

S ú h r n:

Metóda sa používa na stanovenie obsahu lignínu v prirodzených substrátoch a v technických produktoch podľa tohto postupu: Navážka sa volí tak, aby vo vzorke bolo asi 100 mg lignínu; na 0,4 g dreva v jemnej formej (piliny, preosiate cez sito s 384 otvormi na cm^2) alebo 0,8 g nebielenej celulózy v 250 ccm zadržanej banke sa pridá 27 ccm konc. HCl, zamieša sa a po $\frac{1}{4}$ hodine sa pridajú 3 ccm konc. H_2SO_4 po kvapkách za miešania. Po ďalšej štvrthodine sa pridá 20 ccm $n/7$ roztoku $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ (4,176 g $\text{KBrO}_3 + 30$ g $\text{KBr}/1$ l H_2O) a zátka sa ovlhčí. Po polhodine sa pridá roztok 2 g jodidu draselného v 25 ccm vody a po 5 minútach titrujeme s $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; prebytok jódu na škrobový maz (spotreba a). V tom istom dreve stanovíme sušinu, benzénalkoholický extrakt a popol. Spravíme slepý pokus (spotreba b).

$$\% \text{ lignínu} = \frac{93,55 (b-a) f \cdot 70,23 \cdot e \cdot n}{n [100 - (h + e + p)]} - 0,96$$

kde a = spotreba ccm $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; o faktore f na titráciu,

b = spotreba ccm $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; o faktore na slepý pokus,

f = faktor $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

n = navážka látky v gramoch,

e = % extraktu,

h = % vody,

p = % popola.

L i t e r a t ú r a

1. Ch. Dorréc: The Methods of Cellulose Chemistry, Chapman, Hall, London 1947.
2. R. Sieber: Die chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Zellstoff und Papierindustrie, Springer, Berlin 1943.

Reakcia lignínu s formaldehydom

R. BORIŠEK a J. POLČIN

V snahe získať čo najviac poznatkov o ligníne a jeho reakčných schopnostiach usilujeme sa postupne preskúšať všetky možnosti, ktoré nám poskytujú funkčné skupiny lignínu. Pri reakcii lignínu s hexametylén-tetramínom (H) zistili sme, že táto reakcia beží cez formaldehyd.

Keďže sa dalo očakávať, že reaktivnosť lignínov s formaldehydom bude rovnako môcť charakterizovať ich slučovacie schopnosti, viedli sme naše pokusy rovnakou cestou. Wacek a spol. (1) poukazujú na menlivý charakter vedľajšieho reťazca čo do pomeru a postavenia hydroxylov, keto- a aldehydo- skupín. Tento meniaci sa charakter vedľajšieho reťaz-

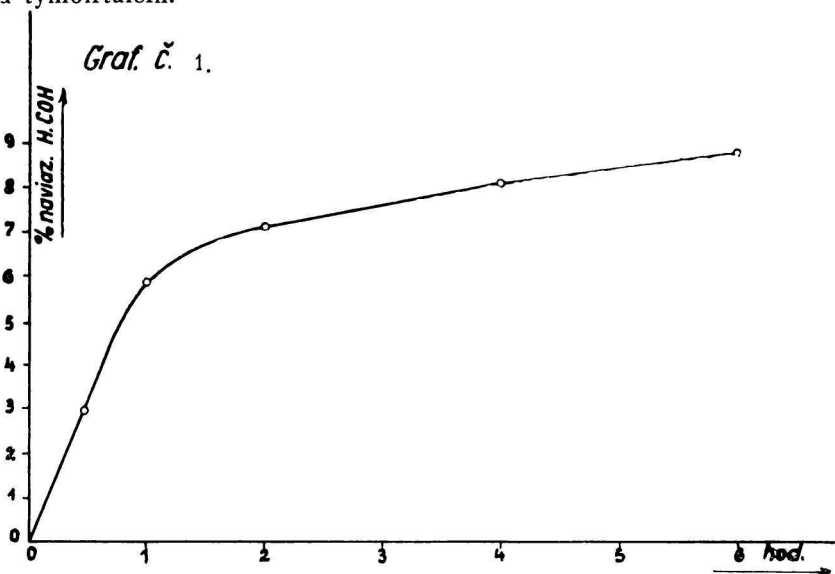
ca ovplyvňuje potom aj celkovú reaktivnosť lignínu. O reakcii lignínu s formaldehydom nenašli sme doteraz nijakú zmienku v literatúre. Hľadali sme preto sami kvalitatívne a kvantitatívne vyčíslenie tejto reakcie a to:

1. Závislosť slučovania od času, koncentrácie formaldehydu, lignínu.
2. Vplyv katalyzátorov.
3. Reaktivnosť rôznych lignínov s formaldehydom.
4. Podstata reakcie lignínov s formaldehydom.

