

ОБЗОР КНИГ И ЖУРНАЛОВ.

Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh.

Von Dr.—Ing. Alfons M. Haug.

О природе соломенной целлюлозы.

Др. А. Хауга.

Только что вышедшая вторым изданием книжка представляет собой диссертацию Др. А. Хауг'а на тему о природе соломенной целлюлозы. Диссертация была написана 10 лет тому назад и издана в 1916 г.

Настоящее издание является точной перепечаткой первого издания без каких либо изменений или дополнений, с соблюдением даже всех вкравшихся в первое издание опечаток. Уже самое появление научной работы вторым изданием через 10 лет достаточно говорит о значении работы, но, если припомним, каким редким исключением является переиздание даже самого серьезного и глубокого научного исследования, то станет ясным, что спрос на книгу является не столько в силу ее научного значения, сколько в силу ее соответствия потребностям целлюлозного производства.

Нельзя не пожалеть, что книжка вышла без всяких изменений. Десять лет—большой срок как в области теоретического, так и прикладного знания. Жизнь не стоит на месте, и было бы крайне печально, если бы через 10 лет, оглядываясь назад, мы не могли бы ничего прибавить к нашему знанию того времени.

При чтении книжки бросаются в глаза две ее стороны, противоположные по своему достоинству. Одна—чисто опытная большая работа по исследованию составных частей пшеничной соломы сохраняет свое значение сейчас и будет служить в будущем материалом для дальнейших работ в этой области. Другая сторона—выводы из полученных опытных данных—является частью спорной, частью—неверной устаревшей.

Cross и Bevan, констатировавшие в растительных тканях различного состава так-наз. сложные целлюлозы, в которых клетчатка химически соединена с другими веществами, как например, с лигнином, пектиновыми веществами и т. п., находили, что клетчатка соломы сильно отличается от клетчатки других растений, заключая в своем составе фуридную группу, т.е. группу, атомное расположение которой таково, что при известных условиях, например, при обработке соляной кислотой она образует альдегид фурфурол, остальная же часть этой сложной молекулы представляет окси-целлюлозу.

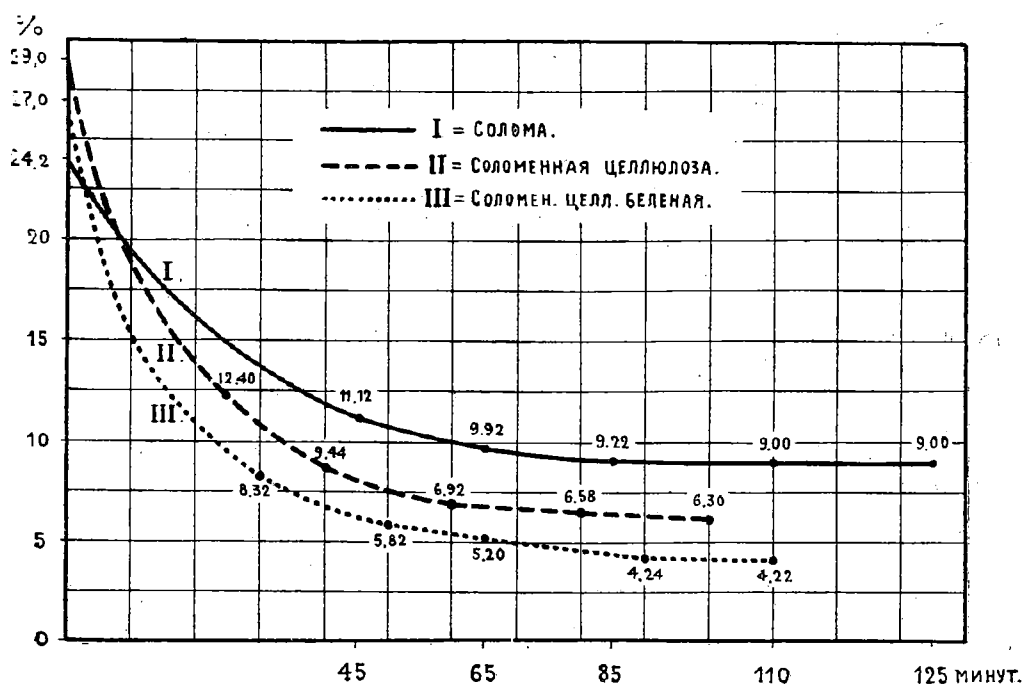
Вся работа Хауг'а направлена к страстному опровержению этого взгляда Cross и Bevan'a. И эта страстность несомненно вредит правильности выводов Хауг'а.

