

KOMPLEX VIZSGÁLATOK HAZAI FIATAL BARNASZENEKEN

Doktori értekezés

Sipos Sándor

Szeged

1964

József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Intézet



Diss. B 508



Tartalomjegyzék

	oldal
I. Bevezetés	1-2
II. Irodalmi előzmény	3-8
III. Saját vizsgálatok és eredmények	9-39
IV. Az eredmények összefoglaló értékelése. .	40-55
V. Kísérletek leírása	56-61
VI. Irodalom	62-64

I. Bevezetés

A xilit fiatal barnakőszén, jól látható fás szerkezettel, amely főleg cellulóz, lignin, bitumen, gyanta és viasz, valamint humusz vegyületekből épül fel.

Hazánkban nagy mennyiségben található a Mátra vidékén a Dunántúlon Herend, Várpalota környékén, különösen nagy mennyiségben fordul elő az NDK-ban a kelet elbai vidékeken és a Lengyel Népköztársaságban.

Alacsony égéshője miatt a xilit tüzelőanyagként történő felhasználásra nem gazdaságos. Jogosan merül fel a kérdés, hogy a xilitekben található vegyületek kémiai feldolgozása milyen lehetőségeket rejt, s milyen gazdasági előnyökkel járhat.

A barnaszenek kémiai vizsgálata, valamint a bennük található vegyületek feldolgozása terén az NDK kutatói jelentős eredményeket értek el. Hazai viszonylatban klaszikus analitikai, valamint petrográfiai eredmények ismeretesek. Xilitek szerkezeti vizsgálatai, valamint xilitekből történő cellulózkinyerési vizsgálatok eddig nem folytak.

Célul tűztem ki, először különböző lelőhelyekről származó xilitek cellulóztartalmának meghatározását. Másodszor a cellulóz kinyerésére alkalmazott eljárások összehasonlítását a kapott cellulóz mennyiségi és minőségi vizsgálatai alapján. Ezért a cellulóz morfológiai vizsgálatán túl szerkezeti vizsgálatokat végeztem. Elkészítet-

tem a cellulóz-minták mikroszkópos felvételeit, valamint az infravörös spektrogramokat. Harmadszor a különböző módszerekkel kinyert cellulóz minőségét vizsgálat alá vettem a papirgyári ipari normák szerint, azok hasznosíthatóságának megállapítása érdekében.

Dolgozatom ezekkel a témakörökkel kapcsolatos vizsgálataim eredményeit tartalmazza.

A vizsgált minták közül magas cellulóztartalmú és kedvező minőségű próbát is találtam. További feladat megállapítani, hogy a bánya készletében mennyire általános jelenség, vagy csak lokális az adott minta kedvező cellulóztartalma. Figyelembe véve jelentős mennyiségű xilit telepeinket, valamint a hazai cellulózforrások ilyen szempontból történő bővítésének lehetőségeit, az ipari hasznosíthatóság megállapítása igen kívánatos lenne.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Széll Tamás kandidátusnak munkám során nyújtott segítségéért, valamint a Szege-di Tanárképző Főiskolának, amely számomra lehetővé tette, hogy hat hónapon keresztül Freibergben a Deutsches Brennstoffinstitutnál az NDK-ban alkalmazott szénvizsgálati módszereket tanulmányozzam.

II. Irodalmi előzmény

Van KREVELEN több munkájában vizsgálta a xilitikus szenek forma és nagyság szerinti osztályozását.*

M. SÜSS [2] a xiliteket petrográfiai szempontok szerint osztályozta.

H. JACOB és S. WAGNER-BEEGER [3] megállapításai szerint a xilitek fás szerkezetének fokozatos eltűnése tapasztalható a növekvő szénüléssíkokkal. Ezeknek a xiliteknek kémiai összetétele a nem xilitikus szenek kémiai összetételéhez hasonló.

A xilitek cellulóztartalmának vizsgálatával számos kutató foglalkozott.

R. ROSE és M. LISSE [4] megállapításai szerint a fa korhadásának mértékével arányosan csökken a cellulóztartalom, míg a metoxitartalom és az alkáli oldhatóság emelkedik. A lignin átalakulása viszont huminsavakat és huminokat eredményez.

Tovább fejlesztette F. FISCHER és H. SCHRADER [5] ezt az elképzelést, mely szerint a fa hemicellulóz és cellulóz része baktericid hatása kismolekulájú vegyületekre bomlik.

Ezzel az elképzeléssel szemben áll a kutatók egész

* Van KREVELEN a [1] xilit elnevezés helyett a fa-lignit elnevezést tartja helyesebbnek, olyan szeneknél, amelynél a fa morfológiai fás szerkezete még jól látható. Közép-Európában azonban elterjedtebb a xilit elnevezés, ezért értekezésemben magam is ezt használom.

sora, akik a cellulózban látják a huminsavképződés kiindulási anyagát. M. HILPERT [6] elképzelése igen szélsőségesnek tekinthető, aki kétségbevonja a lignin jelenlétét az élő növényben és feltételezi, hogy a ligninképződés az elhalt fa szénhidráttartalmának és ezek bomlástermékeinek reakciói útján jön létre.

A fenti elmélettel kapcsolatban J. MARCUSSON [7] valamint L. DONATH, A. LISSNER és TERRES arra a következtetésre jutottak, hogy a huminsavak részben ligninből képződtek.

Ezt a nézetet vallja ma a legtöbb kutató.

A xilitek cellulóztartalmának kivonásával is többen foglalkoztak. Az eljárások nagy része abból az alap gondolatból indult ki, hogy ezeket a fás szerkezetű termékeket a fához hasonlóan lehet feldolgozni.

Az alkalikus fafeltárás már régóta ismeretes. Ennél a folyamatnál az oldatba ment lignin résznek a szétválasztásával és vizsgálatával több mint 70 éve foglalkoznak, hasonlóan a feltárás során nyert ún. feketelúgból sav hatására kiválasztott vegyületek kémiai vizsgálataival [8].

G. LANGE [9] tölgy és bükkfa tömény alkalikus feltárását végezte. A cellulóz kinyerése után a feketelúgból savval általa „ligninsav”-nak nevezett huminsavakat választotta le.

E. STREB [10] fenyőfa alkalikus feltárását végezte el és vizsgálta a feketelúgból nyerhető „alkálilignin” tulajdonságait. P. KLASON [11] ugyanezen eljárással kapott termékek tisztítását végezte kloroformmal.

E. BECKMANN és munkatársai [12] különböző szalma és fafajtáknál változó lúgkoncentráció, hőmérséklet és feltárási idő mellett vizsgálta a kapott termékek mennyiségét és minőségét. Megállapította, hogy a lignin sokkal szilárdabban kötött a fában, vagy egy magasabb polimerizációs vagy kondenzációs formában fordul elő mint a szalma esetében.

M. METHA [13] a fehérfenyő forgács szisztematikus vizsgálatát végezte el. Megállapította, hogy 4%-os NaOH-al 180°C -on 1 1/2 órás főzés során a teljes delignifikáció érhető el.

C. DORÉE és B. WRIGHT [14] előextrahálást és gyanútlanított faliszt alkalikus feltárását végezték el a Metha által megadott módszer szerint.

M. STADNIKOFF [15] xilitek alkalikus feltárását végezte el és vizsgálta a xilit metoxi csoportjainak állandóságát.

E. PREU és J. DIETZE [16] is a fa lúgos feltárásához hasonló módszerrel végzett cellulózkivonást, amelynek során azt tapasztalták, hogy a kapott cellulóz mennyisége nagymértékben függ a feltárás körülményeitől. A minőséget illetően morfológiai vizsgálatokat végeztek, amely egyes esetekben porszerű, más esetekben szemmel is jól látható szálak szerkezetű cellulózt eredményezett. A morfológiai vizsgálatokon túl azonban a cellulóz szerkezetét nem vizsgálták.

E. PREU kísérleteket végzett xilitekből történő cel-

lulóz kinyerésére ugyancsak a fa technológiájából ismert szulfitos eljárással, ez azonban nem vezetett eredményre. Hasonló eredményről tudósít munkájában R. BEISCHLAG [17] is.

Ebben az összefüggésben jelentek meg G. KOWALSKI és S. ROSINSKY [18] munkái is, akik xilitikus barnaszemek cellulóztartalmának fizikai vizsgálataival foglalkoztak.

E. PREU és A. LISSNER [19] arról tudósítottak, hogy a hasonló morfológiai szerkezettel rendelkező xilitek igen eltérő kémiai összetétellel rendelkezhetnek.

A fa technológiájából ismeretes a cellulóztartalomnak klórdioxiddal való kinyerése, amelyet vörös bükkfából E. SCHMIDT [20] valósított meg. Xiliteknek ilyen irányú feltárásával eddig nem foglalkoztak.

Számos munka ismeretes, amely a metoxitartalmat és a szénülésfok kapcsolatát vizsgálja.

E. HAGGLUND [21] vizsgálta fenyőfafélékben jelenlévő metoxi-tartalmat, amelyet 4,6-4,7%-nak talált.

Szemben a fatermékekkel a xiliteknek erősen növekvő metoxitartalma jól összhangban áll F. FISCHER és H. SCHRAEDER-nek [22] 40 éve fennálló szénképződési elméletével, mely szerint a cellulóz a szénülés folyamán sokkal gyorsabban pusztul el, mint a fa lignin része.

E. PREU feltételezte, hogy a fiatal xiliteknél a lignin rész metoxi-tartalma még viszonylag keveset károsodott és ennek alapján kiszámította a xilitben talált metoxi értékéből, hogy közelítőleg mennyi fa volt szükséges a xilit képződéséhez. [23] A ligninben lévő metoxi csoport-

tok állandóságát illetően a különböző kutatók véleménye nem egységes, így az előbb említett számítást kritikával kell fogadni.

A további vizsgálatok során megállapítást nyert, hogy a fenyőfa metoxi-tartalmának egy része nem a ligninhez kötődik.

E. HÄGGLUND és O. SANDELLIN [21] fenyőfából izolált holocellulózban 0,8% metoxitartalmat találtak, amely a vizsgált fa összes metoxitartalmának 12%-a.

K. FREUNDENBERG [24] W. LAUTSCH és G. PIAZOLLO [25] megállapították, hogy a fa metoxitartalmának 0,1%-a nem lignin eredetű.

A WACEK és munkatársai [26] a fenyőfa alkalikus kezelése során bekövetkezett metoxi-tartalom változásait vizsgálták. Megállapították, hogy növekvő lugkoncentráció és emelkedő hőmérséklet hatására a fa oldható része megnövekszik. 12 órás 100° C-on 24%-os KOH-dal történő kezelés után a metoxitartalom a ligninben alacsonyabb. A veszteség részben mint metilalkohol, részben mint a ligninhez kötött metiléter határozható meg.

L. BARCHMANN [27] nyomáson történő benzolos extrakcióval magas szénülésfokú xilitből jelentős mennyiségű /11,4%/ metoxi-tartalmu gyantakeveréket izolált.

A fizikai és kémiai kutatási módszerekkel egyidejűleg a nagymolekulájú vegyületek vizsgálatában tért hódítottak a spektroszkópiai vizsgálatok. Az infravörös spektroszkópia segítségével közvetlenül megállapítható bizonyos

csoportok és kötések jelenléte. A karakterisztikus frekvenciáknál megjelenő abszorpciós vonalak nagysága segítségével meghatározott csoportok és kötések mennyisége is megállapítható.

A kőszenekkel kapcsolatban számos irodalmi adat ismeretes, amely azoknak infravörös vizsgálatával foglalkozik. Az első ilyen vizsgálatok C.G. CANNON és G.B.B. SUTHERLAND-tól [28] származnak.

A következő években G. BERGMANN és munkatársai hasonlóan kőszeneken végzett infravörös spektroszkópiai vizsgálatokról tudósítottak.

A huminsavak ilyen jellegű vizsgálatáról részben ugyanezen kutatók, továbbá R.H. ELOFSON [29] U. SCHOBINGER [30] K. KUMADA és K. AITZAWA [31] valamint W. ZIECHMANN [32] közöltek adatokat.

A barnaszemek spektroszkópiai vizsgálatára igen kevés irodalmi utalás található. Jelentős E. PREU [33] munkája, amely xilitek és átalakulási termékeinek infravörös spektroszkópiai vizsgálataival foglalkozik.

III. Saját vizsgálatok és eredmények

A szakirodalomban megjelölt módszerek és azok eredményei alapján kezdtem meg hazai xilitmintákon vizsgálataimat.

Munkám során először lúgos feltárást végeztem, majd a fa technológiájában használatos, de xilitek cellulóztartalmának kinyerésére még nem ismeretes más módszerek alkalmazási lehetőségeit vizsgáltam meg. Nevezetesen a klór-dioxiddal és salétromsavval történő feltárási módszerek körülményeinek hatását tanulmányoztam, az adott hazai minták esetében. Ezután az azonos mintákból kiindulva, a különböző módszerek által szolgáltatott cellulóz mennyiségi és minőségi összehasonlítása alapján az alkalmazott módszerek összehasonlítására nyílt lehetőség.

A vizsgálatot a következő három lelőhelyről származó mintán végeztem el:

1. Ecséd. Felszíni fejtésből kiválasztott szép fás szerkezetű egyedi darab, a telep pleisztocén képződmény.

2. Gyöngyös-Visonta. Jelenleg fejtés alatt lévő bányájából származó, átlagos fás szerkezetű pleisztocén korú minta.

3. Herend. Ugyancsak mélyművelésű, a telep alsó rétegéből származó átlagos fás szerkezetű miocén minta.

1./ A minták vizsgálata és elemzése

A vizsgálandó xilitminták jellemzésére először a bar-

naszeneknél szokásos meghatározási módszereket, illetőleg analitikai vizsgálatokat végeztem el.

