 60% себестоимости продукта.

Причина заключается в том, что мы почти исключительно шли эмпирическим путем и слишком мало уделяли труда и средств на исследовательскую работу в производстве. Мы мало знаем, из чего получаем нашу целлюлозу, немного более знаем, что представляет наша целлюлоза, и почти ничего не знаем, путем каких процессов мы получаем эту целлюлозу из нашего сырья. А между тем нет никакого основания сомневаться, что, если бы мы хорошо знали наше сырье—древесину, то мы смогли бы из той части ее, которую спускаем в виде сточных вод в реку, получить продукты не менее ценные, чем целлюлоза, и тем понизить основной расход наших калькуляций.

Только в последние годы под влиянием, повидимому, указанного выше экономического фактора, проявился значительный интерес к изучению одной из составных частей древесины—лигнина, удаление которого из древесины и составляет основную сущность целлюлозного производства. Но все эти работы ведутся разрозненно, без общего плана, под влиянием случайной мысли того или иного исследователя, а потому часто приводят к неопределенным и даже противоречивым выводам. Ввиду серьезности вопроса, может быть здесь был бы уместен конгресс, на котором были бы выяснены отправные точки зрения отдельных исследователей, подвергнуты всесторонней критике и был бы выработан общий план работы, с распределением ее выпол-

нения между отдельными научными силами. Без такой коллективной предварительной обработки вопроса, боюсь, что мы долго еще будем бродить в потемках и не разрешим этой неотложной задачи, поставленной нам одновременно природой и потребностями человечества. Все эти работы разбросаны по различным журналам, так что следить за развитием наших сведений о древесине представляется затруднительным не только для лиц, прикованных к текущей работе на фабриках, но и в центрах, а потому мне казалось вполне своевременным дать хотя краткий очерк имеющегося материала, тем более, что отдельные попадающиеся в руки статьи часто дают одностороннее освещение и потому могут повлечь не выяснение вопроса, а, напротив, уклонить мысль читателя в ложную сторону.

Причиной нашего малого знакомства с составом лигнина надо считать прежде всего отсутствие методов выделения его в чистом виде. Исходным материалом для изучения лигнина служили:

- 1)—осадки лигниновых соединений, получаемые из отработанных щелоков целлюлозного производства;
- 2)—лигнин, выделяемый из древесины действием концентрированной (64—72%) серной кислоты;
- 3)—лигнин, выделяемый обработкой древесины насыщенным раствором (41—46%) соляной кислоты.

Ранее всего и наибольшее число работ было направлено на изучение лигнинсульфоновых кислот, получающихся при варке древесины с сернистой кислотой и кислой сернистокислой известью для получения, так-называемой, сульфитной целлюлозы. Путем изучения сульфоновых кислот лигнина полагают изучить и состав самого лигнина в древесине. Насколько понятно стремление изучить лигнин именно в этой форме, так как в случае удачного решения задачи являлась перспектива возможности технического использования колоссального количества древесины (в настоящее время свыше 6 милл. тонн, бесполезно пропадающей растворенной в фабричных стоках и загрязняющей реки, настолько же непонятно, что этот материал так долго служил и продолжает служить для этой цели. Простое исследование отношения этих щелоков к кислотам и щелочам ¹⁾ показывает, что сернистая кислота образует с лигнином очень различные по стойкости соединения; наблюдение за изменением щелоков во время варки целлюлозы также показывает непрерывность изменения их состава не только в количественном, но и в качественном отношении; наконец при изменениях условий варки получаются щелока совершенно различные по своему составу. Рассчитывать поэтому на получение определенных выводов относительно состава получаемых соединений лигнина положительно невозможно. Приведем в подтверждение результаты нескольких имеющихся работ по исследованию лигнин-сульфоновых кислот, выделенных из сульфитных щелоков.

¹⁾ Л. Жеренов. „Химическая сторона сульфит-целлюлозного производства“.

