

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

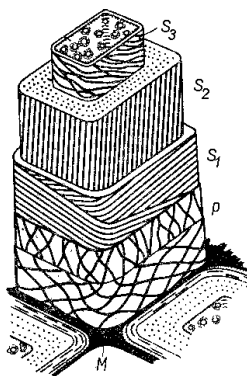
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ



Барнаул • 2002

Составитель: Н.Г. Базарнова, профессор, доктор хим наук

Представленное пособие является методическим руководством для изучения специального курса «Химия древесины и ее основных компонентов».

Предназначено для студентов дневного отделения, обучающихся по специальности 011000 «Химия», специализации «Органическая химия».

Пособие может быть также полезно всем интересующимся органической химией.

Рецензент: С.М. Репях, доктор хим. наук, профессор кафедры химической технологии древесины Сибирского технологического университета, академик МАН ВШ, РАЕН, АПК

Данное учебное пособие доступно в сети Интернет по адресу  
<http://www.asu.ru/departments/chemistry/site/org/cw/chemw.pdf>

Страница курса «Химия древесины и ее основных компонентов» в сети Интернет – <http://www.asu.ru/departments/chemistry/site/org/cw/index.html>

На титульном листе приведен рисунок из книги Фенгел Д., Вегенер Г., Древесина. М., 1988. С. 12.

Подписано в печать 22.01.2002. Формат 60\*80/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. п.л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в типографии Некоммерческого партнерства «Азбука»  
г. Барнаул, пр. Красноармейский, 98а, тел. 22-91-03, 22-77-25  
E-mail: [azbuka@mail.ru](mailto:azbuka@mail.ru)

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| СОДЕРЖАНИЕ.....   | 3  |
| СТРУКТУРА КУРСА .....   | 5  |
| ПРОГРАММА СПЕЦКУРСА .....   | 5  |
| 1. Введение .....   | 5  |
| 2. Структура, химия и физика древесины и ее компонентов .....   | 5  |
| 2.1. Общие сведения о древесине и ее свойствах .....  | 5  |
| 2.2. Строение и свойства компонентов древесной ткани .....  | 6  |
| 2.3 Представления о древесном веществе как многокомпонентной полимерной композиции .....  | 7  |
| 3. Химическая переработка древесины .....   | 7  |
| 3.1 Традиционные направления химической переработки древесины и другого растительного сырья .....                               | 7  |
| 3.2 Превращения древесины в процессах безотходной химической переработки без предварительного разделения ее на компоненты ..... | 8  |
| Вопросы к коллоквиуму 1 .....   | 11 |
| «ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДРЕВЕСИНЕ И ЕЕ СВОЙСТВАХ».....  | 11 |
| Вопросы к коллоквиуму 2 .....   | 12 |
| «СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСНОЙ ТКАНИ» .....   | 12 |
| Вопросы к коллоквиуму 3 .....   | 14 |
| «ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ» .....  | 14 |
| ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО СПЕЦКУРСУ .....   | 15 |
| Перечень лабораторных работ.....  | 15 |
| Требования к подготовке к лабораторным работам, написанию отчетов и защите работ.....   | 16 |
| Задача 1. Анализ исходного сырья .....  | 17 |
| Лабораторная работа 1. Определение влажности древесины высушиванием .....   | 17 |
| Лабораторная работа 2. Определение зольности методом сжигания .....   | 17 |
| Лабораторная работа 3. Определение экстрактивных веществ в исходной древесине .....   | 18 |
| Лабораторная работа 4. Получение обессмоленной древесины .....  | 19 |
| Лабораторная работа 5. Выделение и определение холоцеллюлозы .....  | 20 |
| Лабораторная работа 6. Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом .....   | 22 |
| Лабораторная работа 7. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов .....   | 24 |
| Лабораторная работа 8. Хроматографические методы разделения и определения моносахаридов в гидролизатах .....                    | 27 |

|  |           |
|--|-----------|
| Лабораторная работа 9. Определение лигнина с 72%-ной серной кислотой в модификации Комарова .....                          | 30        |
| Лабораторная работа 10. Выделение диоксанлигнина из древесины .....  | 32        |
| Вопросы коллоквиума к задаче 1 .....   | 32        |
| Задача 2. Свойства компонентов древесины .....   | 33        |
| Лабораторная работа 11. Определение медного числа целлюлозы (в соответствии с ГОСТ 9418-75) .....                          | 33        |
| Лабораторная работа 12. Определение карбоксильных групп в целлюлозе фотоколориметрическим методом по Веберу .....          | 34        |
| Лабораторная работа 13. Определение вязкости медно-аммиачного раствора целлюлозы .....                                     | 36        |
| Лабораторная работа 14. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее медно-аммиачного раствора ..... | 40        |
| Лабораторная работа 15. Определение кислых гидроксильных групп в лигнине хемосорбционным методом .....                     | 41        |
| Лабораторная работа 16. Определение сильноокислых (карбоксильных) групп в лигнине хемосорбционным методом .....            | 42        |
| Лабораторная работа 17. Определение алифатических гидроксильных групп в лигнине методом фталирования .....                 | 43        |
| Лабораторная работа 18. Определение метоксильных групп методом Цейзеля с применением ГЖХ .....                             | 45        |
| Вопросы коллоквиума к задаче 2 .....   | 45        |
| Задача 3. Химическая переработка древесины и ее компонентов .....  | 46        |
| Лабораторная работа 19. Карбоксиметилирование древесины, холоцеллюлозы, целлюлозы суспензионным способом .....             | 46        |
| Лабораторная работа 20. Анализ продуктов карбоксиметилирования .....   | 47        |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ<br/>ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА.....</b>                                 | <b>49</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, РЕКОМЕНДУЕМОЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СПЕЦКУРСА<br/>«ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ» .....</b>       | <b>49</b> |

## СТРУКТУРА КУРСА

Спецкурс «Химия древесины и ее основных компонентов» в Алтайском государственном университете изучают студенты 4 курса в 7 и 8 семестрах, специализирующиеся на кафедре органической химии. Курс включает две части: теоретическую, изучение которой осуществляется в 7 семестре и заканчивается экзаменом и практическую часть, выполнение которой осуществляется в 8 семестре и заканчивается зачетом. В процессе освоения обеих частей курса студенты обязаны сдать 5 коллоквиумов: 3 по теоретической части и 2 по практической части. Лекционный курс включает 46 часов, лабораторный практикум – 36 часов.

## ПРОГРАММА СПЕЦКУРСА

### 1. ВВЕДЕНИЕ

История возникновения, состояние и перспективы развития способов химической переработки древесины, науки химии древесины.

Основные направления использования древесины как возобновляемого источника органического сырья. Перспективы использования древесины и растительных отходов сельскохозяйственного производства в биотехнологии и основном органическом синтезе. Значение химической переработки древесины в решении проблемы рационального использования растительных ресурсов. Основные пути использования древесных отходов и низкотоварной древесины. Задачи по развитию основных отраслей промышленности по химической переработке растительного сырья.

Виды и ресурсы растительного сырья, предназначенного для производства целлюлозно-бумажной и других видов продукции химической переработки древесины. Экологическое значение лесов и взаимосвязь отраслей по химической переработке древесины и лесного хозяйства. Комплексное использование древесины, как путь создания ресурсосберегающих технологий.

Хлопковое волокно, хлопковый линт, циклонный пух, стебли хлопчатника (гуза-пая). Проблема комплексного использования. Солома, Тростник Багасса. Особенности состава и свойств. Другие виды недревесного растительного сырья. Перспективы химической переработки растительного сырья.

### 2. СТРУКТУРА, ХИМИЯ И ФИЗИКА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

#### *2.1. Общие сведения о древесине и ее свойствах*

Элементы дерева, его составные части в поперечном разрезе ствола. Анатомическое строение древесных растений. Основные виды, строение и свойства тканей и клеток древесины хвойных и лиственных пород. Кора: строение, химический состав. Древесная зелень (самостоятельное изучение). Химический состав древесины. Сходство и различие в составе древесины хвойных и лиственных

пород. Микроскопическое и субмикроскопическое строение клеточных стенок древесины. Физические свойства древесины. Различия в строении, составе и свойствах древесины в зависимости от возраста, условий произрастания. Значение строения и состава древесины в химической и химико-механической переработке.

## **2.2. Строение и свойства компонентов древесной ткани**

### **2.2.1. Целлюлоза**

Распространение и роль в природе. Биосинтез целлюлозы. Недревесная целлюлоза (хлопковая целлюлоза, животная, и бактериальная целлюлоза). Строение макромолекул целлюлозы. Характер связей между ангидроглюкозными звеньями. Функциональные группы целлюлозы (самостоятельное изучение). Молекулярная масса и полидисперсность целлюлозы, методы определения. Форма макромолекул целлюлозы. Структура целлюлозы. Фазовое состояние целлюлозы и ее производных. Типы связей между макромолекулами целлюлозы. Надмолекулярная структура целлюлозы. Структурные модификации целлюлозы. Структурная неоднородность целлюлозы. Физическое (релаксационное) состояние целлюлозы.

### **2.2.2. Нецеллюлозные полисахариды**

Содержание гемицеллюлоз в древесине разных пород. Строение и классификация гемицеллюлоз. Отличие от целлюлозы по химическим и физическим свойствам. Кислые и нейтральные гемицеллюлозы. Основные полисахариды гемицеллюлоз: ксиланы, маннаны. Водорастворимые нецеллюлозные полисахариды: крахмал, глюканы, галактаны, арабиногалактаны, арабинаны. Полиурониды: уроновые кислоты, пектиновые вещества, камеди и слизи.

Особенности химических превращений полисахаридов древесины: реакции с участием функциональных групп (полимераналогичные превращения), полимерных цепей.

### **2.2.3. Лигнин**

Общие понятия о лигнине. Нахождение лигнина в растениях. Содержание лигнина в древесине лиственных и хвойных пород. Биосинтез лигнина: образование монолигнолов, дегидрогенизационная полимеризация монолигнолов и образование лигнина. Химическое строение лигнина. Ароматическая природа и элементный состав лигнина. Функциональные группы макромолекул лигнина. Структурные единицы лигнина. Основные типы связей между фенилпропановыми звеньями макромолекул лигнина. Схемы строения лигнина.

Полимерные свойства лигнина и его производных. Лигнинный полимер в древесине, его связь с другими компонентами, лигноуглеводные связи, комплексы. Физические и физико-химические свойства лигнинов: растворимость препаратов лигнина, молекулярная масса и полидисперсность, спектральные характеристики, сорбционные свойства, термопластичность. Химические реакции лигнина: полимераналогичные превращения и превращения макромолекул, сопровождающиеся изменением молекулярных масс. Реакционная способность лигнина в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами. Методы выделения и анализ лигнина. Виды и свойства лигнинов. Использование лигнинных

веществ - отходов целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности.

### **2.2.4 Экстрактивные вещества древесины**

Классификация экстрактивных веществ и их практическое значение. Живица и ее химический состав. Смола и летучие масла. Терпены, смоляные и жирные кислоты. Стерины. Таннины. (самостоятельное изучение).

### **2.3 Представления о древесном веществе как многокомпонентной полимерной композиции**

Уровни структурной организации древесины. Строение полимерной композиции древесины по Фрейденбергу, Фрей-Вислингу, Норткоту, Керру и Горингу. Древесная матрица - твердый раствор или полимерная композиция. Пространственная структура матрицы (Н-, ЛУ-, Л- сетки). Особенности строения матрицы древесины хвойных и лиственных пород. Взаимосвязь сетчатого строения матрицы с физическими свойствами древесины. Строение лигноуглеводной матрицы с точки зрения термодинамики. Модели строения лигноуглеводной матрицы по Эриньшу П.П. и Боголицыну К.Г., сходства и различия.

## **3. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

### **3.1 Традиционные направления химической переработки древесины и другого растительного сырья**

#### **3.1.1. Превращения древесины и ее компонентов в процессах делигнификации**

Основные принципы получения целлюлозы из древесины: сульфитная, сульфатная, натронная, азотнокислая варки.

Химические реакции и растворение лигнина в варочных процессах кислотного и основного характеров, сходство и различие протекающих процессов. Химические реакции лигнина при окислительной делигнификации.

Химические превращения полисахаридов в процессах делигнификации. Реакции полисахаридов в кислой и щелочной средах. Стабилизация полисахаридов, блочная деструкция полисахаридов. Химические превращения гемицеллюлоз. Сорбция гемицеллюлоз целлюлозой в процессах варок. Способы уменьшения деструкции полисахаридов при щелочных варках. Механизм действия окислителей и восстановителей на процессы щелочной деструкции полисахаридов. Влияние антрахинона и других добавок на ход реакций при щелочных варках.

Ферментативная делигнификация древесины. Делигнификация древесины с применением окислителей и восстановителей.

Применение органических и гидротропных растворителей для выделения целлюлозы из растительных тканей. Кислородно-щелочная варка.

Топохимия процессов делигнификации.

#### **3.1.2 Превращения древесины и ее компонентов при гидролизе**

Гидролиз древесины разбавленными и концентрированными кислотами.

Основные реакции полисахаридов в процессе гидролиза. Гидролиз и алкоголиз целлюлозы. Состав и свойства продуктов гидролиза целлюлозы. Гидролиз концентрированными и разбавленными кислотами. Порошковая целлюлоза. Алкоголиз и ацетализ целлюлозы. Действие безводных галоидоводородов.

Использование гидролизатов. Производство фурфурола, спиртов, органических кислот и др. продуктов. Превращения лигнина при гидролизе древесины. Ферментативный гидролиз растительных материалов.

### ***3.1.3 Термическая и окислительная деструкция древесины и ее компонентов***

Основные продукты термораспада древесины, их состав и выход. Термическая деструкция производных основных компонентов древесины. Термическая деструкция полиоз и лигнина. Фотохимическая деструкция. Деструкция целлюлозы под действием ионизирующих излучений (радиационная деструкция). Ферментативное расщепление целлюлозы.

Избирательное окисление целлюлозы. Окисление первичных спиртовых групп. Окисление вторичных спиртовых групп. Химические превращения продуктов избирательного окисления целлюлозы. Неизбирательное окисление целлюлозы. Понижение молекулярной массы целлюлозы в процессе окисления. Свойства препаратов окисленной целлюлозы. Окисление эфиров целлюлозы. Продукты окисления целлюлозы - исходный реагент для получения модифицированных производных.

### ***3.2 Превращения древесины в процессах безотходной химической переработки без предварительного разделения ее на компоненты***

Сходство и различия в химическом строении основных высокомолекулярных компонентов древесины, позволяющие осуществлять различные направления их химической модификации непосредственно в древесине, сопровождающейся сохранением или разрушением исходных высокомолекулярных компонентов.

#### ***3.2.1 Особенности активации древесины перед модифицированием, сопровождающихся образованием высокомолекулярных композиций из древесины***

Классификация способов активации древесины перед химической обработкой. Сравнительная оценка реакционной способности древесного вещества к химическому взаимодействию после физических, химических и механических способов активации.

Изменения структуры древесины под влиянием растворов кислот и щелочей. Химические превращения древесины и компонентов в процессах кислотной и щелочной предобработок. Способы предобработки древесины, способствующие ее растворению.

Механохимическая предобработка древесины как способ повышения ее реакционной способности к химическому модифицированию. Структурные и химические превращения древесины при механохимической обработке. Природа активных частиц, возникающих при механохимической обработке древесины и ее



компонентов.

Выбор способа предобработки растительного материала в зависимости от цели химического модифицирования и свойств конечных продуктов.

### ***3.2.2 Превращения древесины и ее компонентов в реакциях***

#### ***О-алкилирования***

Историческое место целлюлозы в изучении процессов О-алкилирования. Состав щелочной целлюлозы, ее структурные модификации. Набухание и растворение целлюлозы в щелочах. Действие аммиака и аминов. Взаимодействие целлюлозы с комплексными соединениями поливалентных металлов (гидроокиси металлов и др.). Действие на целлюлозу растворов солей. Активация и повышение реакционной способности целлюлозы.

