

Пентозаны в сульфитной варке.

Доклад 3-му целлюлозному совещанию ЦБТ на Окуловской фабрике
22—24 марта 1927 г.

В моем докладе «Основные вопросы сульфитной варки»¹⁾ я указал, что все попытки выяснить процесс варки путем исследования сульфитного щелока заранее обречены на неудачу в виду сложности состава древесины, в виду различных направлений, по которым может идти распад ее в зависимости от тех или иных условий варки и от степени глубины этого распада, и, наконец, вследствие возможности вторичных реакций в щелоке после перехода в раствор различных частей древесины.

Даже метод выделения лигносульфоновых кислот из щелока помощью β -нафтиламина, заменивший прежнее фракционированное осаждение известью или фракционированное растворение плотного остатка щелока, не дает и, вероятно, не сможет дать прочных оснований ни для выяснения варочного процесса, ни для выяснения состава лигнина или связи отдельных ингредиентов древесины между собою²⁾.

Необходимо изучить реакцию варочной кислоты, т.-е. бисульфита и свободной SO_2 с каждым из ингредиентов, входящих в состав древесины, при том в тех условиях, в каких ведется сульфитная варка.

Когда картина реакции по отношению к каждой из составных частей древесины будет ясна, тогда явится возможность и необходимость произвести изучение варки древесины в специально поставленных условиях и с учетом результатов исследования варки с отдельными ингредиентами древесины.

Исходя из этих положений и произведена настоящая работа, являющаяся первой в серии других намеченных работ: с гексозанами, лигнином и др.

Эти работы начаты с пентозанов, а не с лигнина, по следующим двум причинам.

Прежде всего потому, что мы хоть что-нибудь знаем о реакции лигнина с варочной кислотой и ничего не знаем о ее реакции с гемицеллюлозами.

¹⁾ См. „Бум. Пром.“ 1923, № 1, стр. 141—143.

²⁾ Достаточно просмотреть те разноречивые выводы, к каким приходят, пользуясь этим методом, безусловно лучшим по сравнению с предыдущими, такие авторы, как Dorée and Hall («Soc. Ind.» 43.257—1924), P. Klason («Pulp a. Paper Magaz.» 1926), E. Hägglund («Cell.-Ch.» 6.29 1925) и Dorée and Hall («Soc. Ind.» 44.270—1925).

Нижеследующая таблица показывает нам относительное значение гемицеллюлоз и лигнина в древесине.

Таблица I.

№№	Породы дерева	Гемицеллюлозы			Лигнин	Авторы
		Всего %	Пентоз. %	Гексозан. %		
1	Береза	30,47	25,86	4,61	23,27	} König u. Becker.
2	»	29,01	24,01	5,00	26,38	
3	Бук	28,66	24,30	4,36	22,69	
4	»	—	25,88	—	22,46	} Schwalbe u. Becker.
5	Тополь	—	24,22	—	18,24	
6	»	25,31	22,71	2,60	22,75	} König u. Becker.
7	»	25,26	21,83	3,43	20,75	
8	Пихта	25,06	11,48	13,58	29,17	
9	»	21,37	11,63	9,74	27,98	} König u. Becker.
10	Сосна	23,58	10,80	12,78	29,52	
11	»	—	13,25	—	26,35	
12	Ель	—	14,30	—	28,29	} Schwalbe u. Becker.

Таким образом мы видим, что гемицеллюлозы составляют такую же крупную часть древесины, как и лигнин, с небольшим преобладанием гемицеллюлоз в лиственных породах и лигнина в хвойных, и потому заслуживают к себе такого же внимания, как и лигнин, при изучении реакций, происходящих в варочном котле.

В таблице на ряду с хвойными мною приведено содержание гемицеллюлоз и лигнина также в лиственных породах, так как они начинают все более и более входить в число исходного сырья для целлюлозы.

Содержание пентозанов в нашей ели также значительно и колеблется в пределах 10—12%, т.-е. приблизительно в 2¹/₂—3 раза меньше содержания лигнина.

Несмотря на такое значительное содержание гемицеллюлоз, их участие в варке ни разу не подвергалось исследованию, и это тем более удивительно, что находящиеся в сульфитном щелоке гексозы давно уже стали служить исходным материалом при получении спирта из сульфитных щелоков.

Может быть, впрочем, что именно это нахождение в щелоке способных к брожению гексоз и внушило мысль, что все реакции гемицеллюлоз в котле сводятся к простому их гидролизу действием свободной SO₂, в результате которого мы имеем в котле свободные пентозы и гексозы, но это, очевидно, далеко не так, на что могли бы указывать уже следующие факты.

Koch, гидролизую древесину, предварительно обработанную на холоду кислотами и щелочами, действием воды при 150—215°, нашел в продуктах гидролиза маннозу, глюкозу и фруктозу, но ни арабинозы, ни ксилозы не оказалось. Следовательно, гидролиз пентозанов легче и глубже гексозанов, и потому возможно, что в целлюлозном котле очередь гексозанов наступает позднее (что подтверждает и Hägglund¹⁾, когда температура повышается,

¹⁾ E. Hägglund. «Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol».

а содержание бисульфита понижается, что в свою очередь может повлечь за собой и разницу в реакциях тех и других углеводов.

Выше мы видели, что в древесине хвойных пентозаны и гексозаны находятся приблизительно в равных количествах; то же подтверждают и другие анализы, а между тем в щелоках мы находим следующие количества углеводов.