Az 1. táblázatban a vizsgált minták viz, hamu valamint extrakttartalmának meghatározása során kapott eredményeket tüntettem fel.

1. táblázat

Próba	Viztartalom %-ban		Hamu %-ban	Extrakt- tart. %-ban
	xilolos	sz.szekrényes		
Ecséd	8,5	6,4	1,02	7,4
Herend	9,1	7,5	1,45	11,6
Gyöngyös- Visonta	28,75	24,3	1,60	6,6

A táblázatból látható, hogy a két különböző módszerrel történő viztartalom meghatározásának eredményei között lényeges különbség van. A szárítószekrényes módszerrel ugyanis az oxidáció következtében fellépő súlyváltozások meghamisítják az eredményt a xilitek könnyű oxidálhatósága miatt.

A hamutartalom meglehetősen alacsony értékeiből következtethető, hogy a minták ásványi anyag tartalma meglehetősen kicsi.

Az extrakttartalom meghatározása GRAEFE módszerével történt 1:1 arányú benzol-alkohol elegyével 4 órán keresztül. Az extrakthozam mint a táblázatból látható a herendi xilit esetében igen magas, amely a későbbi cellulózzal kapcsolatos vizsgálatokat megnehezítette. A probléma meg-

oldása csak a xilit előextrakciója útján vált lehetővé.

A 2. táblázat áttekintést nyújt az elemi analízis és a metoxi-csoportok meghatározásánál kapott értékekről.

2. táblázat

Próba	C	Elemi analízis %-ban					OCH ₃ t. %-ban
		H	N	S	Maradék hamu	O diff.	
Ecséd	55,4	6,26	0,10	1,53	0,24	36,47	7,35
Herend	56,9	6,49	0,14	3,07	0,35	33,08	8,80
Gyöngyös- Visonta	59,3	6,08	0,22	0,45	0,42	33,53	10,40

A növekvő széntartalom növekvő szénülésfokra enged következtetni. Mint a 2. táblázatból látható a metoxi-tartalom is ugyanilyen irányban növekszik. A táblázat egyéb adatai közül a herendi minta magas kéntartalma emelkedik ki.

Az volt a célom, hogy először a próbák közül kiválasszam a cellulóz kinyerésére legalkalmasabbat, figyelembe véve, hogy a már említett kutatók, főként E. PREU és A. LISSNER [19] arról adtak számot, hogy hasonló morfológiai szerkezetű anyagok igen eltérő kémiai összetétellel rendelkezhetnek.

A kiválasztás céljából E. HÄGGLUND [34] szerint a próbákon teljes hidrolízist hajtottam végre és a kapott glükózt SCHOORL és REGENBOGEN [35] módszerével jodometrián határoztam meg. A hidrolízis eredményei a 3. táblázatban láthatók.

3. táblázat

Minta	Hidrolizált rész glükózként meg- hat. %-ban	A hidrolizis maradéka %-ban
Ecséd	53,87	45,43
Herend	33,50	47,10
Gyöngyös-Visonta	11,14	87,00

A magas 53,87 %-os glükóz rész természetesen nem tekinthető tisztán a cellulóz hidrolizisából kapott glükóz mennyiségének, miután más anyagok pl. a hemicellulózok is glükózra hidrolizálnak.

2./ Cellulóz kinyerésére irányuló kísérletek

Először a legnagyobb cellulóztartalommal rendelkező ecsédi xiliten végeztem kísérleteket, majd összehasonlító adatok nyérése céljából a többi próbán is.

Az ecsédi xiliten V2A autoklávban alkalikus feltárást hajtottam végre különböző hőmérsékleten, változó lúgkoncentráció és főzési idő mellett. A feltárások során kapott cellulóz a körülményektől függően igen változó minőségű és mennyiségű volt. A kapott eredményeket a 4., illetőleg az 5. táblázat mutatja.

A 4. táblázat mutatja az ecsédi xilit lúgos feltárását 2n NaOH-al 2 órás főzési idő mellett különböző hőmérsékleteken.

4. táblázat

Főzési hő- mérséklet °C	Maradék %-ban	Maradék cel- lulóztart. %-ban	Kisérő szennyezés %-ban	Összanyagra számított cell.menny. %-ban
100	98,4 inhomogén	-	-	-
130	76,0 inhomogén	-	-	-
150	63,0 inhomogén	-	-	-
160	53,91	91,77	7,03	45,52
170	40,9	93,43	5,41	37,35
180	25,87	94,51	4,42	22,5
190	jelenték- telen meny- nyiség	-	-	-

A maradék mennyisége 150° C-os hőmérsékletig inhomogén, így további vizsgálatra nem alkalmas. 160° C feletti feltárás során homogén termékhez jutottam, amely világosbarna szálak szerkezetű. A maradék mennyisége a hőmérséklet emelésével állandóan csökken, 190° C-nál már jelentéktelen mennyiségű.

Vizsgálva a 160, 170 és 180° C-nál kapott feltárási maradékokat, a hőmérséklet emelésével a cellulóztartalom növekedése tapasztalható és ezzel párhuzamosan a kísérő szennyezés csökkenése. A kiindulási teljes anyagmennyiségre vonatkoztatott cellulóztartalom a feltárás során történő lebomlás következtében a várakozásnak megfelelően csökken.

A feltárás során a megjelölt körülmények között kapott cellulóz termékek az 1. 2. 3. 4. mintán láthatók.



1. minta

/2n NaOH, 150° C, 2 óra/



2. minta

/2n NaOH, 160° C, 2 óra/



3. minta

/2n NaOH, 170° C, 2 óra/



4. minta

/2n NaOH, 180° C, 2 óra/

Az 5. táblázat mutatja az ecsédi xilit lúgos feltá-

rása során kapott cellulóz mennyiségeket ln NaOH-dal 2 óras főzési idő mellett különböző hőmérsékleten.

5. táblázat

Főzési hő- mérséklet °C	Maradék %-ban	Maradék cel- lulóztart. %-ban	Kísérő szennyezés %-ban	Összanyag- ra számított cell.menny. %-ban
160	67,4 inhomogén	-	-	-
170	47,8	91,44	8,4	43,6
180	38,05	98,84	1,49	34,6
190	jelenték- telen mennyiség	-	-	-

Alacsonyabb lúgkoncentráció mellett 160° C-on, valamint ennél alacsonyabb hőmérsékleti értékeknél a feltárás inhomogén termék képződésére vezet. Ezen értékek ezért a táblázatban nem szerepelnek. 170 és 180° C mellett eredményes a folyamat, míg 190° C-on éppen úgy, mint más lúgkoncentráció mellett ebben az esetben is a maradék jelentéktelen mennyiségű. Ennek alapján tehát feltételezhető, hogy ezen hőmérsékleten /általában 12 at. nyomás felett/ függetlenül a lúg koncentrációjától a cellulóz teljesen lebomlik. A maradék mennyisége és minősége, valamint a szennyezés jelenléte hasonló lefutást mutat a 4. táblázat adataival. Kiemelhető ezen belül 180° C mellett a maradék igen kis cellulóztartalma, amelyet aránylag kismértékű szennyezés kísér.

Az 5. és 6. minták a megadott körülmények között fel-

tárt cellulózt mutatják.



5. minta

/ln NaOH, 170° C, 2 óra/



6. minta

/ln NaOH, 180° C, 2 óra/

Alacsonyabb lúgkoncentrációnál a feltárás eredménytelen, töményebb lúg esetén viszont a cellulóz erősen roncsolódik.

Egy meghatározott lúgkoncentráció és hőmérséklet mellett, növelve a főzés idejét 2 órától 4, illetve 8 órára a következők tapasztalhatók: 4 órás főzés során a kapott termék mennyisége kismértékben csökken a 2 órás feltárás során kapott termék mennyiségéhez viszonyítva, amely súlycsökkenés főleg a szennyezések oldódásának következménye. Ilyen körülmények között tehát tisztább cellulóz nyerhető. 8 órás főzés során a csökkenés lényeges, a szennyezések mellett már jelentős mennyiségű cellulóz lebomlása következik be.

A 7. minta ln NaOH-al 170° C-on 4 órai főzés után kapott cellulóz terméket mutatja.



7. minta

/1n NaOH 170° C, 4 óra/

Összehasonlító adatok nyerése céljából a 6. táblázatban a különböző lelőhelyről származó mintákon a megadott körülmények között elvégzett feltárás során kapott eredményeket foglaltam össze

6. táblázat

Lelőhely	Feltárási körülmények	A maradék mennyisége %-ban	A maradék cellulóz tartalma %-ban	A kísé- rő szennyezés %-ban	Összanyagra számított celltart %-ban
Herend	1n NaOH 170° C 2 óra	20,5	82,2	15,19	16,85
Gyöngyös-Visonta	2n NaOH 170° C 2 óra	20,00	52,0	41,4	10,4
Gyöngyös-Visonta	1n NaOH 170° C 2 óra	22,00	50,8	48,3	11,2

A 8,9. és 10. minták a különböző lelőhelyről származó

zó az alábbiakban megadott feltárási körülmények között kapott cellulóz termékeket szemléltetik.



8. minta

/Herend 1n NaOH, 170° C 2 óra/



9. minta

/Gyöngyös-Visonta 2n NaOH,
170° C, 2 óra/



10. minta

/Gyöngyös-Visonta 1n NaOH, 170° C, 2 óra/

Mint a teljes hidrolizisból megállapítást nyert a fenti minták cellulóztartalma lényegesen kisebb. A feltárási körülmények megválasztását a cellulóz később tár-

gyalandó vizsgálatai indokolták.

Az ecsédi mintán nyert tapasztalatokból kitűnt ezen minták magas szennyezettsége, amelynek eredményeképpen a kapott cellulóz színe sötétbarna, szemben az előző feltárások útján nyert cellulóz világosabb színével.

A fa technológiájából ismeretes a cellulóztartalomnak klór-dioxiddal való kinyerése, amelyet vörös bükkfából E. SCHMIDT [20] valósított meg. Az általa alkalmazott eljárás a xiliteknél természetesen nem járt kielégítő eredménnyel. Feladat volt éppen ezért a xiliteknél optimális körülmények /klór-dioxid koncentráció, feltérési idő stb./ kiválasztása.

A klór-dioxid előállítására E. SCHMIDT [37], [38], valamint koncentrációjának meghatározása [39] szerint történt.

A vizsgálatokat ecsédi mintákon végeztem el. A klór-dioxid oldat koncentrációjának tág határok közötti változtatása során a 0,2 %-os oldat koncentráció mellett kapott cellulóz a magas kitermelési százalék /40 %/ mellett az eddig tapasztalt legtisztább /99,4%-os tisztaságú/ hófehér terméket szolgáltatotta, amelyből a 11. mintát készítettem.

A kiválasztott koncentráció mellett a feltérési idő megállapítása állandó próbakivétellel történt és a legalkalmasabb időtartam szobahőmérsékleten állandó keverés mellett 5 napnak bizonyult.



11. minta

/Ecséd, 0,2%-os klór-dioxid, szobahő-
mérséklet, 5 nap/

A herendi xilit 15%-os kitermelést 97%-os tisztasági fokú terméket, a gyöngyös-visontai 9,9%-os kitermelést 96%-os tisztasági fokú terméket eredményezett ezzel az eljárással a fenti körülmények között.

Ugyancsak a fa és édescirok technológiájából ismeretes a salétromsavas feltárás, amely hig savval atmoszférikus nyomáson néhány órás főzést alkalmaz, majd ezt követően egy hig lúgos főzést. Ecsédi mintán elvégezve ezt az eljárást a kapott cellulóz mennyisége az előzőkhöz viszonyítva feltűnően kevés /11 %/, minősége szemmel láthatóan silány, törékeny, porszerű.

A herendi mintánál 4%-os, a gyöngyös-visontainál mindössze 2,8 %-os kitermelést kaptam. Ez az eljárás tehát a xilitek esetében cellulóz kinyerésére nem alkalmas.

A 12. minta az ecsédi xilitből salétromsavas módszerrel nyert cellulózt mutatja.



12. minta

/Ecséd 4 %-os salétromsav, 6 óra, 1 atmoszféra nyomás/

A 7. táblázatban a különböző módszerek alkalmazásával kapott cellulózmennyiségeket és a termékek szennyezettségét tüntettem fel.

7. táblázat

	Ecsédi minta		Herendi minta		Gyöngyös-visontai minta	
Alkalmazott eljárás	Cell. tart. % -ban	Szeny. nyezés % -ban	Cell. tart. % -ban	Szeny. nyezés % -ban	Cell. tart. % -ban	Szeny. nyezés % -ban
Lúgos	45,57	7,03	16,85	14,19	11,20	48,30
Klór-dioxidos	40,00	elha-nyagolható	15,00	2,50	9,90	3,00
Salétrom savas	11,00	elha-nyagolható	4,00	elha-nyagolható	2,80	elha-nyagolható

A táblázatban említett lúgos eljárás adatai az elérhető maximális cellulózhozamot jelentik /V.ö.4 és 6.tábl./

A 7. táblázat adataiból megállapítható, hogy ugyanazon mintából a legmagasabb cellulózhozamot az optimális körülmények között végrehajtott lúgos feltárás biztosítja, ugyanakkor a termék szennyezettsége is a legmagasabb, számértékileg jelentős. További feladatomban annak megállapítása volt, hogy a legmagasabb cellulózhozamnak milyen mechanikai, ill. szerkezeti tulajdonságok felelnek meg.