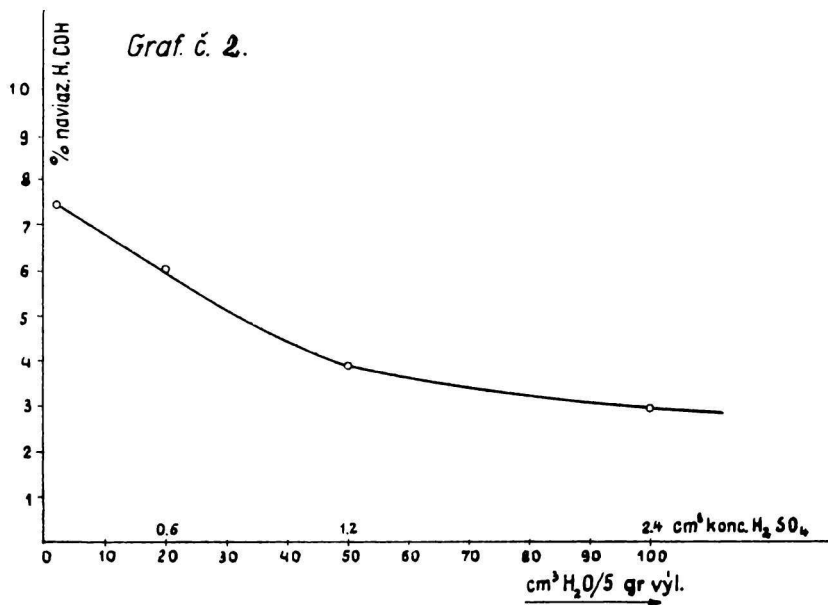
1. Závislosť slučovania od času, koncentrácie formaldehydu a lignínu:

Pri zisťovaní časového priebehu tejto reakcie pridržali sme sa celkove tohto postupu.

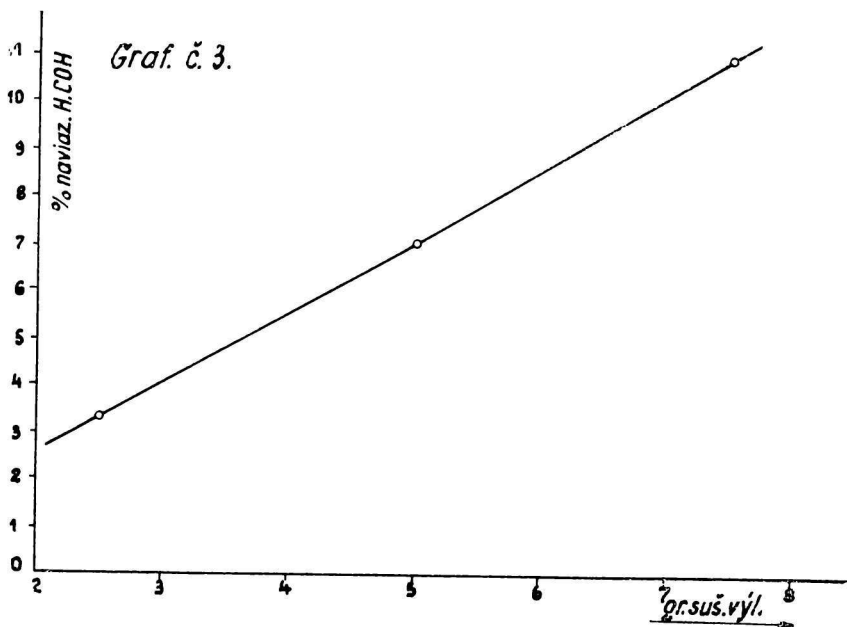
5 g lignínu v 20 cm³ vodnej suspenzii (alebo vo vodnom roztoku, napr. sušený výluh) sa zahrieva s 8,5 g formaldehydu (40%) a 0,6 cm konc. H₂SO₄ na vodnom kúpeli v banke so spätným chladičom. Po skončení reakcie nezreagovaný formaldehyd sa preháňa vodnou parou do 500 cm³ odmerky. Tu sa v odpipetovanom množstve (10 cm³) stanovuje titračne po pridaní roztoku Na₂SO₃ (10 cm³ 25%-ný roztok) s n/10 HCl na tymolftaleín.