Свойства и методы синтеза простых эфиров целлюлозы. Метилцеллюлоза, этилцеллюлозы, бензилцеллюлоза. Оксиэтиловые эфиры целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза. Другие простые эфиры целлюлозы. Образование химических связей между макромолекулами или элементами надмолекулярной структуры целлюлозы.

Карбоксиметилирование древесины суспензионным способом. Закономерности реакции в смеси воды с пропанолом, в среде органических растворителей. Карбоксиметилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимической активации: в присутствии и без воды. Химические превращения компонентов при карбоксиметилировании: превращения полиоз и лигнина. Основные закономерности реакционной способности компонентов при карбоксиметилировании суспензионным и твердофазным способами.

Бензилирование древесины в суспензионной среде и с использованием механохимической активации. Влияние условий на свойства продуктов бензилирования. Исследование продуктов бензилирования основных компонентов древесины методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Превращения целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина в процессе бензилирования. Метилирование древесины. Превращения лигнина в процессе метилирования. Реакционная способность полиоз в реакции метилирования различными метилирующими системами.

Другие реакции древесины, сопровождающиеся образованием простых эфиров основных компонентов.

### ***3.2.3 Превращения древесины и ее компонентов в реакциях этерификации***

Теоретические основы получения сложных эфиров целлюлозы. Методы синтеза сложных эфиров целлюлозы. Особенности химических превращений. Распределение заместителей в препаратах частично замещенных эфиров целлюлозы. Эфиры неорганических кислот. Нитраты (азотнокислые эфиры) целлюлозы, особенности синтеза и свойств продуктов нитрования в среде трифторуксусной кислоты. Эфиры угольной и тиоугольной кислот и их соли (ксантогенаты целлюлозы). Сульфаты (сернокислые эфиры) целлюлозы. Другие эфиры целлюлозы и неорганических кислот. Эфиры целлюлозы и органических кислот. Формиаты (муравьинокислые эфиры) целлюлозы. Ацетаты (уксуснокислые эфиры) целлюлозы. Другие эфиры целлюлозы и органических кислот. Эфиры

целлюлозы и сульфокислот.

Этерификация древесины в суспензионной среде и с использованием механохимической активации. Получение сложных эфиров из древесины, предварительно подвергнутой механохимической обработке в мельницах различного типа. Ацетилирование механохимически активированной древесины уксусным ангидридом в присутствии гидроксида натрия. Превращения компонентов в процессе этерификации древесины. Закономерности этерификации изолированных компонентов древесины. Распределение ацильных групп между основными компонентами этерификации их непосредственно в древесине. Реакционная способность лигнина в реакциях этерификации.

Основные закономерности процессов этерификации и О-алкилирования древесины без разделения ее на компоненты, превращения лигнина и полиоз при образовании из них простых и сложных эфиров непосредственно в древесине.

### ***3.2.4 Топохимия процессов О-алкилирования и этерификации***

Структура продуктов модифицирования древесины по данным ИК-спектроскопии, рентгенодифрактометрии, электронной микроскопии, термомеханической спектроскопии. Молекулярно-топологическая структура этерифицированной, бензилированной, карбоксиметилированной древесины. Ее отличие и сходство со структурой исходной древесины. Кинетика О-алкилирования и этерификации. Сравнительная характеристика топохимии процессов этерификации и О-алкилирования древесины с процессами делигнификации.

### ***3.2.5 Практическая значимость продуктов О-алкилирования и этерификации древесины***

Бензилированная и этерифицированная древесина - термопластичное связующее для изготовления плитных материалов.

Условия получения и свойства плитных материалов, полученных из гидротермически обработанной древесины и добавок: мочевины, фталевого и малеинового ангидридов. Преимущества свойств и способов получения плитных материалов на основе модифицированной древесины в качестве связующего по сравнению с традиционно изготавливаемыми в промышленности.

Карбоксиметилированная древесина - химический реагент для приготовления промысловых жидкостей для бурения нефтяных и газовых скважин.

## ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ 1

### «ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДРЕВЕСИНЕ И ЕЕ СВОЙСТВАХ»

1. Древесные и травянистые растения, основные признаки, сходства и различия. Разновидности древесных растений, ботанические названия основных пород, произрастающих в России.

2. Запасы лесов, площади в мире, России, Сибири. Прирост растительной биомассы в основных зональных типах растительных сообществ. Вторичные ресурсы растительного сырья и отходов промышленности и сельского хозяйства, их запасы.

3. Кора: строение, химический состав. Древесная зелень: химический состав .

4. Определение понятия «древесина». Схема химического состава. Элементный состав древесины.

5. Сравнительная оценка количественного состава древесины хвойных и лиственных пород, недревесных растений (тростник, хлопковый линт, хлопковая шелуха) по основным компонентам.

6. Целлюлоза: строение макромолекул, функциональный состав, степень полимеризации и молекулярная масса в нативном состоянии, содержание в древесине хвойных и лиственных пород.

7. Полиозы: строение макромолекул, функциональный состав, степень полимеризации и молекулярная масса в нативном состоянии, содержание в древесине хвойных и лиственных пород.

8. Лигнин: общие представления о строении, функциональный состав, структурные единицы лигнина, типы связей между ФПЕ. Количественное содержание лигнина в древесине различных пород.

9. Экстрактивные вещества: определение, местонахождение в древесине, содержание, химический состав.

10. Терпены и терпеноиды: классификация, примеры монотерпенов живицы хвойных пород.

11. Кислородсодержащие производные монотерпенов: терпениол, борнеол, гераниол, камфора.

12. Сесквитерпены. Дитерпены. Дитерпеновые кислоты. Смоляные кислоты: абиетинового, пимарового, изопимарового типов.

13. Тритерпены. Сквален, бетулин, бетулиновая кислота. Жиры, воски и их составляющие.

14. Фенольные соединения: простые фенолы хвойных и лиственных пород древесины. Лигнаны. Стилбены. Флавоноиды.

15. Таниды: гидролизуемые и негидролизуемые.

16. Минеральные компоненты. Содержание, элементный состав, локализация.

17. Элементы дерева, его составные части в поперечном разрезе ствола. Анатомическое строение древесных растений. Годичные кольца и слои.

18. Основные виды, строение и свойства тканей и клеток древесины хвойных и лиственных пород.

19. Типы клеток в древесине. Формирование клеточной стенки.

20. Анатомические элементы древесины: трахеиды, сердцевинные лучи, смоляные каналы, волокна либриформа, волокнистые трахеиды, сосуды, поры.

21. Классификация тканей и клеток древесины в соответствии с выполняемыми ими функциями.

22. Структура клеточной стенки: поперечный разрез клеточной стенки, сходство и различие клеточной стенки в древесной ткани трахеиды, волокна либриформа, паренхимной клетки.

23. Слои клеточной стенки: химический состав, толщина слоев (на примере трахеид ранней древесины ели или других). Распределение слоев по массе. Распределение компонентов в клеточной стенке: лигнин, полисахариды.

24. Ультраструктура клеточной стенки. Понятие о фибриллах, микрофибриллах, ламеллах целлюлозы, их размеры. Схема строения отдельных слоев клеточной стенки. Строение первичного слоя (P), вторичного слоя S (S1, S2, S3).

25. Физические свойства древесины.

26. Значение состава и строения древесины в химической и химико-механической переработке

## **ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ 2**

### **«СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСНОЙ ТКАНИ»**

1. Полисахариды древесины: холоцеллюлоза, состав, способы выделения из древесины.

2. Распространение целлюлозы в природе, биосинтез целлюлозы. Содержание целлюлозы в различных растительных материалах.

3. Строение макромолекул целлюлозы: химическое строение элементарного звена и макромолекулы в целом, конформация макромолекулы и ее звеньев.

4. Молекулярный вес целлюлозы, способы определения, полидисперсность целлюлозы выделенной из различного растительного сырья.

5. Структура целлюлозы: фазовые состояния целлюлозы, типы связей между макромолекулами целлюлозы. Надмолекулярная структура.

6. Теории строения целлюлозы. Строение микрофибрилл. Степень кристалличности, степень ориентации.

7. Элементарная кристаллическая ячейка целлюлозы. Структурные модификации целлюлозы, взаимные переходы, характеристики элементарных ячеек. Структурная неоднородность целлюлозы. Методы уменьшения структурной неоднородности целлюлозы.

8. Внутренняя поверхность препаратов целлюлозы. Методы определения внутренней поверхности.

9. Химические реакции и реакционная способность целлюлозы. Общая характеристика реакций полимеров на примере целлюлозы: превращения, не вызывающие существенного изменения степени полимеризации, превращения приводящие к изменению молекулярной массы.

10. Реакционные центры полисахаридов. Зависимость скоростей реакции от

электронного строения и структуры полиоз. Характер реакций целлюлозы в зависимости от вида используемого растворителя.

11. Реакции разложения целлюлозы в кислой среде (особенности деструкции целлюлозы и гемицеллюлоз).

12. Реакции полисахаридов под действием щелочей: реакции деполимеризации целлюлозы «пилинг», реакции стабилизации, ступенчатого отщепления концевой группы.

13. Основные характеристики реакций целлюлозы, протекающих по типу полимераналогичных превращений. Простые и сложные эфиры, щелочная целлюлоза, комплексные соединения, привитые сополимеры.

14. Содержание гемицеллюлоз в древесине разных пород. Строение и классификация гемицеллюлоз.

15. Отличие ГМЦ от целлюлозы по химическим и физическим свойствам.

16. Кислые и нейтральные гемицеллюлозы.

17. Основные полисахариды гемицеллюлоз: ксиланы, маннаны.

18. Водорастворимые нецеллюлозные полисахариды: крахмал, глюканы, галактаны, арабиногалактаны, арабинаны.

19. Полиурониды: уроновые кислоты, пектиновые вещества, камеди и слизи.

20. Особенности химических превращений полисахаридов древесины: реакции с участием функциональных групп (полимераналогичные превращения), полимерных цепей.

21. Общие понятия о лигнине. Нахождение лигнина в растениях. Содержание лигнина в древесине лиственных и хвойных пород.

22. Биосинтез лигнина: образование монолигнолов, дегидрогенизационная полимеризация монолигнолов и образование лигнина.

23. Химическое строение лигнина. Ароматическая природа и элементный состав лигнина. Функциональные группы макромолекул лигнина.

24. Структурные единицы лигнина. Основные типы связей между фенилпропановыми звеньями макромолекул лигнина.

25. Схемы строения лигнина.

26. Полимерные свойства лигнина и его производных. Лигнинный полимер в древесине, его связь с другими компонентами, лигноуглеводные связи, комплексы.

27. Физические и физико-химические свойства лигнинов: растворимость препаратов лигнина, молекулярная масса и полидисперсность, спектральные характеристики, сорбционные свойства, термопластичность.

28. Химические реакции лигнина: полимераналогичные превращения и превращения макромолекул, сопровождающиеся изменением молекулярных масс. Реакционная способность лигнина в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами.

29. Методы выделения и анализ лигнинов. Виды и свойства лигнинов.

30. Использование лигнинных веществ, отходов целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности.

## ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ 3

### «ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ»

1. Основные принципы получения целлюлозы из древесины: сульфитная, сульфатная, натронная, азотнокислая варки.
2. Химические реакции и растворение лигнина в варочных процессах кислотного и основного характеров, сходство и различие протекающих процессов.
3. Химические реакции лигнина при окислительной делигнификации.
4. Химические превращения полисахаридов в процессах делигнификации. Реакции полисахаридов в кислой и щелочной средах.
5. Стабилизация полисахаридов, блочная деструкция полисахаридов.
6. Способы уменьшения деструкции полисахаридов при щелочных варках. Ферментативная делигнификация древесины.
7. Делигнификация древесины с применением окислителей и восстановителей.
8. Топохимия процессов делигнификации.
9. Гидролиз древесины разбавленными и концентрированными кислотами. Основные реакции полисахаридов в процессе гидролиза.
10. Гидролиз и алкоголиз целлюлозы. Состав и свойства продуктов гидролиза целлюлозы.
11. Основные продукты термораспада древесины, их состав и выход.
12. Избирательное окисление целлюлозы. Окисление первичных и вторичных спиртовых групп.
13. Классификация способов активации древесины перед химической обработкой. Сравнительная оценка реакционной способности древесного вещества к химическому взаимодействию после физических, химических и механических способов активации.
14. Свойства и методы синтеза простых эфиров целлюлозы. Метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза. Оксипропиловые эфиры целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза. Другие простые эфиры целлюлозы.
15. Образование химических связей между макромолекулами или элементами надмолекулярной структуры целлюлозы.
16. Карбоксиметилирование древесины суспензионным способом. Закономерности реакции в смеси воды с пропанолом, в среде органических растворителей.
17. Карбоксиметилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимической активации: в присутствии и без воды.
18. Химические превращения компонентов при карбоксиметилировании: превращения полиоз и лигнина. Основные закономерности реакционной способности компонентов при карбоксиметилировании суспензионным и твердофазным способами.
19. Бензилирование древесины в суспензионной среде и с использованием механохимической активации. Влияние условий на свойства продуктов бензилирования. Исследование продуктов бензилирования основных компонентов древесины методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.
20. Превращения целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина в процессе бензилирования.

21. Метилирование древесины. Превращения лигнина в процессе метилирования. Реакционная способность полиоз в реакции метилирования различными метилирующими системами.

22. Теоретические основы получения сложных эфиров целлюлозы. Методы синтеза сложных эфиров целлюлозы.

23. Основные закономерности процессов этерификации и О-алкилирования древесины без разделения ее на компоненты, превращения лигнина и полиоз при образовании из них простых и сложных эфиров непосредственно в древесине.

24. Сравнительная характеристика топохимии процессов этерификации и О-алкилирования древесины с процессами делигнификации.

25. Практическая значимость продуктов О-алкилирования и этерификации древесины.

## **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО СПЕЦКУРСУ**

Лабораторные работы практикума сгруппированы в трех задачах. В лабораторных работах задачи 1 студентам необходимо освоить методики анализа исходного растительного сырья: для изучения им будет предложена древесина сосны, березы или осины, наиболее распространенных пород деревьев в нашем регионе, а также другого растительного сырья. Выполнение лабораторных работ предусмотренных в задаче 1 направлено на получение студентами экспериментальных навыков анализа растительного сырья. Основные приемы и методики при выполнении количественных анализов студентами уже освоены в курсах аналитической химии, физико-химических методов анализа, которые они должны будут применить для сложного природного объекта – растительного сырья. Полученные результаты анализов исходного сырья будут использованы ими в научно-исследовательской работе, проводимой при выполнении курсовых и дипломной работ.

Лабораторные работы в задаче 2 посвящены изучению свойств древесины и компонентов, выделенных из нее. В задаче 3 предлагается ряд лабораторных работ, в которых студенты специализации приобретут основные экспериментальные навыки по синтезу и исследованию свойств продуктов, полученных из древесины или другого растительного сырья без разделения его на компоненты на примере одной из реакций - реакции карбоксиметилирования. Данные работы поставлены в соответствии с новым научным направлением, развиваемым на кафедре органической химии Алтайского госуниверситета.

### **ПЕРЕЧЕНЬ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ.**

Задача 1. Анализ исходного сырья

1. Определение влажности древесины высушиванием
2. Определение зольности древесины сжиганием
3. Определение экстрактивных веществ в исходной древесине
4. Получение обессмоленной древесины
5. Выделение и определение холоцеллюлозы (методом хлорирования или с надукусной кислотой).

6. Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом
7. Определение легко и трудногидролизуемых полисахаридов
8. Хроматографические методы разделения и определения моносахаридов в гидролизатах
9. Определение лигнина с 72%-ной серной кислотой в модификации Комарова
10. Выделение диоксан -лигнина по методу Пепера в модификации Чудакова.