A klór-dioxidos eljárás valamivel kisebb termeléssel jár szennyezettsége az előzőekkel szemben minimális. Minősége szemmel láthatóan előnyösebb.

A salétromsavas eljárásnál igen lényeges a mennyiség csökkenése. Az így kapott termék bár tiszta, tulajdonságai az előzőekkel szemben szemmel láthatóan a legelőnytelenebbek.

3./ A kinyert cellulóz vizsgálata

A lebomlás mértékének megállapítására végeztem el a kapott termékek polimerizációs fokának, valamint az α, β, γ módosulatok százalékos arányának megállapítását.

A polimerizációs fok megállapítása viszkozimetriás úton réz-oxid-ammoníás oldatban történt H. STAUDINGER [40] szerint, Ubellode viszkoziméterben. N.I. NYIKITIN [41] vizsgálatai szerint a cellulóz a fenti módszer alkalmazása során könnyen oxidálódik, még olyan enyhe oxidálószer hatására is, mint a levegő oxigénje. A részleges oxidáció bonyolult összetételű termékeket eredményez, amelyek változatlan natur cellulózból és a felületükön elhelyezkedő

kezdeti oxidációs termékből állnak. A kezdeti oxidáció a cellulózláncok végén lévő félacetál csoportok oxidációjában, valamint a glükózid egységek CH_2OH csoportjának illetőleg a 2. és 3. szénatomon lévő szekunder OH csoportok oxidációjában nyilvánulhat meg.

Ezért néhány próbán a műveletet nitrogén atmoszféra jelenlétében is elvégeztem, továbbá összehasonlítás céljából H. DOERING [42] [43] szerint is. A két utóbbi módszerrel mintegy 10-15 %-kal kisebb értéket kaptam mint Staudinger módszerével.

Tekintettel arra, hogy csak az egyes termékek polimerizációs fokának összehasonlítását kívántam elvégezni, nem törekedtem a polimerizációs fok abszolút értékének megállapítására. A Staudinger módszeréből adódó relatív hiba az összehasonlítást nem zavarta.

Az α és β cellulóz százalékos arányának megállapítását oldószeres elválasztás útján határoztam meg, a γ cellulózt gravimetriás úton.

A polimerizációs fok, valamint a különböző módosulatok és a mechanikai stabilitással összefüggő szakítási szilárdság értékei a 8. táblázatban láthatók, melyek az ecsédi xilitből kinyert cellulózra vonatkoznak.

A szakítási szilárdság vizsgálatait E. MERCK [44] szerint végeztem.

8. táblázat

Minta jelölése	Feltárás körülményei	Polimerizációs fok	Cell. % -ban	β Cell. % -ban	γ Cell. % -ban	Szakítási szil. m-ben
A	2n NaOH 160° C 2 óra	3245	94,5	5,5	1,0	606
B	2n NaOH 170° C 2 óra	3127	90,7	7,2	1,2	190
C	2n NaOH 180° C 2 óra	2079	80,7	15,2	3,1	nem mérhetően csekély
D	1n NaOH 170° C 2 óra	3667	93,8	3,6	1,4	1250
E	1n NaOH 180° C 2 óra	3031	82,4	14,1	2,6	nem mérhetően csekély
F	Klór-dioxidos módszer	3050	98,4	0,6	-	2435
G	Salétromsavas módszer	1212	71,0	22,0	4,0	nem mérhetően csekély

A következő mintagyűjteményben a szakítási és hajtogatási próbákhoz előkészített cellulózszalagok láthatók. A minta jelöléséhez tartozó feltárási körülmények és egyéb adatok a 8. táblázatban láthatók.



A minta



B minta



C minta



D minta



E minta



F minta



G minta

Amint a 8. táblázatból látható a 2n lúggal történő feltárás során kapott termékeknél a polimerizációs fok csökkenése 160 és 170° C között jelentéktelen, 170 és 180° C között nagymértékű. Az α cellulóz változása a hőmérséklettel hasonló lefutást mutat. Az ln lúggal 180° C-on végzett feltárás útján nyert minta polimerizációs foka elég magas, azonban nem éri el a 2n NaOH-al 170° C-on kapott termék polimerizációs fokát. A salétromsavas mód-

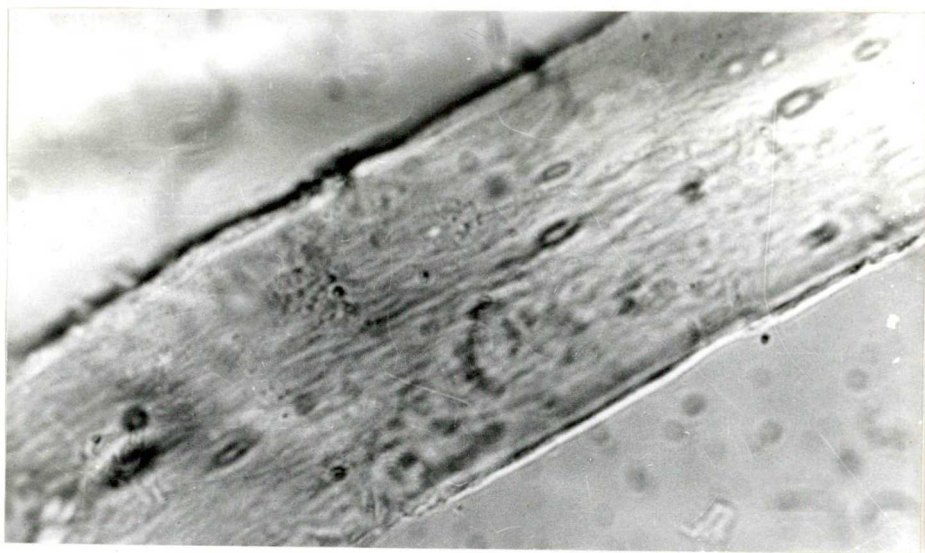
szerrel kinyert cellulóz polimerizációs foka a vizsgált módszerek között a legalacsonyabb. A klórdioxiddal előállított termék polimerizációs foka az $\ln$ NaOH-al 180° C-on előállított termék polimerizációs fokához hasonló. $\times$ módosulatának %-os értéke valamennyi próba értékét felülmúlja. A vizsgált hajtogatási próba csak ezen a cellulózmintán vezetett eredményre, a papírgyári ipari normák 5-ös fokozatának megfelelő hajtogatási szilárdsággal rendelkezett.

A továbbiakban az eddigi eredmények alátámasztására a kinyert cellulózt mikroszkópos vizsgálat alá vettem. A vizsgálatoknál egyrészt 40-szeres száraz, másrészt 60-szoros olajimmerziós objektíveket használtam 10-szeres okulárokkal. A mikroszkópos felvételeknél a kiszáradt felvételek 400-szoros száraz, a nagyagyítású 1000-szeres olajimmerziós objektívekkel készültek. Valamennyi fénykép retusálatlan.

Az 1. ábrán látható $2n$ NaOH-al 150° C-on feltárt cellulóz kiszáradt mikroszkópos felvétele. Ezen jól látható, hogy számos tracheida többé-kevésbé eredeti állapotában helyezkedik el, vagyis a falest tracheidákra való szétválása sem teljes. Helyenként tavaszi tracheidák is előfordulnak. Az őszi fa tracheidái általában épek. /2. ábra, ugyanezen mintáról nagyagyításban készült./



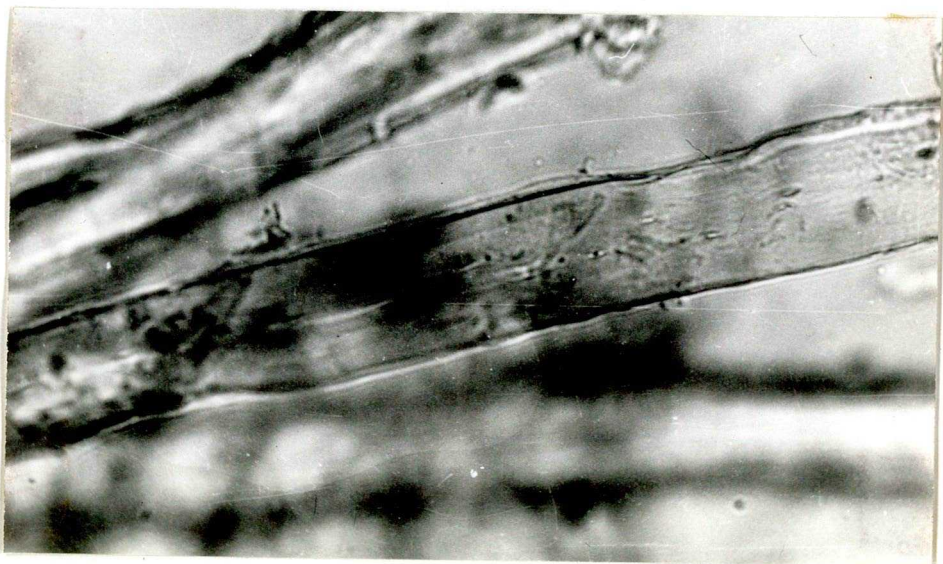
1. ábra



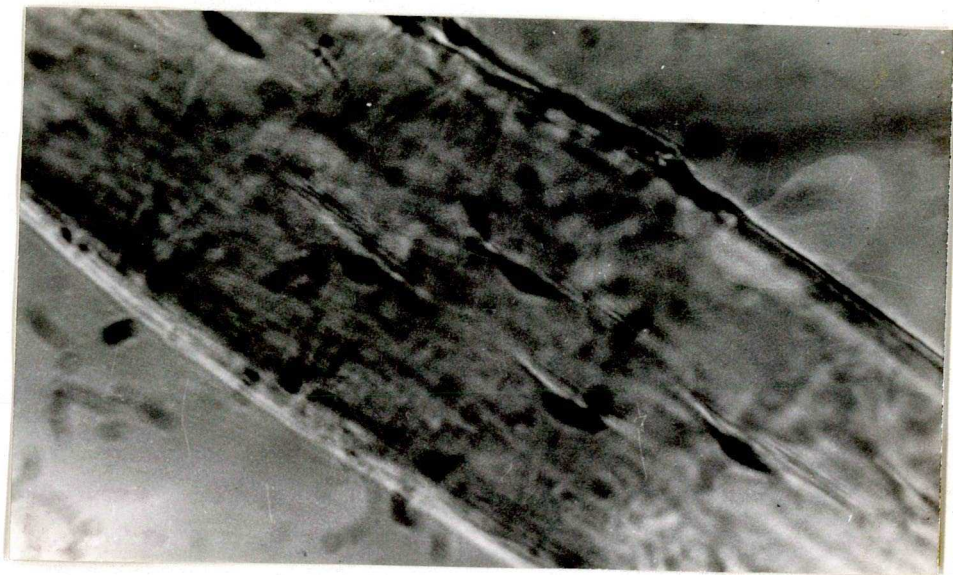
2. ábra

A 3. és 4. ábrán láthatók 2n NaOH-dal 160° C-on fel-
tárt cellulóz kis és nagynagyítású felvételei. Jellemző az
ép őszi tracheidák tömege, amelyek külön-külön helyezked-
tek el. Olyan bomlatlan tracheidacsomók, mint az előbbi
mintánál, nem figyelhetők meg. Az őszi fa tracheidáinak

jellegzetes vastagodásai különösen jól látszanak a 4. ábrán. Az őszi tracheidák mellett az előbbinél jóval ronsoltabb tavaszi tracheidák is előfordulnak.



3. ábra



4. ábra

Az 5. és 6. ábrán 2n NaOH-dal 170° C-on feltárt cellulóz kis és nagynagyítású felvételei láthatók. Tavaszi tracheidát itt egyáltalán nem sikerült megfigyelni, a vastag falu őszi tracheidák is roncsoltak és a kezelés következtében szakadozottak, ami jól látható az 5. ábrán. Az őszi tracheidák sejtes szerkezetének amorffá válása is elkezdődött, azonban még ép sejtfalu tracheidák is előfordulnak helyenként.