Сахары	Hägglund %%	Krause %%	Klason %%
Пентоза	30	29	26,9
Манноза	43	32	15,6
Галактоза	2,6	0,7	8,1
Фруктоза	2,8	16,6	—
Глюкоза	—	—	49,4
Не определено	21,6	21,7	—
	100	100	100

Т.-е. пентоз мы находим всего 27—30%; остальных — около 20% — в щелоке не оказалось.

Krause¹⁾ констатировал, что при кипячении щелоков с разбавленной кислотой содержание в них сахаров увеличивается: при митчерлиховской варке — на 18% и при риттер-кельнеровской — на 43%. Откуда берется этот сахар? Благодаря ли дальнейшему гидролизу перешедшего в раствор соединения лигнин-углеводы? Или, быть может, благодаря распаду находящегося в нем соединения углеводов с бисульфитом?

Как видим, целый ряд вопросов, даже относительно более простых, как образование в щелоке простых сахаров, не может быть разрешен без подробного исследования реакции варочной кислоты с гемицеллюлозами, в частности — с пентозанами.

Второй причиной, побудившей начать такие отдельные варки, т.-е. с отдельными выделенными ингредиентами древесины, именно с гемицеллюлоз, послужило следующее соображение.

Еще 30 лет назад в первом своем исследовании сульфитного процесса мною было констатировано, что так-наз. Митчерлиховская проба только в первых стадиях варки показывает количество находящегося в кислоте бисульфита; в дальнейших же стадиях она показывает SO_2 , находящуюся в соединении с органическими веществами щелока в скрытом состоянии и выделяющуюся из этого соединения при действии NH_4OH в форме моносульфита.

Количество бисульфита в варочном котле быстро уменьшается до нуля, количество же SO_2 , перешедшее в скрытое состояние в соединении с органическим веществом, начинает превалировать не только над бисульфитом, но и над всем количеством SO_2 в щелоке, которое мы находим титрованием иодом.

¹⁾ «Chem. Industrie» 29.217 (1903).

Приведу наиболее существенные цифры ¹⁾.

Таблица II.

Температура в котле	Содержится в литре щелока граммов SO ₂ (титр. иодом)		В литре граммов связанной SO ₂ после реакции аммиака	Плотный остаток щелока в литре	Всей серы, пересчитанной на SO ₂ в литре щелока
	Всей SO ₂	Связанной SO ₂			
112	31,5	21,2	11,3	—	—
110	11,9	5,8	6,4	—	—
127	10,9	2,0	6,8	—	—
130	10,5	1,0	6,3	—	—
130	8,1	0,0	7,1	—	—
131	6,9	0,0	7,3	—	—
131	6,9	0,0	7,3	—	—
129	5,9	0,0	7,1	80,7	16,4
128	5,4	0,0	7,1	91,8	17,8
126	4,5	0,0	6,9	96,4	18,8
126	не определено	0,0	7,1	—	—
126	0,8	0,0	2,8	112,8	20,8

Как видно из приведенной таблицы, количество SO₂, переходящее в скрытую форму, но вновь освобождающееся при действии NH₄OH, достигает во время варки значительной цифры 11—15% от общего количества серы в щелоке.

Представлялось интересным выяснить, не принимают ли и гемицеллюлозы с их большим количеством гидроксильных и карбонильных групп также участие на ряду с лигнином в образовании этих нестойких соединений. Решить этот вопрос возможно также только путем сепаратной варки гемицеллюлоз с варочной кислотой.

Вот те основания, которые побудили меня совместно с В. А. Макошиным начать сепаратные варки с гемицеллюлозами и в частности с пентозанами.

Так как в варочной кислоте мы имеем и свободную сернистую кислоту и бисульфит кальция, действие которых на пентозаны может быть различно, то очевидно, что на ряду с варкой с варочной кислотой необходимо было для сравнения произвести варки и с одной сернистой кислотой, что и было сделано на ряде опытов.

Исходным материалом для получения пентозанов служила осиновая древесная масса. Анализ ее дал следующие результаты:

Влажность	10,66%
Золы	0,54%
Пентозанов	22,00% (опред. по методу Tollens'a)

Выделение пентозанов производилось по методу Salkowsk'ого извлечением щелочью, с последующим осаждением фелинговым раствором, и разложением полученного осадка соляной кислотой. Несмотря на тщательную

¹⁾ Л. Жеребов.—«Химическая сторона сульфит-целлюлозного производства». Петербург. 1894. Стр. 105.

промывку осадков, первоначально полученный продукт содержал лишь 82,40% пентозанов. После обработки его в течение нескольких месяцев спиртом содержание пентозанов повысилось до 90,57%; новая очистка чистым спиртом повысила содержание до 91,50%. Последующей экстракцией в течение месяца эфиром и спиртом содержание пентозанов повышено до 94,82%, на чем и пришлось остановиться.

Из взятого количества 1.207 г. древесной массы (считая на абсол. сухую), получено 90 г. с влажностью 12,09%, что составляет всего 6,55% от взятого количества.

Анализ очищенного продукта дал следующий результат.

Пентозанов	92,02%
Метилпентозанов	2,80%
Золы	0,69%
Лигнина (по разности)	4,49%
	100,00%

По содержанию золы можно уже было судить, что полученные нами пентозаны были чище ранее полученных Salkowsky'м, в которых золы-ность доходила до 1,25—2,25%.

Интересно было определить, что же представляют собой эти остальные 4,5%, которые так трудно отделяются от пентозанов. Предположение, что часть пентозанов находится в соединении с лигнином, было проверено анализом продукта на лигнин.

