

УДК 547.992.3:634.0.861.15

В. М. Резников, С. А. Лапицкая

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ ИЗОЛИРОВАННОГО ЛИГНИНА

Кинетику сульфитной варки лигнина почти всегда изучали в процессе делигнификации древесины, причем эти исследования имели в виду главным образом решение определенных технологических задач. Правда, в большинстве работ определялись порядок реакции и энергия активации [1—16], а эти данные во многих случаях использовались в качестве важного аргумента в пользу того или иного объяснения механизма процесса [1—3, 5—10, 12, 13].

Однако имеющиеся в литературе сведения относительно порядка реакции и энергии активации весьма противоречивы. Одни авторы нашли строго первый порядок [3, 8, 15], другие отмечали определенные отклонения от него [1, 2, 14], третьи обнаружили, что порядок реакции изменяется по мере углубления превращения [4—12, 16]. Энергия активации, по данным одних исследователей [1, 2, 6, 8, 13], на всю глубину процесса оценивается в 20 000—35 000 кал/моль, согласно данным других [4, 5, 12], она возрастает по ходу варки от 16 000 до 35 000 кал/моль, а по мнению третьих [11], напротив, уменьшается от 36 000 до 29 000 кал/моль. Подобная неоднозначность результатов не удивительна, так как различны объекты исследования, режимы процесса делигнификации и, что особенно важно, методы определения кинетических параметров и обсчета экспериментальных результатов.

Наблюдаемые отклонения от простой кинетики процесса пытаются объяснить неоднородностью лигнина [12], его различной доступностью для атаки реагентом [16], химическими связями лигнина с другими компонентами древесины [13, 14, 17]. Все эти факторы могут оказывать определенное влияние на кинетику делигнификации, но экспериментальные данные, однозначно устанавливающие причинную связь между ними и кинетическими характеристиками процесса, пока отсутствуют. В связи с этим возникла потребность в постановке такого эксперимента, в котором было бы исключено влияние на процесс растворения лигнина факторов, связанных с его упаковкой в клеточной стенке.

Опыт подобного исследования был предпринят Бьёркманом [14], который попытался изучить кинетику кислой бисульфитной варки ($\text{pH} < 3,0$) препарата ЛМР ели и нашел, что температурный коэффициент реакции в интервале температур 90—135°С примерно в 10 раз ниже, чем следовало ожидать на основании данных, полученных при исследовании кинетики сульфитной делигнификации древесины. Обнаруженную аномалию Бьёркман связал с плавлением изолированного лигнина, что, по его мнению, изменяет характер процесса, скорость которого в этом случае лимитируется не химической реакцией, а диффузией либо реагентов в лигнин, либо сульфонированного лигнина в раствор.

Столкнувшись при работе с изолированным лигнином с неожиданными трудностями, Бьёркман в дальнейшем изучал кинетику делигни-

фикации предварительно размолотой древесины. При этом, как полагал автор, лигнин высвобождается из древесного комплекса, но углеводы удерживают его в состоянии, близком к нативному, препятствуя агрегации при плавлении. При параллельных варках древесных опилок и размолотой древесины было найдено, что, хотя размол и увеличивает скорость делигнификации в 4 раза, энергия активации процессов остается одинаковой. Одновременно было установлено, что в обоих случаях при температуре 130°C процесс отвечает уравнению 1-го порядка по лигнину, тогда как при более низких температурах имеют место те или иные отклонения от 1-го порядка.

Таким образом, в этой работе впервые было показано, что, хотя упаковка лигнина в клеточной стенке влияет на скорость делигнификации, отклонения процесса от уравнения 1-го порядка могут быть присущи самому лигнину. Именно в этом мы видим наиболее важный результат указанной работы. Вместе с тем следует отметить, что исследование Бьёркмана только наметило пути к изучению кинетики сульфитной варки лигнина, его экспериментальные данные ограничены и неоднозначны. Поэтому мы сочли необходимым предпринять еще одну попытку исследования кинетики сульфитной варки изолированного препарата.