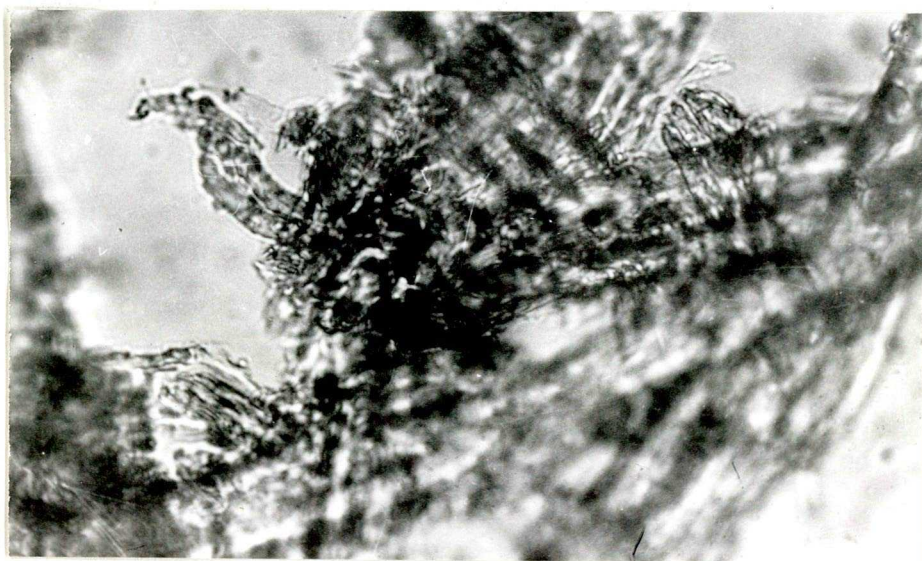


5. ábra

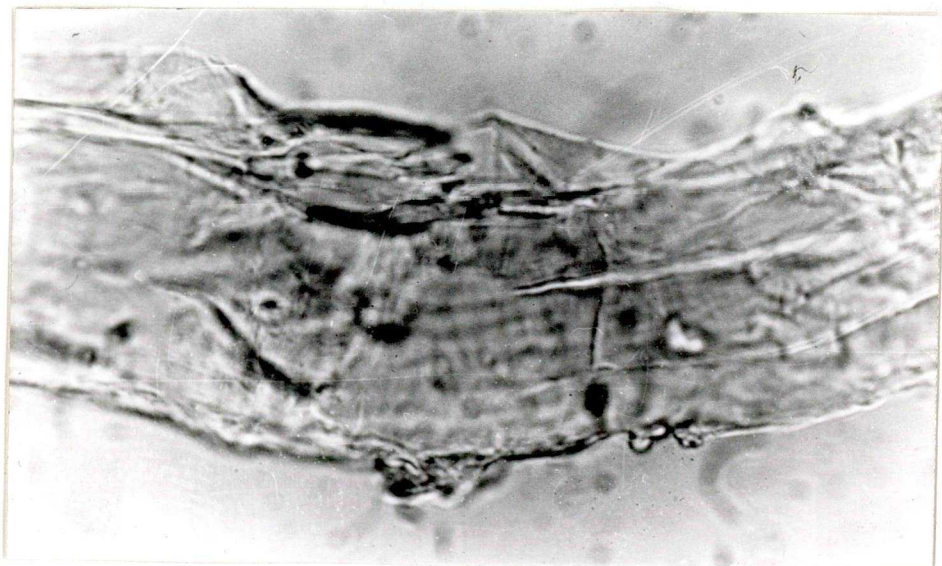


6. ábra

A 7. és 8. ábrán $2n$ NaOH-dal 180° C-on feltárt cellulóz kis és nagynagyítású felvételei láthatók. Itt már az őszi fa tracheidái is rendkívül roncsoltak, ép sejtes szerkezetet úgyszólván egyáltalán nem sikerült megfigyelni. A sejtes szerkezet nélküli tömegben elég gyakoriak a roncsolt sejtfalu tracheidák.

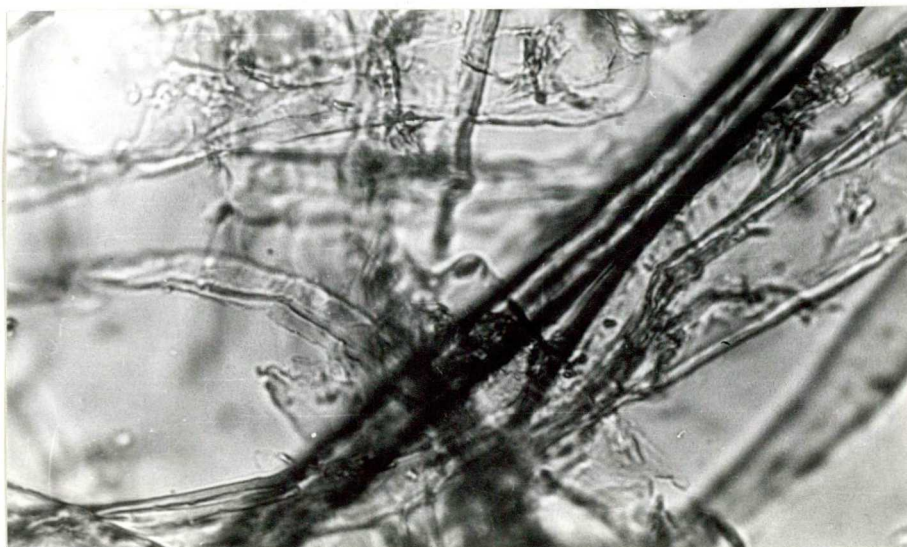


7. ábra

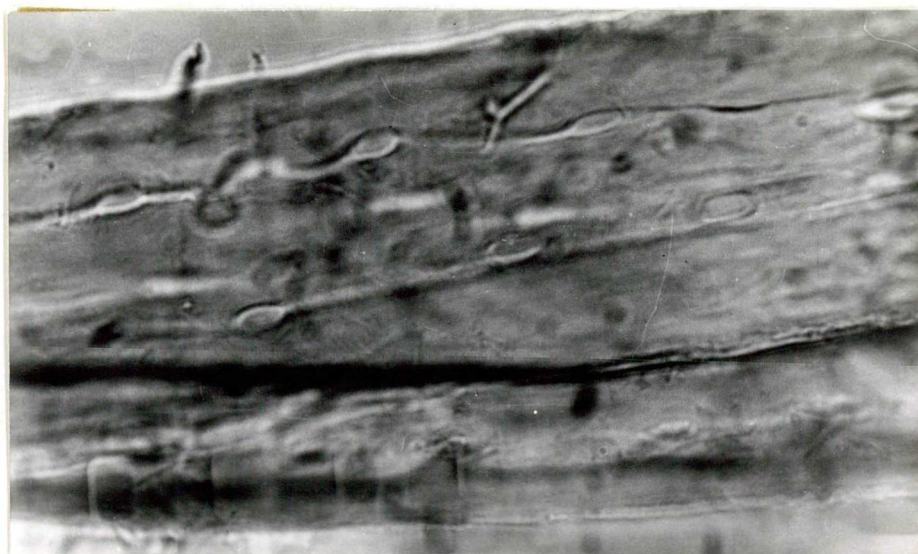


8. ábra

A 9. és 10. ábrán láthatók 1n NaOH-dal 170° C-on feltárt cellulóz kis és nagynagyításu felvételei, amelyek hasonlóak a 3. és 4. ábrán látható szerkezethez.



9. ábra

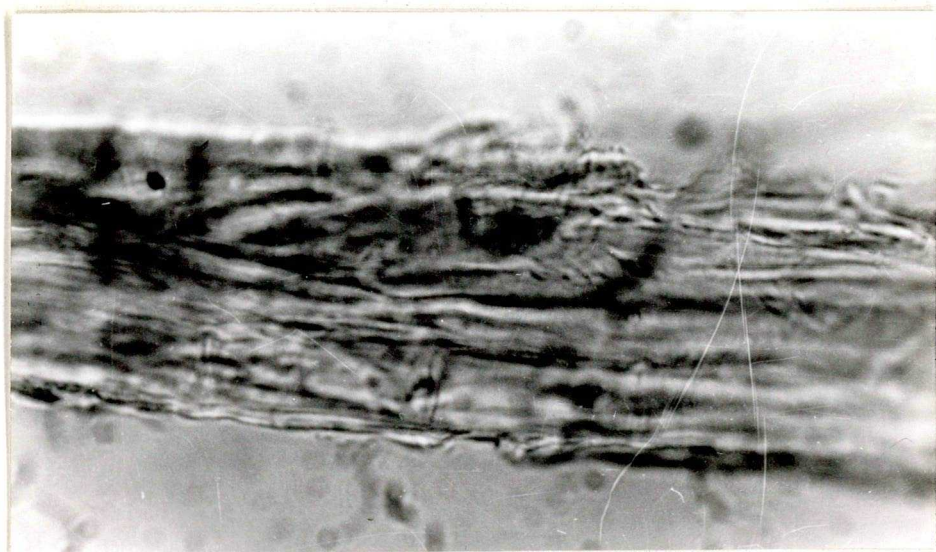


10. ábra

A 11. és 12. ábrák, amelyek 1n NaOH-dal 180° C-on feltárt cellulóz kis és nagynagyítású felvételei, szerkezet szempontjából nagymértékű hasonlatosságot mutatnak a 7. és 8. ábrával.

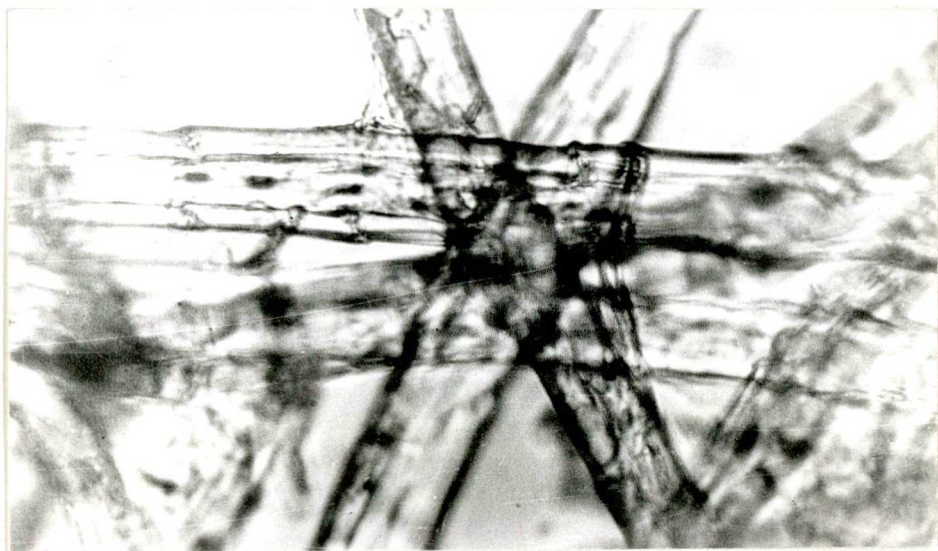


11. ábra

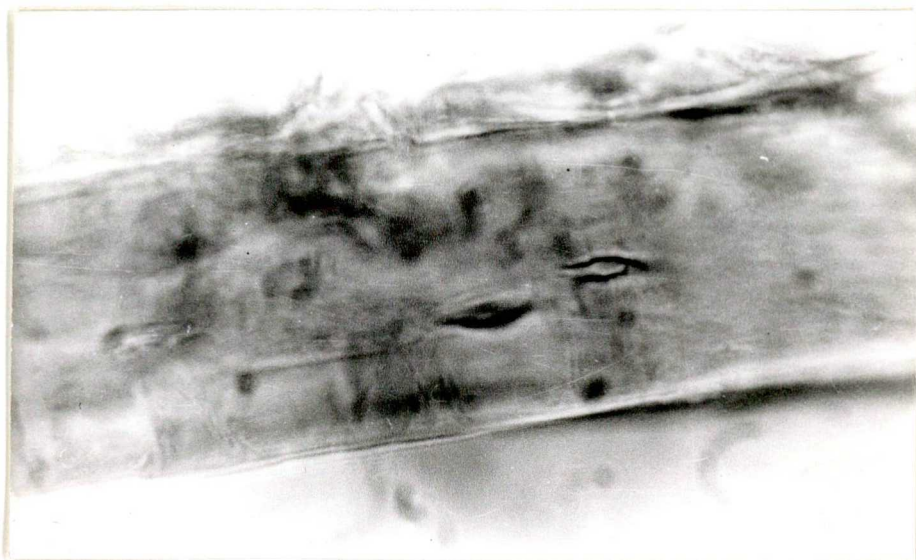


12. ábra

A 13. és 14. ábrák a klór-dioxiddal előállított cellulóz kis és nagynagyítású felvételei. Látható, hogy az őszi fa tracheidái egyenként fordulnak elő, faluk sértetlen, a finomabb szerkezet is jól felismerhető. Igen gyakoriak a kevésbé bomlott tavaszi tracheidák maradványai is.

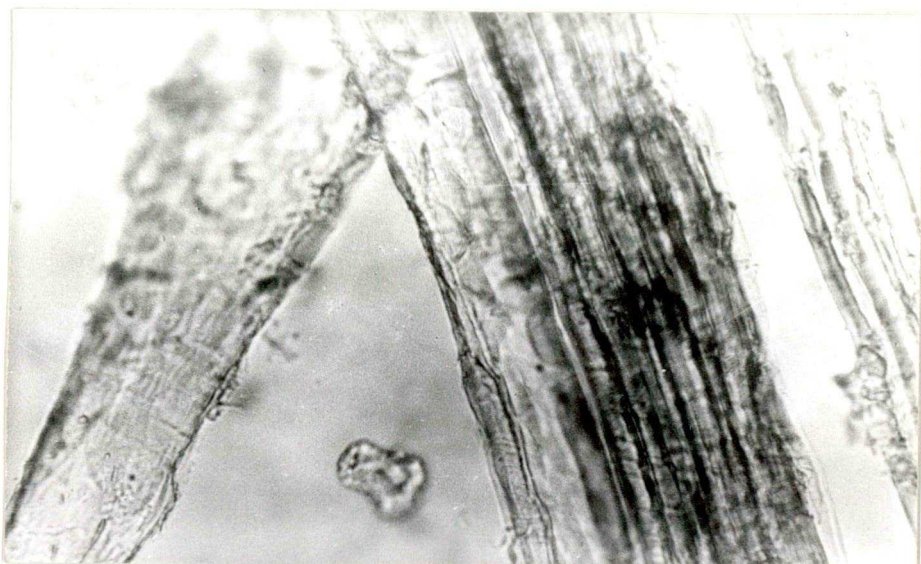


13. ábra

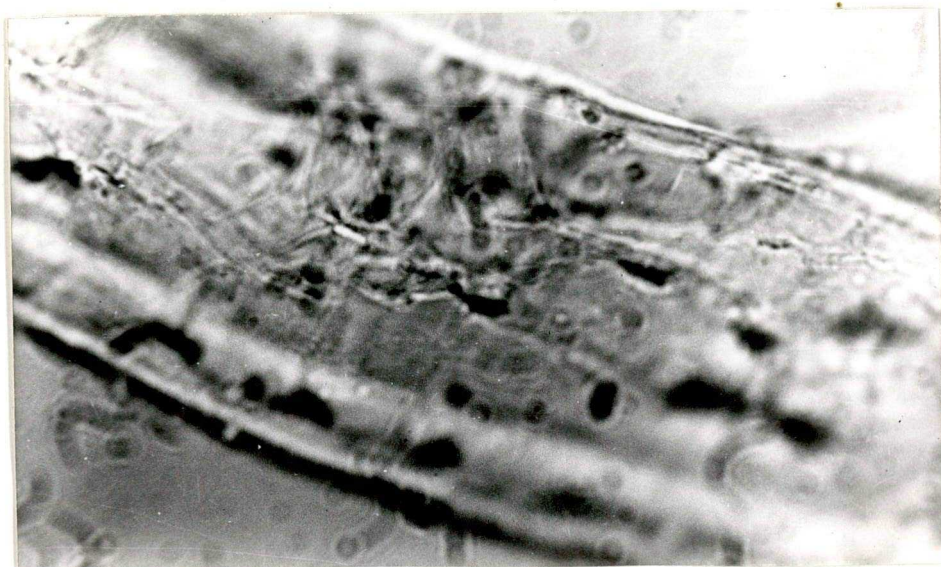


14. ábra

A 15. és 16. ábrák a cellulóz salétromsavval előállított kis és nagynagyítású felvételei. A mikroszkópos vizsgálatok szerint a salétromsav a következő hatást okozhatta: a primer sejtfal oxidációja kismértékű, ezt bizonyítja, hogy a tracheidák nem válnak szét, csak minimális mértékben. A lignin molekula roncsolásával párhuzamosan a cellulóz nitrálására utal a sejtes szerkezet megszűnése a tracheidákra való válás és felszakadozás nélkül.