Хауг стремится доказать, что никаких фуридов в соломе не существует а получающийся при кипячении соломы или сваренной из нее целлюлозы с HCl фурфурол является результатом присутствующих в соломе механически в ней заключенных пентозанов (стр. 28, 31).

Пентозаны легко растворимы в щелочах, поэтому Хауг и стремится их извлечь из соломы или соломенной целлюлозы едким натром. При этом оказалось, что после обработки NaHO в целлюлозе получается больший % пентозанов, чем в исходной соломе, т.е. они крепко удерживаются целлюлозой, и что только первое извлечение удаляет значительную часть пентозанов, последующие же действуют чрезвычайно слабо.

Необходимо обратить особое внимание на эту часть работы Науг'a, при чем отметим, что эта законность в отношении извлечения пентозанов одинакова как для соломы, так и для полученной из нее целлюлозы. Чтобы представить ее яснее, нанесем результаты Науг'a (стр. 53-55 и стр. 61) на диаграмму, где ординаты показывают % пентозанов в исходном материале и в продуктах, полученных после ряда извлечений NaHO , а на оси абсцисс отмечено время экстракции в минутах. Верхняя кривая относится к соломе, нижняя—к соломенной целлюлозе. Хотя для последней (стр. 61) время извлечений не указано, но так как при всех его опытах оно было приблизительно одинаково (20—25 мин.), то и здесь результаты опыта приурочены к тем же срокам.

Диаграмма показывает совершенно определенно, что извлечение идет очень легко—в соломе до содержания около 9% пентозанов, которые удерживаются прочно и далее извлечены быть не могут, а в соломенной целлюлозе, содержащей еще более ксилана, этот момент лежит ниже—около 6—7%.



Полагая, что извлечение задерживается трудностью проникания раствора внутрь более крупных частиц соломы, Науг пытается извлекать путем растирания соломенной резки с NaHO в ступке, затем—подвергая влажную соломенную массу для разрыхления предварительному замораживанию при -15° , наконец, прибегает к более энергично действующему KNO , но ни одна из этих мер не оказалась успешной. Только подвергая после 5-ти кратного извлечения щелочью обработке хлором или хлорной водой и затем снова двукратному извлечению щелочью удалось довести содержание пентозанов до 3%.

Можно ли поэтому сделать из этих данных вывод, что пентозаны являются в соломенной древесине механической примесью к целлюлозе и лигнину, как это делает Науг?

Вывод получается совершенно обратный. Пентозаны находятся в различном состоянии. Часть их свободна или находится в слабой связи с другими частями соломенной древесины, другая же часть прочно связана в общей молекуле с целлюлозой и без разрушения этой сложной молекулы извлечена быть не может.

Щелочной гидролиз этого разрушения произвести не может. Даже продолжительная варка в фабричных условиях не производит этого расщепления, благодаря чему фабричная соломенная „целлюлоза“ не является по существу таковой, а представляет особое химическое соединение, в котором на 2—3 молекулы целлюлозы ($C_6H_{10}O_5$) приходится одна молекула ксилана и с которым уже в более слабой связи находится еще значительное количество пентозана.

Этим и должно объяснить как особое отношение соломенного волокна к рольному размолу, так и физические свойства его самого и полученной из него бумаги. Фабричная варка лишь ослабляет часть этих связей, благодаря чему при повторном щелочном гидролизе соломенной целлюлозы часть ксилана отщепляется и в прочной химической связи остается меньшее количество пентозана. При обработке хлором или хлорной водой эта сложная молекула распадается, и пентозаны легко извлекаются щелочью.

Поэтому можно уже а priori предполагать, что в беленой фабричной целлюлозе связь пентозанов с целлюлозой будет еще более ослаблена, и извлечение их пойдет успешнее, что мы действительно видим на данных Haug'a, нанесенных нами на ту же диаграмму (кривая III).