	Lindsey и Tollens ²⁾	Streeb ³⁾	Seidel ⁴⁾		P. Klason ⁵⁾
			a *)	b **)	
Вычисленная формула . .	$C_{26}H_{30}SO_{12}$	$C_{36}H_{48}S_2O_{22}$	—	—	$C_{46}H_{46}S_2O_{17}$
Содержание углерода в %	50,88	50,22	56,27	53,69	49,34—49,79
„ серы „	5,65	7,87	5,52	8,80—9,88	7,44
Т.-е. соотношение найденной серы	100	139	98	156—175	132
Число метоксильных групп в молекуле	2	3	—	—	3,8

Мы видим, что % серы колеблется в выделенных авторами кислот в пределах 98—175, т.-е. почти в два раза, при чем Seidel указывает, что содержание серы несколько более, чем требуется для нормальных солей, наоборот Klason находит ее на 19% менее, чем следовало бы по формуле для средней соли.

Говорить при этих условиях об однородности исходного материала у исследователей не приходится, и потому делать из их данных какие-либо выводы о составе лигнина является невозможным. Позднейшие исследователи ⁶⁾ также подтвердили, что при высаливании лигнинсульфоновых солей из сульфитных щелоков по мере увеличения концентрации выделяются соли сульфоновых кислот.

Попытки исследования состава и свойств лигнина, выделенного из щелоков, полученных при производстве целлюлозы по щелочному (натронному или сульфатному) методу надо считать еще менее удачными. При применяемых крепких растворах щелочей, действующих при температуре 160—170° и давлении 6—8 атмосфер, неизбежен глубокий распад не только лигнина, но и углеводов, и поэтому нельзя удивляться, что в то время, как P. Klason ⁷⁾ находит в этих щелоках в большей части неизмененный лигнин, Lange ⁸⁾, а также Streeb находят лишь продукты окисления — лигниновые (близкие к гуминовым) кислоты, а Rinman ⁹⁾ — ульминовые вещества и ульминовые кислоты.

*) Из сульфитного щелока одной фабрики в Нижней Австрии.

**) „ „ „ Силезских фабрик.

²⁾ Annal 267. 341 (1892).

³⁾ C. Schwalbe „Die Chemie der Cellulose“ s. 421 (1900).

⁴⁾ Z. f. Angew. Ch. 13.951 u 1307.

⁵⁾ Beiträge zur Kenntniss d. Chem. Zusammensetzung des Fichtenholzes. (1911), s. 17.

⁶⁾ Hönig u. Spitzer. Monatshefte f. Ch. 39.435 (1917).

⁷⁾ P. Klason. Verhandlungen des Vereins d. Pap. u. Zellstoffchem. 1909, s. 84.

⁸⁾ Lange. Z. f. Physiol. Ch. 14, 15—30 u. 217—226 (1890).

⁹⁾ Rinman „P. Z.“ 35. 221 (1910).

Следует еще отметить, что как при сульфитной, так и при сульфатной и натронной варках, выделяются метиловый спирт, ацетон, ацетальдегид, меркаптан, метилсульфид и диметилсульфид, как продукты расщепления лигнина и превращения его отщепляемых боковых цепей в указанные соединения. Найти в этих щелоках неизмененный или малоизмененный лигнин очевидно невозможно.

Поэтому значительно лучшим материалом для изучения лигнина нужно признать продукт, получаемый путем лабораторного гидролиза древесины действием концентрированных серной или соляной кислот. В этих исследованиях мы берем уже очищенную от посторонних примесей древесину и поэтому получаем лигнин, свободный от этих примесей; затем этот гидролиз производится при нормальном давлении и обыкновенной комнатной температуре, так как целлюлоза и большая часть других углеводов легко осахаривается этими кислотами при данных условиях.

И действительно, полученный лигнин дает уже несравненно более совпадающие данные анализа у различных авторов и даже для различных пород дерева. Так, в лигнине, полученном гидролизом 72% серной кислотой нашли:

Klason	в лигнине	ели	— 64.86%	углерода.
König	"	"	— 64.85%	"
"	"	бука	— 65.08%	"

Но, конечно, полученный таким гидролизом материал вовсе не является природным лигнином, т.е. тем, каким он был в древесине. Употребляемые крепкие кислоты производят сильные изменения в молекуле природного лигнина, частью такие, какие мы уже можем предполагать и отчасти доказаны многими исследователями, и другие которые пока хотя и не констатированы, но кот. мы вправе предполагать.