15. ábra

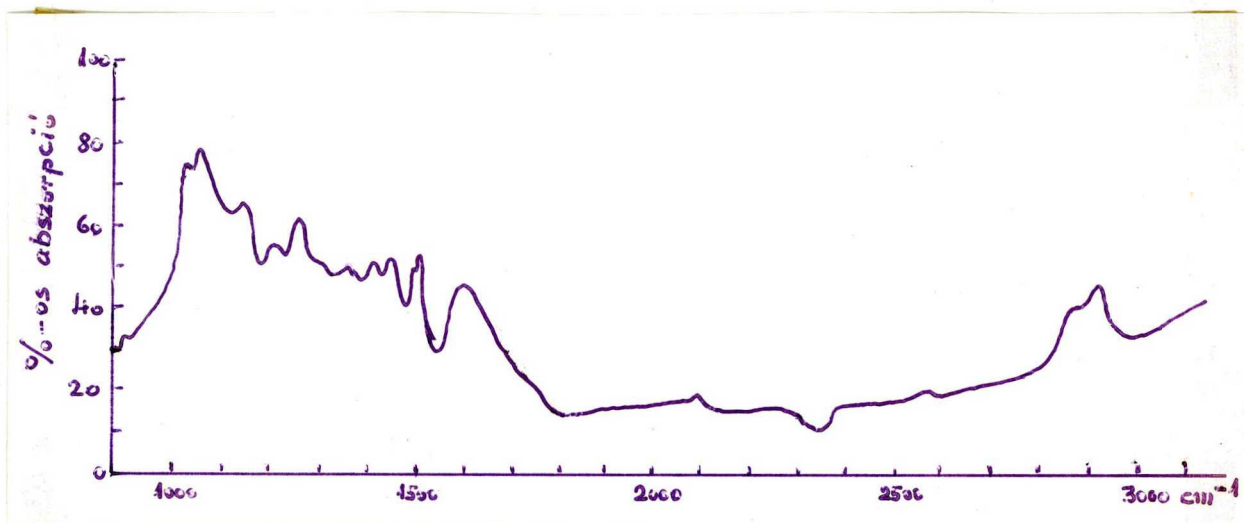


16. ábra

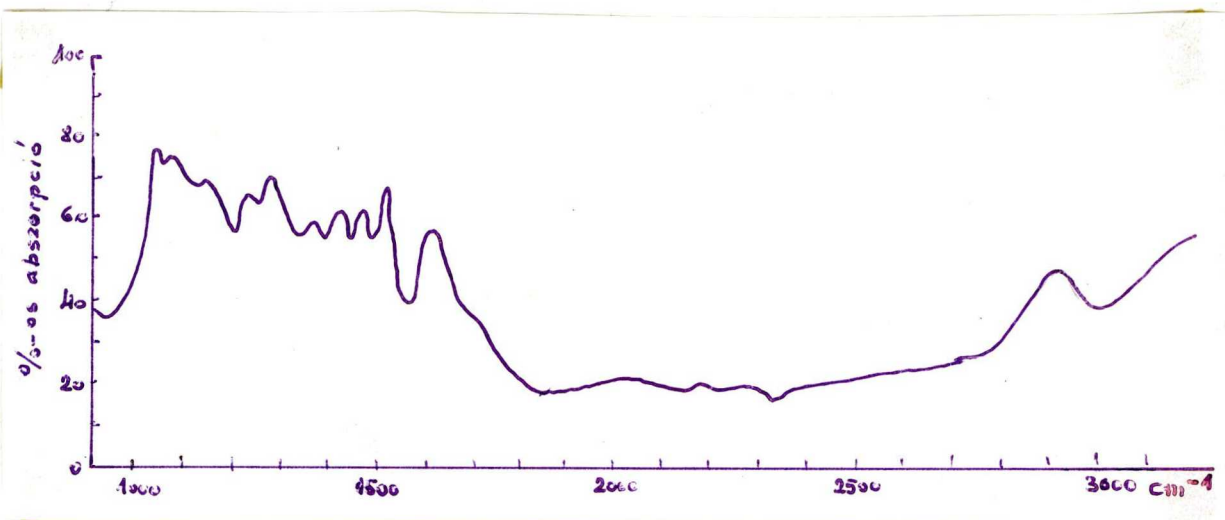
4./ Spektroszkópiai vizsgálatok

A kémiai vizsgálatok alátámasztására az előzőkben tárgyalt xilitmintákról E. Preu freibergi laboratóriumában spektroszkópiai felvételeket készítettem az UR 10 típusú VEB Zeiss Jena gyártmányú spektroszkóppal $400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ hullámhossz tartományban.

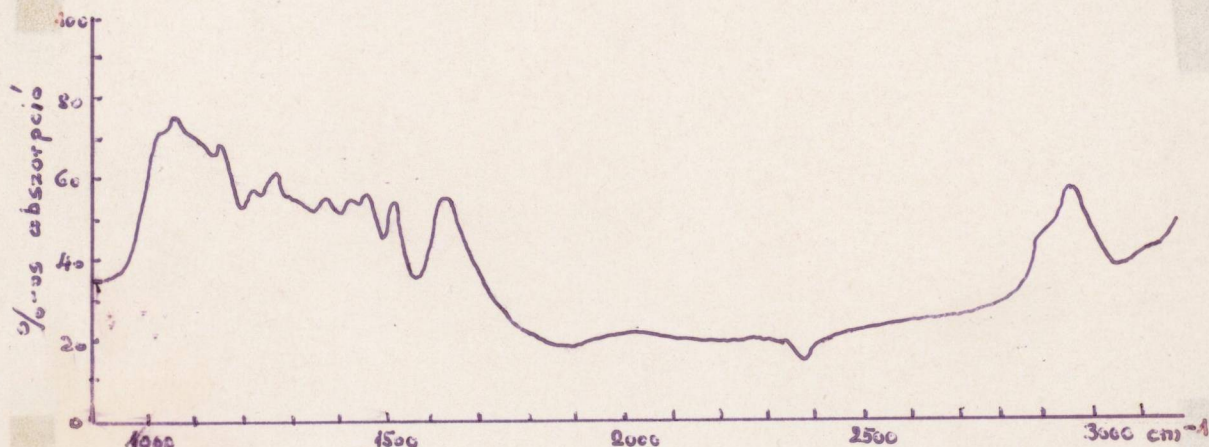
A xilitmintákról a műszer által a fenti tartományban $150\text{ cm}^{-1}/\text{sec}$ sebességgel, 0,2 %-os KBr keverék jelenlétében az alábbi felvételek készültek.



I. ábra



II. ábra



III. ábra

Az I. ábra az ecsédi, a II. ábra a Gyöngyös-visontai, a III. ábra a herendi xilitről készült felvételek másolata.

A spektrogramok alapján megállapítható a xilitekben lévő jellemző csoportok minősége és mennyisége. A spektrogram adatai közül azokat emeltem ki, amelyekhez tartozó kémiai vizsgálatok az előzőekben szerepeltek.

Az alábbi táblázatokban a spektrogram értékelése során kapott eredmények és a kémiai vizsgálatok eredményei együttesen láthatók.

A 9. táblázat adatai a különböző lelőhelyről származó xilitekből kivont %-os cellulóztartalom és az extinkció adatait tünteti fel.

BEER-LAMBERT törvényéből ismeretes, hogy az extinkció

$$E = \log \frac{I}{I^0}$$

amely arányos a koncentrációval. Az extinkció ismeretében

tehát a vizsgált anyagok koncentrációja kiszámítható. Az extinkció értékeit a diagramok 1060 cm^{-1} tartományához tartozó értékei alapján számítottam ki.

9. táblázat

Lelőhely	Cellulóz tart. %-ban	Extinkció
Ecséd	45,52	0,456
Gyöngyös-Visonta	11,20	0,342
Herend	16,85	0,362

Amint a táblázatból és a görbék vizsgálatából látható nagyobb cellulóztartalomnak arányosan nagyobb extinkció felel meg.

A 10. táblázatban a különböző lelőhelyről származó xilitek hidrolizisekor kapott maradék /amely zömében ligninből és extraktból áll/ százalékos mennyisége és az extinkció adatai láthatók.

Az extinkció adatait a diagram 1230 és 1270 cm^{-1} tartományának értékei alapján számítottam ki.

10. táblázat

Lelőhely	Maradék menny. %-ban	Extrakt tart. %-ban	Maradék - Extrakt	Extinkció
Ecséd	45,43	7,4	38,0	0,148
Gyöngyös-Visonta	87,00	6,6	80,4	0,230
Herend	47,10	11,6	35,5	0,122

A lignin mennyiségének változása tehát az extinkció segítségével kísérhető.

A 11. táblázat a különböző lelőhelyekről származó xilitek százalékos metoxi-tartalmának és az extinkció értékeinek adatait tartalmazza. A metoxitartalom karakterisztikus értéke: 1436 cm^{-1} .

11. táblázat

Lelőhely	OCH_3 tart. %-ban	Extinkció
Ecséd	7,35	0,026
Gyöngyös-Visonta	10,40	0,085
Herend	8,80	0,036

A 11. táblázatból kitűnik, hogy a metoxitartalom változását az extinkció változása arányosan követi.

A 12. táblázatban a különböző xilitekből kivont extrakttartalom százalékos mennyiségeinek és az extinkció értékeinek összefüggése látható.

12. táblázat

Lelőhely	Extrakt tart. %-ban	Extinkció
Ecséd	7,4	0,118
Gyöngyös-Visonta	6,6	0,109
Herend	11,6	0,185

A diagram 2925 cm^{-1} tartományának vizsgálatából és a számított extinkcióból látható, hogy az extraktartalom változásával az extinkcióváltozás arányos lefutást mutat.

IV. Az eredmények összefoglaló értékelése

A vizsgálatokhoz felhasznált xilitminták kiválasztását a lelőhelyen végeztem el. Az ecsédi telep pleisztocén képződmény, a minta felszíni fejtésből származik. Mivel céлом elsősorban a xilitekben lévő cellulóztartalom kinyerési módszereinek vizsgálata volt, olyan egyedi darabot választottam, amely a morfológiai tulajdonságok alapján magas cellulóztartalommal rendelkezett. A vizsgált minta ép fás szerkezete tehát kiemelkedett a telepre általánosan jellemző szerkezetből.

A gyöngyös-visontai mélyművelésű bányából vett minta átlagos fás szerkezettel rendelkezett. A telep pleisztocén képződmény.

A herendi minta a miocén telep alsó rétegéből származik, amely szintén átlagos fás szerkezettel rendelkezett.