Tab. č. 1 a diagram č. 1 ukazujú na plynulosť časovej reakcie ktorá po 4 hod. blíži sa ku konštantnej hodnote. Pri zvyšovaní koncentrácie formaldehydu (tab. 2a) viazaný formaldehyd sa už prakticky veľmi nezvyšuje. Preto sme aj v ďalších pokusoch zostali pri konštantnej koncentrácii 8,5 g na 20 cm³ vody. Naopak, pri snižovaní koncentrácie formaldehydu riedením vodou pri zachovanej koncentrácii katalyzátora H₂SO₄ viazanie formaldehydu silne klesá (tab. č. 2b, a diagram č. 2.)



Ak pri týchto konštantných pomeroch meníme množstvo lignínu $\pm 50\%$, viazanie formaldehydu počítané na 100 g lignínu sa len málo mení (tab. č. 3 a diagr. č. 3.)



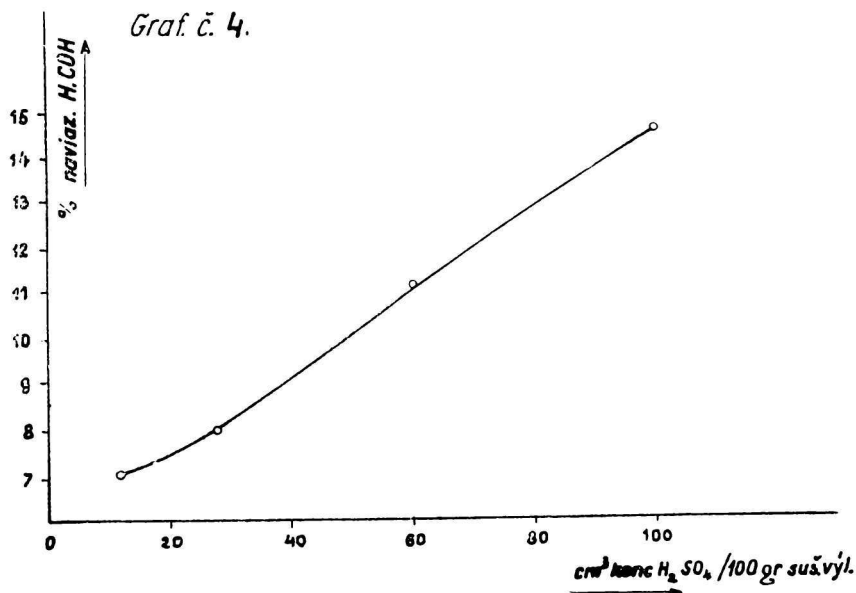
Obsah viazaného formaldehydu sa pohybuje v hraniciach 6—8 %, čo po prepočítaní na možný naviazaný dusík (pri reakcii s hexamom) pri molárnom pomere $\text{HCOH} : \text{N} = 3 : 2$ je 1,85—2,49 N. A skutočne, pri reakcii s hexamom sme pri sulfit. výluhu dostávali podobné výsledky.

2. Vplyv katalyzátorov.

Reakcia lignínu s formaldehydom beží zásadne len v kyslom prostredí. V alkalicom prostredí formaldehyd prv, ako by reagoval, rozkladá sa podľa Canizzara na metylalkohol a kys. mravčiu, ktorú sme aj titračne potvrdili na slepých pokusoch.

Ani výluh v neutrálnom prostredí nereaguje a sulfitový výluh v svojej pôvodnej forme ($\text{pH}=2$) viaže formaldehyd len málo: na 100 cm^3 výluhu 0,36 g formaldehydu.

Vplyv kyseliny sírovej je teda katalytický a pokusy ukázaly, že stúpajúcou koncentráciou stúpa silne viazanie formaldehydu (tab. č. 4 a diagram č. 4.)



Aj vplyv iných katalyzátorov AlCl_3 , NH_4Cl , ako ich pri reakciách formaldehydu s celulózou uvádzajú Grundfest a Gagliardi (2), sme potvrdili (tab. č. 4). Je zaujímavé, že za našich podmienok celulóza vôbec, alebo len veľmi málo viaže formaldehyd. Uvedení autori pracovali pri 20°C a formaldehyd len vymývali, v našom prípade však sa formaldehyd preháňa parou z kyslého prostredia tak, že labilná adičná väzba sa porušuje.