Прежде всего, эти кислоты должны омылять и действительно омыляют боковые эфиробразные цепи лигнина. Отщепляются как группы OSi , так и группы $\text{OSi} - \text{CH}_3$. Благодаря этому изменяется число гидроксильных групп природного лигнина, число их должно увеличиться. Но с другой стороны мы не знаем, сохранились ли при этом гидролизе все те гидроксильные группы, которые были в природном лигнине, или не освободились ли в силу происшедших реакций новые гидроксильные группы, помимо уже упомянутых.

Полученный указанным гидролизом лигнин при кипячении его с 12% соляной кислотой выделяет фурфурол, что указывает на присутствие в нем пентозанов. Чтобы восстановить и понять структуру природного лигнина мы должны, например, выяснить, являются ли эти пентозаны случайною примесью или они являются составною частью лигнина.

Нужно также выяснить, является ли полученный таким путем лигнин, помимо указанных выше пентозанов, гомогенным или представляет собой смесь различных соединений.

Наконец, когда эти вопросы будут выяснены и мы сможем по данным существующих исследований сконструировать неизменную гидролизом группу природного лигнина, тогда можно наметить и структуру всей его молекулы.

Но прежде необходимо рассмотреть взаимное соотношение и связь между углеводами и лигнином в древесине.

По этому вопросу до сих пор не установилось одного определенного мнения.

Рауен (1835 г.) считал¹⁰⁾, что скелет клеточных стенок составляет целлюлоза, а в промежутках между ее частицами инкрустированы посторонние ей остальные вещества клеточной стенки, которые он и назвал поэтому «инкрустантами».

Двадцать лет спустя Frémy¹¹⁾, на основании различного отношения к реактивам клеточных стенок из разных частей растения, находил, что не везде вещество этих стенок одинаково. В то время, как у одних клеток оболочка состоит из ксилозы (целлюлозы Рауен'a), у других — различные слои оболочки представляют иной состав; также оболочки клеток сердцевинных лучей, лубяных волокон или эпидермы состоят из молекул иного химического состава. Так, на ряду с ксилозой, он выделил параксилозу, растворяющуюся в Швейцеровом реактиве лишь после обработки ее слабюю кислотю, затем медулозу, фиброзу и дермозу, различающихся между собой все более и более трудною растворимостью в различных реактивах.

Позднее он изменил эти наименования*), но это в настоящее время уже потеряло свое значение; отметим только, что он констатировал прочную связь, в различных случаях — большей или меньшей крепости, между целлюлозою и „инкрустантами“ Рауен'a. Но в то же время (1857) Fr. Schulze¹²⁾, выделив „лигнин“ из различных частей растений и находя его состав приблизительно однородным, признавал его так же, как и Рауен, лишь вкрапленным в основную целлюлозную структуру клеточной оболочки. Наоборот, Erdmann находит, что древесина пихты, очищенная от посторонних примесей, нерастворима в обычных растворителях, а также и в аммиачном растворе окиси меди и, следовательно, не содержит свободной целлюлозы, а представляет

¹⁰⁾ Рауен. „Ann. d. sc. natur.“ 1839. т. II 1840 т. XIV. 1841 т. XVI; „Journ. f. prakt. Ch.“ 16. 436.

*) Целлюлоза (ксилоза), параксиллоза (параксиллоза), метаксиллоза (дермоза). Оболочки сосудов он назвал васкулозою. Также он впервые выделял „кутин“ с составом С—73,60%, Н—11,43% и О—14,97.

¹¹⁾ Frémy. Compt. R. 48. 202, 275, 667.

¹²⁾ Schulze. Ch. Zentralbl. 1857. № 21. 321; Jahresber. d. Ch. 1857. 491.

прочное химическое соединение, которое он и назвал — гликолигнозой¹³⁾. Действием соляной кислоты гликолигноза распадается на глюкозу и лигнозу, а последняя при кипячении с соляной кислотой выделяет целлюлозу. Stutzer (1875), а затем R. Sachsse (1877) смотрят на составные части древесины, как на простую смесь, „подобную сплаву“, как выразился Sachsse¹⁴⁾. В то время он не мог знать, что и сплавы окажутся химическими соединениями. I. König¹⁵⁾, Green, I. Sachs¹⁶⁾, Fromherz¹⁷⁾, Hoppe — Seiler¹⁸⁾, Lange¹⁹⁾, Czapek²⁰⁾, Grafe²¹⁾, Cross and Bevan²²⁾, Schwalbe признают одревеснение молодой целлюлозной растительной ткани, как процесс постепенного изменения самой целлюлозы или же образования ею с веществами камбиального сока нового эфиروобразного соединения.