Определение производилось по методам König'a, Willstätter'a и по Zeisel'ю (определением метоксильного числа), так как ни один метод не может считаться абсолютно точным.

Определение по König'у дало	5,71%
» » Willstätter'у дало	3,04%
» » Zeisel'ю дало	5,03%

Среднее из этих трех чисел дает—4,59%, т.-е. чрезвычайно близкое к вычисленному по разности (4,49%).

Медного числа пентозаны не показали.

С этими пентозанами и проведена была вся работа, при чем 21 опыт был произведен с варочной кислотой и 10 опытов были произведены с одной сернистой кислотой без бисульфита.

Количество пентозанов на каждую пробу бралось в количестве между 4—5 дециграммами. Пробы варились в стеклянных запаянных трубках, при чем эти трубки, служившие для одного опыта, помещались вместе в одном и том же котле и, следовательно, варились при совершенно одинаковых условиях. Одной пробе никогда доверять нельзя, поэтому каждая варка сопровождалась контрольными пробами.

Контрольные пробы показывают, что некоторые варки давали совершенно одинаковые результаты.

Служившая вначале для опытов варочная кислота, полученная с фабрики «Сокол»¹⁾, была достаточно чистой и не показывала реакции на селен, но когда опыты дали резкий перелом в ходе реакции при 136—137°C,

¹⁾ За что приношу администрации фабрики большую благодарность.

то все-таки явилось подозрение на селен, и следующие опыты были произведены с кислотой, полученной в лаборатории из чистого бисульфита и технической серной кислоты.

Когда и с этой кислотой получились те же результаты, то явилось новое подозрение, что в серной кислоте могло быть ничтожное количество селена, и новые опыты были произведены с кислотой, полученной из чистого бисульфита и химически чистой серной кислоты.

Результаты опыта указаны в таблице III (см. стр.394—395).

Первая графа показывает количество взятого для опыта вещества (абсолютно-сухого).

Вторая графа показывает то же вещество, но в пересчете на чистые (100%) пентозаны по данным вышеприведенного анализа пентозанов.

Графы 3, 4 и 5 показывают взятую кислоту, при чем в графе 3-й указана крепость варочной кислоты.

В 4-й графе указано количество этой кислоты, взятое в куб. см., а 5-я графа показывает количество SO_2 , взятое в граммах.

Так как варочная кислота содержала некоторое количество серной кислоты, то это количество серной кислоты было определено и показано в графе 6-й и отмечено в опытах №№ 11, 13, 18 и следующих, где она получает некоторое значение, при чем SO_3 перечислено на SO_2 .

Графа 7-я показывает температуру варки; графа 8-я—время варки в часах.

Графы 9 и 10 показывают содержание кислоты после варки. После варки получалась прозрачная жидкость, иногда с некоторым осадком, а иногда с кристаллами гипса. К этим кристаллам иногда присоединялось незначительное количество хлопьев (не всегда, но иногда это было).

В примечаниях указаны вид и особенности содержимого трубок после варки.

После варки раствор отфильтровывался, и в этом растворе снова определялась SO_2 .

Найденное после варки количество SO_2 показано в графе 9-й в процентах и в графе 10-й—в граммах.

Вычитая найденное после варки количество кислоты из того, которое было взято на варку (графы 10 и 5), получаем то количество SO_2 , которое вошло в реакцию с пентозанами или, как показывают варки при температурах выше 135° , также и то, которое перешло во время варки в SO_3 , образовав осадок гипса.

В графе 11-й показана эта израсходованная во время варки кислота в граммах и в графе 12-й это же количество израсходованной SO_2 , выраженное в % по отношению к количеству взятых в реакцию пентозанов (графа 2).

Просматривая таблицу, мы видим, что первое действие кислоты на пентозаны—это их набухание. Но при температуре в $80^{\circ}C$ в течение

3-х часов (проба 0) и даже 4-х часов (опыт 4-й) они повидимому не растворяются, а только набухают.

При повышении температуры до 90°C . в течение следующих 4-х часов (тот же опыт № 4) начинается растворение пентозанов, т.-е. они вступают в реакцию с бисульфитом. Реакция заканчивается при $t=95^{\circ}\text{C}$ в следующие 4 часа, достигнув присоединения SO_2 в количестве 39,6% на взятую навеску пентозанов (опыт 4).

Таким образом, в опыте 4-м трубки нагревались всего 12 часов при $t=80, 90$ и 95° по 4 часа при каждой из этих температур.

После каждых 4-х часов трубки вынимались из котла для наблюдения за их состоянием и затем снова помещались в котел для продолжения варки.

Надо заметить, что набухание пентозанов происходит чрезвычайно быстро и сильно, настолько сильно, что если бы такое набухание происходило в котле, то они уплотнили бы стенки трахеид настолько, что воспрепятствовали бы скорому прониканию раствора внутрь трахеиды.

Если этого не происходит, то вероятно потому, что свободных пентозанов в древесине не имеется, а они находятся в более или менее прочной связи с целлюлозой и лигнином, и наблюдаемые в наших опытах явления происходят лишь по мере гидролиза древесины, освобождения пентозанов и образования растворимого соединения пентозанов с бисульфитом.

Следующий опыт (№ 5) показывает, что при $t=115^{\circ}\text{C}$ достаточно уже 4 часов (а может быть и меньше) для окончания реакции.

При 125° и 135°C . реакция идет, повидимому, в том же направлении, заканчиваясь, вероятно, раньше 4 часов, при чем пентозаны присоединяют около 50% (48,6%, 51,8%, 54,5%) SO_2 .

