

K STANOVENIU LIGNÍNU PODĽA KÜRSCHNERA—SCHWEIZPACHEROVEJ

K. KÜRSCHNER, T. SCHWEIZPACHEROVÁ

Slovenská akadémia vied, pracovisko Drevársky výskumný ústav v Bratislave

Pri stanovení nepatrného obsahu metoxyly v látkach, obsahujúcich prevažne uhlohydráty, pozorovali sme podľa uvedenej metódy [1] pri paralelných pokusoch nevysvetliteľné kolísanie výsledkov. Pri opakovaných paralelných pokusoch zistili sme znova kolísanie hodnôt, ktoré ležalo mimo analytickej hranice chýb. Skôr ako pristúpime ku skúmaniu príčin týchto závad, znova v krátkosti opíšeme náš postup.

Navážku 25—100 mg varíme s 10 ml 82%-nej kyseliny sírovej presne 1 min., čím sa prítomný metoxyl odštiepuje vo forme metylalkoholu, ktorý po pridaní 10 ml vody oddestilujeme. Pre zachytenie vzniknutej kyseliny siričitej, mravčej a octovej zalkalizujeme destilát pred druhou destiláciou. Čistý metylalkohol, ktorý sa po destilácii nachádza v predlohe, zoxydujeme potom alkalickým manganistanom draselným. Z jeho spotreby možno vypočítať množstvo metylalkoholu.

Pri skúmaní príčin spomínaných chýb zdalo sa potrebné vychádzať z látok podľa možnosti s vysokým obsahom uhlohydrátov, ale s nepatrným množstvom metoxyly.

Pre naše skúmanie sme zvolili obchodnú bavlnu. Mikroskopickou skúškou nášho preparátu sme zistili, že bavlna je hrubá, ale čistá a neobsahuje striž, ako sme sa pôvodne domnievali.

Podľa našej uvedenej metódy javila aj táto obchodná vata kolisajúce výsledky odštiepeného „metylalkoholu“.

navážka v mg	spotreba n/20 KMnO ₄ ml	„CH ₃ OH“ %
42,5	3,05	3,83
50,0	2,90	3,08

Je jasné, že obsah metoxyly vo vate nemôže byť taký vysoký. Je predstieraný inou oxydovateľnou slúčeninou, ktorú odštiepujeme pri jednominútovom varení bavlny 82%-nou kyselinou sírovou.

Pre zabezpečenie neprítomnosti pektínu v použitej bavlně, ktorý by mohol byť príčinou vzniku metylalkoholu, varili sme bavlnu (za starostlivého vylúčenia vzdušného kyslíka) so zriadeným hydroxydom sodným [2].

Skúmanie tejto čistenej bavlny viedlo k trocha nižším hodnotám „metylalkoholu“, ktoré takisto silne kolísaly.

navážka v mg	spotreba n/20 KMnO ₄ ml	„CH ₃ OH“ %
50,1	2,60	2,77
50,3	1,90	2,01

Z výšky týchto hodnôt, ako aj z ich kolísania zdalo sa pravdepodobným, že varenie bavlny so silnou kyselinou sírovou vedie ku vzniku oxydovateľných prehavých derivátov, predovšetkým asi oxymetylfurálu.

Ak sme však prvý destilát (získaný po varení s 82%-nou kyselinou sírovou podľa našej metódy) zahrievali s 2,4-dinitrofenylhydrazínom a potom schladili, javila sa iba nepatrná opalescencia. Ako je známe, toto činidlo je najcitlivejším skúmadlom na aldehydy. Podľa toho neboly teda aldehydy prítomné v prvom destiláte.

Pri ďalšom spracovaní filtrátu obvyklým postupom (druhou destiláciou a oxydáciou destilátu alkalickým manganistanom) nelíšil sa výsledok od uvedených. Našli sme vyše 2% „metylalkoholu“. Aj v tomto prípade sa javilo obvyklé kolísanie paralelných pokusov.

Z predchádzajúcich pokusov bolo jasné, že varenie bavlny so silnou kyselinou sírovou vedie ku vzniku organickej slúčeniny, ktorá nie je ani aldehydickej ani kyslej povahy, pretože sme aldehydy v destiláte, ako je uvedené, nemohli dokázať. Kyseliny sme však pri destilácii zadržali premenou na sodné soli.