Но даже и такая ослабленная сложная молекула не позволяет извлечь пентозаны далее определенного количества. Остающиеся 4,24% пентозанов, связующие силы которых остались ненарушенными, не поддаются дальнейшему извлечению. Только после обработки хлорной водой часть этих связей разрушается и удаётся еще извлечь 1,00% пентозана, но далее опять таки извлечение не идет, и остающиеся 3,20% остаются прочно связанными с целлюлозой.

Конечно и эти 3,20% можно отделить от целлюлозы. Хлор слишком сильный агент, что бы ему могла долго сопротивляться растительная ткань, но при этом будет разрушаться не только эта сложная молекула целлюлозы, δ ксилан, но и сама прочная целлюлоза. Опыт Haug'a с той же беленой целлюлозой, но в котором вместо хлорной воды он взял газообразный хлор, показал, что после этой обработки продукт почти сполна растворялся в 6% $NaHO$. (стр. 63). Такое сильное действие хлора на целлюлозу—для химиков факт давно известный. Окисляется и сам ксилан (стр. 30—31.)

Отметим еще следующее. Исходная солома содержала: 24,2% пентозанов, полученная из нее целлюлоза—29,0% и после отбелки—27,0%.

На диаграмме кривая I показывает, что половина пентозанов удаляется легко при первом извлечении, другая половина удерживается более или менее прочно. Приняв найденное Haug'ом в его соломе содержание: целлюлозы—43%, ксилана—24%, лигнина—33%, и если бы весь ксилан был прочно связан с целлюлозой, то мы в так-называемой «соломенной целлюлозе» имели бы $24 : (43 + 24) = 35,8\%$ ксилана но Haug нашел в беленой целлюлозе только 27%, т.-е. недостающая часть была прочнее связана с лигнином и удалась вместе с ним, а также удален и свободный, адсорбированный древесиной соломы ксилан, если таковой там находился.

Из 24% ксилана в соломе с целлюлозой, очевидно, связано 15,9% (по уравнению $\frac{x}{43+x} = 0,27$, откуда $x = 15,9\%$), или $\frac{2}{3}$ ксилана связаны с целлюлозой, остальная $\frac{1}{3}$ связана прочнее с лигнином или свободна¹⁾.

Связь некоторых молекул этого ксилана (из 16%, связанных с целлюлозой) при фабричной варке под давлением и при последующей отбелке настолько сильно ослабляется, что эта часть легко затем удаляется при гидролизе действием $NaHO$, но около 30% ксилана остается в связи с целлюлозой, отщепляясь мало-по-малу при последующем гидролизе, пока содержание их не понизится до 4,24% или до 16% всего количества ксилана, бывшего связанным с целлюлозой.

Кислотный гидролиз является более активным средством для отщепления «фуридов» от целлюлозы. Растворением беленой соломенной целлюлозы в крепкой

¹⁾ При этом приблизительном подсчете не принимаю в расчет потери целлюлозы при варке.

серной кислоте Cross, Bevan и Smith переводили в раствор 90—95% всех бывших в связи с целлюлозой «фуриидов».

Еще действительнее оказалось нагревание с 1% серной кислотой в автоклаве при 135° С и 3 атм. давления. Достаточно было 15-минутного нагревания, чтобы в целлюлозе остался только 1% фурфурола (1,56% ксилана). Опыты Haug'a с гидролизом очищенной им вышеуказанным путем беленой целлюлозы как холодным путем (с 72% H_2SO_4) так и в автоклаве по методу Cross и Bevan позволили довести содержание ксилана до 1,4%—1,7%. В продуктах гидролиза он нашел глюкозу с почти теоретическим (96,4—97,7%) выходом из взятой им целлюлозы и ксилозу.

Исходя из этих данных и несущественных реакций окраски соломенной целлюлозы, Haug отрицает наличие в соломе и полученной из нее целлюлозе «фуриидов», как самостоятельного типа соединений, представляющих как бы ряд переходов от гексоз к пентозам и распадающихся при гидролизе с выделением оксигидрофурана и группы, дающей фурфурол. Он, наоборот, считает соломенную целлюлозу простой механической смесью целлюлозы с пентозанами.