#### ЗАДАЧА 2. СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

11. Определение медного числа целлюлозы
12. Определение карбоксильных групп в целлюлозе фотоколориметрическим методом по Веберу.
13. Определение вязкости медно-аммиачного раствора целлюлозы
14. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее медно-аммиачного раствора.
15. Определение кислых гидроксильных групп в лигнине хемосорбционным методом.
16. Определение сильноокислых (карбоксильных) групп в лигнине хемосорбционным методом.
17. Определение алифатических гидроксильных групп в лигнине методом фталирования.
18. Определение метоксильных групп методом Цейзеля с применением ГЖХ

#### ЗАДАЧА 3. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

19. Карбоксиметилирование древесины, холоцеллюлозы, целлюлозы суспензионным способом.
20. Анализ продуктов карбоксиметилирования (Определение содержания карбоксиметильных групп, вязкости, растворимости в воде).

### **ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ, НАПИСАНИЮ ОТЧЕТОВ И ЗАЩИТЕ РАБОТ**

При подготовке к лабораторной работе из соответствующей задачи необходимо изучить теоретическую часть, касающуюся данной работы, которая подробно изложена в практикуме авторов А.В. Оболенской, З.П. Ельницкой, А.А. Леоновича «Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы» Изд-во: Москва, «Экология», 1991г.

Перед началом лабораторной работы при собеседовании с преподавателем или инженером студент обязан:

- представить для обсуждения план работы, который детально с выделением отдельных этапов составлен в соответствии с методикой работы и зафиксирован в рабочем журнале;
- обосновать все расчеты и соответствующие перерасчеты с учетом количеств веществ и объемов растворов, необходимых для наработки продукта, чтобы можно было использовать его в последующих методиках;



- пояснить химизм процессов и написать реакции, лежащие в основе всех процессов, проводимых при осуществлении методов анализа или синтеза.

В отчете по лабораторной работе фиксируются все записи, касающиеся промежуточных и конечных результатов синтеза и анализа (например, данные о выходе продукта до сушки, после сушки, результаты титрований и т.д.). При защите отчета студент излагает не только суть данного метода анализа или синтеза и констатирует конечный результат эксперимента, но также дает исчерпывающие ответы на вопросы коллоквиума из соответствующей задачи.

## **ЗАДАЧА 1. АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ**

### ***Лабораторная работа 1. Определение влажности древесины высушиванием [1, с. 72–73]***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемое растительное сырье, эксикатор, бюксы, сушильный шкаф, щипцы, аналитические весы.

**Методика анализа.** Чистый пустой бюкс (вместе с крышкой в открытом виде) высушивают в сушильном шкафу при  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы. В бюкс помещают навеску опилок массой около 1 г и сушат с навеской в течение 3 ч. Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс закрывают крышкой, а затем помещают в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Время охлаждения должно быть строго постоянным. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрывают, чтобы уравнять давление воздуха. Повторяют сушку по 1 ч (с последующим охлаждением и взвешиванием) до постоянной массы.

Относительную влажность древесины, %, рассчитывают по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100$$

где  $m$  - масса пустого бюкса, г;  $m_1$ , - масса бюкса с навеской до высушивания, г;  $m_2$  - масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,5%.

Коэффициент сухости древесины вычисляют по формуле

$$K_{\text{сух}} = \frac{100 - W}{100} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m}$$

Во всех последующих химических анализах для расчета абсолютно сухой навески древесины значение взятой воздушно-сухой навески умножают на  $K_{\text{сух}}$ .

### ***Лабораторная работа 2. Определение зольности методом сжигания [1, с. 74–75]***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемое растительное сырье, тигли, муфельная печь, щипцы, электрическая плитка, аналитические весы.

**Методика анализа.** Пустой фарфоровый тигель с крышкой прокаливают в

муфельной печи при стандартной температуре ( $575 \pm 25$ )°C или другой заданной температуре до постоянной массы. В тигель помещают навеску опилок массой 2...3 г. Опилки должны занимать не более половины объема тигля. Осторожно озоляют пробу древесины на электрической плитке (в вытяжном шкафу) или на краю муфельной печи. Если тигель не вмещает всю навеску, то ее вносят по частям, осторожно добавляя новую порцию после окончания озоления предыдущей. При озолении нельзя допускать воспламенения древесины во избежание потерь золы. Затем тигель с золой прокаливают в муфельной печи при заданной температуре в течение 3...4 ч (до полного удаления углерода, о чем свидетельствует отсутствие черных частичек). Если зола при этом имеет темный цвет, ее осторожно смачивают несколькими каплями 3%-ного раствора  $H_2O_2$ , выпаривают жидкость (помещая тигель на плитку) и вновь прокаливают около 1 ч. Тигель извлекают из муфельной печи щипцами, закрывают крышкой и дают немного охладиться, поместив на несгораемую подставку (1...2 мин), после чего переносят в эксикатор. После охлаждения в эксикаторе (30...40 мин) тигель с золой взвешивают и продолжают прокаливание по 1 ч до достижения постоянной массы (разница двух взвешиваний не более 0,0002 г).

Массовую долю золы, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$A = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100$$

где  $m_1$ , - масса тигля с золой, г;  $m$  - масса пустого тигля, г;  $g$  - масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,05%.

#### **Примечание.**

В соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1102 определение влажности проводят непосредственно перед определением зольности, используя вместо бюкса тигель для озоления (с крышкой) вместимостью не менее 30 см<sup>3</sup>.

### ***Лабораторная работа 3. Определение экстрактивных веществ в исходной древесине [1, с. 79–80]***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемое сырье, диэтиловый эфир, аппарат Сокслета, бумага для фильтрования, одnogорлая круглодонная колба на 250 мл, водяная баня, электрическая плитка, установка для простой перегонки.

**Методика экстрагирования в аппарате Сокслета.** Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2–5 г помещают в гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги. Гильзу с опилками помещают в насадку для экстрагирования, причем уровень опилок в гильзе должен быть на 1–1.5 см ниже уровня сифонной трубки. В колбу наливают 150 мл этилового эфира (или другого растворителя). Собирают аппарат и ставят его на водяную (или песчаную) баню. Температуру бани регулируют в зависимости от применяемого растворителя. Экстрагирование продолжают в течение 6–8 ч при энергичном кипении растворителя (сливы через

сифонную трубку должны происходить примерно через каждые 10 мин). Затем аппарат снимают с бани, отсоединяют насадку от колбы и холодильника. Раствор (экстракт) переливают в высушенную до постоянной массы колбу, и отгоняют растворитель на водяной (или песчаной) бане через прямой холодильник. Все части установки для отгонки растворителя должны быть соединены шлифами. Колбу со смолой сушат в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю экстрактивных веществ, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$E = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100\%$$

где  $m_1$  — масса колбы со смолой, г;  $m$  — масса пустой колбы, г;  $g$  — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,5%.

По полученному результату рассчитывают коэффициент экстрагирования

$$K_{\text{э}} = \frac{100 - E}{100}$$

#### **Примечания:**

1. Отгонку эфира можно проводить непосредственно из колбы, для чего она должна быть предварительно высушена до постоянной массы и взвешена.

2. Колбу со смолой во избежание химических изменений смолы при сушке лучше сушить в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$ .

3. При очень низком содержании экстрактивных веществ в древесине массу навески можно увеличить до 10-20 г с использованием аппарата большей вместимости.

Этиловый эфир для экстрагирования проверяют на присутствие перекисей. Наличие перекисей обнаруживают по выделению иода из подкисленного раствора иодида калия.

В пробирке встряхивают 2-3 мл эфира с равным объемом 2%-ного раствора KI, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Появление синего окрашивания эфирного раствора при добавлении крахмала указывает на присутствие перекисей.

При наличии перекисей проводят очистку эфира, например обработкой гидроксидом калия. Встряхивают 1 л эфира в течение некоторого времени с 70 г порошкообразного KOH. После отстаивания и пробы на отсутствие перекисей эфир декантируют.

### ***Лабораторная работа 4. Получение обессмоленной древесины [1, с. 81–82]***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемое растительное сырье, спирто-толуольная смесь, этиловый спирт 95%-ный, аппарат Сокслета, круглодонная одногорлая колба на 250 мл, воронка Бюхнера, колба Бунзена,

коническая колба на 1 л, стакан на 1 л, водяная баня, электрическая плитка, устанок для перегонки под вакуумом.

**Методика приготовления обесмоленной древесины** (в соответствии со стандартным методом (ANSI/ASTM D 1105). Образец древесных опилок в достаточном количестве обрабатывают в аппарате Сокслета подходящей вместимости спирто-толуольной (1 : 2) смесью. Экстрагирование проводят в течение 4 ч. Древесину переносят на воронку Бюхнера с бумажным фильтром, под вакуумом удаляют избыток растворителя и промывают этанолом для удаления толуола. Обработанную древесину снова помещают в аппарат Сокслета и проводят экстрагирование 95%-ным этанолом в течение 4 ч (до получения бесцветного раствора). При экстрагировании спиртотолуольной смесью и этанолом число сливов в час должно быть не менее четырех. Затем древесину сушат на воздухе в виде тонкого слоя на фильтровальной бумаге до полного удаления спирта.

Воздушно-сухие опилки помещают в коническую колбу вместимостью 1 л и обрабатывают последовательно тремя порциями (по 1 л) горячей (около 100°C) дистиллированной воды, каждый раз в течение 1 ч, на кипящей водяной бане. Колба должна быть полностью погружена в воду. По окончании третьей обработки древесину отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 500 мл горячей дистиллированной воды и сушат на воздухе.

### ***Лабораторная работа 5. Выделение и определение холоцеллюлозы***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Обесмоленное растительное сырье, 10%-ный раствор надуксусной кислоты, титанилсульфат, ацетон, этанол, коническая колба на 500 мл, мерный цилиндр на 250 мл, часовое стекло, водяная баня, термометр до 100°C, фильтры Шотта (ПОР 160), стаканы на 150 мл.

#### ***Определение холоцеллюлозы методом хлорирования [1, с. 99–100]***

**Методика анализа** (в соответствии со стандартами ANSI/ASTM D 1104 и TAPP1 T 9m). Навеску воздушно-сухих обесмоленных спиртотолуольной смесью или этиловым эфиром опилок массой около 2 г помещают в стеклянный пористый фильтр (фильтрующую воронку) 1 аппарата для хлорирования. Навеску увлажняют холодной (10°C) дистиллированной водой и отсасывают ее избыток. Фильтрующую воронку необходимо охлаждать, что можно сделать, обернув ее фильтровальной бумагой, смоченной холодной водой. Затем проводят хлорирование пропусканием газообразного хлора через перевернутую конусообразную воронку, применяя умеренное фильтрование. После 5 мин хлорирования отсасывание прекращают. В фильтр заливают 95%-ный этанол для удаления избытка хлора и образовавшейся соляной кислоты, выдерживают 1 мин и удаляют фильтрованием. Затем в фильтр заливают горячий (75°C) 3%-ный раствор моноэтаноламина в 95%-ном этаноле (древесина в фильтре должна быть полностью покрыта раствором), оставляют на 2 мин и раствор отфильтровывают. Обработку растворителем повторяют еще раз, после чего промывают древесину от остатков растворителя дважды этанолом и дважды холодной дистиллированной водой, удаляя ее избыток фильтрованием. Снова охлаждают воронку фильтра с помощью смоченной фильтровальной бумаги. Повторяют хлорирование (но уже по 3 мин) и последующие обработки, пока

остаток на фильтре не будет оставаться белым при последующем хлорировании и обработке этанольным раствором моноэтаноламина. Затем холоцеллюлозу промывают этанолом, холодной (10°C) дистиллированной водой, снова этанолом и, наконец, этиловым эфиром для ускорения последующей сушки. Полученную холоцеллюлозу подсушивают на воздухе для удаления эфира, а затем фильтр с холоцеллюлозой сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°C до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю холоцеллюлозы, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле:

$$H = \frac{m_1 - m}{g} K_3 \cdot 100,$$

где  $m_1$  — масса фильтра с холоцеллюлозой, г;  $m$  — масса пустого фильтра, г;  $g$  — масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г;  $K_3$  — коэффициент экстрагирования органическим растворителем (см. 2.4.1).

Примечания:

1. В соответствии с модифицированной методикой этанольный раствор моноэтаноламина можно заменить 5%-ным раствором моноэтаноламина в диоксане (при температуре 50°C) и, соответственно, этанол для промывки — диоксаном.

#### ***Определение холоцеллюлозы с надуксусной кислотой [1, с. 102–103]***

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих опилок, обессмоленных спиртоглицерольной смесью, массой около 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл и добавляют мерным цилиндром 250 мл 10%-ного раствора надуксусной кислоты при комнатной температуре. Колбу покрывают часовым стеклом и помещают в водяную баню с температурой 90°C. Колбу выдерживают в бане (когда смесь достигнет 75°C) при периодическом перемешивании 30...60 мин для древесины хвойных пород и 15...20 - для древесины лиственных пород. Затем содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой (250 мл) с температурой 50°C, отфильтровывают холоцеллюлозу на стеклянном пористом фильтре (класса ПОР 160) и промывают нагретой до 50°C дистиллированной водой до отрицательной реакции на пероксид с титанилсульфатом, затем смесью ацетона с этанолом соотношением 1:1 и температурой 50°C. Фильтр с холоцеллюлозой сушат в вакуум-сушильном шкафу при 45°C до постоянной массы. Можно образец высушить на воздухе с последующим определением влажности воздушно-сухой холоцеллюлозы.

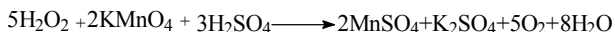
Массовую долю холоцеллюлозы, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле, приведенной в предыдущих методиках.

Примечания:

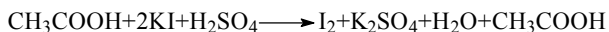
**Приготовление надуксусной кислоты.** К предварительно охлажденному до 0...2°C 30%-ному раствору  $H_2O_2$  (в конической колбе, помещенной в баню со льдом) добавляют осторожно при перемешивании равный объем уксусного ангидрида. После охлаждения смеси колбу прикрывают часовым стеклом и оставляют при комнатной температуре стоять в течение 2 сут. Массовая доля надуксусной кислоты в растворе при этом достигает 14...15%, а в дальнейшем

уменьшается, так как надуксусная кислота не очень устойчива. Полученный раствор анализируют на содержание надуксусной кислоты и пероксида водорода.

*Анализ раствора надуксусной кислоты.* Отбирают пипеткой 1 мл раствора надуксусной кислоты и в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Отбирают пипеткой 15 мл разбавленного раствора, добавляют 10 мл 1%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют пероксид водорода раствором перманганата калия концентрацией ( $1/5 \text{KMnO}_4$ ) 0,1 моль/л до слабо-розового окрашивания



Затем к этой же пробе добавляют 15 мл 2%-ного раствора  $\text{KI}$  и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия концентрацией ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1 моль/л до слабо-желтой окраски раствора; добавляют раствор крахмала и продолжают титрование до перехода раствора из темно-синего в бесцветный



Массовые доли в растворе пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и надуксусной кислоты (НУК), %, рассчитывают по формулам:

$$\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{v_1 \cdot 0,0017 \cdot 100}{15} \cdot 100 ; \quad \text{НУК} = \frac{v_2 \cdot 0,0038 \cdot 100}{15} \cdot 100$$

где  $v_1$  — расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/л, мл 0,0017 — масса  $\text{H}_2\text{O}_2$ , соответствующая 1 мл раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/л, г;  $v_2$  — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/л, мл; 0,0038 — масса  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , соответствующая 1 мл раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/л, г. Полученный раствор надуксусной кислоты для проведения делигнификации разбавляют до нужной концентрации.