Дальнейшее повышение температуры варки показало, что $t=136^{\circ}$ — 137°C . является критической для образовавшегося соединения. При этой температуре расходуется новое количество SO_2 , которое составляет уже свыше 200% от веса пентозанов.

Но это соединение бисульфита с пентозанами быстро разлагается и в продуктах его распада мы находим Ca SO_4 .

Внешний вид содержимого трубок, как видно из таблицы (см. примечания), резко меняется.

В опытах 9—13 кислота, оставаясь прозрачной, из почти бесцветной становится бурой (цвета варочного щелока при варке мягкой целлюлозы) с незначительным количеством мелких черных хлопьев и большим количеством белого осадка, оказавшегося при анализе гипсом.

В остальных опытах внешний вид тот же, но кислота уже совсем черная, как чернила, и при фильтрации оставляет на фильтре углистый осадок.

Такое резкое изменение реакции, изменение, происходящее в пределах 1—2 градусов, при температуре, при которой в сульфитной варке целлюлозы проявляется вредное действие селена, при чем появляются те же признаки—потемнение раствора и громадное выделение гипса,

Варки с варочной кислотой

№ №	В з я т о н а в а р к у						Температура варки в °С	Продолжительность варки в часах	После варки в кислоте	
	Пентозанов		Кислоты						SO ₂ в %	SO ₂ в граммах
	Абс. сухого вещества в граммах	В нем пенто- занов в грам- мах	Крепость в %	Количество в куб. сант.	В них SO ₂ в граммах	В них SO ₂ , перечисленно- го на SO ₂ в граммах				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	—	—	4,62	25	1,155	—	80	3	—	—
1	0,4394	0,4166	4,62	25	1,155	—	105	3	4,35	1,087
2	0,4475	0,4244	4,62	25	1,155	—	105	4	4,28	1,070
3	0,4328	0,4104	4,62	25	1,155	—	105	4	4,15	1,037
4	0,4255	0,4035	4,62	25	1,155	—	80	4 ¹⁾	—	—
	0,4255	0,4035	4,62	25	1,155	—	90	4 ¹⁾	—	—
	0,4255	0,4035	4,62	25	1,155	—	95	4 ¹⁾	3,98	0,995
5	0,4428	0,4190	4,62	25	1,155	—	115	4	4,03	1,008
6	0,4490	0,4257	4,62	25	1,155	—	125	4	3,79	0,948
7	0,4434	0,4204	4,45	25	1,113	—	135	4	3,58	0,895
8	0,4362	0,4136	4,30	25	1,075	—	135	4	3,40	0,850
9	0,4448	0,4218	4,35	25	1,090	—	140	4	0,95	0,237
10	0,4454	0,4223	4,35	25	1,090	—	140	4	0,92	0,230
11	0,4705	0,4461	4,35	25	1,090	0,026	140	4	0,88	0,220
12	0,4401	0,4170	4,35	25	1,090	—	140	4	0,82	0,205
13	0,4320	0,4096	4,35	25	1,090	0,026	140	4	0,86	0,215
14	0,4354	0,4129	4,42	25	1,105	—	142	4	0,72	0,180
15	0,4382	0,4155	4,42	25	1,105	—	142	4	0,82	0,205
16	0,4378	0,415	4,35	25	1,090	—	145	8	0,31	0,078
17	0,4257	0,4035	4,53	25	1,132	—	148	8	0,59	0,147
18	0,4440	0,4210	4,53	25	1,132	0,027	148	8	0,41	0,102
19	0,4363	0,4136	5,70	25	1,425	0,024	152	8	3,32	0,830
20	0,4514	0,4280	2,75	25	0,6875	0,024	152	8	0,33	0,082
21	0,3349	0,3349	1,81	40N	0,7240	0,056	150	5	0,385	0,154

¹⁾ Опыт производился в одних и тех же трубках, но они были вынуты и ос- и варилась в течение 4-х часов при 90°C, снова были вынуты и доваривались еще вскрыты и содержимое их подвергалось анализу.

Таблица III.

(бисульфит + свободная SO₂).

Израсх. во время варки кислоты		П Р И М Е Ч А Н И Я
В граммах	В % к пентозанам (гр. 2)	
11	12	
—	—	Пентозаны набухли и слегка побурели.
0,068	16,3	Растворилось все. Кислота прозрачная. Осадка нет.
0,085	20,0	Т о ж е.
0,118	28,7	Т о ж е.
—	—	Пентозаны набухли и слегка побурели.
—	—	Частично произошло растворение пентозанов. В нерастворенной части вклеены белые крупинки (CaSO ₃).
0,160	39,6	Растворилось все. Кислота прозрачна.
0,147	35,0	Осадка нет.
0,207	48,6	Кислота прозрачна. Осадка нет.
0,218	51,8	Кислота прозрачна. Осадка нет.
0,225	54,5	Т о ж е.
0,850	202	Кислота цвета густого чая. Осадок гипса и незначительное количество черных хлопьев. Раствор прозрачный.
0,860	203	Т о ж е.
0,870	195	Т о ж е.
0,885	212	Т о ж е.
0,875	213	Т о ж е.
0,925	224	Кислота черного цвета. Едва просвечивает. Осадок в виде гипса и увеличенного количества черных хлопьев.
0,900	217	Т о ж е.
1,010	243	Кисл. черного цвета. Не просвеч. В осадке гипс и черные хлопья.
0,985	244	Т о ж е.
1,030	245	Т о ж е.
0,595	144	Т о ж е.
0,605	141	Т о ж е.
0,570	170	

молоты после нагревания в течение 4-х часов при 80°C, снова помещались в котел 4 часа при 95°C, так что всего варка продолжалась 12 часов, после чего трубки были

естественно, вызвало подозрение, что и здесь проявилось действие селена, хотя, как сказано вначале, кислота не показывала реакцию на селен.