Pri všetkých stanoveniach sme robili slepé pokusy, pričom sa ukázalo, že NH_4Cl sám viaže formaldehyd.

3. Reaktivnosť rôznych lignínov.

V tabuľke 5. sú zachytené a vyčíslené reakcie rozličných lignínov a iných látok s charakteristickými reakčnými skupinami. Lignín, izolovaný amoniakovým spôsobom zo sulfit. výluhu a etanol-lignín, izolovaný extrakciou dreva etylalkoholom (za katalýzy HCl), majú asi rovnakú reakčnú schopnosť ako sulfit. výluh. To znamená, že vedľajší reťazec sa pri izolovaní a spracovaní neporušil a nezmenil.

Lignín, pripravený kondenzáciou sulfit. výluhu a H_2SO_4 pod tlakom, pri ktorom je predpoklad, že pri reakcii sa vedľajší reťazec so svojimi skupinami zúčastnil na kondenzácii, má malú reaktivitu. Rovnako sa správa aj lignín, zostávajúci po totálnej hydrolýze dreva.

Aj alkalilignín a sulfátový lignín, pripravený vysrážaním výluhov z alkalických várok dreva okyslením, má nízku reaktivitu. Nativný lignín (piliny) napodiv s formaldehydom vôbec nereaguje, ani keď slabou hydrolýzou bola rozrušená predpokladaná acetálová väzba lignínu s uhlíhydrátmi buničiny (3). To by nasvedčovalo tomu, že pri predhydrolýze síce uvoľnené acetálové skupiny ihneď ďalej reagujú pri vzájomnej kondenzácii lignínu a lignín už nie je schopný sulfítácie.

4. Podstata formaldehyd-lignínovej reakcie.

Sulfitový výluh je pestrá smes anorganických i organických látok.

Pri rozbere reakcie formaldehydu so sulfitovým výluhom musíme preto uvažovať, ako reagujú jednotlivé složky výluhu samostatne.

Z anorganických látok prichádza do úvahy SO_2 voľný a SO_2 ald. viazaný, ktoré môžu adovať aldehydy.

Na dvoch príkladoch si však ukážeme, že SO_2 percentuálne pri reakcii formaldehydu so sulfit. výluhom nezaväži.

1. Sušený výluh pri slepom pokuse zahrievania s 3 ccm 28% H_2SO_4 po 2 hod. pri 100° C so zpät. chladičom a po preháňaní vodnou parou destilát mal	voľ. SO_2	SO_2 ald.
zvýšený výluh v banke mal	voľ. 0	SO_2 0,4%
	voľ. 0	SO_2 : 0,26%
	spolu 0	0,66%
Sušený výluh po reakcii s formaldehydom v destiláte mal	voľ. 0	SO_2 : 0
zvýšený výluh v banke mal	voľ. 0	SO_2 . 0,32%
	spolu 0	0,32%

Viazaný formaldehyd na suš. výluh 5,6%.

2. Sulfitový výluh pôvodný (z prevádzky)	SO ₂ voľ.	SO ₂ ald.
pri slepom pokuse, 4 hod. — 100° zahrievané a po preháňaní vodnou parou		
destilát obsahoval .	0	0,26%
zvyšný výluh v banke	0	1,1%

spolu	0	1,36%
-------	---	-------

	SO ₂ voľ.	SO ₂ ald.
Ten istý výluh po reakcii s formaldehydom v destiláte .	0	0
zvyšný výluh v banke	0	1,1%

spolu	0	1,1%
-------	---	------

viazaný formaldehyd na výluh 0,46 g/100 ccm.

V oboch prípadoch je rozdiel medzi slepým pokusom a stanovením po reakcii s formaldehydom: v prvom prípade 0,34%, v druhom 0,26% SO₂. Keď aj formaldehyd adoval SO₂, musel by sa tento v destiláte alebo vo výluhu po destilovaní ako taký stanoviť. Možno teda tento úbytok pokladať čiastočne za analytickú chybu a stratu, ktorá vznikla oxydáciou SO₂ alebo prehaním pri destilácii. Z organických složiek výluhu väčším „spotrebiteľom“ formaldehydu môžu byť cukry. Glukóza, sacharóza za rovnakých podmienok ako výluh viažu 12,2 až 16,2% formaldehydu (tab. č. 5.)