### **Лабораторная работа 6. Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом [1, с. 106–107]**

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемое растительное сырье, азотно-спиртовая смесь, солянокислый раствор флороглюцина, метиловый оранжевый, коническая колба на 250 мл, мерный цилиндр на 25 мл, часовое стекло, обратный холодильник, водяная баня, фильтр Шотта (ПОР 160), колба Бунзена, стакан на 100 мл.

Для анализа используют азотно-спиртовую смесь, состоящую из одного объема концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,4 г/мл) и четырех объемов 95%-ного этанола.

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и добавляют мерным цилиндром 25 мл азотно-спиртовой смеси. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят опилки со смесью на водяной бане в течение 1 ч. Кипение не должно быть бурным во избежание выбрасывания целлюлозной массы в холодильник и разбрасывания по стенкам колбы. После окончания кипячения опилкам дают осесть и осторожно сливают жидкость через высушенный до постоянной массы стеклянный пористый фильтр. Попавшие на фильтр опилки

переносят обратно в колбу смывая их 25 мл свежей азотно-спиртовой смеси, и снова кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Такую обработку проводят три-четыре раза. После третьей обработки делают пробу на полноту делигнификации: признаком конца делигнификации служит отсутствие красного окрашивания при действии на пробу целлюлозы (несколько волокон) солянокислого раствора флоро-глюцина. Можно также провести микроскопическое исследование пробы с хлор-цинк-йодом, который окрашивает волокна древесной целлюлозы в фиолетовый цвет (соломенная целлюлоза также окрашивается в фиолетовый цвет, а волокна льна и хлопка - в винно-красный). Присутствие лигнина обнаруживается по оранжево-желтому окрашиванию.

После последней обработки целлюлозу отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре, применяя водоструйный насос, промывают 10 мл свежей азотно-спиртовой смеси, а затем горячей водой. При промывке тщательно переносят всю целлюлозу из колбы на фильтр. Наличие кислоты в образце проверяют по индикатору метиловому оранжевому, нанося каплю его раствора непосредственно на целлюлозу в фильтре. В присутствии кислоты индикатор окрашивается и дает красноватый оттенок. Промывку продолжают до тех пор, пока индикатор перестанет изменять цвет. Индикатор смывают горячей водой и тщательно ее удаляют фильтрованием. Фильтр с целлюлозой сушат в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю «сырой» целлюлозы, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100'$$

где  $m_1$  — масса фильтра с целлюлозой, г;  $m$  — масса пустого фильтра, г;  $g$  — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Для расчета массовой доли чистой целлюлозы вносят поправку на остаточные пентозаны. Для этого массовую долю «сырой» целлюлозы умножают на поправочный коэффициент  $(100 - P)/100$ , где  $P$  — массовая доля остаточных пентозанов в целлюлозе, %. Пентозаны в целлюлозе определяют по таким же методикам, как и при анализе древесины. Обычно в целлюлозе, выделенной из древесных пород умеренной климатической зоны, остается 5...6% пентозанов для древесины хвойных пород и 9...10% для лиственных.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 1,0%.

#### **Примечания:**

1. Для ускорения работы можно проводить сливы отработанной азотно-спиртовой смеси через «промежуточный» стеклянный фильтр, а фильтр с постоянной массой используют для окончательного фильтрования целлюлозы. При этом необходимо следить за тщательным смыванием опилок из «промежуточного» фильтра обратно в колбу.

2. При приготвлении азотно-спиртовой смеси необходимо соблюдать максимальную осторожность. Смесь следует готовить в вытяжном шкафу. Осторожно при перемешивании вливают азотную кислоту в спирт (этанол). Приготовленную смесь переливают в бутылку с притертой пробкой. Смесь азотной

кислоты с этанолом долго хранить не рекомендуется. Лучше всего пользоваться свежеприготовленной смесью.

### **Лабораторная работа 7. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов [1, с. 134–138]**

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемое растительное сырье, раствор HCl (2%-ный), серная кислота (80%-ная), метилоранж, конические колбы на 500 и 1000 мл, мерный цилиндр на 100 мл, обратный холодильник, электрическая плитка, асбестовая сетка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, мерные колбы на 100, 500 и 1000 мл, стакан на 100 мл, пипетка на 50 мл.

Определение легко и трудногидролизуемых полисахаридов в древесине основано на реакциях их гидролиза с последующим нахождением общего количества образовавшихся моносахаридов по редуцирующей (восстанавливающей) способности. Для определения содержания отдельных моносахаридов в гидролизатах - гексоз и пентоз - используют хроматографический анализ.

#### **Определение легкогидролизуемых полисахаридов**

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих опилок массой около 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 200 мл 2%-ного раствора HCl и кипятят (слабое кипение) с обратным холодильником на электрической плитке в течение 3 ч. Необходимо, чтобы все опилки находились в кислоте. Для этого после разогрева содержимое колбы осторожно перемешивают. По окончании гидролиза отфильтровывают опилки на воронке Бюхнера с бумажным фильтром. Остаток на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по индикатору метиловому оранжевому и используют для определения трудногидролизуемых полисахаридов. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят раствор после охлаждения дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В полученном растворе определяют массовую долю РВ в процентах (см. Примечание 1).

Массовую долю легкогидролизуемых полисахаридов, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$X_{л} = \frac{c_{л} V k_{л}}{g} \cdot 100$$

где  $c_{л}$  — массовая доля РВ в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов, %;  $V$  — объем гидролизата,  $V=500$  мл;  $k_{л}$  — коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды;  $g$  — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Коэффициент пересчета  $k_{л}$  вычисляется на основании реакций гидролиза полисахаридов. Для пентозанов  $k_{л}=132/150=0,88$ , а для гексозанов  $k_{л}=162/180=0,90$ , где 132 и 162 - молекулярные массы звеньев соответствующих полисахаридов, а 150 и 180 - молекулярные массы пентоз и гексоз. Принимая содержание гексоз и пентоз в гидролизатах древесины хвойных пород примерно равным, для расчета используют значение коэффициента  $k_{л}=0,89$ ; для гидролизатов древесины лиственных пород берут  $k_{л}=0,88$ .



### Примечание 1.

*Определение массовой доли РВ в гидролизатах по методу Макэна и Шоорля*

Для получения реактива Фелинга готовят два раствора *A* - 69,3 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 1 л водного раствора; *B* – 346 г сегнетовой соли и 100 г  $\text{NaOH}$  в 1 л водного раствора.

*Методика анализа.* В коническую колбу вместимостью 250 мл вливают пипеткой 10 мл раствора *A*, затем 10 мл раствора *B* и 20 мл гидролизата легкогидролизуемых полисахаридов (в случае неразбавленного гидролизата — 10 мл) или нейтрализованного гидролизата трудногидролизуемых полисахаридов. Смесь разбавляют дистиллированной водой до общего объема 50 мл и хорошо перемешивают. Ставят колбу на горячую включенную электроплитку, нагревают смесь до кипения в течение 3 мин и кипятят точно 2 мин (по секундомеру или по песочным часам), считая с момента появления первого пузырька на поверхности раствора. Под колбу рекомендуется подложить асбестовую пластинку с круглым вырезом диаметром около 6 см. Кипение должно быть умеренным, чтобы объем жидкости в колбе оставался примерно постоянным. Для уменьшения испарения в горло колбы вставляют маленькую конусообразную стеклянную воронку. При недостатке реактива Фелинга, о чем свидетельствует исчезновение синей окраски раствора после кипячения, объем пробы гидролизата уменьшают, добавив при разбавлении соответствующий объем воды.

По окончании кипячения колбу быстро охлаждают холодной водой до  $25^\circ\text{C}$ , добавляют раствор  $\text{KI}$  (3 г  $\text{KI}$  в 10 мл воды) и 10 мл 25%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сразу же при непрерывном перемешивании титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия концентрацией ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1 моль/л до перехода коричневой окраски в светло-желтую. Затем добавляют 10 мл 0,5...1 %-ного раствора крахмала и медленно дотитровывают раствор до полного исчезновения синей окраски. Раствор остается окрашенным в кремовый цвет вследствие образования иодида меди (I). В аналогичных условиях, но без добавления раствора сахара, проводят контрольный опыт. По разности объемов израсходованного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в контрольном и рабочем опытах, *a*, мл, с помощью эмпирической таблицы (табл. 1) находят количество сахара в пробе гидролизата, взятой на анализ, *b*, мг.

При анализе трудногидролизуемых полисахаридов расчет ведут на глюкозу, а при анализе гидролизата легкогидролизуемых полисахаридов - на ксилозу и маннозу.

Затем рассчитывают массовую долю РВ в гидролизате  $c_{\text{л}}$  или  $c_{\text{т}}$ , %, по формуле

$$c = \frac{b \cdot 100}{v \cdot 1000},$$

где *b* - количество сахара в пробе гидролизата объемом *v*, мл (20 или 10 мл), найденное по таблице, мг.

**Примечание 2.** Для ускорения последующего хроматографического анализа и исключения операции упаривания гидролизата можно упростить методику следующим образом. По окончании фильтрования собирают полученный гидролизат, а промывные воды отбрасывают. При расчете массовой доли легкогидролизуемых полисахаридов в этом случае объем гидролизата *V* принимают равным 200 мл.

Таблица 1. Соотношение меди, глюкозы, маннозы и ксилозы, мг, для анализа РВ по методу Макэна и Шоорля

| Разность расхода 0,1 моль/л раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а мл | Медь  | Глюкоза <i>b</i> |     | Манноза, ксилоза, <i>b</i> |     |
|---|-------|------------------|-----|----------------------------|-----|
|   |       |                  |     |                            |     |
| 1   | 6,4   | 3,2              |     | 3,1                        |     |
| 12  | 12,7  | 6,3              | 3,1 | 6,3                        | 3,2 |
| 3   | 19,1  | 9,4              | 3,1 | 9,5                        | 3,2 |
| 4   | 25,4  | 12,6             | 3,2 | 12,8                       | 3,3 |
| 5   | 31,8  | 15,9             | 3,3 | 16,1                       | 3,3 |
| 6   | 38,1  | 19,2             | 3,3 | 19,4                       | 3,3 |
| 7   | 44,5  | 22,4             | 3,2 | 22,8                       | 3,4 |
| 8   | 50,9  | 25,6             | 3,2 | 26,2                       | 3,4 |
| 9   | 57,3  | 28,9             | 3,3 | 29,6                       | 3,4 |
| 10  | 63,6  | 32,2             | 3,4 | 33,0                       | 3,4 |
| 11  | 70,0  | 35,7             | 3,4 | 36,5                       | 3,5 |
| 12  | 76,3  | 39,0             | 3,3 | 40,0                       | 3,5 |
| 13  | 82,7  | 42,4             | 3,4 | 43,5                       | 3,5 |
| 14  | 89,1  | 45,8             | 3,4 | 47,0                       | 3,5 |
| 15  | 95,4  | 49,3             | 3,5 | 50,6                       | 3,6 |
| 16  | 101,8 | 52,8             | 3,5 | 54,2                       | 3,6 |
| 17  | 108,1 | 56,3             | 3,5 | 57,9                       | 3,7 |
| 18  | 114,4 | 59,8             | 3,5 | 62,6                       | 3,7 |
| 19  | 120,8 | 63,3             | 3,5 | 65,3                       | 3,7 |
| 20  | 127,2 | 66,9             | 3,6 | 69,2                       | 3,9 |
| 21  | 133,5 | 70,7             | 3,8 | 73,1                       | 3,9 |
| 22  | 139,8 | 74,5             | 3,8 | 77,0                       | 3,9 |
| 23  | 146,2 | 78,5             | 4,0 | 81,0                       | 4,0 |
| 24  | 152,6 | 82,6             | 4,1 | 85,0                       | 4,0 |
| 25  | 159,0 | 86,6             | 4,0 | 89,0                       | 4,0 |

*Примечание.* Для проведения интерполяции в правой половине каждой колонки приведена разность масс сахара, соответствующая увеличению объема израсходованного на титрование раствора тиосульфата натрия *a* на 1 см<sup>3</sup>. Если на титрование израсходовано дробное число см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия, то при расчете производят интерполяцию с использованием приведенных разностей.

### **Определение трудногидролизуемых полисахаридов**

**Методика анализа.** Остаток древесины после гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов и промывки (см. предыдущую методику) количественно переносят из фильтра в стакан вместимостью 100 мл и подсушивают при 50...60°C примерно до воздушно-сухого состояния, а затем обрабатывают 35...40 мл 80%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре в течение 3 ч, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Смесь из стакана количественно переносят в коническую колбу вместимостью 1000 л, смывая дистиллированной водой в количестве 600 мл. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят (слабое, кипение) на электрической плитке в течение 3 ч. После окончания дополнительного гидролиза фильтруют раствор через воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Остаток на фильтре промывают небольшими порциями горячей воды до отрицательной

реакции на кислоту по индикатору метиловому оранжевому. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу вместимостью 1000 л. После охлаждения доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Из полученного раствора отбирают пипеткой 50 мл в мерную колбу на 100 мл и осторожно (по каплям) при постоянном перемешивании нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH по метиловому оранжевому. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В нейтрализованном растворе определяют концентрацию РВ (см. Примечание 1 выше). Массовую долю трудногидролизуемых полисахаридов, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$X_T = \frac{c_T V n k_T}{g 100} \cdot 100'$$

где  $c_T$  — массовая доля РВ в разбавленном нейтрализованном гидролизате, %;  $V$ —общий объем кислого гидролизата,  $V=1000$  мл;  $n$ —разбавление гидролизата при нейтрализации,  $n= 100/50=2$ ;  $k_T$ —коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды, равный 0,90;  $g$ —масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Коэффициент пересчета берут равным 0,90, поскольку основным моносахаридом в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов является глюкоза.

### ***Лабораторная работа 8. Хроматографические методы разделения и определения моносахаридов в гидролизатах [1, с. 145–149]***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Этилацетат, пиридин, вода, бутанол, ацетон, концентрированный раствор гидроксида натрия, уксусная кислота концентрированная, раствор карбоната бария, фталевая кислота, свежеперегнанный анилин, 95%-ный этанол, соляная кислота 36%-ная, водяная баня, стаканы на 150 мл, установка для хроматографирования, фотоэлектроколориметр, кюветы толщиной 10 мм.

**Методика анализа.** Разделение сахаров проводят нисходящим способом при непрерывном протекании растворителя по бумаге.

Подготовка гидролизатов а. Концентрация РВ в гидролизате, подготовленном для хроматографирования, должна находиться в пределах 1...3%. При необходимости гидролизат упаривают. Упаривание проводят в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50...60°C или при нагревании на водяной бане в фарфоровой чашке или в стеклянном стакане. Гидролизат легкогидролизуемых полисахаридов предварительно нейтрализуют концентрированным раствором гидроксида натрия до слабощелочной реакции и подкисляют концентрированной уксусной кислотой до pH 5 (по универсальной индикаторной бумаге), затем упаривают и фильтруют через простую конусообразную воронку с бумажным фильтром. Гидролизат трудногидролизуемых полисахаридов нейтрализуют карбонатом бария и отфильтровывают осадок сульфата бария. Полученный фильтрат сразу подвергают хроматографированию (при хранении нейтрализованного раствора содержание в нем моносахаридов понижается). При необходимости производят упаривание после подкисления уксусной кислотой до

pH 5 и снова фильтруют. Кратность упаривания точно определяют и учитывают при расчете масс моносахаридов.

Приготовление растворителя. Для приготовления смеси этилацетат — пиридин — вода (5 : 1 : 5) 150 мл этилацетата и 30 мл пиридина хорошо встряхивают в делительной воронке вместимостью 500 мл, затем прибавляют к смеси 150 мл дистиллированной воды и снова хорошо встряхивают в течение 2...3 мин. После этого смесь оставляют для расслаивания. Когда верхний слой жидкости станет прозрачным, нижний слой сливают, а верхний используют для хроматографирования. Подобным образом готовят и другие составы растворителей, смешивая органические растворители и воду в соответствующих пропорциях.