С этой целью был получен ЛМР ели и в интервале рН 1,5—9,5 изучена кинетика его растворения при сульфитной варке. Для того чтобы обеспечить в течение всего периода варки постоянство условий реакции, процесс осуществляли при большом избытке сульфитирующего агента и постоянной ионной силе варочных растворов. Кроме того, имея в виду выявить особенности кинетики сульфитной варки препарата лигнина, выделенного из древесного комплекса, температуру реакции ограничили интервалом $70\text{--}90^{\circ}\text{C}$, что давало определенные гарантии отсутствия вторичных превращений лигносульфонатов, перешедших в раствор. А это было особенно важно, так как кинетику растворения лигнина контролировали по изменению оптической плотности растворов.

На рис. 1 изображены наиболее интересные кинетические кривые, на рис. 2 — их полулогарифмические анаморфозы, а в таблице приведены кинетические параметры варки.

Несмотря на то что лигнин при всех температурах варки находился в расплавленном виде, как видно из таблицы, аномально низкие значения температурного коэффициента реакции нами в отличие от Бьёркмана не были обнаружены.

При осуществлении варок в области значений рН выше 3,0 лигнин

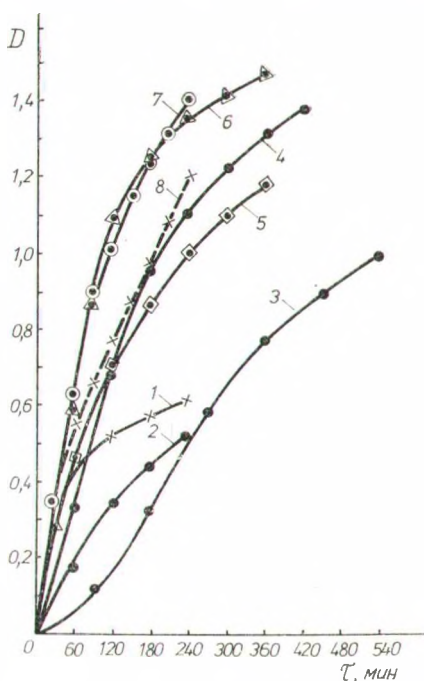


Рис. 1. Кинетические кривые сульфитной варки изолированного лигнина при температуре 90°C и рН: 1 — 1,5; 2 — 2,5; 3 — 3,0; 4 — 3,5; 5 — 4,5; 6 — 7,5; 7 — 8,5 (80°C); 8 — 9,5.

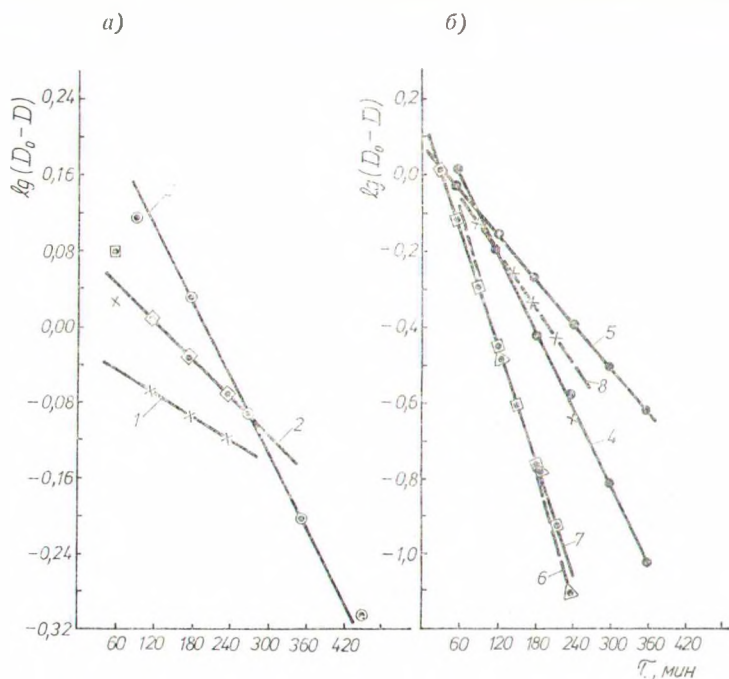


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых, приведенных на рис. 1. Нумерация кривых та же.