Keď sme sušený výluh pred reakciou s formaldehydom alkalizovali a nechali stáť 1 hod., aby sa rozrušili cukry, našli sme oproti pôvodnej hodnote 7,0% len 3,0% viazaného formaldehydu. Obdobne sme zahrievali po 2 hod. pri 100° C so zpät. chladičom výluh s NH₃ a potom po neutralizácii a okyslení sme ho nechali reagovať s formaldehydom. Výsledok viazaného formaldehydu v priemere z troch stanovení bol zasa nižší, a to 2,6%. V tomto snížení môžeme, pravda, predpokladať aj úbytok reakčných skupín na ligníne po alkalizácii.

Z ostatných alkalických látok okrem lignínu, ktoré už spolu percentuálne predstavujú malý podiel sulfit. výluhu (5—8%), jednotlivé neprídu prakticky do úvahy ani jedna. Samotný lignín, resp. kys. lignín-sulfónová, môže zásadne viazať formaldehyd na aromatickom jadre (ako fenoly) alebo na vedľajšom reťazci.

Fenol, xylenol, ba aj Na-xylenolsulfonát (technické preparáty), ktorý má už len jedno vodíkové miesto na jadre neobsadené, reagujú s formaldehydom (tab. 5.). Natívny lignín (piliny — tab. 5) však túto reakciu nedáva, hoci jeho aromatické jadro má ešte dve voľné vodíkové miesta.

Že natívny lignín nereaguje s formaldehydom, dokazuje nepriamo, že reaktívne aldehydo-keto skupiny sú v dreve blokované väzbou na hemicelulózy, pentozány alebo celulózu vôbec. Ani hydrolyzované piliny neviažu formaldehyd (tab. 5.). To nasvedčuje tomu, že koncové skupiny

lignínu, aj keď sa hydrolyzou uvoľnili z predpokladanej väzby s pentozánmi, znovu sa kondenzovali či už navzájom, alebo s celulózu. To, že etanolignín (získaný tiež hydrolyzačným účinkom HCl a etylalkoholu) viaže v značnej miere formaldehyd (9,6% — tab. 5.), potvrdzuje skorej druhej možnosti.

Tak isto kondenzované ligníny (lignín z hydrolyzy dreva H_2SO_4 — lignín) a lignín s porušeným vedľajším reťazcom (alkaliligníny), ktorých aromatické jadro zostáva nezmenené, veľmi slabo reagujú. Toto všetko ukazuje na reakciu s vedľajším reťazcom, kde ako reakčné skupiny prichádzajú do úvahy hydroxyl alkoholového typu, hydroxyl poloacetát, keto- a aldehydoskupina okrem sulfo- skupiny. Sekundárny alebo i primárny hydroxyl pravdepodobne nereagujú, lebo ani hydroxyly toho typu v celulóze, škrobe za tých podmienok nereagujú (tab. 5). Zvyšujú keto- skupiny a karbonyly, ak zatiaľ neuvažujeme, že i vzdialenosť od jadra, vzájomné soskupenie hydroxylovej a keto- skupín, aktivovanie vedľajšieho reťazca uvoľnením fenolických skupín môžu zaväziť. Predbežne je teda najpravdepodobnejšie, že formaldehyd sa viaže na aldehydo- alebo keto- skupinu vedľajšieho reťazca lignínu. Ďalší podrobnejší prieskum tejto otázky uskutočníme zvlášť.

Tabuľka č. 1.
Závislosť slučovania formaldehydu od času.

Čas	viazaný form. v %	poznámky
30 minút	3,02	5 g suš. výluh
1 hod.	5,8	8,5 g formalín
2 hod.	7,0	20 ccm H_2O
4 hod.	8,0	0,6 g H_2SO_4
6 hod.	8,6	$T = 100^\circ C$

Tabuľka č. 2a.
Závislosť viazania formaldehydu od jeho množstva.

5 g výluhu suš. 20 ccm vody 0,6 ccm H_2SO_4	viazaný formalde- hyd v g.	viazaný formaldehyd v % na a. s.
8,5 g formaldehyd	0,30	6,0
10 g formaldehyd	0,345	6,9
15 g formaldehyd	0,37	7,4
20 g formaldehyd	0,33	6,6

Tabuľka č. 2b.
Závislosť viazania formaldehydu od jeho zriedovania vodou.

5 g suš. výluh (a. s.) + 8,5 formalín pH=1,0	Viazaný formaldehyd	
	v g	v %
2 ccm H_2O + 0,3 ccm H_2SO_4	0,375	7,5
20 ccm H_2O + 0,6 ccm H_2SO_4	0,300	6,0
50 ccm H_2O + 1,2 ccm H_2SO_4	0,195	3,9
100 ccm H_2O + 2,4 ccm H_2SO_4	0,135	2,7

Tabuľka č. 3.