Хроматографическое разделение. Установка для хроматографирования представляет собой широкий цилиндр с притертой крышкой. Внутри цилиндра помещают малый цилиндр, на который ставят чашку с растворителем (рис. 1).

Нарезают (вдоль волокон) 10...12 полосок хроматографической бумаги размером 3-45 см. При хроматографировании нижний конец полоски может свободно свисать либо его вырезают в виде «язычка», который вставляют в горлышко колбочки-приемника.

На расстоянии 10...15 см от другого конца полоски отмечают точку старта, на которую наносят определенное количество подготовленного гидролизата. Все отметки, на бумажной полоске делают только карандашом.

Пробу гидролизата (0,03 мл при массовой доле РВ 1%) наносят микропипеткой или микрошприцем. Если упаривание гидролизата нежелательно, то на бумагу наносят несколько раз в одно и то же место (по 0,01 мл) необходимый объем раствора сахара, который рассчитывают исходя из массовой доли РВ. После нанесения каждой порции раствора пятно хорошо просушивают (лучше всего горячим воздухом). Диаметр нанесенного пятна не должен превышать 5...6 мм.

Полоски устанавливают в строго вертикальном положении. Конец полоски, на который нанесена проба, загибают в чашку. Пятно пробы должно находиться снаружи чашки ниже ее края не менее чем на 2 см. Второй конец вставляют в колбочку-приемник (либо оставляют свисающим). Для лучшей идентификации сахаров в установку помещают также полоску бумаги с нанесенным раствором смеси чистых моносахаридов: галактозы, глюкозы, маннозы, арабинозы, ксилозы. В чашку наливают растворитель и установку герметично закрывают крышкой.

Хроматографирование проводят при температуре 18...22°C, помещая установку в специальную комнату шкафа. Разделение осуществляется за 24...90 ч (в зависимости от качества бумаги и температуры среды). Хроматографирование считают законченным тогда, когда на проявленной хроматограмме расстояния между пятнами будут не менее 3 мм.

После окончания разделения сахаров хроматограммы сушат на воздухе (в вытяжном шкафу) в течение примерно 4 ч до полного удаления растворителя. При сушке хроматограммы перекидывают через стеклянную палочку, укрепленную на двух штативах.

*Проявление хроматограмм.* Проявителем служит раствор, содержащий 1,66 г фталевой кислоты и 0,92 мл свежеперегнанного анилина в 100 мл этанола.

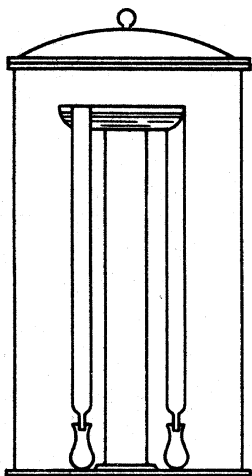


Рис 1. Установка для хроматографирования

Сухие хроматограммы смачивают равномерно проявителем кратковременным погружением в раствор, отжимают между листами фильтровальной бумаги и немного подсушивают на воздухе. Затем хроматограммы помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до нужной температуры. Несколько хроматограмм одновременно кладут на ребро так, чтобы они не касались друг друга и стенок шкафа. Проявление ведут при температуре 100...105°C в течение 5 мин' (или при 80°C в течение 30 мин). Аналогичным образом проявляют полоски бумаги с нанесенным раствором смеси чистых сахаров. При установлении природы сахаров руководствуются цветом пятен, их относительным расположением и расположением пятен чистых сахаров.

#### *Фотоколориметрическое определение сахаров.*

Из проявленной хроматограммы вырезают участки, соответствующие отдельным сахарам (цветным пятнам), и нарезают их на узкие полоски. Помещают кусочки хроматограмм (каждое пятно в отдельности) в пробирки с пришлифованными пробками и заливают 8 мл раствора HCl в этаноле. Элюирование ведут в течение 1 ч при комнатной температуре, поместив пробирки в темноту. Через каждые 5...10 мин пробирки энергично встряхивают.

Элюаты сливают в подготовленные сухие пробирки и фотометрируют - измеряют оптическую плотность (интенсивность окраски) на фотоэлектрическом колориметре при синем светофильтре в кювете толщиной 10 мм или же на спектрофотометре при длине волны 420 нм.

Массу каждого моносахарида определяют по соответствующим градуировочным графикам. Зная массу сахара в пробе гидролизата, нанесенной на хроматограмме, объем этой пробы, кратность упаривания и общий объем гидролизата, рассчитывают массовую долю, % к абсолютно сухой древесине, соответствующих полисахаридов  $\Pi$ - глюкозана, маннана, галактана, ксилана, арабиана

$$\Pi = \frac{bVk}{vgn10^6} \cdot 100$$

где  $b$  — масса моносахарида в пробе гидролизата, мкг;  $v$  - объем пробы гидролизата, взятый на хроматографирование, мл;  $V$  — общий объем гидролизата,  $V=500$  или  $200$  мл;  $k$  - коэффициент пересчета моносахаридов на полисахариды,  $k=0,90$  для гексозанов и  $0,88$  для пентозанов;  $n$  - кратность упаривания (если нейтрализованный гидролизат не упаривали,  $n=1$ );  $g$ -масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Таблица 2. Коэффициенты подвижности моносахаридов

| Моносахарид | Этилалат-пиридин-вода (5:1:5) |                 | Бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:5) |                 | Бутанол-ацетон-вода (4:5:1) |                 |
|-------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
|             | R <sub>f</sub>                | R <sub>кc</sub> | R <sub>f</sub>                        | R <sub>кc</sub> | R <sub>f</sub>              | R <sub>кc</sub> |
| Галактоза   | 0,15                          | 0,45            | 0,16                                  | 0,57            | 0,22                        | 0,42            |
| Глюкоза     | 0,18                          | 0,56            | 0,18                                  | 0,65            | 0,30                        | 0,58            |
| Манноза     | 0,22                          | 0,66            | 0,20                                  | 0,72            | 0,32                        | 0,61            |
| Фруктоза    | 0,23                          | 0,72            | 0,23                                  | 0,82            | 0,40                        | 0,77            |
| Арабиноза   | 0,25                          | 0,76            | 0,24                                  | 0,86            | 0,44                        | 0,86            |
| Ксилоза     | 0,33                          | 1,00            | 0,28                                  | 1,00            | 0,52                        | 1,00            |
| Рамноза     | 0,47                          | 1,46            | 0,37                                  | 1,32            | 0,68                        | 1,31            |

*Примечание.* Смесь бутанол - уксусная кислота - вода используют для восходящей хроматографии.

*Построение градуировочных графиков.* Градуировочный график для каждого моносахарида представляет собой зависимость оптической плотности элюата от массы сахара на хроматограмме (в микрограммах). Для построения графиков готовят точно 1%-ные растворы чистых моносахаридов. На полоску хроматографической бумаги на расстоянии 3...4 см друг от друга наносят разные количества 1%-ного раствора сахара: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05 мл (наносят по 0,01 мл в одно и то же место после подсушивания). После высыхания пятен полоску проявляют раствором анилинфталата в этаноле в точно таких же условиях, как и при анализе гидролизатов. Проводят элюирование и фотометрирование, как описано выше. На основании средних данных нескольких параллельных определений (пять-шесть) для каждого моносахарида строят градуировочный график. Иногда градуировочный график для глюкозы используют для всех гексоз, а график для ксилозы - для всех пентоз. Последний способ менее точен.

#### **Примечания.**

1. Для хранения в течение некоторого времени стандартные растворы чистых моносахаридов и раствор смеси моносахаридов готовят в 0,5%-ном растворе HCl.
2. Для приготовления элюирующего раствора соляной кислоты в этаноле вливают 29 мл 36%-ной HCl в 420 мл 95%-ного этанола и доводят раствор в мерной колбе дистиллированной водой до объема 500 мл.

### ***Лабораторная работа 9. Определение лигнина с 72%-ной серной кислотой в модификации Комарова [1, с. 162–164]***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Обессмоленное растительное сырье, серная кислота 72%-ная, нафталин, коническая колба с притертой пробкой на 50 мл, коническая колба на 500 мл, стакан на 200 мл, обратный холодильник, фильтр Шотта (ПОР 160), электрическая плитка, колба Бунзена, водоструйный насос.

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих обессмоленных этиловым эфиром или спиртотолуольной смесью опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу (или баночку) вместимостью 50 мл с притертой пробкой. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе по методике,

приведенной выше. К навеске добавляют 15 мл 72%-ной  $H_2SO_4$  (плотностью 1,64 г/мл) и выдерживают в термостате при температуре 24...25°C в течение 2,5 ч при периодическом осторожном помешивании во избежание образования комков. Затем смесь лигнина с кислотой переносят в коническую колбу вместимостью 500 мл, смывая лигнин 200 мл дистиллированной воды. При этом можно пользоваться стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Разбавленную смесь кипятят с обратным холодильником на электрической плитке (слабое кипение) в течение 1 ч. Частицам лигнина дают укрупниться и осесть. Затем лигнин отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, высушенном до постоянной массы. Фильтрацию рекомендуется проводить на следующий день. При проведении параллельных и серийных анализов фильтрацию следует проводить через строго определенный промежуток времени. Мелкодисперсные лигнины (лиственные и др.) фильтруют через стеклянный фильтр с «нафталиновой подушкой». Водно-спиртовую суспензию нафталина наливают в стеклянный фильтр, растворитель отфильтровывают и промывают холодной водой, постоянно отфильтровывая ее, после чего фильтруют лигнин.

Начинать фильтрацию рекомендуется без подключения водоструйного насоса. Сначала на фильтр сливают отстоявшуюся жидкость, а затем начинают переносить осадок. Окончательно переносят осадок лигнина из колбы на фильтр с помощью горячей воды, добавляя ее малыми порциями, при промывании. (В случае применения нафталиновой подушки вода для промывания не должна быть очень горячей во избежание расплавления нафталина.) При замедлении фильтрации подключают водоструйный насос, но при этом не следует удалять всю жидкость с осадка на фильтре. Необходимо оставлять слой воды перед добавлением каждой новой порции фильтруемой жидкости. После промывки от кислоты (по индикатору метиловому оранжевому) жидкость отфильтровывают полностью.

Для установления конца процедуры отмывания каплю жидкости, стекающей с фильтра, наносят на фильтровальную бумагу и добавляют каплю индикатора. Если индикатор не меняет цвета, промывание считают законченным.

Фильтр с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)^\circ C$  до постоянной массы и взвешивают. При использовании нафталиновой подушки сушку в шкафу для влажных веществ продолжают до исчезновения слоя нафталина и только после этого переносят фильтр с лигнином в шкаф для сухих веществ.

Массовую долю лигнина, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$L = \frac{m_1 - m}{g} K_3 \cdot 100,$$

где  $m_1$  - масса фильтра с лигнином, г;  $m$  — масса пустого фильтра, г;  $g$  - масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г;  $K_3$  коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 0,5%.

**Приготовление нафталиновой подушки.** Растворяют 25 г нафталина в 500 мл этанола при нагревании на водяной бане (при 40°C). Раствор после фильтрации вливают в 500 мл дистиллированной воды при перемешивании для получения суспензии.

## **Лабораторная работа 10. Выделение диоксанлигнина из древесины [2]**

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Исходное растительное сырье, этанол, толуол, диоксан, вода, соляная кислота 0,2н, раствор сульфата натрия 1%-ный, диэтиловый эфир, аппарат Сокслета, трехгорлая колба, обратный холодильник, капельная воронка, капилляр для пропускания азота, газообразный азот, водяная баня, воронка Бюхнера, колба Бунзена, ротационный испаритель, фильтр Шотта (ПОР 160), бюкс, эксикатор.

Выделение лигнина проводится из опилок древесины. Предварительно опилки экстрагируют в аппарате Сокслета спирто-толуольной смесью (1 : 2) в течение 48 ч для удаления смолистых веществ.

**Методика выделения лигнина по методу Пеппера в модификации Чудакова.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и капилляром для пропускания азота, вносят 25 г воздушно-сухих опилок. В течение 30 мин через капилляр продувают азот.

Предварительно готовят смесь 500 мл водного диоксана (1 : 9) и соляной кислоты (катализатор) концентрацией 0,2 н. (жидкостный модуль 20). Воду предварительно освобождают от кислорода. Смесь по каплям приливают в колбу через капельную воронку при постоянном токе азота. Затем реакционная смесь нагревают на водяной бане до 100°C и выдерживают в таком состоянии 50 минут. По истечении указанного времени смесь охлаждают в токе азота до 40-50°C.

Далее опилки быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают трехкратно раствором водного диоксана (1 : 9). Отфильтрованный раствор концентрируют до остаточного объема 50–70 мл. Образовавшийся сироп темно-коричневого цвета высаживают по каплям в 10-ти кратный объем горячего 1%-ного водного раствора сульфата натрия. При этом выпадает высокодисперсный осадок лигнина светло-коричневого цвета. Осадок высушивают в эксикаторе.

Для дальнейшей очистки лигнин растворяют в диоксане и раствор медленно, по каплям, вливают в абсолютный диэтиловый эфир. После переосаждения из эфира получают лигнин свободный от углеводов.

Препарат диоксанлигнина представляет собой порошок светло-кремового цвета, растворимый в смесях диоксан - вода, ацетон - вода.

Выход диоксанлигнина составляет, как правило, около 15% от лигнина Класона.

### **ВОПРОСЫ КОЛЛОКВИУМА К ЗАДАЧЕ 1**

1. Методы и схемы химического анализа растительного сырья. Подготовка растительного сырья для анализа. Общие требования к проведению анализа: особенности высушивания, взвешивания образцов, определения постоянной массы и массовой доли, фильтрования, хранения образцов.
2. Методы определения влажности и зольности. Основные методы, суть, требования к сырью, особенности проведения анализов.
3. Определение экстрактивных веществ в растительном сырье. Особенности экстрагирования органическими растворителями, требования к растворителям, их основные характеристики. Экстрагирование водой и разбавленными водными растворами щелочей.



4. Определение и выделение целлюлозы и холоцеллюлозы: сравнительная оценка различных способов, их сходство и различие, основные характеристики целевых продуктов в зависимости от способа выделения, требования к методам.
5. Определение пентозанов, уроновых кислот и полиуронидов, легко- и трудногидролизуемых полисахаридов: основные методы, химизм процессов.
6. Методы определения и выделения лигнина. Свойства лигнинов в зависимости от способов выделения их из древесины.

## ЗАДАЧА 2. СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ

### *Лабораторная работа 11. Определение медного числа целлюлозы (в соответствии с ГОСТ 9418-75) [1, с. 209–211]*

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Воздушно-сухая целлюлоза, медный купорос, сегнетова соль, гидроксид натрия, сульфат железа (II), серная кислота ( $\rho=1.84$  г/мл) и 60%-ная, фенолфталеин, тиоцианат аммония, перманганат калия 0.04М, коническая колба на 250 мл, 2 конические колбы на 50 мл, 2 бюретки на 25 мл, обратный холодильник, фильтр Шотта (ПОР100), 2 стакана на 250 мл, стеклянная палочка, колба Бунзена, водоструйный насос.

**Методика определения.** Готовят два раствора: А - 62,5 г трижды перекристаллизованного  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 1 л воды; Б-346 г сегнетовой соли и 150 г NaOH в 1 л воды. Для растворения осадка оксида меди(II) готовят раствор В<sub>1</sub>-50 г  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и 200 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотностью 1,84 г/мл) в 1 л воды или раствор В<sub>2</sub>-100 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  и 140 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотностью 1,84 г/мл) в 1 л воды.