Поэтому следующие варки были проведены кислотой, полученной в лаборатории из бисульфита натрия и технической серной кислоты (опыты №№ 17, 18, 19), а затем для опытов №№ 20, 21 из чистого бисульфита натрия и химически чистой серной кислоты. Но и в этом случае результат оказался тот же и, таким образом, всякое подозрение о влиянии селена должно быть отброшено.

Окисление SO_2 , следовательно, происходит за счет кислорода самих пентозанов, может быть за счет их кислородного мостика.

Когда было констатировано при варках с t свыше $136^\circ C$. образование гипса, то содержимое трубок в опытах №№ 11, 13, 18, 19 и 21 было анализировано для определения, в какой же именно форме находится взятая в реакцию SO_2 после варки? Осадок отфильтровывался и анализировался, также подвергался анализу и фильтрат, при чем определялось (см. табл. IV):

- 1) количество SO_2 , перешедшее в осадок в форме гипса,
- 2) количество SO_2 , находящееся в растворе и неизменной форме,
- 3) количество SO_2 , находящееся в растворе в форме SO_3 и
- 4) как разница—количество SO_2 , находящееся в скрытой форме в соединении с пентозанами или пентозами.

Исследование показало, что образование гипса весьма значительно и составляло в среднем 24% от взятой на варку SO_2 .

Количество SO_2 , находящееся после варки при температуре $140—152^\circ$ в соединении с пентозанами, является постоянным, составляя в среднем около $97,5\%$ SO_2 по отношению к весу взятых в реакцию пентозанов (табл. IV), а именно: в опыте № 11— 97% , № 13— 98% , № 18— 99% , № 19— 97% , № 21— 97% .

Ранее мы видели, что при температурах $125—135^\circ C$. количество SO_2 , вошедшее в реакцию с пентозанами составляло 50% от веса взятых пентозанов, теперь при температурах $140—152^\circ$ мы находим $97,5\%$, т.е. количество в два раза большее.

Было уже указано, что резкое изменение реакции: выделение гипса и переход кислоты из безцветной и прозрачной в черный цвет и непрозрачную с выделением углистого осадка происходит в пределах лишь $1—2^\circ$ и температура $136—137^\circ$ является критической для разложения первоначально образовавшегося соединения.

При повышении температуры свыше $136^\circ C$. начинается быстрое разложение этого соединения с выделением гипса и одновременным присоединением нового количества SO_2 на месте освободившихся связей.

Что же показывает нам эта таблица?

До 80° происходит только сильное набухание пентозанов, но при 4-часовой варке до 90° присоединения к ним бисульфита, образующего с ними растворимое соединение, не происходит.

Это соединение, дающее прозрачный бесцветный раствор, содержит SO_2 в количестве приблизительно 25% по отношению к пентозанам.

Таблица IV.

№, № варки (опыта)	Крепость кислоты SO_2 в %%	Время варки, часов	Количество взятых ве- ществ в граммах		Найдено SO_3 , перечисленной на SO_2			Осталось в соеди- нении с продук- том распада пен- тозанов	Найдено не измененной SO_2 титро- ванием	Отношение SO_2 , связанной с пен- тозанами к весу взятых пентоза- нов в %%
			Пентозанов	Всей SO_2	В осадке	В растворе	Всего			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
11	4,35	4	0,4.461	1,116	0,283	0,182	0,465 41,8%	0,431 38,6%	0,220	97
13	4,35	4	0,4.096	1,116	0,301	0,200	0,501 45,3%	0,400 35,9%	0,215	98
18	4,53	8	0,4.210	1,159	0,421	0,217	0,638 55,1%	0,419 36,1%	0,102	99
19	5,70	8	0,4,136	1,449	0,153	0,078	0,261 18,0%	0,388 26,9%	0,830	97
21	1,81	5	0,3.349	0,780	—	—	0,326 41,8%	0,300 38,4%	0,154	97

1. Нижние цифры в графах 7 и 8 показывают процентное отношение SO_2 по отношению ко всей SO_2 , взятой на варку. Таблица показывает, что при одинаковом составе кислоты и одинаковой продолжительности варки это отношение одинаково.

2. При различном составе кислоты оно зависит от количества CaO , находящейся в кислоте. В данных опытах вся CaO перешла в гипс.

3. Количество SO_2 , оставшееся в составе разрушенной молекулы пентозана или пентозы (опыт № 21), всегда одинаково и составляет по данным опыта в среднем 97,5% по отношению к весу взятых пентозанов.

При температуре варки в 125° при той же 4-часовой варке получается также прозрачный и чистый раствор, но соединение содержит уже 50% SO_2 по отношению к пентозанам. (Опыты №№ 6, 7, 8).

Тот же результат получается и при температурах $90-115^\circ$, но при более продолжительной варке приблизительно в 12 часов (опыты №№ 4, 5).

При $136-137^\circ$ наступает быстрое разрушение этого соединения с выделением гипса, при чем во вновь образовавшемся соединении SO_2 содержится в количестве $97,5\%$ по отношению к взятым в реакцию пентозанам. Пентозанов уже не имеется, они разрушились с выделением углистого осадка.

Что указывают нам эти 25% , 50% и затем снова $97,5\%$?