Так Green²³⁾ производит образование лигнина путем выделения из молекулы целлюлозы двух гидроксильных:



благодаря чему содержание углерода и повышается с 44,4% до 56,3%. I. König полагает, что образование древесины идет путем постепенного алкилирования целлюлозной молекулы, при чем это алкилирование идет не равномерно, а в беспорядке, так что в клеточной одревесневающей оболочке между чисто-целлюлозными молекулами находятся другие в различной стадии алкилирования. Оба автора, как видим, не признают ароматического ядра лигнина. Наоборот, другие считают лигнин ароматическим комплексом, образующим с целлюлозой эфируобразное соединение чрез один из гидроксильных целлюлозы.

Н. Wislicenus²⁴⁾ выдвинул (1910) новую теорию одревеснения. Он считает лигнин суммой всех веществ, осевших на целлюлозу, частью благодаря адсорбции, частью вследствие образования геля, обволакивающего целлюлозную оболочку клетки. Образовавшаяся благодаря такому адсорбционному синтезу клеточная обо-

¹³⁾ Erdmann. Ann. d. Ch. Suppl. 5. 223; König u. Rumpf, s. iou. Bente. Ber. 1875. s. 476.

¹⁴⁾ Sachse. Die Chemie u. Physiologie d. Farb. Kohlehydr. u. Prot. 1877, 146.

¹⁵⁾ I. König u. Rumpf. Chemie u. Struktur d. Pflanzen-Zellmembran.

¹⁶⁾ I. Sachs. Experimentalphysiologie.

¹⁷⁾ Fromherz. Ztschr. f. physiol. Chemie. 50. 210. (1907).

¹⁸⁾ Hoppe-Seiler. Ztschr. f. physiol. Chemie 13. 77 (1889).

¹⁹⁾ Lange „ „ „ „ 14. 15 u. 217 (1890).

²⁰⁾ Czapek „ „ „ „ 27. 156 (1899).

²¹⁾ Grafe.—Monatsh. f. Ch. 25. 987. (1904).

²²⁾ Cross a. Bevan.—Cellulose. 1903, s. 201.

²³⁾ Green. Z. f. Farben u. Textilchemie. 3. 97 (1904).

²⁴⁾ Wislicenus—Z. f. Ch. u. Ind. d. Kolloide. 6. H. I u. 2 (1910).

лочка представляет целый „хаос“ коллоидальных веществ прокамбия. P. Kласон присоединяется²⁵⁾ к мнению Wislicenus'a, ограничивая этот „хаос“ постоянством состава отдельных видов растений, так что и по его мнению лигнин не связан с углеводами.

Таким образом, мы видим, что все время эти два противоположных мнения—представление о древесине, как простой смеси различных углеводов с лигнином, или же, как о химическом их соединении—борются между собою. А между тем в зависимости от того или иного взгляда составляется и представление о составе и свойствах лигнина. Если это простая смесь, то мы вправе ожидать более однородный состав получаемого нами лигнина, если же это — химическое соединение, то, как мы знаем из органической химии, распад такого соединения будет зависеть от употребленного нами реактива, от расположения тех или иных боковых групп в разлагаемом нами комплексе и от физических условий распада.

Не будем уже говорить о хаосе, так как этот хаос является в действительности точно систематизированным. Каждый вид растения имеет определенное содержание лигнина. Так для хвойных это содержание колеблется от 28 до 31%, а для лиственных — от 21 до 24%. Но и эти колебания являются более результатом изменчивых методов анализа и перечисления полученных величин²⁶⁾. Затем этот хаос точно подчиняется биологическим условиям роста растения: работает ли эта часть древесины на растяжение или на сжатие, находится ли она на освещенной или на затененной части дерева и т. п. В зависимости от этого и без того узкие пределы колебания в содержании лигнина еще более суживаются.