Навеску массой около 1 г воздушно-сухой целлюлозы (влажность определяют в отдельной пробе) помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 20 мл дистиллированной воды и нагревают содержимое колбы до кипения. Одновременно в две сухие конические колбы, вместимостью по 50 мл каждая, из бюреток наливают по 20 мл соответственно растворов А и Б. Растворы нагревают до кипения и сливают вместе в одну из колб. Образовавшийся раствор темно-синего цвета осторожно вливают в колбу с навеской, закрывают пробкой с воздушным холодильником и ставят колбу на горячую электроплитку. С момента закипания (появления первого пузырька на поверхности раствора) содержимое колбы кипятят (слабое кипение) точно 3 мин. Во время кипячения необходимо следить, чтобы не было выбросов из колбы в холодильник. После этого снимают колбу с плитки, быстро обмывают пробку воздушного холодильника 50 мл дистиллированной воды, сливают эту воду в колбу и охлаждают ее в струе проточной воды. Содержимое колбы после охлаждения фильтруют через стеклянный пористый фильтр под вакуумом. Целлюлозу с осадком  $\text{Cu}_2\text{O}$  промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину (индикатор при нанесении на целлюлозу не должен давать розового окрашивания). При фильтровании и промывке необходимо следить, чтобы целлюлоза с осадком  $\text{Cu}_2\text{O}$  во избежание окисления последнего  $\text{O}_2$  воздуха всегда находилась под водой. Затем, стеклянный

пористый фильтр с промытой целлюлозой и осадком  $\text{Cu}_2\text{O}$ , покрытыми водой, переносят на другую чистую отсосную колбу. Отсасывают воду, быстро отключают вакуум, приливают 15 мл раствора  $\text{V}_1$ , или  $\text{V}_2$  и помешивают стеклянной палочкой. После этого отсасывают жидкость из стеклянного фильтра, отключают вакуум и вторично приливают 15 мл раствора  $\text{V}_1$  или  $\text{V}_2$ , перемешивают его с осадком и снова отсасывают. Целлюлозу на фильтре промывают в два приема по 30 мл раствора серной кислоты концентрацией ( $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 4 моль/л и затем примерно 150 мл дистиллированной воды до отрицательной реакции на железо (проба с тиоцианатом аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  не должна давать красного окрашивания).

Фильтрат непосредственно в колбе Бунзена титруют раствором перманганата калия, концентрацией ( $1/5 \text{KMnO}_4$ ) 0,04 моль/дм<sup>3</sup> до первой устойчивой розовой окраски раствора (при встряхивании колбы окраска сохраняется не менее 1 мин). Медное число, г на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле

$$Cu = \frac{v \cdot 0,00254}{g} \cdot 100,$$

где  $V$  — объем раствора перманганата калия концентрацией 0,04 моль/л, израсходованный на титрование, мл; 0,00254 — масса меди, соответствующая 1 мл раствора перманганата калия концентрацией 0,04 моль/мл, г;  $g$  — масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не более 0,03 г при уровне показателя медного числа до 1,0 г и 0,2 г — свыше 1,0 г.

### ***Лабораторная работа 12. Определение карбоксильных групп в целлюлозе фотоколориметрическим методом по Веберу [1, с. 218–220]***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Воздушно-сухая целлюлоза, метиленовый голубой, раствор хлороводорода в этаноле 0,2М, фильтр Шотта (ПОР 160), колба Бунзена, пипетка на 2 мл, мерная колба на 250 мл, фотоэлектроколориметр (оранжевый фильтр), кювета 10 мм, мерная колба на 1000 мл, 500 мл, 250 мл, 200 мл, 100 мл, 50 мл, бокс, сушильный шкаф.

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой 0,1...0,25 г размешивают на мешалке в дистиллированной воде, переносят на стеклянный пористый фильтр с краном (класса ПОР 160) и отфильтровывают воду. Затем закрывают кран на фильтре и обрабатывают волокно 25 мл раствора метиленового голубого (МГ), при этом массу на фильтре перемешивают маленькой стеклянной палочкой. По истечении 10 мин открывают кран и отсасывают раствор красителя. Обработку повторяют несколько раз до тех пор, пока оптические плотности исходного раствора и фильтрата не сравняются. Для фотоколориметрирования отбирают пипеткой 2 мл фильтрата, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки раствором соляной кислоты концентрацией (HCl) 0,01 моль/л. Затем измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при длине волны 600 нм или на фотоэлектроколориметре с оранжевым фильтром в кювете толщиной 10 мм. Таким же образом измеряют оптическую плотность исходного раствора. По окончании последней обработки тщательно отсасывают раствор красителя, вынимают окрашенную целлюлозу из фильтра, взвешивают

(масса а, г) и помещают в чистый стеклянный пористый фильтр с краном. После этого для извлечения МГ окрашенную целлюлозу подвергают следующей обработке:

1. Четырехкратной промывке порциями по 25 мл раствора соляной кислоты концентрацией (HCl) 0,01 моль/л с перемешиванием по 5 мин при закрытом кране; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят его объем раствором соляной кислоты концентрацией (HCl) 0,01 моль/л до метки (фильтрат I).

2. Четырехкратной промывке порциями по 25 мл раствора соляной кислоты концентрацией (HCl) 0,01 моль/л с перемешиванием по 10 мин; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл (фильтрат II).

3. Четырехкратной промывке порциями по 25 мл раствора соляной кислоты в этаноле концентрацией (HCl) 0,2 моль/л с перемешиванием по 10 мин; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл и объем доводят до метки раствором соляной кислоты в этаноле концентрацией 0,2 моль/л (фильтрат III).

После последней промывки, несмотря на бесцветный фильтрат, волокно может сохранять слабую окраску, обусловленную частично необратимым связыванием МГ. Однако удержанная масса красителя дает ошибку не более 1% от определяемого значения.

Промытое волокно помещают во взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы (масса g, г). Полученные фильтраты подвергают фотоколориметрированию; при этом фильтрат I разбавляют в 10 раз (например, 10 мл до 100 мл), а фильтраты II и III исследуют без разбавления. Растворы фотоколориметрируют, как было указано выше, - измеряют оптические плотности и по соответствующим градуировочным графикам определяют массу МГ в каждом фильтрате.

Количество карбоксильных групп COOH, ммоль на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле

$$COOH = \frac{[m_1 - m_0(a - g) + m_2 + m_3] \cdot 1,4}{45g}$$

где  $m_1$ , - масса МГ в фильтрате I, рассчитанная с учетом разбавления фильтрата, мг;  $m_2$  — масса МГ в фильтрате II, мг;  $m_3$  — масса МГ в фильтрате III, мг;  $m_0$  — концентрация МГ в исходном растворе, мг/мл; (a-g)-количество исходного раствора МГ, удержанное волокном, г (или мл); 1 мг МГ соответствует 0,14 мг COOH-групп.

*Приготовление раствора метиленового голубого.* Навеску массой около 140...150 мг химически чистого или перекристаллизованного из водного раствора МГ высушивают в вакуумном шкафу при температуре 60°C. Растворяют навеску МГ дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 л для получения раствора концентрацией примерно 0,0005 моль/л.

**Построение градуировочных графиков.** Для построения градуировочных графиков готовят эталонные растворы МГ в водном и этанольном растворах соляной кислоты. С этой целью 1 мл раствора МГ концентрацией примерно 0,0005 моль/л разбавляют в мерных колбах соответствующими растворами соляной кислоты в 50, 100, 200, 400 и 800 раз. Полученные растворы фотоколориметрируют по вышеуказанной методике. На основании средних данных пяти-шести параллельных определений строят градуировочные графики для растворов МГ в воде и в этаноле.

### **Лабораторная работа 13. Определение вязкости медно-аммиачного раствора целлюлозы [1, с. 240–245]**

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Воздушно-сухая целлюлоза, аммиак, соляная кислота разбавленная и 10%-ная, электротехническая медная проволока, медно-аммиачный раствор, капиллярный вискозиметр ВПЖ-3, бюретка на 25 мл, аппарат для встряхивания, сушильный шкаф, фильтровальная бумага, бутылка, склянка Тищенко, фотоэлектроколориметр, колба на 1000 мл, 500 мл, пипетка на 25 мл, колба коническая на 500 мл, термостат.

**Методика анализа** в соответствии с ГОСТ 14363.2-83. Вязкость раствора измеряют на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 (рис.) с постоянной 0,1...0,5 мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> при температуре (20±0,2)°С.

Постоянная вискозиметра выбирается в зависимости от ожидаемого значения измеряемой динамической вязкости.

|   |       |             |             |            |
|---|-------|-------------|-------------|------------|
| Номинальное значение постоянной $k$ , мм <sup>2</sup> /с <sup>2</sup> . | 0,1   | 0,17        | 0,3         | 0,5        |
| Диапазон измеряемой динамической вязкости $\eta$ , мПа·с.               | <15,0 | 15,0...27,0 | 27,1...40,0 | 40,1...100 |

Растворение целлюлозы в медно-аммиачном растворе проводят в толстостенных стеклянных банках с плотно пришлифованными пробками вместимостью 30...50 мл. Рабочий объем банок определяют следующим образом: в чистую сухую банку помещают 9 или 15 г кусочков электротехнической медной проволоки и заполняют банку из бюретки дистиллированной водой с температурой (20±0,2)°С полностью до пробки. Рабочий объем банки  $V$  в см<sup>3</sup> рассчитывают по формуле

$$V = a - 0,3 \text{ (или } 0,5),$$

где  $a$  — общий объем воды в банке, см<sup>3</sup>; 0,3 или 0,5 — объем, занимаемый навеской целлюлозы соответственно при объеме банки 30 или 50 см<sup>3</sup>.

Масса навески воздушно-сухой целлюлозы  $m$ , г, подготовленной в виде отливок, необходимую для приготовления 1%-ного раствора, рассчитывают по формуле  $m = Vc/g100$ , где  $V$  — объем медно-аммиачного раствора, см<sup>3</sup>;  $g$  — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г;  $c$  — массовая доля целлюлозы в растворе, % ( $c = 1\%$ ). Навеску воздушно-сухой целлюлозы и 9 или 15 г кусочков меди помещают в банку для растворения вместимостью 30 или 50 мл и наливают из бюретки медно-аммиачный реактив с температурой (20±0,2)°С в количестве, соответствующем рабочему объему банки. Банку закрывают пробкой, закрепляя ее двумя плоскими резиновыми кольцами, энергично встряхивают 20...30 с и помещают в аппарат для встряхивания. Продолжительность растворения составляет 10...30 мин.

В полном растворении целлюлозы необходимо убедиться путем визуального просмотра банки в проходящем свете. При неполном растворении банку снова помещают в аппарат для встряхивания на 10 мин. После полного растворения банку с раствором целлюлозы ставят в термостат при (20±0,2)°С.

По истечении 10 мин открывают банку и погружают в нее нижнюю промежуточную трубку вискозиметра почти до дна банки. На верхний конец вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом, и, открывая кран насадки, засасывают раствор из банки в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет примерно ее половины. Кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с банкой и измеряют по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра. Раствор целлюлозы собирают в стакан.

По окончании измерений вискозиметр тщательно промывают аммиаком, водой, разбавленной соляной кислотой и дистиллированной водой, которые засасывают с помощью водоструйного насоса. При проведении непрерывных измерений такую промывку не проводят, так как при засасывании раствора в насадку вискозиметр промывается первыми порциями исследуемого раствора. Банки и кусочки меди промывают проточной водой, раствором 10%-ной HCl, снова проточной водой, а затем дистиллированной. Промытые кусочки меди обсушивают фильтровальной бумагой, а затем сушат в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  и хранят в закрытой банке. Перед употреблением кусочки меди должны иметь блестящую поверхность, не покрытую оксидом меди. Если обработкой соляной кислотой не достигается полная очистка меди, производят дополнительную обработку ее азотной кислотой, которую затем тщательно отмывают.

Вязкость медно-аммиачного раствора целлюлозы  $\eta$ , мПа·с, рассчитывают по формуле, где плотность раствора  $\rho = 0,95 \text{ г/см}^3$ .

$$\eta = k \rho t$$

Константу вискозиметра определяют по жидкостям с известной вязкостью. Для калибровки капиллярных вискозиметров, предназначенных для измерения вязкости растворов целлюлозы, пользуются водными растворами глицерина с известной вязкостью  $\eta'$ . Константу вискозиметра рассчитывают по формуле  $k = \eta' / \rho' t'$ , где  $t'$  и  $\rho'$  — время истечения и плотность водных растворов глицерина.

За конечный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округляемое при значениях  $\eta < 15,0$  до 0,2 мПа·с; 15,1...30 до 0,5; 30,5...55 до 2 и  $> 55$  до 5 мПа·с. Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 4% среднего арифметического при значениях  $\eta < 30$  мПа·с; 6% — при 31...55 и 10% — при  $\eta > 55$  мПа·с.

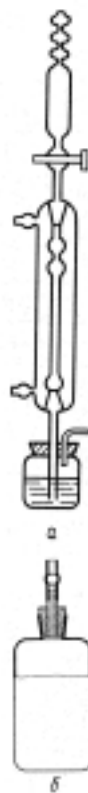


Рис 2. Установка для определения вязкости растворов целлюлозы: а – капиллярный вискозиметр типа ВПЖ-3; б – полиэтиленовая банка

**Приготовление и анализ медно-аммиачного реактива.** Для растворения целлюлозы применяют медно-аммиачный реактив, содержащий  $(13,0 \pm 0,2)$  г/л меди,  $(200 \pm 2)$  г/л аммиака и 2 г/л перекристаллизованной сахарозы. Медно-аммиачный реактив готовят в установке (рис. 3), состоящей из бутылки, помещенной в охлаждающую баню, и двух последовательно соединенных склянок Тищенко.

Для приготовления раствора используют чистую электротехническую медь в виде проволоки диаметром 1...2 мм или листов толщиной 1,0...1,5 мм и 25...27%-ный раствор  $\text{NH}_3$ . Медную проволоку нарезают на куски длиной 40...50 мм или свертывают в виде спирали диаметром 8...10 мм, листовую медь нарезают на куски размером 5...6 × 20...35 мм. Медь очищают от оксидов и других загрязнений обработкой водным 30%-ным раствором  $\text{HNO}_3$ , а затем тщательно промывают проточной водопроводной и дистиллированной водой.

В бутылку загружают свежеочищенную медь до 2/3 ее объема и заливают до этого же уровня 25...27%-ным водным раствором  $\text{NH}_3$ , содержащим 2 г/л сахарозы. Для лучшего растворения меди бутылку охлаждают льдом или проточной холодной водой.

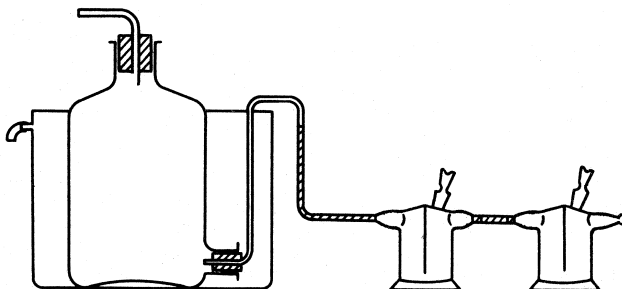


Рис. 3. Установка для приготовления медно-аммиачного реагента

В склянку Тищенко, непосредственно соединенную с бутылкой, заливают 25...27%-ный раствор  $\text{NH}_3$ , а во вторую - 40%-ный раствор  $\text{NaOH}$ . Соединяют верхнюю часть бутылки с водоструйным насосом и медленно, со скоростью 2...3 пузырька в секунду, пропускают через систему воздух. После 8...10 ч ориентировочно определяют массовую долю меди в растворе колориметрически путем сравнения с эталонным раствором. По достижении избыточного содержания меди по сравнению с требуемым раствор переливают в бутылку из темного стекла, тщательно перемешивают и проводят анализ и дозировку.