Ak uvažujeme, že varenie látok s 82%-nou kyselinou sírovou vlastne už predstavuje začínajúcu kjeldahlizáciu, musíme tu počítať aj so vznikom kyslíčnika uhoľnatého vedľa kyslíčnika uhličitého a vody[3]. Hoci je CO rozpustný vo vode len po 2%, stačí i malý zlomok tohto množstva, aby vyvolal spomínané nepravidelné kolísanie titračných výsledkov. To možno ľahko stechiometricky vypočítať. Na základe toho snažili sme sa okysličiť predpokladaný kyslíčnik uhoľnatý pomocou nevinného oxydovadla, ktoré nepôsobí na súčasne prítomný metylalkohol.

Na začiatku sme mysleli na veľmi jemne rozdrvený medený prášok. Tento mal určitý vplyv na zmenšenie chýb, nestačil však na ich úplné vylúčenie.

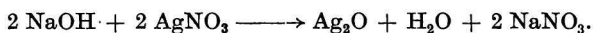
Potom sme si zvolili dusičnan strieborný ako oxydovadlo, ktoré sme pridávali do prvého destilátu za varu pod spätným chladičom. Týmto činidlom sa nám podarilo nakoniec vylučovať všetky zdroje chýb.

Nasledujúca tabuľka uvádza zmenu prísad, ktoré sme dali do prvého destilátu, a ich vplyv na konečný výsledok.

č.	navážka v mg	počet granúl NaOH	okysličovadlo	doba varu v min.	spotreba n/20 KMnO ₄ ml	„CH ₃ OH“ %
1	50,2	8	10 ml vodnej disperzie me- deného práš- ku	60	1,70	1,81
2	50,2	8	10 ml vodnej disperzie me- deného práš- ku	60	1,50	1,59
3	50,1	8	20 ml 0,5 %-ného AgNO ₃	0	2,60	2,77
4	50,1	8	10 ml 0,5 %-ného AgNO ₃	3	2,10	2,24
5	50,0	8	—	135	0,60	0,64
6	50,3	8	10 ml 0,5 %-ného AgNO ₃	60	0,50	0,53
7	50,1	8	10 ml 0,5 %-ného AgNO ₃	15	1,20	1,28
8	50,4	8	10 ml 0,5 %-ného AgNO ₃	15	1,60	1,69
9	50,4	8	10 ml 0,5 %-ného AgNO ₃	15	0,20	0,21

Číslo 1—9 našich pokusov jasne ukazuje, ako silne kolísaly dosiahnuté výsledky skúšok, vykonaných za rovnakých podmienok.

Pri ďalších pokusoch sme pridávali dusičnan strieborný za varu, avšak nie naraz, ale pomaly, aby sme využili oxydačné schopnosti vždy znova v zrode sa vylučujúceho Ag₂O:



Tabuľka uvádza iba časť týchto pokusov.

č.	navážka v mg	počet granúl NaOH	okysličovadlo	doba varu v min.	spotreba n/20 KMnO ₄ ml	„CH ₃ OH“ %
1	50,4	12	20 ml 0,5 %-ného AgNO ₃ pridané na 4-krát	15	0,80	0,85
2	50,0	8	20 ml 0,25 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapká- vania	15	0	0
3	50,5	8	20 ml 0,25 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapká- vania	15	0,70	0,74
4	50,3	5	10 ml 0,50 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapká- vania	10	1,50	1,59
5	50,3	5	15 ml 0,50 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapkáva- nia	15	0,20	0,21
6	50,3	5	20 ml 0,50 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapká- vania	15	0	0
7	50,9	10	10 ml 0,50 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapká- vania	10	0	0
8	50,6	10	10 ml 0,50 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapká- vania	10	0	0
9	50,6	10	15 ml 0,50 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapká- vania	15	0	0

Z tohto vyplýva, že podmienky pokusov č. 7 a 8 najviac vyhovujú. Skutočnosť, že volené oksyličovadlo neovplyvňuje prítomný metylalkohol, je zrejmá z nasledujúcich paralelných pokusov s vanilínom ako obvyklým testom.

navážka v mg	počet granúl NaOH	oksyličovadlo	doba varu v min.	spotreba n/20 KMnO ₄ ml	CH ₃ OH %
25,4	10	10 ml 0,50 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapkávania	10	10,05	21,10
25,2	10	10 ml 0,50 %-ného AgNO ₃ za stáleho prikvapkávania	10	9,95	21,05

Teoretická hodnota metylalkoholu odštiepeného z vanilínu je 21,05%.

Ak paralelné skúšky metoxyly javia odchýlky, ktoré prekročia hranice analyticky prípustných chýb (t. j. približne 0,2% CH₃OH), čo pozorujeme najmä pri slúčeninách prevažne uhľohydrátovej povahy, odporúčame postup, pozmenený odsekom 2.