растворялся полностью, причем в полулогарифмических координатах $\lg(D_0 - D) = f(\tau)$ все экспериментальные точки ложатся на соответствующие прямые (см. рис. 2, б). Это свидетельствует о том, что процесс на всю глубину отвечает строго уравнению 1-го порядка по лигнину.

При pH 3,0 кинетическая кривая имеет S-образную форму (см. рис. 1, кривая 3), поэтому 1-му порядку реакции соответствует только период варки во временном интервале 150—400 мин. Отклонения в начале и конце варки от 1-го порядка отчетливо обнаруживаются при рассмотрении анаморфозы 3 на рис. 2, где хорошо видно, что первая и последняя экспериментальные точки не попадают на прямую 3.

При pH 1,5 и 2,5 проследить кинетику растворения лигнина удалось только на глубину примерно 40%, так как после 240 мин варки реакционная смесь превращалась в подвижный студень и отобрать пробы для анализа было невозможно. При длительном нагревании образовавшийся гель постепенно полностью растворялся.

По кинетическим кривым 1 и 2 на рис. 1 (особенно на кривой 1) видно, что в первые 60 мин варки растворение лигнина идет быстро, а затем скорость процесса резко падает. Это же иллюстрируют и полулогарифмические анаморфозы 1 и 2 на рис. 2, построенные по трем точкам, соответствующим временному интервалу варки 120—240 мин. Первая

Кинетические параметры сульфитной варки изолированного лигнина при 90° С

pH	$k \cdot 10^3$ мин ⁻¹	Температурный коэффициент	E, кал/моль	ΔS # кал/моль × град
1	2	3	4	5
1,5	1,03
2,5	1,42
3,0	2,90
3,5	7,82	3,09	28800	+ 2,7
4,5	4,42	2,63	24600	- 9,9
5,5	5,93	1,78	14700	-37,0
6,6	10,65	1,70	13500	-38,8
7,5	12,70	1,68	13200	-39,3
8,5	32,61	2,52	23500	- 9,0
9,5	5,96	1,79

экспериментальная точка (60 мин) располагается значительно выше соответствующей анаморфозы, что подтверждает более высокую скорость процесса в начале варки.

Если сравнить мгновенные константы скорости, рассчитанные для точек, не лежащих на анаморфозы 1 и 2 рис. 2, с константами, найденными по тангенсу угла наклона анаморфоз, то оказывается, что при рН 1,5 и 2,5 в первые 60 мин варки константы скорости растворения лигнина выше соответственно в 7 и 1,5 раза, чем в последующие 180 мин.

Поскольку при $\text{pH} > 3,0$ кинетика низкотемпературной варки на всю глубину следует строго уравнению 1-го порядка по лигнину, то очевидно, что в этих условиях растворение ЛМР сравнительно простой процесс, не осложненный побочными и вторичными реакциями. Поэтому константы скорости, найденные по углу наклона полупологарифмических анаморфоз, могут рассматриваться в качестве эффективных кинетических параметров, а это позволяет их использовать для расчета эффективных энергий и энтропии активации.

Экспериментальные данные, использованные в расчетах, представлены на рис. 3 (кривые 1, 2, 3) в виде графической зависимости $k=f(\text{pH})$. Так как в указанной выше области рН и интервале температур 70–90°С зависимость константы скорости от температуры отвечает уравнению Аррениуса, энергия активации была найдена графически [18]. Энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга [19].