*Анализ медно-аммиачного реактива.* Для приготовления раствора трилона Б концентрацией 0,02 моль/л растворяют в воде 7,444 г этой соли в мерной колбе на 1 л. Титр полученного раствора устанавливают по раствору сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) концентрацией 0,02 моль/л следующим образом: отбирают пипеткой 25 мл раствора сульфата меди концентрацией 0,02 моль/л и вносят в коническую колбу вместимостью 500 мл. Добавляют в колбу 300 мл дистиллированной воды, 20 мл раствора аммиака концентрацией 1 моль/л и приблизительно 0,2 г мурексида. (Индикатор мурексид готовят тщательным растиранием в ступке с хлоридом натрия в соотношении 1:100.) Титруют смесь в колбе раствором трилона Б до перехода

цвета раствора от желто-зеленого через грязно-зеленый до сине-фиолетового (см. примечание 2).

Для определения меди и аммиака 25 мл медно-аммиачного реактива вносят пипеткой в мерную колбу на 250 мл, предварительно заполненную на 2/3 объема дистиллированной водой. Колбу ставят в термостат с температурой  $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$  и после 15 мин термостатирования доводят до метки водой с той же температурой. Из приготовленного разбавленного раствора отбирают пипеткой 25 мл, помещают в коническую колбу на 500 мл, добавляют три капли метилового красного и титруют раствором серной кислоты концентрацией 1,0 моль/л (цвет раствора изменяется от синего через зеленый, желто-зеленый и желтый в розовый). К оттитрованному раствору добавляют 300 мл дистиллированной воды, 20 мл раствора  $\text{NH}_3$  концентрацией 1,0 моль/л, приблизительно 0,2 г индикатора мурексиды и продолжают титровать раствором трилона *Б* концентрацией 0,02 моль/л (цвет раствора изменяется от грязно-зеленого через желто-зеленый и красно-фиолетовый в фиолетовый).

Массовую долю меди  $\text{Cu}$ , г/л, рассчитывают по формуле

$$\text{Cu} = (a - 0,00127 - 250 - 1000) / 25 - 25,$$

где  $a$  — расход раствора трилона *Б* концентрацией 0,02 моль/л на титрование, мл; 0,00127 — масса меди, соответствующая 1 мл раствора трилона *Б* концентрацией 0,02 моль/мл, г.

Массовую долю аммиака  $\text{NH}_3$ , г/мл, рассчитывают по формуле

$$\text{NH}_3 = (b - 0,017 - 250 - 1000) / 25 - 25,$$

где  $b$  — расход серной кислоты концентрацией  $(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$  1 моль/мл на титрование, мл; 0,017 — масса аммиака, соответствующая 1 мл раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/л.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,2 г/л для меди и 2 г/л — для аммиака.

*Дозировка реактива.* Изменить массу меди в реактиве при дозировке можно лишь в сторону понижения, поэтому получаемый медно-аммиачный реактив всегда должен содержать некоторый избыток меди. Для получения медно-аммиачного реактива точного состава проводят его дозировку добавлением водного раствора аммиака и дистиллированной воды, содержащего 2,0 г/л сахарозы. Если получен раствор, содержащий  $x$  г/л  $\text{Cu}$  и  $y$  г/л  $\text{NH}_3$ , -то для получения раствора, содержащего 13 г/л  $\text{Cu}$  и 200 г/л  $\text{NH}_3$ , исходный раствор должен содержать меди более 13 г/л. Отношение  $x/y$  в исходном растворе должно быть больше  $13/200$ , т. е.  $200x/13 > y$ , или  $15,38x > y$ .

При  $15,38x < y$  массу меди увеличивают, дополнительно пропуская через раствор воздух. При избытке меди объем добавляемого раствора аммиака  $V_{\text{NH}_3}$ , мл, рассчитывают по формуле

$$v_{\text{NH}_3} = (15,39x - y) / A$$

где  $A$  - масса аммиака в водном растворе аммиака, применяемого для дозировки, г/л;  $V$  - объем полученного реактива, мл.

Общий объем раствора  $V_y$  должен составлять после дозирования, мл

$$V_y = xV / 13 = 0,77xV ,$$

тогда объем добавляемой дистиллированной воды  $V_{H_2O}$ , мл, составит

$$v_{H_2O} = V_y - (v_{NH_3} + V).$$

#### **Примечания.**

1. Для растворения целлюлозы кроме стеклянных банок часто применяют полиэтиленовые банки с вкладышем и завинчивающимися крышками. При измерении рабочего объема банку закрывают резиновой пробкой, снабженной капиллярной трубкой с зажимом (стеклянный шарик в резиновой трубке) и заполняют водой. Сдавливая банку при открытом зажиме, вытесняют из нее остатки воздуха до заполнения водой капиллярной трубки и закрывают зажим.

2. Вместо мурексида можно использовать индикатор тетра (5...6 капель 0,2%-ного водного раствора) с переходом цвета от фиолетово-сиреневого до желто-зеленого. Индикатор тетра- это тетра- $\alpha$ ,  $\alpha$ -бис(4-натрий-5-тетразолилаза)-этилацетат-3H<sub>2</sub>O.

### ***Лабораторная работа 14. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее медно-аммиачного раствора [1, с. 248–250]***

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемый образец целлюлозы, вискозиметр ВПЖ-3, медноаммиачный реактив, бюретка, аппарат для встряхивания, водоструйный насос, секундомер, стакан.

**Методика анализа (в соответствии с ГОСТ 9105-74).** Вязкость раствора измеряют на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 с постоянной 0,03 мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> при температуре (20±0,2)°С. Рабочий объем банки  $V$ , см<sup>3</sup>, рассчитывают по формулам:  $V = V_1 - 0.1$  при объеме банки 50 см<sup>3</sup> и 15 г меди,  $V = V_1 - 0.2$  при объеме банки 100 см<sup>3</sup> и 30 г меди.

Концентрацию приготовляемого медно-аммиачного раствора целлюлозы выбирают в соответствии с ожидаемой степенью полимеризации при условии, чтобы значение удельной вязкости находилось в пределах 0,3...0,1. При СП от 600 до 1000 рекомендуется концентрация раствора 1,5 г/мл при СП свыше 1000-1,0...0,75 г/мл

Расчет массы навески воздушно-сухой целлюлозы, г, необходимой для приготовления медно-аммиачного раствора целлюлозы, производят по формуле

$$m = \frac{Vc}{1000K_{сyx}}$$

где  $V$ -рабочий объем банки, см<sup>3</sup>;  $c$ -концентрация целлюлозы в растворе, г/дм<sup>3</sup>;  $K_{сyx}$ -коэффициент сухости целлюлозы.

Рассчитанную навеску воздушно-сухой целлюлозы взвешивают и помещают вместе с 15 или 30 г меди в стеклянную или полиэтиленовую банку вместимостью 50 или 100 см<sup>3</sup>. Из бюретки заполняют банку медно-аммиачным реактивом при



температуре  $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$  в количестве, равном рабочему объему банки. Банку закрывают пробкой, закрепляя ее двумя плоскими резиновыми кольцами, энергично встряхивают и помещают в аппарат для встряхивания. Целлюлозу растворяют в течение 10..30 мин. В полном растворении целлюлозы необходимо убедиться путем визуального просмотра банки с раствором в проходящем свете. При неполном растворении банку снова помещают в аппарат для взбалтывания на 10 мин. После полного растворения банку с раствором целлюлозы ставят в термостат при температуре  $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ . По истечении 10 мин открывают банку и погружают в нее нижнюю промежуточную трубку вискозиметра почти до дна банки. На верхний конец вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом, и, открывая кран насадки, засасывают раствор из банки в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет примерно ее половины. Кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с банкой и измеряют по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра  $t$ . Таким же образом измеряют время истечения растворителя  $t_0$ . Раствор целлюлозы и растворитель собирают в стакан.

По полученным экспериментальным данным вначале рассчитывают удельную вязкость с точностью до 0,001 по формуле

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} - 1$$

Для расчета  $[\eta]$  используют формулу Шульца-Блашке  $[\eta] = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c(1 + k'''\eta_{\text{уд}})}$ , принимая константу  $k'''$  для медно-аммиачных растворов целлюлозы, равной 0,29. Среднюю степень полимеризации рассчитывают по формуле Марка-Куна-Хаувинка  $[\eta] = K'P^\alpha$ , где  $K'$  для медно-аммиачных растворов целлюлозы равна  $5 \cdot 10^{-4}$ , а показатель  $\alpha = 1$ .

Из выше приведенных формул с использованием вышеуказанных констант получают для расчета средней степени полимеризации формулу

$$\bar{P} = \frac{10000\eta_{\text{уд}}}{5c(1 + 0,29\eta_{\text{уд}})} = \frac{2000\eta_{\text{уд}}}{c(1 + 0,29\eta_{\text{уд}})}$$

где  $c$  - концентрация целлюлозы в растворе, г/л.

Результаты определения выражают ближайшим целым числом, кратным 10 при СП до 600 и кратным 20 при СП свыше 600.

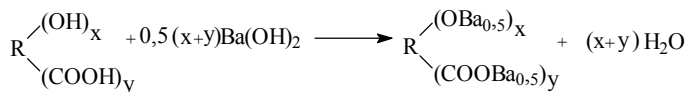
Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 4% среднего арифметического значения.

### **Лабораторная работа 15. Определение кислых гидроксильных групп в лигнине хемосорбционным методом [3, с. 85–87]**

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемый образец лигнина (40-60 мг), гидроксид лития 0.1н водный раствор, этанол 96%-ный, раствор хлорида бария 10%-ный, соляная кислота 0.1 н, фенолфталеин, мерная колба на 25 мл,

пипетки на 1, 2, 10 мл, пробирка с пробкой, коническая колбочка на 50 мл, микробюретка, водяная баня, центрифуга.

**Методика анализа.** Для определения кислых гидроксильных групп в лигнине используют хемосорбционный метод. Хемосорбционный метод, разработанный для определения кислых гидроксильных групп в нерастворимых высокомолекулярных органических веществах (углях, гуминовых веществах, лигнинах и т. п.) Т.А. Кухаренко и К.И. Сысковым, не требует сложной аппаратуры и малодоступных реактивов и потому нашел широкое применение. В основе метода лежит ионный обмен между кислыми группами анализируемого вещества и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ :



После контактирования навески вещества с определенным объемом титрованного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  избыток последнего оттитровывают кислотой и по найденному количеству связанного  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  вычисляют общее количество кислых групп.

В сухую мерную колбу емкостью 25 мл помещают навеску лигнина (40–60 мг), прибавляют точно 5 мл 0,1 н.  $\text{LiOH}$  и 2 мл 96%-ного этанола и ставят закрытую колбу на 3 мин в нагретую до  $85^\circ\text{C}$  водяную баню. К горячему раствору или суспензии прибавляют 1 мл 10%-ного раствора хлорида бария, закрывают колбу и оставляют на 15 мин для охлаждения, после чего смесь доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой, перемешивают, быстро переливают в пробирку, которую закрывают крышкой и центрифугируют 3–5 мин. Затем пипеткой отбирают 20 мл прозрачного фугата и выливают в коническую колбу, в которую предварительно налито точно 5 мл 0,1 н.  $\text{HCl}$ . Прибавляют индикатор и избыток кислоты оттитровывают 0,1 н.  $\text{LiOH}$  из микробюретки. В идентичных условиях, но без навески лигнина проводят холостой опыт.

Расчет содержания  $\text{OH}$ -групп, %

$$[\text{OH}] = \frac{(a_0 - a) \cdot f \cdot 1,25 \cdot 1,7 \cdot 100}{A},$$

где  $a$ ,  $a_0$  - объемы 0,1 н.  $\text{LiOH}$ , израсходованные на титрование в рабочем и холостом опытах соответственно, мл;  $f$  - фактор к титру 0,1 н.  $\text{LiOH}$ ; 1,25 - коэффициент пересчета на полный объем; 1,7 - масса  $\text{OH}$ -групп, эквивалентная 1 мл 0,1 н.  $\text{LiOH}$ , мг;  $A$  - навеска лигнина, мг.

### **Лабораторная работа 16. Определение сильнокислых (карбокислых) групп в лигнине хемосорбционным методом [3, с. 87–89]**

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемый образец лигнина (40–60 мг), водный раствор ацетата кальция 0,4н, водный раствор гидроксида лития 0,05н, фенолфталеин, мерная колба на 25 мл, пипетки на 10 мл, беззольный фильтр, колба коническая на 50 мл, микробюретка.

Хемосорбционный метод определения сильнокислых (карбоксильных) групп в лигнине основан на определении уксусной кислоты, выделившейся при взаимодействии кислых гидроксильных групп лигнина с ацетатом кальция.

**Методика проведения анализа.** В мерную колбу емкостью 25 мл помещают 40-60 мг лигнина, прибавляют 20 мл 0,4 н раствора  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  и нагревают ее, неплотно прикрыв пробкой, в течение 0,5 ч при  $85^\circ\text{C}$ . Затем колбу закрывают и оставляют на 15 мин для охлаждения. Смесь доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через сухой беззольный бумажный фильтр в сухую колбу емкостью 50 мл. Из фильтрата берут пипеткой 20 мл и титруют в нем свободную уксусную кислоту 0,05 н. LiOH в присутствии фенолфталеина. В идентичных условиях (включая фильтрование) проводят холостой опыт без навески лигнина.

Расчет содержания OH-групп, %:

$$[\text{OH}] = \frac{(a - a_0) \cdot f \cdot 1.25 \cdot 0.85 \cdot 100}{A},$$

где  $a$ ,  $a_0$  - объемы 0,05 н. LiOH, израсходованные на титрование в рабочем и холостом опытах соответственно, мл;  $f$  - фактор к титру 0,05 н. LiOH; 0.85 - масса OH-групп, эквивалентная 1 мл 0,05 н. LiOH, мг; 1.25 - коэффициент пересчета на полный объем;  $A$  - навеска лигнина, мг.

### **Лабораторная работа 17. Определение алифатических гидроксильных групп в лигнине методом фталирования [3, с. 69–75]**

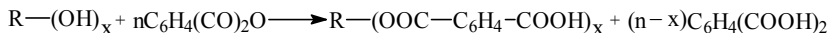
**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемый образец лигнина (100 мл), фталевый ангидрид, бензол, водный раствор гидроксида калия 0.2н, фенолфталеин, круглодонная или грушевидная коническая колбочка на 10-15 мл, обратный холодильник, водяная баня, терморегулятор.

**Методика проведения анализа.** Фталевый ангидрид проявляет различную реакционную способность по отношению к первичным и вторичным спиртовым группам и остается инертным к фенольным группам. Это свойство широко используется при анализе органических соединений. Этерификация фталевым ангидридом в настоящее время является одним из немногих методов, позволяющих напрямую путем определять и дифференцировать алифатические гидроксильные группы лигнина.

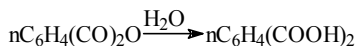
Фталевый ангидрид реагирует с гидроксильными группами медленнее, чем уксусный, однако он менее летуч, что снижает потери во время этерификации. На мономерных модельных соединениях было показано, что при  $80^\circ\text{C}$  в бензоле в реакцию фталирования вступают только первичные OH-группы, добавление же пиридина позволяет количественно определить сумму первичных и вторичных OH-групп.

Реакции фталирования проходят по следующим схемам.