A vizsgálandó xilitminták jellemzésére először a barnaszeneknél szokásos klasszikus vizsgálatokat végeztem el. Az eredmények az 1. és 2. táblázatban láthatók. Barnaszenek szénülésfokának megállapítására az elemi analízis eredményei alapján számítható viszonyszámokat szoktak megadni. Európában többnyire a minták C, H és N tartalmát veszik figyelembe. A 2. táblázatban látható a metoxitartalom növekedése. A 7,35-10,4 %-ig terjedő metoxitartalom összehasonlítva HÄGGLUND-nak [21] a fenyőfában talált 4,6%-os értékével, a metoxitartalomnak a szénülés fokkal történő növekedését támasztja alá. Ezek az eredmények összhangban

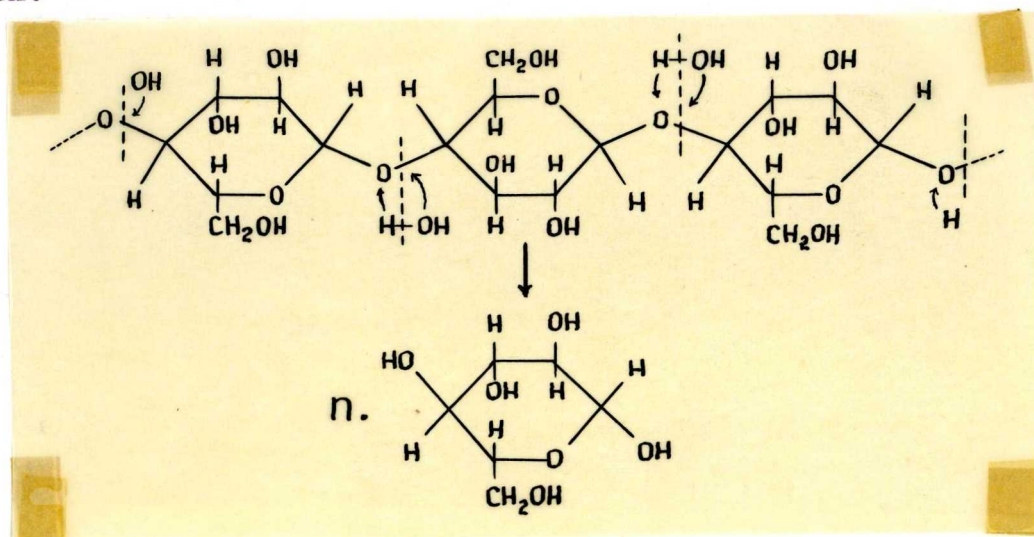
vannak R. ROSE és M. LISSE [4] megfigyeléseivel, valamint F. FISCHER és H. SCHRADER [5] szénülési teóriájával, mely szerint a metoxitartalom főként a fa lignin részéből képződik a szénülés során.

Mind az elemi analízis eredményei, mind pedig a metoxitartalom azt igazolják, hogy a szénülésfok a vizsgált minták esetén Ecséd, Herend, Gyöngyös-Visonta sorrendben növekszik. A fiatalabb eredetű gyöngyös-visontai magasabb szénülésfokot mutat mint az idősebb herendi. Ezek az eredmények alátámasztják azt a megállapítást, amely a szénképződési elméletekből ismeretes, hogy a telep kora nem áll feltétlenül arányban a telep szénülés fokával. A nevezett xilitekből kivont cellulóz mennyiségi és minőségi vizsgálata során kapott eredmények is ugyanezt a megállapítást igazolták. A fiatalabb, de magasabb szénülési fokú gyöngyös-visontai xilitből kisebb mennyiségű és gyengébb minőségű, szerkezetileg jobban lebomlott cellulóz nyerhető, mint ugyanolyan eljárással azonos körülmények között az alacsonyabb szénülésfokú herendi xilitből.

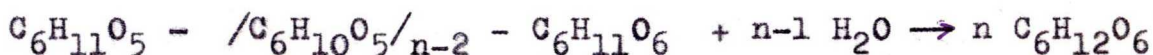
Az irodalomból [19] ismeretes, hogy a hasonló morfológiai szerkezettel rendelkező kiindulási anyagok igen eltérő kémiai szerkezettel rendelkezhetnek. A legmagasabb cellulóztartalommal rendelkező minta kiválasztását úgy végeztem el, hogy a mintákon teljes hidrolízist hajtottam végre és az így kapott glükózt mértem.

A cellulóz és kísérő anyagai közül a hemicellulózok ásványi savak hatására monoszacharidokká hidrolizálnak. A

cellulóz poliszaccharid molekuláit vizsgálva a folyamat abban áll, hogy a sav katalitikus hatásának következtében szétszakadnak azok az oxigén hidak, amelyek a poliszaccharid molekulájában a glükóz egységeket összekötik. Ezzel egyidőben a szakadási pontokon vízfelvétel történik.



A fenti reakciót a következő bruttó egyenlettel fejezhetjük ki:



Az ecsédi minta a legmagasabb 53,8 % hidrolizálható résszel rendelkezett. A cellulózkinyerési módszerek tanulmányozását ezért először ezen a mintán végeztem el.

A xilitek fás szerkezete adta az alapgondolatot ahhoz, hogy ezeket a termékeket lényegében a fatechnológiájából ismert módon lehet feldolgozni.

A fatechnológiájában ismert és alkalmazott eljárásokat nem lehetett azonban közvetlenül a xilitek feltárására felhasználni. Meg kellett vizsgálni, hogy a reakció-

körülmények változtatása hogyan befolyásolja a feltárási maradék mennyiségét. Figyelembe kell venni, hogy milyen befolyást gyakorol az a cellulóz inkrusztáló anyagaira. Figyelembe kellett venni továbbá, hogy a xilitekben a szénelés során képződő egyéb anyagok sokfélesége van jelen, ezért a különböző vegyületek, pl. itt a herendi minta magas bitumen, viasz és gyantatartalma a feldolgozás folyamatának milyen módosítását követelik meg.

Az alkálikus feltárási körülményeinek változtatása során a következőket tapasztaltam. 2n NaOH-dal 2 órás főzési idő mellett 160°C -ig inhomogén terméket kaptam, amelyben a cellulóz mellett főleg kioldatlan lignint találtam. A lignin legnagyobb része lúg hatására oldatba megy, ugyanis fenoléter típusú, nagy molekulásúlyú vegyületek keveréke. A fenoléter csoportok a lúgos behatásra felhasadnak és savas jellegű fenol típusú vegyületek keletkeznek, amelyek a lúgban sóképződés közben feloldódnak. Ez a folyamat tehát 160°C alatt 2n lúg esetében csak részlegesen játszódott le, ennél magasabb hőmérsékleten homogén termék keletkezett. A maradék mennyisége a hőmérséklet emelésével állandóan csökkent, 190°C -on már jelentéktelen mennyiségű.

Megvizsgálva a különböző hőmérsékleten kapott cellulóz szennyezettségét azt tapasztaltam, hogy az a hőmérséklet növekedésével fokozatosan csökkent. Ezzel párhuzamosan, az emelkedő hőmérséklet következtében a kiindulási anyagmennyiségre vonatkoztatott cellulóztartalom a fel-

tárás során bekövetkező lebomlás következtében csökkent.

ln lúg alkalmazása esetén 170° C-ig kinyert termék inhomogén. A cellulóz lebomlása 190° C-on éppen úgy mint a töményebb lúg esetében itt is bekövetkezett. Ennek alapján tehát feltételezhető, hogy ezen a hőmérsékleten /általában 12 at. nyomás felett/ függetlenül a lúg koncentrációjától a cellulóz teljesen lebomlik.

A cellulóz bomlástermékeinek lúgos oldata sárgás színű, amely a Fehling oldatot nem redukálja. Ebből az következtethető, hogy az oldatban nincsenek cukrok. Egyes kutatók [36] a cellulóz lúgos hidrolízisének termékei között oxálsavat, ecetsavat és hangyasavat találtak, amelyek a lúgos közegben végbement részleges oxidáció termékei.

ln lúg hatására növekvő hőmérsékleten a maradék mennyisége és minősége, valamint a kísérő szennyezések mennyisége ugyanolyan lefutást mutat, mint azt az előzőkben tapasztaltam. A vizsgálatoknak ebben a csoportjában kiemelhető az ln lúggal 180° C-on 2 órás főzési idő mellett nyerhető termék magas cellulóztartalma, amelyet aránylag kismértékű szennyezés kísér.

A különböző lúgkoncentrációkkal, változó hőmérsékletek alkalmazásával kapott eredményeket összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy nagyobb lúgkoncentráció mellett alacsonyabb hőmérsékleten nyerhető megközelítőleg olyan termék, amelyet kisebb lúgkoncentráció esetén magasabb hőmérsékleten nyerhetünk. /Pl. a 4. táblázat 160 és 170°

C-os hőmérsékleténél és az 5. táblázat 170 és 180° C-os hőmérsékletéhez tartozó eredmények/.

ln lúgnál alacsonyabb koncentráció mellett nem volt olyan feltárási hőmérséklet, amely homogén terméket szolgáltatott, 2n fölötti koncentrációnál viszont a rendkívül kis mennyiségű termék erősen roncsolódott cellulózt tartalmazott. A cellulóz oldódása mint ismeretes a következők szerint játszódik le:



Ha a főzés idejét 2 órától 4 ill. 8 órára növeltem azonos lúgkoncentráció és hőmérséklet mellett, a következőket tapasztaltam. A 4 órás főzés során kapott termék mennyisége kis mértékben csökkent a 2 órás feltárással kapott termék mennyiségéhez viszonyítva, amely súlycsökkenés főleg a szennyezések oldódásának következménye. A cellulóz tehát tisztább. 8 órás főzés nagymértékű súlycsökkenést eredményez, a szennyezések mellett már jelentős mennyiségű cellulóz lebomlása következett be.

A herendi minta ln NaOH-dal 170° C-on 2 órás főzéssel lényegesen nagyobb szennyezettségi fokú, kisebb mennyiségű cellulózt szolgáltatott mint az ecsédi xilit ugyanazon feltárási körülmények között. Az extrakció során tapasztalt magas bitumen és gyantatartalom a vizsgálatokat megnehezítette és eredményes cellulózkinyerést csak előzetesen extrahált mintán sikerült végrehajtani. Az összanyagra számított cellulóztartalom /16,8%/ a magasabb

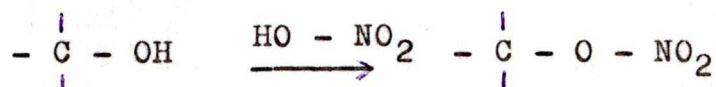
szénülésfok következtében itt lényegesen kisebb, amire a hidrolizisnél kapott eredményekből már előre következtetni lehetett.

A gyöngyös-visontai xilit esetében a vizsgált feltárási körülmények között a kísérő szennyezés a maradék 40 %-a felett maradt. Lúgos módszerrel ezt a szennyezést a körülmények bármilyen jellegű változtatásával csökkenteni nem lehetett. Az összanyagra számított cellulóztartalom a vizsgált minták között a legalacsonyabb.

A fa cellulóztartalmának klór-dioxiddal történő kinyerésére E. SCHMIDT [20] által kidolgozott reakciókörülmények a xilitek esetében módosításra szorultak. A reakciókörülmények, a klór-dioxid oldat koncentrációjának és a feltárási időnek tág határok közötti változtatása során a következőket tapasztaltam. Mindhárom xilitminta esetében a 0,2 %-os koncentráció, 5 napos szobahőmérsékleten történő feltárás mellett szolgáltatotta a vizsgálatok során tapasztalt legtisztább terméket. A kapott cellulóz minőségének későbbi vizsgálata során is megállapítást nyert, hogy ez a koncentráció a cellulózt csak kismértékben támadja meg, mialatt a kísérő anyagok teljes oxidációja ment végbe. E. SCHMIDT és munkatársai tapasztalták, hogy a lignin és a pentozánok, valamint a hexozánok egy része oldhatóvá válik, ha a fák szobahőmérsékleten ismételt klór-dioxid oldattal kezelik. Az eljárás igen nagy előnye a lúgos feltárással szemben, hogy szobahőmérsékleten egyszerű eszközökkel valósítható meg.

A fa technológiájából ismert salétromsavas feltárást

atmoszférikus nyomáson változó koncentrációk és főzési idők mellett vizsgáltam. Míg ez az eljárás a fa feldolgozása során igen eredményesen alkalmazható, a xilitek esetében feltűnően alacsony kitermelést adott. A cellulóz minősége is rendkívül gyenge, törékeny volt. A lebomlás oxidáció, ill. nitrálódás következménye.



A kísérő anyagok közül a hemicellulózok hidrolizálnak, a lignin nitroligninné alakul, amely részben a feltáró savban oldódik, teljesen hig lúgos mosással távolítható el.

Az alacsony cellulózhozam és annak kedvezőtlen minősége miatt xilitek feltárására a salétromsavas módszer nem alkalmazható.

A 7. táblázatban az alkalmazott eljárások és az általuk szolgáltatott eredmények szerepelnek a különböző módszerek összehasonlítása céljából. A legmagasabb cellulózhozamot az optimális körülmények között végrehajtott alkalikus feltárás adta, ugyanakkor a termék szennyezettsége is a legmagasabb, számértékileg jelentős. A klórdioxidos eljárás valamivel alacsonyabb cellulózhozamot biztosít, szennyezettsége elhanyagolható. A salétromsavas eljárás alacsonyabb hozama és a termék kedvezőtlen tulajdonságai miatt nem jöhet számításba a xilitfeltárás szempontjából.

A külső tulajdonságok alapján előnyösnek tekinthető a klórdioxidos eljárás. Ennek igazolására a kapott termé-

kekkel további vizsgálatokat végeztem.

A xilitekből különböző módszerek útján kinyert cellulóz morfológiai vizsgálata a tulajdonságok megállapítására nem bizonyult elégségesnek. Sok esetben morfológiai vizsgálatok útján azonosnak minősített minták a további részletes vizsgálatok során igen eltérő tulajdonságokat mutattak.

Előző vizsgálataim során tapasztaltam, hogy a feltárás körülményei, az alkalmazott koncentráció, feltárási idő, nyomás és hőmérséklet nagymértékben befolyásolja a kapott termék mennyiségét és minőségét. Annak a kérdésnek az eldöntésére, hogy a súlycsökkenés és a tisztasági fok változása mellett az eljárások során kapott cellulóz milyen mértékű lebomlást szenvedett, illetőleg milyen mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, az alábbi vizsgálatokat végeztem.

A lebomlás mértékének megállapítására végeztem el a cellulóz polimerizációs fokának, valamint α, β, γ módosulatok százalékos arányának megállapítását.