1. Metylalkohol odštiepujeme obvyklým spôsobom, a to jednominútovým varením navážky s 10 ml 82%-nej kyseliny sírovej. Po pridaní 10 ml destilovanej vody destilujeme prvýkrát.

2. Potom predlohovú banku spojíme so zpätným chladičom, na horný koniec ktorého voľne nasadíme lievik s kohútikom. Lievik obsahuje 10 ml 0,5%-ného dusičnanu strieborného. Jeho rúrka siaha asi 25 cm do zpätného chladiča.

Obsah banky zalkalizujeme 10 granulami hydroxydu sodného, zahrievame do varu a necháme 10 min. variť. Počas tejto doby čiastočne otvoreným kohútikom vpúšťame obsah lievika po kvapkách do vriacej kvapaliny, kde vzniknutý kysličník strieborný v stave zrodu premieňa kysličník uholnatý na kysličník uhličitý.

Potom obsah banky, stále pod zpätným chladičom, dôkladne schladíme. Pre tento účel posunieme banku do kadičky naplnenej studenou vodou. Chladič prepierame malým množstvom destilovanej vody a obsah banky so sraze-
ninou Ag kvantitatívne prelejeme do destilačnej banky medzitým vyčistenej. Nato destilujeme druhýkrát. Strata na čase, spôsobená operáciou č. 2, je asi 20 min.

3. Druhá destilácia práve tak ako nasledujúce okysličenie zásaditým manganistanom a spätná titrácia nadbytku manganistanu robia sa obvyklým spôsobom.

Súhrn

Stanovenie metoxyly podľa K. Kürschnera a T. Schweizpacherovej javí pri prevažne uhlohydrátových látkach kolísanie hodnôt odštiepeného metylalkoholu. Toto kolísanie pravdepodobne súvisí so vznikom kyslíčnika uhoľnatého. Zoxydovanie kyslíčnika uhoľnatého sa robí desaťminútovým varom prvého destilátu s 10 ml 0,5%-ného roztoku dusičnanu strieborného, bez toho že by sa odštiepený metylalkohol týmto postupom zmenil. Metylalkohol potom stanovujeme titračne ako pri našej pôvodnej metóde.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЛИГНИНА ПО МЕТОДУ КЮРШНЕРА-ШВЕЙЦПАХЕРОВОЙ

К. КЮРШНЕР, Т. ШВЕЙЦПАХЕРОВА

Словацкая Академия Наук, лаборатория Института дерева, Братислава

Выводы

Определение метоксила по методу К. Кюршнера и Т. Швейцпачеровой у преимущественно углеводных веществ обнаруживает известное колебание величины количества отщепленного метилового спирта. Это колебание связано по всей вероятности с образованием окиси углерода. Окисление окиси углерода производят кипячением первого дистиллата с 10 мл 0,5-процентного раствора азотнокислого серебра в течение десяти минут, без того чтобы отщепленный метиловый спирт при этом способе видоизменялся. Метиловый спирт после этого определяют по прежнему титрационному методу, разработанному авторами.

Получено в редакции 29-го мая 1953 г.

ZUR LIGNINBESTIMMUNG NACH KÜRSCHNER-SCHWEIZPACHEROVÁ

K. KÜRSCHNER, T. SCHWEIZPACHEROVÁ

Slowakische Akademie der Wissenschaften, Institut für Holzforschung in Bratislava

Zusammenfassung

Bei überwiegend Kohlenhydrate enthaltenden Substanzen zeigt die Bestimmung der Methoxylgruppe nach K. Kürschner und T. Schweizpacherová ein Schwanken der Werte abgespaltenen Methylalkohols. Dieses Schwanken hängt wahrscheinlich mit der Entstehung von Kohlenoxyd zusammen. Die Oxydation des Kohlenoxyds wird durch 10 Minuten andauerndes Sieden des ersten Destillates mit 10 ml 0,5%-iger Silbernitratlösung durchgeführt, wobei sich der abgespaltene Methylalkohol nicht ändert. Der Methylalkohol wird dann durch Titration wie bei der ursprünglichen Methode bestimmt.

In die Redaktion eingelangt den 29. V. 1953

LITERATÚRA

1. Kürschner K., Schweizpacherová T., *Technická práca* 5, 137 (1953).
2. Corey A. B., Gray H. B., *Ind. Eng. Chem.* 16, 853, 1130 (1924).
3. Fleury P., Levaltier H., *Bull. soc. chim. France* 37, 330 (1925).

Došlo do redakcie 29. V. 1953