В рабочем опыте:



В холостом опыте:



Разность объемов раствора 0,2 н. щелочи, израсходованных для титрования фталевой кислоты в холостом и рабочем опытах, соответствует содержанию фталирующихся ОН-групп:

$$2n - 2(n-x) = 2x,$$

т. е. 1 мл 0,2 н. КОН соответствует 1,7 мг ОН. Такой расчет правомерен, когда щелочью титруется фильтрат реакционной смеси, не содержащий кислого эфира фталевой кислоты и лигнина, как это предусмотрено методикой. Если реакционная смесь является труднофильтруемой, то ее можно титровать, не удаляя фталированный лигнин. В таком случае 1 мл 0,2 н. КОН соответствует 3,4 мг ОН:

$$2n - [2(n-x) + x] = x.$$

Операция фильтрования несколько усложняет методику, снижает ее точность, требуется относительно большая навеска (~100 мг). Удобнее, конечно, титровать всю реакционную смесь, но при этом следует учесть, что во фталированном продукте содержатся также свободные кислые фенольные группы.

*А. Первичные ОН-группы.* Навеску лигнина (~100 мг) и точно 400 мг фталового ангидрида помещают в 50-миллилитровую колбу, прибавляют 2 мл бензола, колбу плотно закрывают и нагревают в течение 4 ч при 80°C. Затем добавляют 30 мл воды и выдерживают реакционную смесь при 80°C еще 10 мин. После охлаждения фталированный лигнин отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3 или № 4, промывают небольшим количеством воды и фильтрат оттитровывают 0,2 н. КОН по фенолфталеину. Параллельно ставят холостой опыт без навески лигнина.

Расчет содержания первичных ОН-групп (%):

$$[\text{ОН}_{\text{перв.}}] = \frac{(b_0 - b) \cdot f \cdot 170}{A},$$

где  $b$ ,  $b_0$  - объемы 0,2 н. КОН, израсходованные в рабочем и холостом опытах соответственно, мл;  $f$  - фактор к титру 0,2 н. КОН;  $A$  - навеска лигнина, мг.

*Б. Общие алифатические ОН-группы.* Навеску лигнина (~100 мг) помещают колбу емкостью 50 мл и прибавляют 5 мл фталирующей смеси (50 мл пиридина+5 г фталового ангидрида) и 2 мл бензола. Колбу плотно закрывают и нагревают в течение 3 ч при 80°C, после чего, добавив 30 мл дистиллированной воды, выдерживают при той же температуре еще 10 мин. Остальные операции и расчет аналогичны описанным выше (метод А).

### **Лабораторная работа 18. Определение метоксильных групп методом Цейзеля с применением ГЖХ [3, с. 30–35]**

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Анализируемый образец лигнина (20-50 мг), иодоводородная кислота свежеперегнанная, четыреххлористый углерод,

сульфат натрия безводный, 3-4 круглодонных колбочки на 10 мл, 3-4 обратных холодильника, пробирки с пришлифованными пробками, пипетка, газожидкостный хроматограф.

Для определения метоксильных групп в лигнине используют модифицированный метод Цейзеля с использованием газожидкостной хроматографии.

**Методика анализа.** Навеску лигнина (20-50 мг) и 5 мл HI помещают в круглодонную колбочку, снабженную эффективным обратным холодильником, к концу которого присоединен охлаждающий палец. Смесь кипятят в течение 15 мин, после охлаждения прибавляют через холодильник 10 мл воды и точно 10 мл  $CCl_4$ . Колбочку с холодильником энергично встряхивают для экстракции  $CH_3I$ . Шприцем отделяют слой  $CCl_4$ , сливают его в пробирку и высушивают над  $Na_2SO_4$  при периодическом встряхивании. Высушенный раствор микрошприцем вводят в хроматограф. Условия хроматографирования: детектор - катарометр; газ-носитель - гелий (скорость потока 25 мл/мин); колонка из нержавеющей стали (3 м × 3 мм), заполненная апиезоном L (15%) на хроматоне N; температура колонки 110°C, испарителя 150°C; скорость диаграммной ленты 600 мм/ч.

Для расчета содержания  $OCH_3$ -групп предварительно строят калибровочный график зависимости между соотношением высот  $h$  пиков  $CH_3I$  и  $CHCl_3$  и количеством  $OCH_3$ -групп в анализируемой пробе. В качестве эталонного вещества используют ванилин.

Расчет содержания (%) метоксильных групп:

$$[OCH_3] = \frac{a}{A} \cdot 100,$$

где  $a$  - количество  $OCH_3$ -групп, определяемое из калибровочного графика по найденному соотношению  $h_{CH_3I}/h_{CHCl_3}$  на хроматограмме, мг;  $A$  - навеска лигнина, мг.

## ВОПРОСЫ КОЛЛОКВИУМА К ЗАДАЧЕ 2

1. Методы термического анализа древесины: совмещенный термогравиметрический и дифференциальный термический анализ, определение эффективной энергии активации деструкции древесины по данным термогравиметрии. Термомеханический анализ, суть анализа, основные характеристики, получаемые с помощью данного метода.
2. Методы анализа выделенных или технических целлюлоз: определение содержания золы, смол и жиров, остаточного лигнина, пентозанов, карбонильных и карбоксильных групп.
3. Характеристика свойств целлюлозы в растворах щелочей: набухание, методы определения, содержание  $\alpha$  - целлюлозы, массовой доли целлюлозы растворимой в растворах щелочей различной концентрации.
5. Методы и методики оценки неоднородности целлюлозы по молекулярной массе: фракционирование методом последовательного осаждения из растворов в кадоксене, методом суммирующего растворения в фосфорной

- кислоте.
6. Степень полимеризации целлюлозы: определение степени полимеризации (молекулярной массы) вискозиметрическим методом, по вязкости медно-аммиачного и кадоксенового растворов, в ЖВНК. Суть методов, особенности, достоинства и недостатки методов.
  7. Элементный и функциональный анализы лигнина. Суть и методики определения карбоксильных, карбонильных, гидроксильных спиртовых, фенольных, метоксильных групп. Вывод формулы лигнина по данным элементного и функционального анализов.

### ЗАДАЧА 3. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

#### *Лабораторная работа 19. Карбоксиметилирование древесины, холоцеллюлозы, целлюлозы суспензионным способом [4, 5]*

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Исходное сырье, изопропиловый спирт, гидроксид натрия, монохлоруксусная кислота или ее натриевая соль, этиловый спирт 96%-ный, уксусная кислота 90%-ная, фенолфталеин, раствор нитрата серебра, круглодонная колба, мешалка, глицериновая баня, терморегулятор, фарфоровая ступка с пестиком, воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструйный насос.

**Методика карбоксиметилирования по способу 1.** В качестве исходного сырья используют экстрагированные спирто-бензольной смесью опилки древесины различных пород, либо выделенные из них холоцеллюлозу или целлюлозу. Навеску 5 г воздушно-сухого образца древесины энергично перемешивают в 60 мл изопропилового спирта. Продолжая перемешивание, постепенно добавляют 40 мл 30% водного раствора NaOH и перемешивают при заданной температуре. Затем, постепенно добавляют 6 г монохлоруксусной кислоты. Сосуд с реакционной смесью закрывают алюминиевой фольгой, оставляют на определенное время при заданной температуре. Полученный продукт отделяют декантацией, смешивают с 96%-ным этанолом, содержащим для нейтрализации избытка щелочи 90%-ную уксусную кислоту до pH=5. Затем продукт декантируют, промывают 96%-ным этанолом и сушат при 60°C.

*Примечание.* Массовые соотношения посчитать для целлюлозы и холоцеллюлозы.

**Методика карбоксиметилирования по способу 2.** Навеску 10 г опилок древесины (фракция 0,4÷0,75 мм) помещают в фарфоровую ступку, к опилкам прибавляют 5,83 г предварительно измельченного гидроксида натрия и энергично растирают в ступке пестиком. Затем добавляют необходимое количество органического растворителя (10-70 мл), еще раз хорошо растирают реакционную смесь и помещают ее в реакционную колбу, которая термостатируют при заданной температуре (25-100°C) определенное время (0,5-4 ч).

После этого смесь из реакционной колбы переносят в фарфоровую ступку, добавляют требуемое количество натриевой соли монохлоруксусной кислоты, тщательно растирают смесь пестиком до получения однородной массы. Затем смесь

переносят в реакционную колбу и термостатируют при 40°C в течение одного часа.

Полученный продукт отмывают 96%-ным этиловым спиртом, подкисленным 90%-ой уксусной кислотой до pH=5, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра.

### **Лабораторная работа 20. Анализ продуктов карбоксиметилирования [4, 5]**

**Необходимые реактивы, посуда, приборы.** Раствор гидроксида натрия 0,5 н, 0,05 н, 1,5 М, соляная кислота 0,4 н, 0,05 н, кипяченая дистиллированная вода, этиловый спирт 70%-ный, бюкс, сушильный шкаф, эксикатор, плоскодонные колбы с притертой пробкой на 250 мл, бюретка на 25 мл, стакан на 400 мл, кондуктометр, pH-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами, колбы конические на 100 мл, фильтры Шотта (ПОР 160), вискозиметр ВПЖ-2 (d=0.56), магнитная мешалка, термостат, встряхиватель.

#### **Методика определения содержания карбоксиметильных групп**

В качестве метода определения карбоксиметильных групп используют метод кондуктометрического титрования соляной кислотой. Абсолютная суммарная погрешность результатов измерения содержания карбоксиметильных групп составляет  $\pm 0.6\%$  при доверительной вероятности  $P = 0.95$ .

Измельченный образец массой 0,3–0,4 г, средней или высокой степени замещения, или 1 г образца с низкой степенью замещения, помещают в бюкс и сушат в течение одного часа при температуре 100–105°C в сушильном шкафу. После того как продукт высохнет, бюкс помещают в эксикатор для охлаждения. Высушенный и охлажденный продукт взвешивают в бюксе с точностью до 0,0001 г. Навеску из бюкса переносят в колбу, где в дальнейшем будет готовиться раствор, и взвешивают пустой бюкс. Точную массу навески определяют по разности.

В колбу, где находится навеска, добавляют 15 мл 70%-ного раствора этилового спирта и оставляют на 10 мин. После этого в колбу добавляют 100 мл кипяченой дистиллированной воды и 3 мл 0,5 N раствора гидроксида натрия.

Колбу, с полученным раствором, встряхивают до полного растворения образца или пока он не диспергируется (от 15 мин до 4 ч).

Готовый раствор переносят в ячейку для титрования, колбу ополаскивают 50 мл дистиллированной кипяченой воды (три раза) и полученный раствор выливают в ячейку для титрования.

Определяют сопротивление раствора и затем начинают титрование раствора соляной кислотой (0,4 н.) добавляя порции по 0,3–0,4 мл. После добавления каждой порции раствора записывают значения сопротивления раствора. Когда к раствору будет добавлено 10 мл соляной кислоты, продолжать титрование, добавляя кислоту по 0,5 мл до общего объема 16 мл.

По полученным данным строят график и содержание карбоксиметильных групп определяют по формуле:

$$C(\%) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 59}{g}$$

где  $V_1$  – точка, в которой заканчивается титрование добавленной к раствору

щелочи и начинается титрование карбоксиметильных групп;  $V_2$  – точка, где заканчивается титрование карбоксиметильных групп и начинает титроваться избыток щелочи;  $N$  – нормальность кислоты; 59 – эквивалент карбоксиметильных групп;  $g$  – масса навески.

**Количественное определение карбоксиметильных групп в карбоксиметилированном лигнине.**

Навеску лигнина (50-200 мг) растворяют в 5 мл 0,05 н раствора гидроксида натрия, нагревают в течение 30 мин при 85°C и после охлаждения титруют потенциометрически 0,05 н соляной кислотой до точки перегиба (рН 7-8). Параллельно проводят холостой опыт без навески лигнина. Количество карбоксиметильных групп рассчитывают по формуле:

$$[CH_2COOH] = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 59}{g}$$

где  $V_1$ ,  $V_2$  - объем 0,05 н HCl, пошедшей на титрование в холостом и рабочем опытах соответственно, мл;  $N$  - фактор к титру 0,05 н HCl;  $g$  - навеска лигнина, мг.

**Методика определения растворимости продуктов карбоксиметилирования.** Навеску карбоксиметилпроизводного массой 0,5 г помещают в коническую колбу на 100 мл и заливают ее 50 мл дистиллированной воды. Колбу встряхивают в течение 2 часов, затем раствор фильтруют через фильтр Шотта (ПОР 160, предварительно доведенный до постоянной массы). После осаждения осадок в фильтре высушивают и взвешивают. Растворимость рассчитывают по формуле:

$$P(\%) = \frac{m_1 - (m_3 - m_2)}{m_1} \cdot 100\%$$

где  $m_1$  – масса навески, г;  $m_2$  – масса пустого фильтра, г;  $m_3$  – масса фильтра с осадком, г.

Пределы допустимого значения абсолютной погрешности результата анализа  $\pm 0,39\%$  при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

**Методика определения относительной вязкости.** Относительную вязкость продуктов карбоксиметилирования определяют следующим образом. Навеску продукта массой 0,1 г, взятой с погрешностью  $\pm 0,0002$  г, переносят в коническую колбу, вместимостью 100 мл, заливают 50 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,5 моль/л, колбу помещают на механическую магнитную мешалку и раствор перемешивают в течение 3 ч. После этого раствор отфильтровывают.

Полученным раствором заполняют вискозиметр ВПЖ-2 ( $d=0,56$  мм), выдерживают в термостате при 20°C ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) или 30°C ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) и определяют время истечения раствора. Аналогично определяют время истечения раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,5 моль/л.

Относительная вязкость рассчитывается по формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_1}{\tau_0}$$

где  $\tau_1$  – время истечения раствора, с;  $\tau_0$  – время истечения раствора гидроксида натрия, с.



## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА**

1. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
2. Чудаков И. И. Исследование процессов конденсации и окислительно-гидролитического расщепление лигнина./ Тр. ВИННСТС. - 1996. - вып. 15, с. 285-290.
3. Закис Г.Ф., Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига.: Зинатне, 1987. 230 с.
4. Маркин В.И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 159 с.
5. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации: Дис. ... доктора хим. наук. Красноярск, 1999. 380 с.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, РЕКОМЕНДУЕМОЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СПЕЦКУРСА «ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ»**

1. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. Изд. АН СССР, М., Л., 1962.
2. Клеточная стенка древесины и ее изменения при химических взаимодействиях. Под ред. Сергеевой В.Н. Рига, 1972.
3. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы, т.1, Технология сульфитной целлюлозы. "Лесная промышленность", М., 1976. т.2. Производство сульфатной целлюлозы. Гослесбумиздат. М., 1963.
4. Бутко Ю.Г., Пелевин Ю.А. Современные методы приготовления сульфитных варочных растворов. "Лесная промышленность". М., 1970.
5. Ласкеев П.Х. Производство древесной массы. М., 1967.
6. Богомоллов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1972.
7. Лигнины / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвига/ М., 1975.
8. Фенгел Д., Вегенер Г., Древесина. М., 1988. 511 с.
9. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 628 с.
10. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е. В. Химия древесины. Красноярск, 1996. 355 с.
11. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М., 1978. 367 с.
12. Леонович А.А., Оболенская А.В., Химия древесины и полимеров: Учеб. для техникумов. М., 1988. 152 с.
13. Роговин З.А., Химия целлюлозы. М., 1972. 518 с.
14. Целлюлоза и ее производные. Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала (перевод с английского З. А. Роговина) М., 1974. 439 с.
15. Гемиделлюлозы. / Под ред. В.С. Громова. Рига, 1991. 488 с.

16. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. М., 1964, 864 с.
17. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л., 1988. 298 с.
18. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.-Л., 1953. 678 с.
19. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976. 368 с.
20. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 296 с.
21. Химия древесины / Под ред. Л. Уайза, Д. Эдвина; в 2-х томах. М, 1959.
22. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М, 1981. 296 с.
23. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М., 1994. 228 с.
24. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: Учебное пособие. М., 1995, 244 с.
25. Эриньш П.П. Строение и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы // Химия древесины. 1977. №1. С. 8–25.

Периодическая литература: журналы Химия растительного сырья, Химия древесины, Химия природных соединений, Химия высокомолекулярных соединений, Журнал прикладной химии и др.