Молекулярный вес пентозанов $[C_5H_8O_4]_n$ равняется $132n$. Молекулярный вес $SO_2 = 64$, а в бисульфите при двух SO_2 вес SO_2 , вступившей в реакцию $= 126$, т.-е. в щелоче мы, повидимому, имеем по мере продолжения варки два соединения с бисульфитом: одно вначале, где n пентозанов $= 4$, а затем другое более прочное, где $n = 2$.

Соединение	SO_2 по отношению к пентозанам составляет в %%	Найдено в %%
$Ca (HSO_3)_2 + (C_5H_8O_4)_4$	24,24	24,35
$Ca (HSO_3)_2 + (C_5H_8O_4)_2$	48,48	51,43
$2 Ca (HSO_3)_2 + (C_5H_8O_4)_2$	96,96	97,50

Недостаточная стойкость первого соединения и переход его во второе объясняет значительные колебания, найденные при анализе, но произведенные во время варки наблюдения позволяют надеяться, что при измененных условиях опыта можно создать условия, при которых оно окажется достаточно стойким.

При температуре $136-137^\circ$ помимо образования гипса при разрушении молекулы пентозана, SO_2 остается в соединении с органическим остатком в количестве, как мы видели, $97,5\%$ по отношению к взятому в реакцию пентозану, т.-е. мы видим разрушение не только молекулы пентозана, но и самой пентозы.

SO_2 находится в соединении с каким то продуктом распада пентозы.

Специальный опыт подтвердил это. Продукт варки свыше 140° (опыт № 18) уже не давал фурфурола.

Также был произведен опыт с пентозами, полученными гидролизом наших пентозанов (опыт № 21).

Результат варки оказался тем же. При температуре 150° и пятичасовой варке—тот же распад молекулы пентозы с выделением гипса.

Этот неожиданный факт был для меня крайне интересен. Еще в первой своей работе по исследованию сульфитной варки в фабричных условиях я констатировал образование во время варки большого количества гипса¹⁾. Варки велись тогда на сицилианской сере, так что влияния селена быть не могло.

¹⁾ Л. Жеребов. „Хим. стор. сульфит-целл. произв.“, стр. 58—63 и 139—143.

Образование гипса было отмечено и другими наблюдателями, но объяснения никакого не давалось; позднее в тех случаях, когда работали на колчедане, всегда причину искали в селене.

Настоящие опыты показывают, что при 136—137° неизбежно образуется гипс, как результат распада молекулы пентозана, связанной с бисульфитом. Предстоит еще выяснить, не происходит ли тот же процесс, хотя и в более слабой форме при более низкой температуре, но при более продолжительной варке.

На ряду с варками с кислотой обычного состава, чтобы изучить действие на пентозаны свободной сернистой кислоты, было произведено еще несколько варок с раствором сернистой кислоты крепостью 0,85% — 2,00% SO_2 .

Продолжительность варки варьировала в тех же пределах, как и ранее, т.е. от 3 до 8 часов.

Температуры изменялись в различных варках от 100°C до 152°C.

Условия и результаты этих варок с свободной SO_2 видны на таблице V, рассмотрение которой по сравнению с данными таблицы III приводит нас к следующим выводам:

Реакция свободной SO_2 с пентозанами протекает, повидимому, несколько более скорым темпом, чем при бисульфите, так как пентозаны при 3—4-часовой варке и $t=100^\circ—104^\circ$ присоединили в среднем 27% SO_2 , против 22% SO_2 при бисульфите. Вероятно, в связи с этим побурение кислоты начинается уже при 135°C, тогда как при бисульфите—только при 136—137°

Присоединение SO_2 происходит в вдвое меньшем количестве, чем с бисульфитом при варке до 136°C, при чем при всех температурах от 100° до 135° включительно—приблизительно в одинаковом количестве, в среднем 25,7%.

При бисульфитной варке и 125—135°C, как мы видели, пентозаны присоединяют в среднем—51,6% SO_2 .

Крепость кислоты в испытанных пределах 0,85—1,37‰, повидимому, не влияет ни на ускорение реакции, ни на состав соединения, которое является прямым присоединением SO_2 к каждому остатку пентозы, входящему в состав молекулы пентозана, при чем эта молекула состоит уже не из четырех, как вначале при бисульфите, а уже только из двух пентоз.

Четырехчленная молекула пентозана в отсутствии бисульфита, повидимому, сейчас же гидролизуется на двухчленную. Это же, так сказать, защитное действие бисульфита видно на варках с обычной варочной кислотой (табл. III, №№ 1—18).

Здесь же при наличии свободной SO_2 в количестве 2,61%¹⁾ мы видим, что присоединение SO_2 происходит в двойном количестве по сравнению с тем, какое мы встречаем в тех же условиях при варке с одной сернистой кислотой и притом в количестве, соответствующем вышеприведенной формуле (найденно 48,48‰, следует по формуле 51,43%).

¹⁾ Кислота, служившая для варок №№ 1—6, содержала всей SO_2 —4,62‰, свободной—2,61‰ и связанной—2,01‰.

Таблица V.

Варка с свободной сернистой кислотой.