Сульфитные варки изолированного лигнина по характеру его кинетического поведения в зависимости от рН варочного раствора можно четко разделить на два типа: кислые бисульфитные при $\text{pH} < 3,5$ и бисульфит-сульфитные, протекающие в области более высоких значений рН. Для первых характерно определенное отклонение от реакции 1-го порядка, вторые на всю глубину процесса строго ему следуют. Бисульфит-сульфитные варки нами изучены полнее, и поэтому мы им уделим основное внимание.

Бисульфит-сульфитные варки (рН 3,5–8,5). Энергия активации в изученном интервале значений рН колеблется от 13 200 до 28 800 кал/моль, и это подтверждает, что скорость растворения изолированного лигнина, так же как природного, лимитируется химической реакцией. При температурах ниже 100°С таких реакций может быть

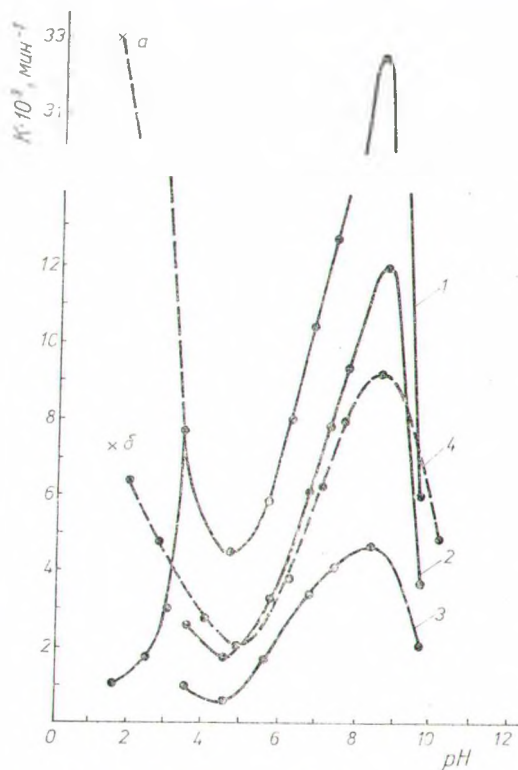


Рис. 3. Зависимость $k=f(\text{pH})$ сульфитной варки изолированного лигнина (1 — 90°С; 2 — 80°С; 3 — 70°С) и ванилинового спирта (4 — 80°С).

только две: либо сульфитирование, либо гидролиз бензиловых алкиларильных эфирных связей в открытой цепи.

Какая из двух реакций лимитирует скорость процесса, только по кинетическим данным дать однозначный ответ нельзя, но, судя по характеру кривых 1, 2, 3 на рис. 3, которые повторяют зависимость $k=f(\text{pH})$, найденную для модельных соединений (кривая 4), и по тому, что для растворения изолированного препарата в него достаточно ввести всего 0,15 S/OCH₃ [20], это реакция сульфитирования групп лигнина А, к которым, согласно [21], следует отнести конифероловые спиртовые, а также *n*-оксибензиловые спиртовые и эфирные группы в открытой цепи. Настоящее заключение подтверждается, кроме того, тем, что ход кривых 1—3 на рис. 3 говорит о кислотно-основном катализе, а последний возможен только при атаке нуклеофилом С_α-атома фрагментов лигнина со свободным фенольным гидроксидом. При атаке нуклеофилом бензилового положения в структурных фрагментах с алкилированным фенольным гидроксидом, а также С_β- и С_γ-атомов боковой цепи реакция может идти только в кислой среде.

Выше было показано, что в интервале значений рН 3,5—8,5 процесс на всю глубину отвечает уравнению 1-го порядка. Для сложного высокомолекулярного соединения, такого, как лигнин, это возможно только при условии, что в течение всего процесса, от начала и до конца, группы, реагирующие с сульфитом, несущественно различаются по реакционной способности и их число остается постоянным в повторяющемся структурном фрагменте макромолекулы. Следовательно, кинетика процесса говорит о том, что, несмотря на физическую гетерогенность препарата ЛМР, химически он гомогенен и что в условиях бисульфит-сульфитных варок реакции, изменяющие структуру и реакционную способность лигнина, заметной роли не играют.