Závislosť slučovania formaldehydu od množstva lignínu.

Lignín	viazaný formaldehyd v %
2,5 g suš. výluh	6,4
5,0 g suš. výluh	7,0
7,5 g suš. výluh	7,3

Tabuľka č. 4.

Závislosť slučovania od rozličných katalyzátorov.

		viazaný formaldehyd	Poznámka
		g/5g %	
5 g suš. výluh	+ 0,6 ccm H ₂ SO ₄ konc.	0,35 7,0	pri každej konc. katalyzátora bol zvlášť robený a lepý pokus
	+ 1,2 ccm	0,40 8,0	
	+ 3,0 ccm	0,56 11,2	
	+ 5,0 ccm	0,73 14,6	
	bez kyseliny	0 0	
5 g glukóza	+ 0,6 ccm H ₂ SO ₄	0,61 12,2	
5 g sacharóza	+	0,61 16,2	
5 g škrob	+	0,05 1,0	
5 g celulóza	+	0 0	
5 g piliny	+	0 0	
5 g suš. výluh	+ 1 g NH ₄ Cl	0 0	
5 g celulóza	+ 1 g NH ₄ Cl	0 0	
5 g piliny	+	0,22 4,4	
5 g suš. výluh	+ 1 g AlCl ₃	0,34 6,8	
5 g celulóza	+ 1 g AlCl ₃	0,04 0,8	
5 g piliny	+	0,03 0,6	

Tabuľka č. 5.

Slučovanie formalínu s rôznymi lignínmi za konšt. podmienok:
5 g látky zahrievané s 8,5 g formalínu + 0,6 ccm H₂SO₄ 4 hod.

5 g lignínu	viazaný formaldehyd g/5g	viazaný formaldehyd v %	viazaný formaldehyd g na 5 g	%
sušený výluh	0,40—0,45	8,0—9,0	glukóza	0,61 12,2
NH ₃ -lignín	0,41	0,2	sacharóza	0,81 16,2
alkalilignín	0,16	3,2	škrob. rozp.	0,05 1,0
sulfát lignín	0,16	3,2	škrob. pšeničný	0,00 0
lignín z hydrolýzy dreva	0,16	3,2	celulóza	0,00 0
H ₂ SO ₄ -lignín	0,08	3,2	karboxymetyl. celulóza	0,00 0
etanollignín	0,48	9,6	piliny	0,00 0
fenol techn.	1,54	30,8	permut-piliny	0,00 0
xylénol techn.	1,46	29,2	piliny pred-hydr. s SO ₂	0,00 0
xylénolsulfát	0,27	5,4	piliny pred-hydr. s H ₂ SO ₄	0,00 0
			piliny pred-hydr. s Ca(HSO ₃) ₂	
			parákovou kys.	0,00 0

S ú h r n :

Preskúšali sme kvalitatívne i kvantitatívne reakcie lignínu s formaldehydom. Formaldehyd reaguje s vedľajším reťazcom lignínu. Ide pravdepodobne o reakciu typu aldolového, o čom podáme ešte ďalšie dokazovanie. Reakciou s formaldehydom možno rozlíšiť rozličné druhy izolovaných lignínov, pričom sulfitový lignín a etanololignín reagujú najlepšie.

L i t e r a t ú r a :

1. A. Wacek: Internat. Holzmarkt: 20, 10, 1949.
2. T. T. Grundfest, D. D. Gagliardi: Textil Res. Journal 18, 643, (1948); Natural and Synthetic Fibres Vol. VI., str. 239—42.
3. H. Ertman: Tappi, 7, 340, (1949).
4. R. Borišek: Chem. Zvesti.

Выводы

Мы проверили качественно и количественно реакции лигнина с формальдегидом. Формальдегид реагирует с посторонней цепью лигнина. Здесь вероятно мы имеем дело с реакцией альдольного типа, о чем мы даем еще другие доказательства. Реакцией с формальдегидом можно различить разные виды изолированных лигнинов, при чем сульфитный лигнин и этаноллигнин реагируют лучше всего.

S u m m a r y :

Both qualitative and quantitative reactions of lignin with formaldehyde have been revised. Formaldehyd reacts with the side chain of lignin. The reaction is probably of the aldol type, further proofs of which will be given at a later date. By means of formaldehyde reaction various types of isolate lignins can be differentiated; sulfite lignin and ethanol lignin show best reactions.