Относительно оксигидрофурана выводы Haug'a правильны, так как после кислотного гидролиза и промывки $NaHO$ целлюлоза дает такое же низкое медное число, как и целлюлоза из хлопка или дерева. Повышенное медное число до промывки $NaHO$ может найти объяснение в образовании оксигидрофурана при фабричных процессах получения целлюлозы и ее гидролизе.

Но говорить о свободном состоянии пентозанов в целлюлозе в настоящее время не приходится. Мы уже видели по самой работе Haug'a, как прочно они связаны с целлюлозой.

Десять лет назад, в своем увлечении опровержением взглядов Cross и Bevan, Haug мог еще вопреки своей утомительной борьбе с удалением пентозанов из соломы и целлюлозы говорить о свободе пентозанов, но теперь мы имеем уже работы Hägglund'a¹⁾, Schmidt'a²⁾ и Heuser'a, с полной достоверностью показывающие, что пентозаны (или пентозы? Л. Ж.) так прочно бывают связаны в древесине с лигнином или целлюлозой, что не отщепляются от них в известных условиях ни пересыщенной даже соляной кислотой, ни двуокисью хлора.

Если десять лет назад можно было сомневаться в правильности выводов Cross и Bevan'a и Smith'a, то теперь можно только сомневаться в правильности той формулировки, какую они придали своим выводам.

Соломенная целлюлоза действительно представляет собой сложную молекулу, в составе которой находится атомная группа, дающая при гидролизе фурфурол. Но в какой форме находится эта атомная группа в составе сложной молекулы, в форме ли пентозана или пентозы, связанных своими карбонилами с целлюлозой, или же в форме какой-либо другой фурановой группы (в роде фурановых ядер Schrauth'a), дающей при гидролизе пентозу.—мы пока сказать не можем.

В своей работе Haug касается также и вопроса хлорирования лигнина, предложенного Cross и Bevan для получения целлюлозы из древесины, и выступает против указания Cross и Bevan, что здесь мы имеем процесс замещения хлором водородных атомов молекулы лигнина. Он утверждает, что при этом идет процесс окисления, а не охлорения лигнина. Это утверждение также не следовало бы повторять в новом издании спустя 10 лет.

Теперь мы имеем обстоятельные работы о составе лигнина Beckmann'a и Lische³⁾, Paschke⁴⁾ и в особенности Powell и Whittaker'a⁵⁾, которые показали не только наличие 12 атомов в охлоренном лигнине, но и то, что 6 из них

1) Hägglund. Cellulosechemie, 1923, № 7, S. 75, 78.

2) Жеребов. «Бум. Пром.», 1924 г. № 9, стр. 504, 505.

Schmidt. Ber.. 54, 1860, 3241; Ber. 56. 23. 907.

3) Z. f. Ang. Ch. 34, 285, 1921.

4) Z. f. Ang. Ch. 34, 463, 1921.

5) Journ. Ch. Soc. 125, 357, 1924.

замещают водородные атомы бензольного ядра лигнина, а также получили не только хлорозамещенные, но и бромозамещенные производные лигнина.

Таким образом, нельзя не выразить сожаления, что хорошая аналитическая работа выходит вторым изданием без коренного исправления, с устаревшими и неверными выводами.

Проф. Л. Жеребов.

Специальный годовой номер журнала „Svensk Trävaru - Pappersmasse Tidning“, 1926, № 4 содержит большое число важных сведений о положении скандинавской лесной и бумажной промышленности. В номере помещен ряд подробных обзоров о бумажных рынках разных стран. Главнейшие статьи переведены также и на английский язык, что дает возможность ознакомиться с интересным содержанием журнала также лицам, не знающим шведского языка.

Новое руководство по бумажному производству. Издательством журнала «Woch. für Pap.» приступлено к изданию 2-томного руководства по бумажному производству проф. по кафедре бумажного производства при Высшем Техническом Училище в Дармштадте Фридриха Мюллера под названием «Papierfabrikation und deren Maschinen». Выход в свет I тома предполагается через 3 месяца; стоимость тома—30 марок.