Поскольку установлено, что при бисульфит-сульфитных варках препарата ЛМР имеет место достаточно простой тип химического превращения, мы вправе считать, что найденные кинетические параметры характеризуют одну основную реакцию или несколько, но кинетически очень близких. Если принять это допущение, то можно попытаться оценить зависимость механизма сульфитирования ЛМР от рН.

Сопоставив результаты исследования механизма сульфитирования модельных соединений [22, 23] со значением энергии активации и энтропии активации сульфитной варки ЛМР (см. таблицу, графы 4 и 5), можно полагать, что при значениях рН 5,5—7,5 реализуется в чистом виде механизм S_N2. При смещении в кислую область на него накладывается реакция S_N1, и при значениях рН < 3,5 последнее течение процесса становится преобладающим. В отличие от модельных бензиловых спиртов в интервал рН, где S_N2-реакция реализуется в чистом виде, у препарата ЛМР сильно сужен, и уже при значении рН 4,5 отчетливо проявляется влияние механизма S_N1 (скачкообразно растет энтропия процесса). Это еще раз подтверждает, что при сульфитной варке изолированного лигнина важное место занимает реакция сульфитирования *n*-оксибензиловых алкиларильных эфиров с открытой цепью, которые, как показали Йогансон и Микше [23], чрезвычайно реакционно-способны и даже в слабокислой среде реагируют по карбоний-ионному механизму.

В принятой нами классификации сульфитных варочных процессов изолированного лигнина особняком стоит варка при значении рН 9,5. С одной стороны, превращение по лигнину на глубину до 77% отвечает

1-му порядку реакции, а с другой, резкое торможение скорости растворения лигнина свидетельствует об изменении механизма процесса. Возможно, в этой области значений pH более отчетливо проявляется хинонметидный механизм сульфитирования, но, скорее всего, главную роль играют реакции сшивки, интенсифицирующиеся в щелочной среде [20]. Поскольку при значении pH 9,5 вероятно наложение различных по характеру реакций, кинетические параметры сульфитной варки в таблице нами не приведены.

Кислые бисульфатные варки (pH 1,5—3,0). В области pH, отвечающей кислой бисульфитной варке, наблюдается резкое торможение процесса, что вытекает из анализа хода кривой *I* рис. 3, которая, как отмечалось выше, отражает закономерности общего кислотно-основного катализа реакции сульфитирования. При нормальном течении процесса в области значений $\text{pH} < 3,5$ экспериментальные точки должны лежать на продолжении кривой *I*, показанном на рис. 3 пунктиром. На самом деле кривая *I* круто опускается вниз, так как константы скорости при значениях pH 3,0; 2,5 и 1,5 оказались во много раз меньше ожидаемых. Например, при pH 1,5 константа занижена более чем в 20 раз. Перелом на кривой *I* при pH 3,5 говорит о коренном изменении механизма реакции. Суть этих изменений, очевидно, заключается в том, что на превращения, приводящие к растворению лигнина, накладываются реакции сшивки, вызывающие формирование трехмерной структуры, вторичный процесс деструкции которой идет с малой скоростью. Это заключение подтверждается, во-первых, S-образной формой кинетической кривой варки при pH 3,0, во-вторых, образованием геля в случае варки при pH 2,5 и 1,5 и, наконец, результатами исследования изменений МВР изолированных лигнинов (ДЛА и ЛМР) в течение кислой бисульфитной варки [20, 25, 26].

Кинетическое исследование, таким образом, убедительно подтвердило, что при кислых бисульфитных варках неизбежно происходит торможение процесса растворения лигнина, вызываемое реакциями сшивки в твердой фазе. Вместе с тем оно позволило обнаружить новые черты этого сложного процесса. Эти тонкие особенности процесса выявляются при сравнении мгновенной константы скорости растворения фракции, переходящей в раствор при pH 1,5 за первые 60 мин варки (рис. 3, точка б), с теоретически ожидаемой константой (рис. 3, точка а). Сопоставление показывает, что при pH 1,5 даже наиболее быстро растворяющаяся фракция ЛМР переходит в раствор со скоростью в 3,5 раза меньшей, чем она должна была бы растворяться, если бы не происходило сшивки лигнина.