Что адсорбция целлюлозою растворенных в камбиальном соке веществ является вполне нормальным явлением, сомневаться не приходится, но также вполне возможно, что раз адсорбированное вещество переходит затем в химическое соединение с адсорбировавшим его веществом. Этим вероятно надо объяснить, что часть лигнина выделяется из древесины простым нагреванием с водою. Даже при извлечении смолы из древесины спиртом мы всегда имеем в экстракте вместе со смолою, жиром и воском также углеводы и лигнин. Но вскоре спирт уже перестает извлекать что-либо из древесины; водная экстракция до конца продолжается значительно дольше. По всей вероятности мы имеем в этих экстрактах адсорбированный лигнин, а после экстракции остается в древесине уже только лигнин, химически соединенный с углеводами. Kласон путем очень продолжительной экстракции горячею водою и спиртом извлек из древесины ели 10% углеводов и 2% лигнина²⁵⁾. При определении в древесине смол и жиров путем экстракции органическими растворителями мне приходилось извлечь до 3% углеводов и лигнина, считая

²⁵⁾ P. Kласон. Beitr. z. Kenntn. d. chem. Zusammens. d. Fichtenholzes (1911) S. 39.

²⁶⁾ A. Cleve u. Euler. Cellulosechemie. 1923. № 1.

на сухую еловую древесину. König указывает *), что небольшая часть древесины—углеводов и лигнина—извлекается уже действием энзим, как, например, диастаза, пепсина, или воды при давлении 2—3 атмосфер. Другая, большая часть извлекается при кипячении с минеральными кислотами при концентрации 1—3% и под давлением 1—3 атмосфер. Первую часть извлекаемых веществ он называет прото-группой, т.е. этим путем извлекаются прото-пентозаны, прото-гексозаны и прото-лигнины (при чем эти прото-углеводы обладают большим содержанием углерода, чем требуется по формуле соответствующих углеводов **). Вторую часть он называет геми-группой (по аналогии с геми-целлюлозой). Остальная главная часть древесины, которую он называет орто-группой, переводится в раствор только действием концентрированных кислот или же слабыми кислотами при кипячении под высоким давлением; лигнины же этой группы переводятся в раствор путем окисления. А именно, эта орто-группа древесины разделяется следующими путями:

а) слабыми окислителями, например, слабыми растворами хлорноватисто-кислых солей, действием свободного хлора или брома, азотной кислотой или 3%-ной перекисью водорода и аммиаком. Этим путем удаляются все лигнины и остаются только орто-целлюлоза и кутин, которые могут быть разделены действием аммиачной окиси меди или хлористого цинка в соляной кислоте;

б) действием 72%-ной серной кислоты удаляется орто-целлюлоза, остаток орто-пентозанов и часть орто-лигнина, дающая вместе с орто-целлюлозой прозрачный неокрашенный раствор, тогда как в осадке остается темно-окрашенный орто-лигнин и кутин;

в) кипячением с 1% соляной кислотой в течение 5—6 часов под давлением 5—6 атмосфер. При этом растворяется орто-целлюлоза, остается кутин и орто-лигнин, при чем последний в количестве несколько большем, чем при обработке 72%-ной серной кислотой;

г) обработкою дымящ. соляной кислотой уд. веса 1,21, т.е. в 41,4%.

Для большей ясности эти данные König изображает в виде следующей диаграммы (см. сл. стр.):

Эту различную степень растворимости (Löslichkeitsgrad) прото, геми и орто-углеводородов и лигнинов König объясняет различную степень их конденсации в древесине и считает эти различно конденсированные частицы лигнинов вкрапленными между частицами углеводов и не находящимися с ними в каком-либо соединении.

Я остановился подробнее на взгляде König'a и его сотрудников, чтобы отметить слабость таких построений.

Разве метод группового разделения König'a является сколько-нибудь доказательным? Опыт показывает, что если изменять концентрацию кислот или температуру, или давление, при которых произ-

*) Стр. 72—73. I. с.