Mint a 8. táblázatból látható 2n lúggal a feltárás során kapott terméknel a polimerizációs fok csökkenése 160 és 170° C között még jelentéktelen, míg 170 és 180° C között nagymértékű. A cellulóz részleges lebomlása tehát ezen hőmérsékleti értékek között történt. Az α cellulóz változása a hőmérséklettel ugyanilyen lefutást mutat. Alacsonyabb lúgkoncentráció mellett még 180° C-on is elég magas polimerizációs fokot tapasztaltam, amely azonban nem éri el a 2n NaOH-dal 170° C-on kapott termék polime-

rizációs fokának értékét. Ugyanezen hőfokon vizsgálva az cellulóz mennyiségét megállapítható, hogy ez hasonló a 2n NaOH-dal előállított termék értékéhez.

Előző vizsgálatokból ismeretes a megadott termékeknek a kiindulási anyagokra vonatkoztatott százalékos mennyisége, valamint szennyezettségi foka. A szerkezetvizsgálatok alapján eldönthető, hogy az igényeknek megfelelő feltárási körülményt válasszuk ki. Amennyiben nagy szálhosszúságú, magasabb szakítási szilárdságú termékre van szükség, úgy célszerű a feltárást 1n NaOH-dal 170° C-on végezni. Ennek az eljárásnak mennyiségi hozama is jelentős /43,6%/, de a kísérő szennyezés is nagymértékű /8,4%/. Nagyobb tisztasági fok igénye esetén célszerű 2n NaOH-nak 170° C-on vagy 1n NaOH-nak 180° C-on való alkalmazása 2 órás főzési idő mellett. Ezen körülmények között a százalékos kitermelés még elfogadható /34, illetve 37 %/ a szennyezettségi fok viszont lényegesen kisebb, /1,5 ill. 4,4%/.

A salétromsavas módszerrel előállított cellulóz polimerizációs foka a vizsgált módszerek között a legalacsonyabb, amelyre a morfológiai vizsgálatoknál tapasztalt porszerű minőségből már következtetni lehetett. módosulata is ennek megfelelő. Bár a termék szennyezettsége elhanyagolhatóan kicsi, az eljárás cellulózhozama és minősége nem kielégítő.

A klórdioxiddal előállított terméket vizsgálva polimerizációs foka az 1n NaOH-dal 180° C-on előállított



termék polimerizációs fokához hasonló. λ módosulatának százalékos mennyisége a legmagasabb, valamint szakítási szilárdsága a lúgos eljárás során kapott termék legelőnyösebb értékéhez viszonyítva annak csaknem kétszerese. Hajtogatási próbát végeztem valamennyi cellulózmiótán, amely eredménytelennek bizonyult, kivéve ezen eljárással nyert cellulóz esetében. Ez a cellulóz a papirgyári ipari normák 5-ös fokozatának megfelelő hajtogatási szilárdsággal rendelkezett. Hozzászámítva ehhez az eljárás során kapható magas cellulózhozamot, ennek elhagyagolható szennyezettségét, a klórdioxidos módszer a legelőnyösebbnek tekinthető.

A mikroszkópos vizsgálatok során megállapítható volt, hogy ezen xilitek fenyőfából képződtek és a belőlük kinyert cellulóz nem egyéb, mint fenyőfa tracheidák tömege. Általános jelenséggé állapítható meg, hogy a fa-rész szűk lumenű őszi pásztájának tracheidái maradtak meg többé-kevésbé ép állapotban, a vékony falú tavaszi fa tracheidái a szénülés folyamán jórészt dezorganizálódtak. Az őszi fa tracheidái vastag falukról és jellegzetes udvaros gödörkézettségükről ismerhetők fel.

Az 1-8. ábrán a 2n NaOH-dal növekvő hőmérséklet mellett feltárt termékek mikroszkópos felvételei láthatók. A 150° C-on feltárt inhomogén termékben számos tracheida eredeti állapotában helyezkedik el. Az őszi fa tracheidái általában épek, helyenként tavaszi tracheidák is előfordulnak.

Az egyre magasabb hőmérsékleten alkalmazott kezelés következtében fellépő fokozatos roncsolódás a képsoron jól látható.

A 160° C-on feltárt termékben már bomlátlan tracheidacsomók nincsenek. Az ép őszi tracheidák mellett az előbbinél jóval roncsoltabb tavaszi tracheidák találhatók. A 170° C-on feltárt cellulózban tavaszi tracheidát egyáltalán nem sikerült megfigyelni, a vastag falú őszi tracheidák is roncsoltak és szakadozottak, megkezdődött a sejtes szerkezet amorffá válása.

A 180° C-on kezelt termékben az őszi fa tracheidái is rendkívül roncsoltak, ép sejtes szerkezetet úgyszólván nem sikerült megfigyelni.

A 9-12. ábrák az 1n NaOH-os feltárás során kapott termékek mikroszkópos felvételei. A 9. és 10. ábrák, amelyek a 170° C-on feltárt termékről készültek, a tracheidák dezorganizációjának mértéke a 3. és 4. ábrák szerkezetéhez hasonló.

Ezek a mikroszkópos felvételek alátámasztják a kémiai vizsgálatok során nyert azon megállapítást, mely szerint nagyobb lúgkoncentráció mellett alacsonyabb hőmérsékleten nyerhető megközelítőleg olyan termék, amelyet kisebb lúgkoncentráció esetén magasabb hőmérsékleten nyerhetünk.

A 11. és 12. ábrák, amelyek a 180° C-on kezelt termékről készültek nagymértékű hasonlatosságot mutatnak a 7. és 8. ábrákkal, amelyek 2n NaOH-dal 180° C-on kinyert

cellulózzról készültek. Mindkét esetben a cellulóz kinyerésére a különböző lúgkoncentráció mellett azonos hőmérsékletet, 180°C -t alkalmaztunk. A kémiai vizsgálatok során tapasztaltuk ezen hőmérsékleti értéknél a cellulózhozam, valamint a polimerizációs fok és az α módosulat jelentős csökkenését. A felvételek jól alátámasztják azt a feltételezést, hogy ezen a hőmérsékleten a cellulóz anyaga nagymértékben károsodik, tovább emelve a hőmérsékletet nagyrészt lebomlik. Tehát mind a kémiai, mind a mikroszkópos vizsgálatok bizonyítják, hogy 170°C felett van az a hőmérsékleti érték, amelyen függetlenül a lúgkoncentrációjától a cellulózrostok jelentős bomlása megkezdődik.

A lúgos főzés során egyrészt a primer sejttal pektin anyaga oldódott fel és így a tracheidák szabaddá váltak, a főzési hőmérséklet emelésével a lignin egyre inkább kioldódott a tracheida falakból és ennek következtében a micelláris szerkezet fellazult, a tracheidák így törékenyvé váltak. A lignin mellett megindult a cellulóz molekuláris lebomlása is. További kezelés sejtes elemek teljes dezorganizációjához vezet. Ezzel magyarázható, hogy 190°C -tól már a kapott termék oldatba ment.

A 13. és 14. ábra a klórdioxiddal előállított cellulóz felvételei. Az őszi fa tracheidái egyenként fordulnak elő, faluk sértetlen, igen gyakoriak a kevésbé bomlott tavaszi tracheidák maradványai is. A klór-dioxidos kezelés ezek szerint a pektint és a lignint oxidálta a

cellulóz micelláris rendszerét érintetlenül hagyta, amit a tracheidák ép volta bizonyít. Ez alátámasztja az előbbi azon megállapítást, miszerint a lúgos kezelésnél a pektin és lignin kioldása után hamar elkezdődik a cellulóz molekuláris lebomlása is, melynek következtében a tracheidák elszakadoztak.

A 15. és 16. ábrák a salétromsavval előállított cellulóz felvételei. A tracheidák szétválása csak igen kismértékű, amely a primer sejtfal kismértékű oxidációjára utal. A ligninmolekula roncsolódásával párhuzamosan a cellulóz nitrálására utal a sejtes szerkezet megszűnése a tracheidákra való válás és felszakadozás nélkül.

Összefoglalóan megállapíthatjuk tehát, hogy a kémiai vizsgálatok során kapott mennyiségi és minőségi eredményeket a mikroszkópos felvételek igazolják, esetleges felhasználás szempontjából a feltárási körülmények megválasztása ezen vizsgálatok alapján a kívánt minőségű cellulóz kinyeréséhez vezet.

Minthogy az utolsó évtizedben a szén vizsgálatainál is térthódított az infravörös spektroszkópai módszer, célszerűnek látszott ilyen irányú vizsgálatokkal összevetni kísérleteim eredményét. Annál is biztatóbb volt ez, mivel E. Preu évek óta eredményesen alkalmazta az infravörös spektroszkópiát xilitek esetén.

Dolgozatomban az előzőekben ismertetett kémiai vizsgálatokkal kapcsolatos spektrogram vizsgálati eredményeket kívánom ismertetni. A kémiai uton meghatározott, de

itt nem szereplő további funkciós csoportoknak spektroszkópiai vizsgálatát a későbbiek során kívánom elvégezni. Jelen esetben tehát csak a metoxi, cellulóz, lignin és bitumentartalom szempontjából kívánom értékelni a spektrogramot.

A vizsgált anyagokra vonatkozó karakterisztikus értékek a következők:

cellulóz:	1060 cm^{-1}
lignin:	$1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$
metoxi:	1436 cm^{-1}
bitumen:	2925 cm^{-1}

Amint a táblázatok adataiból látható a cellulóztartalom, a hidrolízis maradéka, a metoxitartalom, valamint az extrakt-tartalom százalékos mennyiségei és az extinkció értékei azonos lefutást mutatnak, vagyis nagyobb anyagmennyiségekhez arányosan nagyobb extinkciós értékek tartoznak. Az infravörös spektrogram útján kapott eredmények a kémiai vizsgálatokhoz közel eső értéket mutattak. A vizsgálandó xilitminta gyors jellemzésére felhasználható, de alkalmazásának elterjedését jelenleg a műszer költséges volta gátolja. A különböző módszerekkel kinyert cellulóz szennyezéseinek megállapítására is felhasználható. Az ezzel kapcsolatos felvételek nagymértékben alátámasztották a kémiai vizsgálatok eredményeit.

A jövőben a szénvizsgálatok során kapott anyagok, cellulóz, lignin, huminsav szerkezetvizsgálataival kívánok foglalkozni. Az eddig elvégzett kémiai vizsgálati eredményeket további infravörös spektroszkópiai vizsgálá-

tokkal kívánom kiegészíteni. Németországi tapasztalataimat a Bányászati Kutató Intézettel együttműködve arra szeretném felhasználni, hogy munkámmal a klasszikus szénvizsgálati módszerek modern szerkezetvizsgálati módszereké történő kifejlesztését elősegítsem.

V. Kísérletek leírása

1. Xilitek teljes hidrolizise

Négy tizedes pontossággal bemért kb. 1 g xilitet, amelyet előzőleg szárítószekrényben 105°C -on 4 órán át szárítottam 300 ml-es főzőpohárban 10 ml 72 %-os /fs= =1,64/ kénsavval kezeltem. 4 órai állás után 25 ml vizet adtam hozzá apró részletekben állandó hűtés mellett. Ujabb 4 órai szobahőmérsékleten történő várakozás után 1000 ml-es gömblombikba 320 ml víz segítségével kvantitativileg belemostam. Visszafolyós hűtő alkalmazásával 6 órán át főztem, majd G3-as szűrőn leszűrtem. A savmentesre mosott maradékot 105°C -os szárítószekrényben 5 órán keresztül szárítottam és mértem.

A szűrletet 1000 ml-es mérőlombikban először fenoltalein indikátor alkalmazása mellett semlegesítettem, majd a lombikot jelig töltöttem. A cukor meghatározását SCHOORL-REGENBOGEN módszere szerint végeztem.

2. Xilitek lúgos feltárása

100 g xilitet 1 l-es előzőleg bekalibrált V2A autoklávban 500 ml NaOH-dal /0,5n, 1n, 2n, 4n/ kb. egy óra alatt a kívánt hőfokra hevítettem. / $100-200^{\circ}\text{C}$ /. A nyomás értéke a feltárás hőmérsékletétől függően 1-20 at. között változott. A megfelelő feltárási idő után /2, 4, 8 óra/ az autoklávot sűrített levegő segítségével lehű-

töttem, majd a feltárás termékeit vizlégszivattyúval szivópalackba szivattam át.

Ezután a cellulózt porcelán szűrő segítségével le-szűrtem és forró vízzel lúgmentesre mostam. Mosás után turmix gépben foszlattam és 40°C -on vákuum-száritószerényben 24 órán át száritottam, majd mértem.

A feltárás során kapott fekete-lúgból sósavas kezeléssel leválasztottam a huminsavakat, amelyeken szerkezetcsoport meghatározásokat végeztem.

3. Klór-dioxid oldat előállítása

120 g p.a. KClO_3 -ot és 100 g oxálsavat külön-külön elporítottam, majd a két anyagot egy 1 l-es gömblombikban a lombik óvatos forgatásával összekvertem. A keverékhez 200 ml víz és 60 ml koncentrált kénsav lehűtött elegyét adtam.

A lombikot vízfürdőbe tettem és két mosópalack közbeiktatásával /az elsőben híg NaHCO_3 oldat, a másodikban víz/ összekötöttem csiszolatos vezetékek segítségével két darab három furatú 1-1 literes gömblombikkal, amelyekben a fejlődő klór-dioxid gázt abszorbeáltattam 1-1 liter vízben. Az abszorpciós edényeket jeges vízbe helyeztem.