Этот вид сшивки происходит с чрезвычайно высокой скоростью и, надо полагать, качественно отличается от сшивки, приводящей к образованию трехмерной структуры.

Таким образом, растворение лигнина при кислых бисульфитных варках включает три ступени: первая ступень характеризует начальный период варки, когда наряду с сульфитированием и деструкцией макромолекул с большой скоростью протекают реакции сшивки, идущие за счет наиболее активных функциональных групп и приводящие, вероятно, к линейному укрупнению макромолекул; на второй ступени линейно сшитый лигнин в результате сульфитирования переходит в раствор по кинетическому закону, отвечающему реакции 1-го порядка. На этой же ступени за счет менее реакционноспособных групп параллельно основной реакции происходит медленное формирование трехмерной структуры. На третьей ступени наблюдаются сульфитирование и деструкция

трехмерной сетки. Это наиболее медленная стадия растворения лигнина¹.

Выделение препарата лигнина. Препарат ЛМР выделен из древесины ели по модифицированной методике Бьёркмана [27, 28].

Варочные растворы. Для приготовления сульфитных варочных растворов использовали безводные соли сульфита и бисульфита натрия. Навески задаваемых солей растворяли в буферных системах, приготовленных по [29]. В интервалах значений рН 1,5—3,5 использовали гликолевую, 4-7-цитратную, 7,5—9,5-боратную буферные системы. Использование буферных смесей обеспечивалось постоянство рН на заданном уровне в течение опыта. Приготовление сульфитных варочных растворов и замер концентрации водородных ионов производили непосредственно перед началом эксперимента. Модуль варки 50. Содержание общей SO_2 равно 6,5%. Концентрацию сульфита определяли йодометрически [30].

Сульфитная варка. Навески исследуемого препарата помещали в стеклянные ампулы, заливали сульфитным варочным раствором, забуференным до заданного значения рН, и помещали в термостат. Варки проводили при непрерывном перемешивании варочного раствора.

Через определенные интервалы времени ампулы извлекали из термостата, охлаждали проточной водой до комнатной температуры. Содержимое ампулы количественно переносили на стеклянный фильтр, и вторичный раствор отделяли от нерастворившейся части препарата. Остаток на фильтре промывали строго определенным количеством дистиллированной воды. Фильтрат продували азотом с целью удаления свободного SO_2 , затем переносили в мерную колбу и доводили до метки буферным раствором с заданным значением рН.

Оптическую плотность раствора измеряли при 280 нм на спектрофотометре СФ-4а. Толщина кюветы 10 мм.

Измерение концентрации ЛСК в растворе. Исследование кинетики процесса осуществляли с помощью УФ-спектроскопии.

При делигнификации древесины контроль процесса с помощью УФ-спектров затруднен тем, что на поглощение лигнина при 280 нм накладывается поглощение других компонентов варочного щелока. Однако авторы [31—37] отмечают возможность использования УФ-спектроскопии для определения содержания лигнина в сульфитных щелоках.

Контрольные варки, проведенные при различных значениях рН и температурах 60—90° С, показали, что во всех случаях изменение оптической плотности растворов согласуется с законом Бугера—Ламберта—Бера, что подтвердило возможность использования УФ-спектроскопии для контроля динамики процесса растворения лигнина.

ВЫВОДЫ

1. С точки зрения кинетики процесс сульфитной варки изолированного лигнина (ЛМР) в интервале значений рН 1,5—9,5 должен быть разделен на два типа превращений: кислую бисульфитную варку при $\text{pH} < 3,5$ и бисульфит-сульфитную при $\text{pH} > 3,5$.