**) Очевидно вследствие примеси лигнина.

водится гидролиз древесины, то можно перевести большее или меньшее количество в гидролизат. Если, например, вместо 2—3% кислоты взять 1 или 1 $\frac{1}{4}$ %, то количество геми-соединений будет значительно меньше, а орто больше. Эти деления являются чересчур условными и годными лишь для данных условий гидролиза. В зависимости от применения более или менее сильных реагентов, а также и физических условий гидролиза изменяется и состав веществ, переходящих в гидролизат. Так, уже сам König указывает, что его прото-углеводы и прото-лигнины содержат больший % углерода, чем соответствующие геми-соединения. Изменяя крепость реагентов и условия гидролиза, можно получить не 3 группы, а десятки групп углеводов и лигнинов. Поэтому естественнее объяснить разли-

Составные части.	Кипячением под давлением		При высоком давлении с разведенными кислотами и растворима в 72% H ₂ SO ₄	Легко окисляется	Не окисляется — гидролизат
	C (x)	C 2-3% кислотой при 32 атм.			
	Рето.	Геми	Орто — форма		
Пектозаны					
МАННАН.					
ГАЛАКТАН.					
Гликозан					
ЛИГНИН					

(X) Также энзимами и пепсином с HCl.

чие в количестве извлекаемых из древесины углеводов и лигнина не различною „степенью их растворимости“, а глубиною происходящего гидролиза при различных изменениях его условий. При слабых концентрациях действующего реактива, при малой продолжительности гидролиза идет неглубокий распад комплекса древесины, отщепляются лишь молекулы, слабо связанные с другими; наоборот, при сильных концентрациях или слабых концентрациях, но высоких температурах и давлениях распадается весь комплекс сполна. Как пример, приведу выделение солянокислого *) (Вильштеттеровского) лигнина.

*) Лигнин, выделяемый из древесины действием концентрированной соляной кислоты по методу Вильштеттера и Цехмейстера, обычно называется солянокислым или Вильштеттеровским лигнином, а выделяемый концентрированной серной кислотой (по Класову или Осту и Вилькенингу) — сернокислым лигнином. Для удобства в дальнейшем помимо этих наименований мы будем называть лигнин, выделяемый из сульфитных, сульфатных или натровых шелоков целлюлозного производства, соответственно: сульфитным, сульфатным или натровым лигнином.

Обычно заключающиеся в древесине пентозаны гидролизуются не сполна, но часть их остается соединенною с лигнином и удаляется только повторною обработкою, или очень продолжительным гидролизом, так, например ²⁷⁾:

№	Первая обработка соляною кислотою. часов.	Вторая обработка соляною кислотою. часов.	Крепость кислоты.		Содерж. пентозанов в лигнине.		Анализировали.
			Уд. вес.	%	После 1 обраб.	После 2 обраб.	
1.	3 часа	3 часа	1.20	39.3	2.80	2.81	Geissler
2.	1 ³ / ₄ "	3 ¹ / ₄ "	1.21	41.1	0.37	—	Fr Oetter
3.	1 ¹ / ₄ "	3 ¹ / ₄ "	1.21	41.1	слезы	—	H. Oetter
4.	12 "	1 "	1.20	39.1	—	—	Ackermann
5.	24 "	—	1.21	41.1	—	—	Göbbels

Обработка ведется обыкновенно при комнатной температуре кислотою в 39—41%. Небольшая разница в условиях, как например, в температуре помещения, уже влияет на результат. Возраст дерева, вероятно, также может оказывать влияние. Но вот E. Hägglund в 1923 г. производит определение лигнина с тою же 41%-ною кислотою, но при точно определенной температуре — 0°, и опыт показывает, что в известных пределах продолжительность обработки (как и в опыте Geissler'a) не оказывает влияния на изменение содержания пентозанов в лигнине и не изменяет его медного числа, как показывает следующая таблица ²⁸⁾:

Продолжительность обработки в часах.	Выход лигнина в %.	Медное число лигнина.	Количество пентозанов в лигнине, определенное по количеству полученного фурфурола.
1 ¹ / ₂	24.43	5.6	6.64%
2	25.01	5.7	6.55%
3	23.21	5.5	6.66%
12	24.44	4.6	6.38%

Только после двенадцатичасовой обработки заметно уменьшение пентозанов. Производя опыт при той же температуре 0°, но с пересыщенною кислотою в 45% HCl и в течение всего 15 минут, он

²⁷⁾ E. Heuser. Cellulosechemie. 1923. № 7, J. 78.

²⁸⁾ Hägglund. Cellulosechemie. 1923. № 8, S. 85.

находит меньшее количество пентозанов в лигнине, но также постоянное и не изменяющееся при повторной обработке. Медное число, одинаковое в его опыте для елового и соснового лигнина, также не изменялось при вторичной обработке пересыщенной соляной кислотой. Так, медное число елового лигнина — 7.95, а после вторичной обработки — 7.76, медное число соснового лигнина — 7.88, после вторичной обработки — 7.82.