A vízfürdőt 50°C -ra, később 60°C -ra melegítettem. A klór-dioxid fejlődése hamar megindult és kb. 5 óra múlva befejeződött. /Célszerű a reakciót elsötétített fülke alatt végrehajtani a gáz explozív tulajdonsága miatt./

Ezután az abszorpciós edények tartalmát összeöntöt-

tem és $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal megállapítottam az oldat koncentrációját, majd a feltáráshoz szükséges koncentrációra higitottam.

4. Xilit feltárása klór-dioxiddal

50 g xilitet egy 10 literes barna folyadékuvegbe helyeztem és kb. 8 liter ismert koncentrációjú klór-dioxid oldatot öntöttem rá, amelyet előzőleg 100 ml piridinnel elegyítettem. Az üveget közepén kifúrt PVC oldattal impregnált parafadugóval dugtam be, amelyen keresztül egy keverőt bocsájtottam az oldatba. 5 napi keverés után az oldatot leszűrtem, a cellulózt mixelőben foszlattam, majd klór és piridin-mentesre mostam. Ezután 40°C -os vákuum-száritószekrényben 24 órán át szárítottam.

5. Xilit salétromsavas feltárása

50 g xilitet és 400 ml 4 %-os salétromsavat 1 egy literes csiszolatos gömblombikba helyeztem és visszacsepegtető hűtő alkalmazása mellett fülke alatt enyhe lángon 6 órán át főztem. A főzés után az elegyet G2-es üvegszűrőn szűrtem, savmentesre mostam majd hig lúggal utóöblítést végeztem. Ezután 400 ml 1 %-os NaOH-dal újból egy órán át főztem. A főzés után G2-üvegszűrőn szűrtem és lúgmentesre mostam, majd 40°C -on vákuum-száritószekrényben szárítottam.

6. Cellulóz polimerizációs fokának meghatározása

4,6 g kristályos rézsulfátot 100 ml desztillált vízben feloldottam, majd az oldathoz annyi hig NaOH-ot öntöttem, hogy az oldat még enyhe savanyú kémhatású maradjon és az összes ~~réz~~ kicsapódjon. A csapadékot azután vízzel jól átmostam, szűrtem és vákuum-száritó-szekrényben megszáritottam. Porrá törtem, majd 30 ml ammónium-hidroxidban feloldottam.

Az így kapott réz-oxid-ammónia oldatban oldottam a pontosan bemért cellulózt^t mágneses keverő alkalmazása mellett. Az oldatot ezután G1 szűrőn szűrtem, majd az oldatból különböző koncentrációjú 0,5 %, 0,25 %, 0,125% és 0,0625 %-os/ oldatokat készítettem és viszkozitásukat UBELLODE viszkoziméterben mértem. A fajlagos viszkozitás adataiból számítottam ki a molekulásúlyt és a polimerizációs fokot.

7. Cellulóz α , β , γ módosulatainak meghatározása

Pontosan mért mennyiségű kb. 1 g cellulózt 200 ml-es Erlenmayer lombikba tettem és 50 ml 18 %-os NaOH-ot öntöttem rá. Majd gyengén felforraltam és egy-két percig forrásban tartottam. Ezután lehűtöttem és G1-es üveg-szűrőn szűrtem, vákuum-száritó-szekrényben száritot tam és mértem.

A csapadékot jól átmostam és a szűrletet fenolftalein indikátor alkalmazása mellett kénsavval közömbösítettem, majd túlsavanyítottam kb. 3-as p_H -ig. Világos-

barna pelyhes csapadék vált ki, amit G5-ös szűrőn szűrtem. A csapadékot ezután vákuum-száritószekrényben száritottam és mértem.

A szűrlethez ezután alkoholt adtam, amelynek hatására kiválik a μ módosulat. G5-ös szűrőn szűrtem és az előzőkhöz hasonlóan száritottam és mértem.

8. Metoxi csoportok meghatározása

A meghatározáshoz használt készüléket a 61. oldalon lévő ábra mutatja.

A meghatározó készülék elnyelető edényébe (A) 10 ml 10 %-os nátrium-acetát oldatot tettem, 10-12 csepp brómot csepegtettem hozzá, majd hozzáerősítettem rugóval a hűtő részhez (B). Ezután a reakcióedénybe (C) bemértem négy tizedes pontossággal 20-30 mg-nyi vizsgálandó anyagot. Majd hozzátettem kb. 0,2 g-nyi vörös foszfort és néhány fenol kristálykát, végül 0,5 cm³ ecetsav-anhidridet.

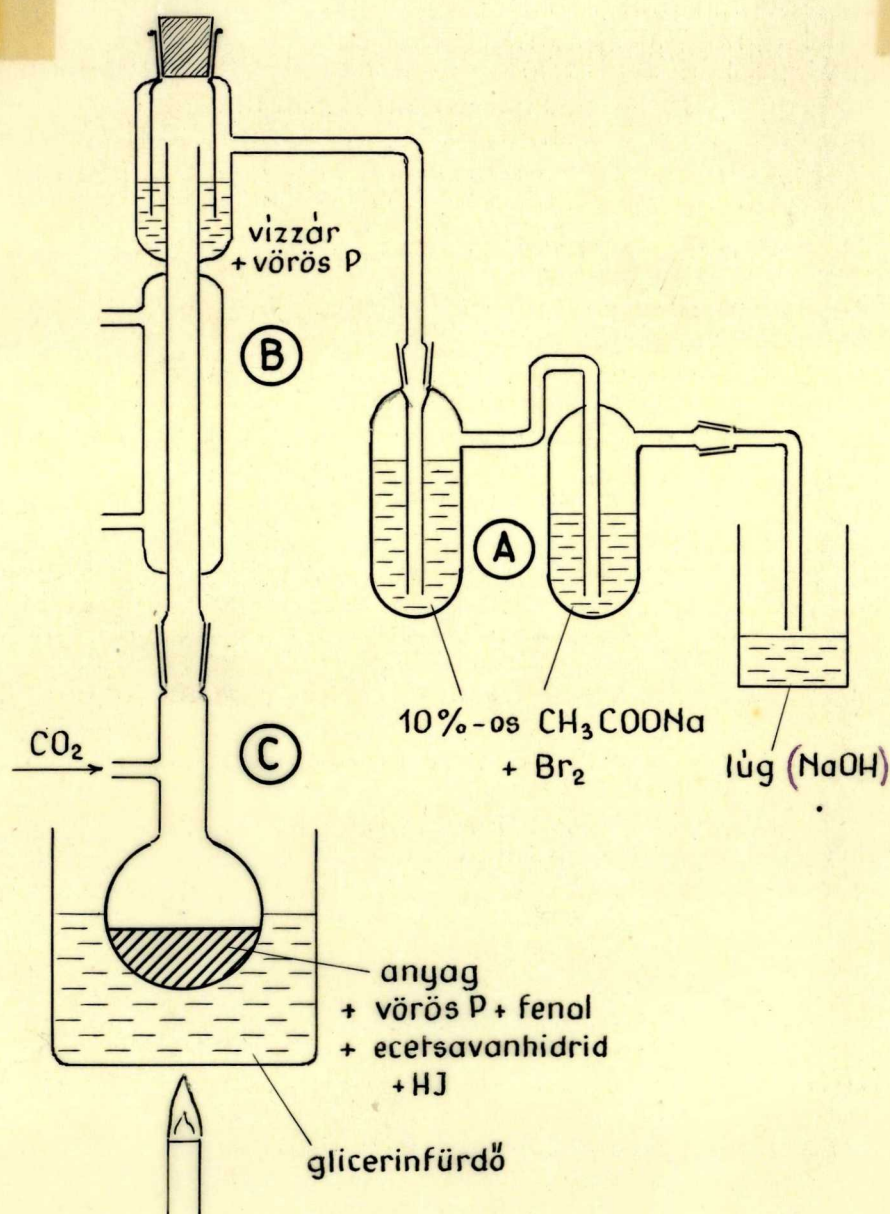
Ezután megindítottam a szén-dioxid gázáramot és a gázvezetőcsövet ráhúztam a reakcióedény szájára. Az összekapcsolás előtt közvetlenül hozzáadtam a reakcióedényben lévő anyagokhoz 5 cm³ H₂-ot és gyorsan összekapcsoltam.

A gázáram sebességét kb. 1 buborék/sec-ra állítottam be.

A reakcióedényt glicerinfürdőbe helyeztem és kb. 140° C-ig melegítettem. Ezen a hőmérsékleten tartottam egy óráig. Az elnyelető edényt azbesztlappal védtem a hősugárzás ellen.

A reakció befejeződése után az elnyelető edény tartalmát belemostam egy Erlenmayer lombikba, amelyben előzőleg néhány g nátrium-acetátot oldottam fel kevés vízben, majd hangyasavat adtam elszintelenedésig az oldathoz, a fölös bróm redukálására.

Az oldatot ezután jodometriásan megtitráltam.



OCH_3 meghatározó készülék

Irodalom

- [1] KREVELEN, D. W. van, und SCHUYER, J.: Coal science,
Amsterdam, London, New York, Princeton
99. 1957.
- [2] SÜSS, M.: Freib. Forsch. H. A 148 14-33. 1959.
- [3] JACOB, H. und WAGNER-BEEGER, S.: Freib. Forsch. H. A
33. 1955.
- [4] ROSE R.E., und LISSE, M.W.: Ind.Eng.Chem.9, 284.
1917; Chemiker Ztg. 44, 354. 1920
- [5] FISCHER, F., und SCHRADER, H.: Brennst. Chem. 2, 37.
1921
- [6] Ber.Deutsch. Chem. Ges. 67 B, 1951. 1934; 68 B, 16,
380. 1935; 70 B. 113. 514. 1937
- [7] MARCUSSEN, J.: Angew.Chem. 34, 437 1921
35, 165 1922
36, 42 1923
38, 339 1925
39, 898 1926
40, 1233 1927
- [8] BRAUNS, F.E.: Chemistry of lignin New York 1952. S.
98-111; 416-422
- [9] LANGE, G.: Z. phisiol. Chem. 14, 15, 217 1890
- [10] STREEB, E.: Dissertation, Göttingen 1892
- [11] KLASON, P.: Tek. Tid., Afdelmingen Kemi och Metallur-
gie 23, 49 1893
- [12] BECKMANN, E. LIESCHE, O., u. LEHMANN, F.: Angew.
Chem. 34. 285. 1921

- [13] METHA, M.M.: Biochem. I. 19. 958. 1925
- [14] DORÉE, C., u. BARTON-WRIGHT, E.C.: Biochem. I. 21.
290. 1927
- [15] STADNIKOFF.: Die Chemie der Kohle Stuttgart 1931,
S. 151.
- [16] PREU, E., und DIETZE, J.: Freib. Forsch. - H.A.148,
50. 1959
- [17] BEYSCHLAG, R.: Braunkohle 37, 193. 1938
- [18] KOWALSKI, G., und ROSINSKY, St.: Freib. Forsch. -
H.A. 119. 22. 1959
- [19] PREU, E., und LISSNER, A.: Freib. Forsch. - H.A.148,
50. 1959
- [20] SCHMIDT, E.: Cellulosechemie 12, 201. 1932
- [21] HAGGLUND, E. und SANDELLIN, O.: Papierfabrikant 32.
253. 1934
- [22] FISCHER, F., und SCHRADER, H.: Ges. Abhandl. 1929,
5, 529; Brennst. Chem. 2. 37, 1921
- [23] PREU, E., und DIETZE J.: Freib. Forsch. A 236, 1961
S. 13-36.
- [24] FREUNDENBERG K.: Ber. dtsh.chem.Ges. 73. 754, 1949
- [25] LAUTSCH, W., und PIAZOLO, G.: Cellulosechemie 22,
48, 97 1944
- [26] WACEK, A., ZEISLER, F., u. RIEGELMAYER, P.: Mh.Chem.
85. 499. 1954
- [27] BARCHMANN, L.: Ing. Arbeit 1959 Karl-Marx-Stadt
- [28] CANNON, C.G., und SUTHERLAND, G.B.B.M.: Trans.Farad.
Soc. 41. 279. 1945

- [29] ELOFSON, R. H.: Canad. J. of Chem. 35, 926. 1957
- [30] SCHOBINGER, U.: Diss. Zürich, 1958
- [31] KUMADA, K., und AITZAWA, K.: Soil and Plant Food
Tokyo 3, 152. 1958.
- [32] ZIECHMANN, W.: Brennst. Chem. 39, 353 1958; 41,
289. 334. 1960
- [33] PREU, E.: Freib. Forsch. M.A. 236, 37-52. 1961
- [34] HAGGLUND, E.: Holzchemie Z. Aufl. S. 225, Leipzig
1939
- [35] SCHOORL u. REGENBOGEN, Z. anal. Chem. 56, 191.1917
- [36] NYIKITIN, N.I.: A fa kémiája. 557. 1955
- [37] SCHMIDT, E.: Ber. Dtsch.Chem.Gesellsch.56, 23, 1923.
- [38] SCHMIDT, E.: Ber. Dtsch.Chem.Gesellsch.68, 542,1935
- [39] SCHMIDT, E.: Ber. Dtsch.Chem.Gesellsch.54, 1860,1921
- [40] STAUDINGER, H.: Organische kolloidchemie 141. 1940
- [41] NYIKITIN, N.I.: A fa kémiája 80, 1955.
- [42] DOERING, H.: Papierfabr. 38, 80, 1940.
- [43] DOERING, H.: Das Papier 4, 197, 1950
- [44] MERCK, E.: Chemische-Technische Untersuchungsmetho-
den für die Zellstoff und Papierfabrikation
112, 1957