2. При бисульфит-сульфитной варке кинетика растворения лигнина строго следует уравнению скорости реакции 1-го порядка, а при кислой бисульфитной имеют место отклонения от последнего.

3. Определены кинетические параметры реакции бисульфит-сульфит-

¹ В свете настоящей работы становится понятной неудача, постигшая Бьёркмана при сульфитной варке изолированного препарата лигнина. Очевидно, аномально низкий температурный коэффициент реакции был найден автором потому, что сопоставлялись скорости варки при 70 и 135° С, а в последнем случае лигнина практически мгновенно сшивался, и растворение лигнина от начала и до конца протекало в третьей наиболее медленной стадии процесса.

ной варки, которые использованы для интерпретации механизма превращения.

4. Отклонения от реакции 1-го порядка при кислой бисульфитной варке обусловлены реакциями сшивки макромолекул лигнина и образованием сетчатой трехмерной структуры.

5. При $\text{pH} > 8,5$ наблюдается резкое торможение скорости растворения лигнина, что, вероятно, обусловлено интенсификацией в щелочной среде реакций сшивки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Corey A. J., Maass O.* A study concerning the kinetic of the sulphite process. — *Canad. J. Res.*, 1936, **14B**, 9, 336.
2. *Calhoun J. M., Yorston F. H., Maass O.* A study of the mechanism and kinetics of the sulphite process. — *Canad. J. Res.*, 1939, **17B**, 4, 121.
3. *Stangeland G. D.* Цит. по *Corey A. J., Maass O.* A study concerning the kinetic of the sulphite process. — *Canad. J. Res.*, 1936, **14B**, 9, 336.
4. *Goldfinger G.* Variation of the Order and Energy of Activation of the Delignification Reaction in Sulphite Cooking. — *Paper Trade J.*, 1941, **112**, 24, 29.
5. *Nokihara E.* Sulfite cooking. I. Kinetics of the formation of solid lignosulfonic acid (the first-stage sulfonation in sulfite cooking). — *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 1952, **26**, 207—211. Цит. по *C. A.*, 1954, **48**, 2, 998i.
6. *Sakata I., Senju R.* Sulfite cooking. II. Rate of delignification in sulfite cooking. — *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1959, **62**, 446—449; cf *C. A.* **48**, 11055 a. Цит. по *C. A.*, 1962, **57**, 13, 16934 d.
7. *Sakata I., Senju R.* Sulfite cooking. III. Kinetics of the further sulfonation of lignin. — *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1959, **62**, 449—454. Цит. по *C. A.*, 1962, **57**, 13, 16934 f.
8. *Sakata I., Senju R.* Sulfite cooking. IV. Rate-determining factor for delignification in sulfite cooking. — *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1959, **62**, 454—458. Цит. по *C. A.*, 1962, **57**, 13, 16935 a.
9. *Sakata I., Senju R.* Sulfite cooking. V. Kinetics of the sulfite cooking of hardwood. — *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1959, **62**, 459—461. Цит. по *C. A.*, 1962, **57**, 13, 16935 c.
10. *Sakata I., Senju R.* Sulfite cooking. VI. Sulfonation of hardwood lignin with neutral sulfite solution. — *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1959, **62**, 462—467. Цит. по *C. A.*, 1962, **57**, 13, 16935 d.
11. *Wilder H. D., Han S. T.* A Comparison of the Kinetics of the Neutral Sulfite and Kraft Pulping Process. — *TAPPI*, 1962, **45**, 1, 1.
12. *Elton E. F.* Rate Phenomena in the Neutral Sulfite Delignification on of Loblolly Pine (*Pinus taeda* L.). — *TAPPI*, 1963, **46**, 7, 404.
13. *Розенбергер Н. А.* Исследования процессов сульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы при различных значениях pH. — Труды ВНИИ целлюлозно-бумажной промышленности, 1965, **50**, 3.
14. *Бьёркман А.* О механизме и макрокинетике сульфитной варки. — В кн.: Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. М., 1969, 147.
15. *Annus S.* A szulfitos fateltarás folyamatának és a faltàrési termékek tulajdonságainak a vizsgálata. 1. rész. — *Papíripar*, 1968, **12**, 4, 113.
16. *Hagberg B., Schön N.-H.* Kinetic aspects of the acid sulfite cooking process. Part 1. Rates of dissolution of lignin and hemicellulose. — *Svensk papperstidn.*, 1973, **75**, 15, 561.
17. *Розенбергер Н. А., Напханенко З. С., Андреева К. П., Семашкин Э. С., Ершова Л. И.* Кинетика бисульфитной делигнификации. — Сб. трудов. ВНИИБ, 1967, **53**, 65.
18. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. М., 1966, 52.
19. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Д.* Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
20. *Лапцкая С. А., Алексеев А. Д., Резников В. М.* Молекулярно-весовое распределение лигносульфоновых кислот при сульфитной варке лигнина. — Химия древесины, 1975, № 5, 75—80.
21. *Glennie D. W.* Reactions in sulfite pulping — In: *Lignins*. New York—London—Sydney—Toronto, 1971, 597.
22. *Резников В. М., Якубовский С. Ф.* Механизм сульфитирования некоторых модельных соединений лигнина. — Химия древесины, 11. Рига, 1972, 62.
23. *Резников В. М., Пасечник Н. И.* Кинетика и механизм сульфитирования некоторых димерных модельных соединений лигнина. — Химия древесины, 1975, № 3, 84—88.