№	В з я т о н а в а р к у					Температура в °С	Продолжительн. варки,—часов	После варки в кислоте		Израсходовано		Израсходовано SO ₂ в % к пен- тозанам (гр. 2)	П р и м е ч а н и я
	Пентозанов		Кислоты					% SO ₂	г. SO ₂	% SO ₂	г. SO ₂		
	Абс. сух. вещества в граммах	Пентозанов в граммах	% SO ₂	Куб. см	г SO ₂								
	1	2	3	4	5			6	7	8	9		
1	0,4317	0,4093	1,37	25	0,3425	100	3	0,99	0,2475	0,38	0,095	23,3	Растворилось все. Кислота прозрачная.
2	0,4391	0,4163	1,37	25	0,3425	104	3	0,95	0,2375	0,42	0,115	27,2	Т о ж е
3	0,4457	0,4226	1,37	30	0,4111	100	4	0,94	0,2820	0,43	0,129	30,5	Т о ж е
4	0,4504	0,4271	1,37	25	0,3425	115	3	0,97	0,2425	0,40	0,100	23,4	Т о ж е
5	0,4368	0,4142	1,37	25	0,3425	115	3	0,95	0,2325	0,42	0,110	26,5	Т о ж е
6	0,4422	0,4193	0,86	25	0,215	135	4	0,50	0,126	0,36	0,090	21,6	Кислота цвета крепкого чая.
7	0,4598	0,4360	0,85	25	0,212	135	4	0,37	0,092	0,48	0,120	27,5	Т о ж е
8	0,4304	0,4081	0,86	25	0,215	140	4	0,31	0,078	0,55	0,137	33,5	Кислота черного цвета непрозрачна.
9	0,4298	0,4075	0,85	25	0,212	145	8 ^{1/2}	0,18	0,045	0,67	0,167	41,0	Т о ж е

Но продолжительная варка при температуре выше 136° , повидимому, и при свободной SO_2 вызывает распад пентозана с разрушением молекул пентоз, что мы видим в опытах №№ 8 и 9 по увеличенному присоединению SO_2 и выделению углистого осадка.

В последнее время в Европе, Америке и у нас²⁾ уделяется большое внимание влиянию на сульфитную варку различных оснований взамен или наряду с CaO . Являлось поэтому крайне интересным проследить, как может измениться реакция бисульфита на пентозаны, если известь будет сполна или отчасти заменена окисью магния.

Для этого были приготовлены две варочных кислоты: одна, в которой основанием служили магний и кальций, при чем $MgO = 30\%$ и $CaO = 70\%$ (приблизительный состав доломита), а в другой один—магний.

С этими кислотами были произведены варки в тех же условиях, как ранее с бисульфитом кальция. Результаты варок видны на прилагаемой таблице VI.

Из таблицы мы видим, что при аналогичных четырехчасовых варках с кислотами той же крепости частичная или полная замена кальция магнием не предохраняет бисульфит от окисления кислородом пентозанов и не уменьшает расхода сернистой кислоты на удаление пентозанов из древесины при варке целлюлозы.

Но надо отметить, что с внешней стороны заметна некоторая разница. Так, при варках №№ 1 и 2 потемнение кислоты было несколько слабее, чем при варке с одним известковым бисульфитом, хотя также имелось выпадение крупнозернистого осадка гипса.

При варке с одним бисульфитом магния (варки №№ 3 и 4) щелок оставался абсолютно прозрачным и был слабо окрашенным. Было произведено колориметрическое сравнение этого щелока с щелоком двух предыдущих варок с смешанным основанием, и оказалось, что его окраска в 40 раз слабее окраски предыдущих щелоков; это позволяет думать, что при $Mg(HCO_3)_2$ распад молекулы пентоз не идет так глубоко, как при $Ca(HSO_3)_2$.

Чтобы определить, какое количество SO_2 при варке с магниезиальным бисульфитом вошло в соединение с разрушенными молекулами пентоз, содержимое трубок всех четырех опытов было анализировано на содержание SO_3 для составления полного баланса SO_2 при варке. Результат виден из таблицы VII.

Анализ, как видим, показал при магниезиальном бисульфите такое же сильное окисление его, как и при известковом.

Количество сернистой кислоты, остающееся после реакции в соединении с продуктами распада пентоз, также мало отличается от найденного ранее при варках с известковым бисульфитом.

При реакции с $Ca(HSO_3)_2$ оно составляло— $97,5\%$ от веса взятых пентозанов; при варке с $Mg(HSO_3)_2$ оно в среднем равняется— $104,5\%$.

Исследованные реакции были произведены с свободными чистыми пентозанами. Естественным является вопрос, идут ли реакции в варочном

²⁾ О. К. Гиллер. «Бум. Пром.», 1927 г. № 4—5.

Варки с бисульфитом $Ca (HSO + Mg (HSO_3)_2$ и с одним магниальным бисульфитом.

Таблица VI.

№№	Взято на варку						Температура варки в °	Продолжительн. варки, часов	После варки найдено SO_2 в кислоте титрованием, граммов	Израсходовано SO_2 во время варки		Состав бисульфита	Примечание
	Пентозанов		Кислоты							В граммах	В % к пентозанам (2)		
	Абс. сух. вещ. в г	В нем пентозанов в г	Крепость в % SO_2	Куб. см	В них SO_2 в г	В них SO_3 , перечисл. на SO_2 в г							
1	0,4443	0,4213	5,58	25	1,395	0,036	144	4	0,410	0,985	234	} $Mg O - 30\%$ } $Ca O - 70\%$ } $Mg O - 100\%$ Потемнение щелока слабее, чем при варке с одним $Ca (HSO_3)_2$. Выпал осадок гипса. Щелок абсолютно прозрачен и окрашен слабее, чем в № 1 и 2.	
2	0,4481	0,4249	—	—	—	—	—	—	0,398	0,997	235		
3	0,4444	0,4214	5,45	25	1,362	0,0501	144	4	0,385	0,997	232		
4	0,4426	0,4197	—	—	—	—	—	—	0,377	0,985	235		

Таблица VII.