После гидролиза полученного лигнина кипячением с 5% серной кислотой до полного удаления пентозанов медное число оставшегося лигнина повысилось до 25,92, что указывает на освобождение карбонильных групп. Пентозан, связанный таким образом с лигнином, оказался не ксиланом, а арабаном, так как при указанном гидролизе получилась только арабиноза²⁹⁾. Из своих опытов Hägglund выводит вполне основательное заключение, что пентозаны (или пентозы) химически соединены с лигнином^{*)}.

При изучении этого гидролиза^{**)} оказалось, что, как было выше указано, функции концентрации кислоты и температуры являются взаимно дополняющими друг друга. Так, кислота в 43,5% при 0° не доводит гидролиз до конца не только через 15 минут, но и через 12, 24 и даже 48 часов, но достаточно продержать после этого реагирующую массу при комнатной температуре не свыше 30 минут, даже в период фильтрования кислоты от лигнина, реакция доходит до конца.

Иной путь гидролиза, например щелочной, может дать расщепление комплекса по другой линии. (Так, например, при щелочном гидролизе соломы пентозаны остаются в соединении, и довольно прочном, с целлюлозой.)

Е. Schmidt³⁰⁾ с сотрудниками предложил (1921) новый метод гидролиза древесины при помощи 2—6% водного раствора двуокиси хлора, при чем по данной им схеме древесина распадается следующим образом:

Клеточная оболочка.	Вещество скелета	{ Хитин, целлюлоза совместно с гемиклетки. целлюлозами и пентозанами.
	Инкрустанты.	
		{ Гексозаны и пентозаны, соединенные с веществом оболочки, поддающимся действию ClO ₂ .

Schmidt указывает, что ClO₂, в противоположность другим употребляемым для гидролиза реагентам, совсем не действует на скелет (Skeletsubstanz) древесины, но извлекает только инкрустанты, перехо-

²⁹⁾ Hägglund Cellulosechemie. 1923. № 7, S. 75.

^{*)} Такое же представление, сложившееся на основании моих предыдущих наблюдений, было высказано мною еще в 1922 г. см. „Бумажная Промышленность“, т. II, вып. I, стр. 143.

^{**)} В лаборатории Моск. Лесн. Ин-та по расширенной и пока незаконченной программе.

³⁰⁾ Schmidt. Ber. 54. 1860. 3241 (1921), Ber. 56. 23 (1923), Ber. 56. 907.

дящие при этом и при последующей обработке скелетного вещества сернисто-кислым натром в водный раствор. Выделенные таким образом и высушенные инкрустанты при кипячении затем с абсолютным спиртом выделяют до 60% полисахаридов.

Работа E. Schmidt'a как-будто давала новую опору сторонникам взглядов Green'a, König'a и др., так как лигнин оказывался состоящим в значительной мере из углеводов. На самом деле при дальнейшей проверке, как и следовало ожидать, оказалось, что при методе Schmidt'a около 7% углеводов (пентозаны + гексозаны) уходило при промывке „скелетного вещества“ сернисто-кислым натром и водой, почему и оказывались в экстрагированном лигнине, откуда и выделялись абсолютным спиртом.

С другой стороны (чего не заметил Schmidt), только часть пентозанов — около 4.4% остается с целлюлозой в „скелетном веществе“ древесины.

Так что и здесь вопрос лежит в связи отдельных компонентов древесины между собою и перераспределении их в момент гидролиза, в зависимости от употребленных реактивов и условий гидролиза.

Как метод анализа древесины, способ Schmidt'a по своей сложности и продолжительности (6—7 дней) никогда не найдет себе применения, но может быть к нему придется еще обращаться, как к методу исследования взаимоотношения основных составных частей древесины.

Итак, мы видим, что относительно взаимного отношения и связи между лигнином и углеводами не существует одного общего мнения. Видим также, что состав лигнина находится в зависимости от условий и применяемых при гидролизе реагентов. Отметим, что из числа приведенных нами исследователей именно физиологи высказываются за химическую связь лигнина с углеводами в древесине.

(Окончание следует).

Л. Жеребов.