24. *Johansson B., Miksche G. E.* Über die Benzyl-arylätherbindung im Lignin. II. Versuche an Modellen.—Acta chem. scand., 1972, 26, 1, 289.
25. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Шваменталь Л. Г.* К вопросу о превращениях лигнина в условиях сульфитной делигнификации древесины. — Химия древесины, 9. Рига, 1971, 77.
26. *Алексеев А. Д., Тихонов И. А., Лапицкая С. А., Резников В. М.* Исследование фракционного состава и молекулярно-вещового распределения лигносульфонатов. — В кн.: Химия и химическая технология. Минск, 1975, вып. 8, 163.
27. *Björkman A.* Studies on finely divided wood. Part I. Extraction of lignin with neutral solvents. — Svensk papperstidn., 1956, 59, 13, 477—485.
28. *Резников В. М., Понуров Г. Д.* О лигнине, выделенном по способу Бьёркмана из древесины ели сибирской. — Журн. прикл. химии, 1963, 36, 1068—1075.
29. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М., 1971, 231.
30. *Алексеев В. Н.* Количественный анализ. М., 1963, 416.
31. *Schöning A. G., Johansson G.* The Ultra-Violet Absorption of Sulfite Waste Cooking Liquor. — Svensk papperstidn., 1959, 62, 18, 646—648.
32. *Schöning A., Johansson G.* Absorptiometric Determination of Acid-Soluble Lignin in Semichemical Bisulfite Pulps and in Some Woods and Plants. — Svensk papperstidn., 1965, 68, 18, 607.
33. *Abrahamson B., Lindgren B. O., Hågglund E.* Über die Sulfiterung des Fichtenlignins. — Svensk papperstidn., 1948, 51, 20, 471—474.
34. *Sjöström E., Haglund P.* Spectrophotometric Determination of the Dissolution of Lignin During Sulfite Cooking. — TAPPI, 1964, 47, 5, 286—291.
35. *Sjöström E., Haglund P., Janson J.* Changes in cooking liquor composition during sulfite pulping. — Svensk papperstidn., 1962, 65, 21, 855—869.
36. *Kleinert Th. N.* Delignification in Acid Sulfite. Cooking as Estimated by Ultraviolet Absorption of Liquor. — Pulp Paper Mag. Canada, 1964, 65, 12, 565—568.
37. *Nörrström H.* Spectra of lignins from pulp and spent liquor. — Svensk papperstidn., 1970, 73, 19, 619—630.

Поступило 3/XII 1974 г.