№№ опыта	Взято на варку				Обнаружено после варки			Присоединено к пентозам		Состав бисульфита
	Чистых пентозанов грамм	SO_2 в граммах	SO_2 в виде SO_3	Всего SO_2	Неизрасх. SO_2 в грамм. титрованием	SO_2 в виде SO_3 в растворе и осадке	Всего SO_2 граммов	SO_2 в граммах	SO_2 в % к взятым пентозанам	
1	0,4213	1,395	0,036	1,431	0,410	0,574	0,984	0,447	106	} $Mg O - 30\%$ } $Ca O - 70\%$ } $Mg O - 100\%$
2	0,4249	1,395	0,036	1,431	0,398	0,593	0,991	0,440	103	
3	0,4214	1,363	0,050	1,413	0,385	0,590	0,975	0,438	104	
4	0,4197	1,363	0,050	1,413	0,378	0,594	0,972	0,441	105	

котле тем же путем, когда пентозаны связаны с остальными составными частями древесины—целлюлозой и лигнином?

Остается также невыясненным вопрос, все ли пентозаны, находящиеся в древесине, будут реагировать таким же образом, как это было в данных опытах?

Из осиновой массы, содержавшей 22% пентозанов, было извлечено всего 6,55%, или, учитывая потери, около $\frac{1}{3}$ всех содержавшихся в ней пентозанов. Остальные $\frac{2}{3}$ находились в более прочном соединении с целлюлозой и лигнином. Пойдет ли при замене этого слабого щелочного гидролиза более энергичным кислотным гидролизом реакция остальных $\frac{2}{3}$ пентозанов с бисульфитом тем же путем, это должны решить следующие опыты.

Вначале было указано, что одним из мотивов, побудивших начать изучение влияния бисульфита на пентозаны, являлось желание выяснить, не образуют ли пентозаны то непрочное соединение с бисульфитом, которое мы находим в щелоке уже через 2—3 часа после начала варки, непрерывно увеличивающееся во время варки и уменьшающееся лишь к самому концу варки.

Количество этих соединений, обнаруживаемых прибавлением аммиака, составляет, как показывает табл. II, значительную величину. Содержание в них SO_2 составляет до 15—20% всей SO_2 , вошедшей в реакцию с древесиной.

Для проверки контрольные трубки, содержавшие продукт реакции бисульфита с пентозанами при 115—125°, были подвергнуты обработке $NH_4 OH$ и определению связанной SO_2 до и после этой обработки.

Опыт показал, что в отношении пентозанов такое предположение было неверно, и, следовательно, не они образуют это соединение.

Причину образования этих соединений, очевидно, надо искать в лигнине¹⁾ или, может быть, в гексозанах, образующих с бисульфитом такие нестойкие соединения.

Дальнейшие опыты должны разрешить и этот вопрос.

Приведем основные выводы настоящей работы.

1. При нагревании с варочной кислотой свыше 80°С пентозаны образуют с бисульфитом кальция соединение, в котором с одной молекулой бисульфита соединяется молекула пентозана, состоящая из 4 остатков пентоз.

2. При повышении температуры до 136° происходит новое присоединение $Ca (HSO_3)_2$ с образованием более стойкого соединения, в котором молекула $Ca (HSO_3)_2$ соединена с двумя остатками пентоз.

3. Основной единицей пентозанов $(C_5H_8O_4)_n$ можно поэтому признать частицу, в которой $n=4$; при дальнейшем гидролизе эта частица распадается на две, где $n=2$.

¹⁾ Проф. Р. Класон неоднократно указывал, что часть SO_2 в составе лигнина является в непрочной с ним связи.

Структура пентозанов является как бы аналогичной структуре целлюлозы, принимая в ее составе две целлобиозы.

4. При повышении температуры свыше $136\text{--}137^\circ$ получается быстрый распад соединения $Ca(C_5H_8O_4 \cdot SO_2)_2$ с нарушением пентоз и окислением за его счет SO_2 до SO_3 , при чем $Ca(HSO_3)_2$ переходит в гипс.

5. В случае недостатка извести в варочной кислоте образуется свободная серная кислота.

6. При температуре $136\text{--}137^\circ$ получается полный распад молекулы пентозы с образованием углистого остатка. Продукты распада уже не отделяют фурфурола.

7. Свободная сернистая кислота без бисульфита реагирует быстрее бисульфита, но в присутствии бисульфита присоединение к пентозанам бисульфита предшествует действию свободной SO_2 .

8. При варке с бисульфитом при распаде пентоз получают соединения, содержащие одну молекулу SO_2 на каждую вошедшую в реакцию молекулу пентозы.

9. Реакция бисульфита и свободной SO_2 резко различаются между собой.

10. Замена извести окисью магния не изменяет характера реакции пентозанов с бисульфитом, остающегося в основных чертах тем же, с отщеплением под конец варки присоединенного вначале бисульфита в форме серномагнезиальной соли, но происходящий при этом распад пентозанов не идет, повидимому, так глубоко, как при известковом бисульфите.

11. Образование в варочном котле гипса обусловливается в значительной мере, если не сполна, распадом образовавшегося в начале варки соединения бисульфита с пентозанами.

12. Образование во время варки непрочного соединения бисульфита с органическими веществами древесины, распадающегося с выделением $CaSO_3$ при действии аммиака или с выделением SO_2 при нагревании с минеральными кислотами, является результатом присоединения бисульфита к лигнину или гексозанам; пентозаны такого соединения не образуют.

Проф. Л. Жеребов.